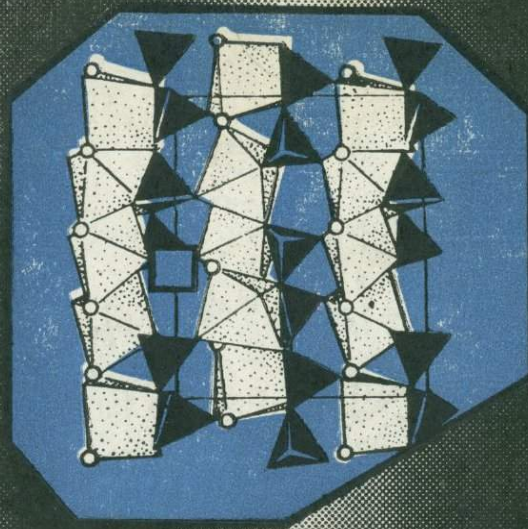


О.Г. КОЗЛОВА

РОСТ И МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ



О. Г. КОЗЛОВА

РОСТ И МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ

Издание 3,
переработанное и дополненное

Под редакцией
академика Н. В. Белова

Допущено Министерством
высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебника для студентов
геологических специальностей вузов

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

1980



3260

Рецензент:
кафедра кристаллографии
Ленинградского горного института
им. Г. В. Плеханова

Козлова О. Г.

Рост и морфология кристаллов. 3-е изд. — М.:
Изд-во Моск. ун-та, 1980, 368 с., с ил. Библиогр.

В переработанном и дополненном третьем издании учебника изложены основные положения теории и практики выращивания кристаллов. Особое внимание уделено морфологии кристаллов, составляющей главное содержание учения о росте кристаллов и являющейся ключом к решению генетических проблем минералогии, проблемы получения совершенных кристаллов и кристаллов со специфическими свойствами. Изложена методика выращивания монокристаллов и закономерных кристаллических сростков.

Расчитан на студентов геологических и химико-технологических вузов, специалистов, занимающихся вопросами кристаллизации вещества.

К $\frac{20805-065}{077(02)-80}$ 139—80 2602040600

© Издательство Московского университета, 1980 г.

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы роста кристаллов приобрели актуальное значение за последние десятилетия в связи с чрезвычайно возросшей потребностью в кристаллах со специфическими свойствами: пьезоэлектрическими, оптическими, полупроводниковыми и т. д. Области применения кристаллов широки и разнообразны.

Минералогию можно рассматривать как науку о возникновении и росте кристаллов в природной лаборатории. Петрографию интересуют законы массовой кристаллизации вещества.

Современная химия решает загадку образования кристаллических агрегатов из основных химических компонентов: атомов и радикалов.

В физике твердого тела сегодня мы видим кристаллы с палитрой структурно-чувствительных свойств на их дефектах.

Достижения квантовой электроники и космонавтики в значительной мере обязаны успехам, достигнутым в получении монокристаллов. Спутники снабжены десятком различных кристаллов.

Интерес биологии и медицины к кристаллам понятен, если представить себе, что кристаллическим строением обладают почечные камни, миелиновая оболочка нервов, всевозможные витамины, вирусы, но главное — основные компоненты носителей жизни — белки.

В металлургии и металловедении условия кристаллизации определяют многие свойства металлов.

Рентгеновские, оптические и другие методы диагностики и исследования различной степени совершенства микро- и макромонокристаллов широко используются почти всеми отраслями прикладной науки.

При выращивании кристаллов для целевых назначений большую роль играет богатый фактический материал кристаллохимии по изоморфизму, политипии и т. д.

Вмешиваясь во все науки о веществе и являясь их основой, учение о росте кристаллов все больше испытывает потребность в использовании более точного математического аппарата, хотя несомненно, что искусством выращивать кристаллы овладевает лишь специалист, научившийся их тонко чувствовать.

В настоящее время большая часть применяемых в науке и технике кристаллов (по ассортименту и количеству) выращивается в лаборатории и даже на специализированных предприятиях заводского типа и уж значительно меньшую часть составляют природные кристаллы.

Природные монокристаллы оптического кварца, флюорита,

кальцита и особенно алмаза пока остаются более высококачественными по сравнению с синтетическими, но синтетическая слюда, в которой все гидроксильные группы заменены фтором, ценится выше природной, как обладающая высокой термостойкостью. Возможности лабораторного выращивания монокристаллов по сути дела неограниченны.

Изучение статике природных кристаллов иногда помогает воссоздать кинетику природных процессов путем их имитирования или моделирования. В этом отношении весьма поучительна история получения синтетического пьезокварца.

Управляемый процесс выращивания монокристаллов при наличии разработанной технологии позволяет придавать кристаллу желаемые свойства путем закалки, отжига, введения примесей и т. п. Так, кристаллы корунда и флюорита, активированные соответственно хромом и самарием, приобретают те качества, которые делают их лазерами и мазерами. При этом размеры кристаллов могут быть неограниченно велики.

В лаборатории получают кристаллические среды, природные аналоги которых не существуют. Таковы сегнетова соль и другие ферроэлектрики, большинство полупроводниковых материалов: элементарные германий и кремний, карбид кремния и их аналоги типа $A^{III}B^{VI}$, $A^{III}B^V$ и более сложные соединения. Большую роль играют закономерно построенные кристаллические агрегаты-текстуры: пьезоэлектрические, оптические, ферриты и т. п.

Сейчас широкое применение в науке и технике находят тонкие (от единиц до нескольких десятков микрометров) пленки. Разнообразные пленочные схемы позволяют создавать микроминиатюрные радиоэлектронные устройства, их применение, в частности, позволило резко сократить габариты ЭВМ. В вычислительной технике ячейка магнитной памяти готовится из кристаллической пленки галлий-гадолиниевого граната. Пленки используются как оптические фильтры и как защитные пленки: антикоррозионные, химически стойкие, термостойкие, изоляционные.

Нитевидные кристаллы (диаметром до десятых долей микрометра) корунда, периклаза, некоторых нитридов, карбидов и металлов с прочностью, соизмеримой с теоретической, химической стойкостью, теплостойкостью, представляют чрезвычайно перспективный конструкционный материал. В частности, нитевидные кристаллы β -SiC обладают сочетанием высоких механических свойств с электрическими и оптическими.

В целом перспективны тугоплавкие кристаллы, получение которых стимулирует их широкое применение в генераторах, усилителях, преобразователях, в элементах конструкций, способных выдерживать воздействие агрессивных сред, проникающей радиации, высоких температур и давлений.

Большое будущее приписывается жидким кристаллам, которые уже сейчас используются в электронной технике (электронных счетчиков, в циферблатах электронных часов).

В лазерах наряду с монокристаллами рубина $Y-Al$ -граната, CaF_2 , используются ниобаты, вольфроматы нормальные и двойные молибдаты и стекла.

Для управления (модуляции) лазерного излучения и создания световых затворов используются обладающие электрическим эффектом кристаллы дигидрофосфатов, дигидроарсенатов, дидейтерофосфатов K , Rb , NH_4 , простых и сложных ниобатов, танталатов, соединений висмута со структурой силенита ($Bi_{12}O_{20}$ и т. п.).

Нелинейные кристаллы используются для преобразования частоты лазерного излучения. Это — йодаты ($LiIO_3$ и др.), ниобаты, танталаты ($LiTaO_3$). В инфракрасной области кроме $NH_4H_2PO_4$ используется KCl .

В радиотехнике, в частности, для космической связи широко применяются монокристаллы кварца $Fe-Y$ -граната и др.

Значительное развитие получило производство монокристаллов полупроводников со структурой алмаза и сфалерита (Ge , Si , фосфиды, арсениды).

Монокристаллы некоторых металлов (Al , Pb и др.) служат фильтрами для монохроматизации нейтронного излучения.

Сцинтилирующие кристаллы — легированные галлием кристаллы щелочных галогенидов, антрацен, стильбен, фенотрен — служат счетчиками ядерного и рентгеновского излучения.

Кристаллы CdS — ультразвуковые усилители.

С помощью ультразвукового кристалла осуществляется хлебопечение, стирка.

Корунд издавна используется для нитеводителей в текстильной промышленности.

Наряду с поисковыми работами ведутся работы по автоматизации процесса выращивания зарекомендовавших себя кристаллов: полупроводниковых Si , $GaAs$, GaP ; лазерных $Y-Al$ -граната; кристаллов для нелинейной оптики $LiNbO_3$; кристаллов-подложек из $Ga-Cd$ -граната.

Для получения синтетических кристаллов необходимо знать условия их зарождения и роста, возможные ростовые дефекты и причины возникновения этих дефектов. Четкая картина процесса кристаллизации позволяет влиять на этот процесс. Возросшее использование монокристаллов способствовало развитию многочисленных теоретических и экспериментальных работ по росту кристаллов. Теории роста идеального совершенного и идеально несовершенного кристаллов уже дали ответ на многие важные вопросы о механизме роста кристаллов. При исследовании кристаллической поверхности используются мощные приборы: электронный микроскоп, ионный проектор, разнообразные интерферометры.

Несмотря на большие достижения в области теоретических работ по кристаллизации вещества, в настоящее время еще нет общепризнанной теории образования реального кристалла, и между теоретическими исследованиями по росту и практическими работами по выращиванию сохраняется разрыв.

ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ

ГЛАВА I

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАК ФАЗОВОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

§ 1. ОБЩИЙ СЛУЧАЙ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Помимо трех фазовых состояний вещества — газообразного, жидкого и твердого — приходится считаться с существованием еще и межфазного состояния. В фазовой диаграмме

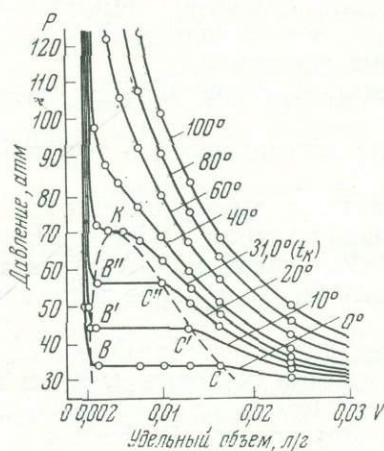


Рис. 1. $V-p$ — изотермы CO_2 по экспериментальным данным

(рис. 1) область межфазного состояния лежит выше критической точки K . Здесь ни при каком давлении не происходит конденсация пара в жидкость. В этой области пониженной термодинамической устойчивости дискретные фазы не могут существовать. Примером если не теоретического, то практического межфазового состояния могут служить жидкие кристаллы.

Преобразования вещества из одного состояния в другое при соответствующих термодинамических условиях, если они сопровождаются возникновением границы раздела двух фаз и характеризуются скачком энthalпии H и обращением теплоемкости в бесконечность, как известно, называются фазовыми переходами первого рода. Для фазовых переходов второго рода характерны нерезкие границы раздела и отсутствие скачка H , при этом теплоемкость остается конечной величиной. При фазовых переходах второго рода имеет место скачкообразное изменение лишь некоторых свойств жидкости или твердого тела. Так, при плавном изменении внешних условий ряд свойств жидкостей (поверхностное натяжение, показатель преломления, плотность и др.), находящихся в квазикристал-

лическом состоянии, может изменяться скачком, что позволяет говорить о полиморфных модификациях. В частности, для воды скачок растянут, но постепенное изменение заходит настолько далеко, что воду при температурах, близких к 0 и 25—75°C, можно рассматривать как два различных по своей природе растворителя. Причина подобных переходов предполагается в скачкообразном изменении структуры жидкости. Со структурными перестройками в растворе, происходящими у поверхности кристалла при изменении температуры, связаны аномалии скоростей роста граней у кристаллов ряда веществ. Области, в которых происходят фазовые превращения второго рода, называются областями Бергмана.

Примером фазового перехода второго рода в кристаллах являются точки Кюри, ограничивающие температурную область существования ферромагнитного превращения в магнетиках и спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках. Политипизм — полиморфизм в рамках модификаций единой плотнейшей упаковки — часто рассматривается как фазовый переход второго рода.

Из всего многообразия фазовых превращений прежде всего интересны процессы кристаллизации вещества. Газ, жидкость, твердое тело, из которых происходит кристаллизация, называют средами кристаллизации.

Газ — неконденсированное состояние вещества — характеризуется отсутствием порядка во взаимном расположении частиц. У жидкости несомненна «ближняя» упорядоченность в расположении частиц (в квазикристаллических комплексах, агрегатах) и отсутствие «дальней» (решетчатой). Частицы совершают помимо колебательного еще и поступательное движение.

Кристалл представляет собой обычно более конденсированное, чем жидкость, состояние вещества, характеризующееся дальнейшей упорядоченностью во взаимном расположении частиц. Расстояние между центрами частиц почти одинаково по сравнению с их размерами. Преобладает колебательный тип движения.

В аморфных телах отмечается «ближний» порядок и отсутствует «дальний» и потому аморфные тела часто описываются как жидкие переохлажденные среды.

Освобождающаяся энергия для разных типов связи неодинакова. Наибольшей энергией характеризуются ковалентная, ионная и металлическая связи, значительно меньшей — водородная и, наконец, вандерваальсовская связь уступает ковалентной иногда в 1000 раз.

Силы взаимодействия между частицами резко убывают с увеличением расстояния между ними. Повышение кинетической энергии взаимодействующих частиц может привести к разрыву связей. Очевидна роль давления и температуры в процессах фазового превращения. Увеличение давления уменьшает расстояния между частицами и способствует образованию химических связей. Но если кристаллическое тело обладает рыхлой структурой, то увеличение давления способствует нарушению этих связей — плавлению.

нию. Значительное увеличение давления может изменить характер химических связей и привести к появлению кристаллов с плотнейшей упаковкой и металлическими связями, несвойственными этим соединениям при обычном давлении.

Повышение температуры, увеличивая энергию движения, приводит к разрыву связей между частицами вещества и превращению вещества из твердого в жидкое и далее в газообразное состояние.

§ 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Отмечают две составляющие кристаллизации: термодинамическую (силу) и кинетическую (скорость).

Кристаллизация из газообразного, жидкого или твердого состояния (например, рост крупных кристаллов за счет мелких) обычно сопровождается выделением энергии. В термодинамике такой процесс признается самопроизвольным, так как при этом изобарно-изотермический потенциал уменьшается на величину ΔG . Следовательно, условие кристаллизации сводится к тому, что

$$\Delta G_{p,T} < 0.$$

По мере отклонения системы от равновесного состояния возрастает абсолютная величина ΔG в результате кристаллизации, при этом возрастает и вероятность кристаллизации, которая продолжается до наступления равновесного состояния, когда

$$\Delta G_{p,T} = 0.$$

При $\Delta G_{p,T} > 0$ кристаллизация невозможна.

Изобарно-изотермический потенциал процесса кристаллизации связан с ΔH -изменением энтальпии (теплотой плавления, возгонки и т. п.) выражением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (I.1)$$

где ΔS — изменение энтропии системы при кристаллизации, $T\Delta S$ — неиспользуемая часть энергии процесса, которую нельзя превратить в работу.

Любое макросостояние вещества при соответствующих параметрах (давлении, температуре, объеме и т. п.) характеризуется большим числом микросостояний частиц, из которых состоит это вещество. Эти микросостояния определяются положением частиц в пространстве, скоростью и направлением их перемещения. Число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию вещества, называется вероятностью его состояния W . Термодинамическая вероятность для кристаллического состояния данного вещества наименьшая, а для газообразного — наибольшая.

Связь между энтропией S и W выражена формулой Больцмана

$$S = \frac{R}{N_0} \ln W, \quad (I.2)$$

где R — универсальная газовая постоянная; N_0 — число Авогадро.

При кристаллизации, например, из расплава изменение энтропии выражается уравнением

$$\Delta S = S_{\text{кр}} - S_p = \frac{R}{N_0} \ln \frac{W_{\text{кр}}}{W_p}. \quad (I.3)$$

Эта величина $\Delta S_{\text{кр}} < 0$, так как $W_{\text{кр}} < W_p$.

Кристаллизация возможна в системах, выведенных из равновесия, в частности, переохлажденных

$$\Delta T = T_0 - T,$$

где T_0 — абсолютная температура плавления °К выращиваемого кристалла; T — абсолютная температура переохлажденного расплава. Подставив это уравнение в (I.1), увидим, что изобарный потенциал меняется при этом на величину

$$\Delta G \cong \Delta S \Delta T = - \frac{\Delta H}{T_0} \Delta T. \quad (I.4)$$

Это следует из состояния фазового равновесия, когда

$$0 = \Delta H - T \Delta S, \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T}.$$

Энергия системы, находящейся при постоянном объеме и температуре (например, в автоклаве), характеризуется изохорно-изотермическим потенциалом, или свободной энергией при постоянном объеме F (иначе G)

$$F = U - TS, \quad (I.5)$$

где U — внутренняя энергия системы. G и F связаны следующим образом.

Так как

$$G = H - TS,$$

где H — энтальпия системы, то

$$G = U - TS + pV,$$

т. е.

$$G = F + pV. \quad (I.6)$$

Для изобарного процесса

$$\Delta G = \Delta F + p \Delta V. \quad (I.7)$$

Условие протекания самопроизвольного изохорного процесса

$$\Delta F < 0.$$

Термодинамическое равновесие фаз описывается также при помощи химических потенциалов вещества в двух состояниях. Химический потенциал характеризует способность компонента выделяться из одной фазы при данных условиях.

Если потенциал вещества в кристаллическом состоянии μ_k , а потенциал того же вещества в окружающей среде (в паре, растворе, расплаве) μ_c , то при фазовом равновесии (близ плоской поверхности раздела)

$$\mu_k = \mu_c.$$

Разность $\Delta\mu = \mu_c - \mu_k$ может служить мерой этого отклонения. Условие кристаллизации

$$\Delta\mu > 0.$$

Химическому потенциалу чистого вещества соответствует изобарный потенциал (I.4) при данных температуре и давлении в пересчете на один моль. Так, при кристаллизации расплава вследствие переохлаждения на ΔT

$$\Delta\mu = \frac{q\Delta T}{T_0}, \quad (I.8)$$

где q — теплота кристаллизации (в пересчете на один моль); $\frac{q}{T}$ $\frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$ — приведенная теплота, энтропийный член ΔS .

При кристаллизации пересыщенного идеального раствора

$$\Delta\mu \simeq kT \frac{\Delta c}{c_0}, \quad (I.9)$$

где k — постоянная Больцмана; c_0 — концентрация насыщенного раствора.

При кристаллизации из пара в условиях разности давления паров Δp

$$\Delta\mu \simeq kT \frac{\Delta p}{p_0}, \quad (I.10)$$

где p_0 — давление насыщенного пара.

Последние три уравнения справедливы при соответствующих малых значениях ΔT , Δc , Δp . Однако в газе Δp велико, поэтому пользуются полным выражением

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{p}{p_0}, \quad (I.11)$$

тогда в растворе соответственно

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{c}{c_0}. \quad (I.12)$$

Аналогом $\frac{\Delta p}{p_0}$ в системе, где кристаллизация идет при химических реакциях, является

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \frac{\prod_i p_i^{\nu_i} - K_p}{K_p}, \quad (I.13)$$

где ν — стехиометрический коэффициент; p_i — давление паров i -той компоненты; K_p — константа равновесия при химических реакциях, зависящая только от температуры.

В присутствии полей (механических и электрических) выражение $\Delta\mu$ примет иной вид. Так, под воздействием кристаллизационного давления π кристалла на коллоидный слой 10^{-5} — 10^{-6} см, заключенный между кристаллом (оказывающим это давление) и грузом

$$\Delta\mu = \pi = \frac{kT}{V_0} \cdot \frac{\Delta c}{c_0}, \quad \frac{\Delta c}{c_0} = \frac{\pi V_0}{kT}, \quad (I.14)$$

где V_0 — объем молекулы в кристалле. Величина π исчисляется несколькими килограммами на квадратный сантиметр. Для разных граней зависимость π от $\frac{\Delta c}{c_0}$ разная.

Внутренние напряжения в кристаллах меняют картину, уменьшая кристаллизационное давление

$$\frac{\Delta c}{c_0} = \frac{A_{упр} \cdot V_0}{kT}, \quad (I.15)$$

где $A_{упр}$ — удельная работа по преодолению упругих сил, рассчитанная на единицу объема (объемная плотность); $A_{упр} = \frac{\epsilon^2}{2E}$; ϵ — напряжение; E — модуль Юнга.

В электрическом поле

$$\frac{\Delta c}{c_0} \approx \frac{e\eta}{kT}, \quad (I.16)$$

где η — перенапряжение, представляющее собой аналог пересыщения.

Величины ΔG , ΔF , $\Delta\mu$ (и все их вариации), характеризующие меру отклонения системы от равновесия, называются движущей силой кристаллизации.

На практике за движущую силу кристаллизации чаще принимают не энергетические величины из-за трудностей учета взаимодействия частиц друг с другом (системы идеальны): пересыщение, переохлаждение.

Пересыщение выражают через абсолютное

$$a = \Delta c = c - c_0 \quad (I.17)$$

и относительное

$$\beta = \frac{\Delta c}{c_0}, \quad (I.18)$$

а также через коэффициент, или степень пересыщения

$$\gamma = \frac{c}{c_0}; \quad (I.19)$$

раствор пересыщен, если $\gamma > 1$, и недосыщен, если $\gamma < 1$.

Для расплавов значения c и c_0 заменяются T и T_0 , для паров — p и p_0 .

Наличие движущей силы кристаллизации еще не определяет направление процесса, кристаллизация может не состояться.

Рассмотрим простейшую фазовую диаграмму $c=f(t)$ (рис. 2). Напомним, что концентрация насыщенного раствора



Рис. 2. Простейшая фазовая диаграмма растворимости

численно определяет растворимость вещества при данных условиях. Все поле концентраций c — температур t распадается на три области. Стабильной области ниже кривой растворимости AB соответствуют ненасыщенные растворы, которые могут оставаться однофазными неопределенно долгое время. В них кристаллы растворяются. Кристаллы же, введенные в раствор, отвечающий, например, точке D , могут неопределенно долго оставаться без изменения. Это состояние определяется как подвижное равновесие, когда скорости роста и растворения кристалла одинаковы. В метастабильной области теоретически возможное начало кристаллизации практически никогда не наблюдается. Все же кристалл, помещенный в раствор с «фигуративной» точкой в метастабильной области, будет расти. Чем дальше точка D раствора от кривой насыщения, тем более устойчив кристалл. По достижении кривой $A'B'$, за которой простирается лабильная область, достаточно малейшего «толчка» для начала бурной кристаллизации.

Таким образом, метастабильное — это относительно устойчивое состояние пересыщенных растворов (переохлажденных расплавов и т. д.), которое теряет устойчивость при внешнем воздействии, при затрате определенной работы, которую Гиббс называет мерой устойчивости метастабильной системы. Эту работу можно выполнить и вне системы и результат ее ввести в систему в виде готового зародыша новой фазы величины, не меньшей

критической (позволяющей ему оставаться в равновесии со средой). Тогда кристаллизация на поверхности этого зародыша совершается самопроизвольно, т. е. с уменьшением свободной энергии ($\Delta G < 0$).

Из рассмотренного следует, что кристаллизация в метастабильной системе состоит из двух стадий: вынужденной стадии зародышеобразования — стадии образования поверхности раздела фаз и второй самопроизвольной стадии — роста на затравке.

Стадия зародышеобразования вынужденная потому, что при возникновении поверхности раздела кристалл — среда возрастет изобарно-изотермический потенциал системы ($\Delta G > 0$), увеличивается ее свободная энергия на величину, зависящую от размера поверхности и ее поверхностной энергии σ .

Целеустремленное выращивание монокристалла возможно в метастабильных системах в присутствии затравочного кристалла и при наличии направленного теплоотода. В связи с этим необходимо четкое представление о величине предельного пересыщения растворов и паров, переохлаждения расплавов.

Возможность существования метастабильных систем связана с зависимостью растворимости (упругости пара и температуры плавления) от размера частиц. Пар, раствор или расплав, находящийся в равновесии с крупными кристаллами, оказывается ненасыщенным (перегретым) в отношении мелких. Увеличение дисперсности способствует плавлению — температура плавления мелких кристаллов размером в сотни ангстрем всегда ниже, чем у кристаллов обычных размеров. Точно так же мелкие кристаллы обладают большей растворимостью, чем крупные. В случае конденсации паров В. Томсон нашел для каждой степени пересыщения паров определенный размер капель жидкости, остающихся в равновесии с пересыщенным паром:

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma M}{r\rho}, \quad (I.20)$$

где σ — поверхностное натяжение; M — молекулярный вес; r — радиус жидкой капли (велик по сравнению с радиусом действия молекулярных сил); ρ — плотность жидкости.

Вывод уравнения Томсона почти стандартен. Две капли одной и той же жидкости с радиусами r_1 и r_2 находятся в изолированных сосудах: каждая окружена собственным паром, упругости которого соответственно равны p_{r_1} и p_{r_2} . Совершаются две работы изотермического кругового процесса A_1 и A_2 . Работа dA_1 переноски элементарной массы жидкости dm из большей капли с радиусом r_1 в меньшую с r_2 равна

$$dA_1 = \frac{dm}{M} RT \ln \frac{p_{r_1}}{p_{r_2}}.$$

Имеющая обратный знак работа по механическому переносу dm массы жидкости из капли r_2 в каплю r_1 , приводящая к изменению поверхностной энергии последней, равна dA_2 . При этом приращение объема капли можно выразить через

$$dV = d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4\pi r^2 dr, \text{ откуда } dr = \frac{dV}{4\pi r^2} = \frac{4dm}{4\pi r^2}, \text{ так как } dV = \frac{mdm}{\rho} = Vdm. \text{ Изменение поверхности каждой капли равно}$$

$$dS = d(4\pi r^2) = 8\pi r dr = 8\pi r \frac{Vdm}{4\pi r^2} = \frac{2Vdm}{r}. \text{ Уменьшение поверхности капли } r_2 \text{ равно}$$

$$dS = 2\sigma Vdm \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right).$$

Так как после кругового процесса все пришло в исходное состояние, то

$$A_1 = | -A_2 |, \frac{dm}{M} RT \ln \frac{p_{r_1}}{p_{r_2}} = -2\sigma Vdm \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right).$$

После сокращения получаем

$$\ln \frac{p_{r_1}}{p_{r_2}} = \frac{2\sigma M}{\rho RT} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

или

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2\sigma M}{r\rho RT} = \frac{2\sigma V_0}{rRT},$$

где p_∞ — давление паров над бесконечно большой каплей жидкости (давление насыщенных паров); p_r — давление паров над каплей конечных размеров; $V_0 = \frac{M}{\rho}$ объем одной грамм-молекулы.

Уравнение Томсона в виде, отличном от (I.20)

$$p_r = p_\infty e^{\frac{2V_0\sigma}{rRT}},$$

можно выразить графически (рис. 3).

Мелкие капли, обладая большим давлением паров, постепенно будут самопроизвольно перегоняться в более крупные (и на плоскую поверхность жидкости).

Протяженность метастабильной области зависит от химизма и строения системы, а также от степени загрязненности, механического воздействия, скорости охлаждения и других причин. Для получения переохлажденных жидкостей нужна большая скорость переохлаждения. Во время перемешивания максимально возможное переохлаждение воды, при котором еще не наступает само-

произвольная кристаллизация, не превышает $0,4-0,5^{\circ}\text{C}$; вода в спокойном состоянии может быть переохлаждена до -30°C . Многие органические вещества (тимол, салол и др.) допускают переохлаждение более чем на 20° . Металлы характеризуются сравнительно малым протяжением метастабильной области.

Достаточно очевидно, что метастабильная область тем шире, чем больше относительная молекулярная масса растворенного вещества. Опыт показывает, что способность к переохлаждению жидкостей, содержащих ионы, возрастает при увеличении заряда ионов и при уменьшении их радиусов. В органических веществах переохлаждению способствуют ОН-группы.

Возникновение кристаллов, как и любой фазовый переход, значительно легче осуществляется на примесях. Если систему особенно тщательно очистить от примесей, то, будучи в большой мере переохлажденной, она теряет способность к кристаллизации. Многочисленные опыты по выдержке переохлажденных, предварительно перегретых, тщательно очищенных и помещенных в герметически закрытые сосуды жидкостей показывают, как далеко влево сдвигается верхняя граница метастабильной области $A'B'$.

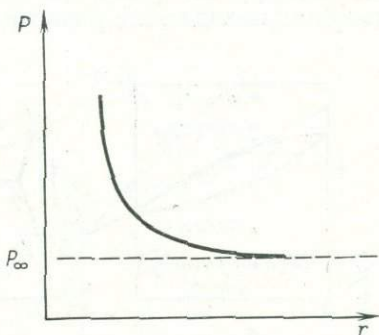


Рис. 3. Графическое отображение уравнения Томсона

§ 3. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И РАВНОВЕСНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Фазовые превращения удобно представлять графически. Анализ диаграммы состояния предваряет все работы по выращиванию кристаллов. Не следует забывать, что диаграммы состояния применимы только к системам в состоянии равновесия.

На рис. 4 представлены диаграммы состояния двойных систем, в которых переменными служат состав, температура и давление. Вдоль линии равновесия систему определяет задание одной переменной. На рис. 4, а показаны фазовые соотношения, типичные для изоморфных соединений — компоненты A и B полностью растворимы друг в друге как в твердом, так и в жидком состояниях. Кривая ликвидуса дает температуру затвердевания расплава в зависимости от состава, тогда как кривая солидуса характеризует температуру, при которой начинается в зависимости от состава плавление твердой фазы. Горизонталь ($1-2$ и др.) связывают жидкости и твердую фазу одного состава, находящиеся в равновесии.

На рис. 4, б A и B не полностью смешиваются друг с другом в твердом состоянии. От чистого A до точки 2 устойчивой фазой

является твердый раствор B в A . Ликвидус $1-2$ и солидус $1-3$ сохраняют те же значения, что и в предыдущем случае. Между точкой 2 и чистой компонентой B раствор A устойчив в B . Солидусом и ликвидусом соответственно будут линии $4-5$ и $2-5$. Линия $3-6$ характеризует растворимость B в твердой компоненте A , а ниже этой линии компонента B выпадает в твердом состоянии из твердого же раствора. Эвтектическая точка 2 характеризует температуру и состав, при которых обе компоненты A и B одновременно находятся в равновесии с расплавом.

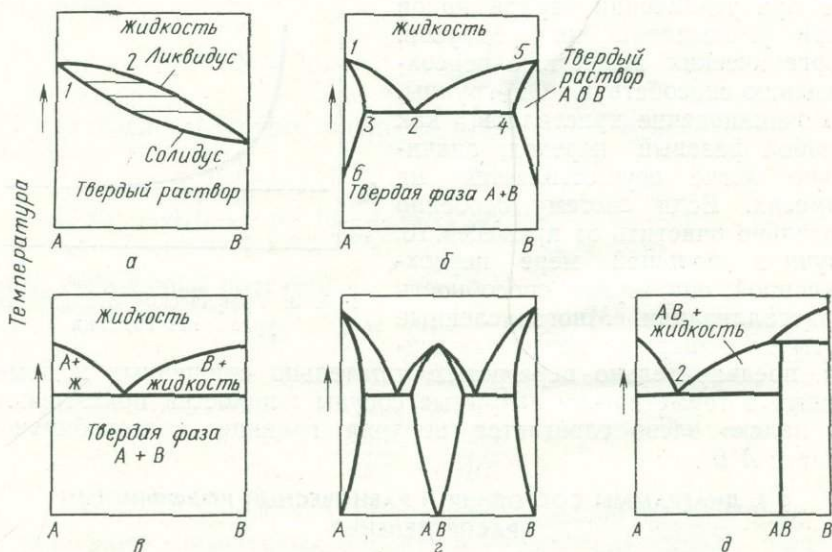


Рис. 4. Диаграммы состояния двойных систем

На рис. 4, *в* отражено фазовое соотношение, когда область твердых растворов настолько узка, что линия ликвидуса сливается с линией солидуса.

На рис. 4, *г* показаны фазовые соотношения, для которых характерно образование соединения AB , и систему $A-B$ можно представить как совокупность двух подсистем $A-AB$ и $AB-B$, в которых возможно образование эвтектик. Каждая из этих подсистем подобна системе на рис. 4, *б*. В некоторых случаях температура плавления соединения AB превышает температуры плавления обеих компонент A и B . На рис. 4, *г* соединение AB плавится конгруэнтно, это означает, что твердая фаза AB находится в равновесии с расплавом одинакового состава.

На рис. 4, *д* показано incongruentное плавление соединения AB . Оно плавится при температуре T_1 — инвариантной точке, состав которой характеризует перитектику. Соединение AB кристаллизуется в области $1-2$ из расплава, который богаче состава AB

компонентой А. Данная диаграмма предполагает отсутствие твердого раствора. В случае образования твердого раствора диаграмма 4, д станет аналогичной 4, б и 4, г.

Обзор диаграмм состояния двойных и тройных систем можно найти в работах Хансена, Андерко (1962) и Nielsen, Monchamp (1970).

Фазовые диаграммы бинарных систем используются для определения равновесного коэффициента распределения одной из компонент между твердой и жидкой фазами. Коэффициент этот

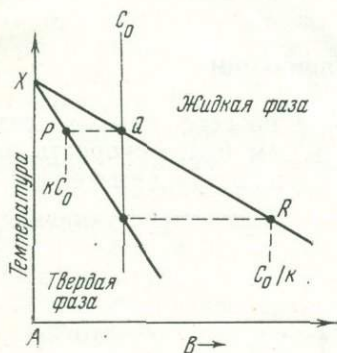


Рис. 5. Часть диаграммы состояния для $K < 1$

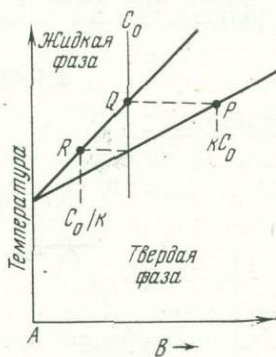


Рис. 6. Часть диаграммы состояния для $K > 1$

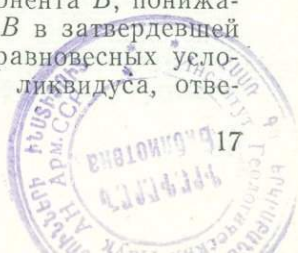
постоянен при данной температуре. Отношение массового содержания компоненты (скажем, В) в твердой и жидкой фазах

$$K = \frac{c_{тв}}{c_{ж}} \quad (I.21)$$

называется коэффициентом распределения или захвата примеси (компоненты В).

Коэффициент K зависит от природы примеси и основного вещества. Если примесь растворяется больше, чем основное вещество, то $K < 1$, в противном случае $K > 1$. Порядок величины K изменяется от значений менее 10^{-3} до более $10^{1.5}$. Наблюдающиеся отклонения от этого правила связываются обычно с неодинаковым изменением растворимостей примеси и основного вещества, например при скачках температуры раствора или его рН, с возникновением недиссоциирующих соединений, комплексов, изменяющих состав раствора и т. п.

На рис. 5 показана часть диаграммы состояния бинарной системы А—В, в которой в металл А входит компонента В, понижающая точку плавления. Концентрация примеси В в затвердевшей части будет меньше, чем в жидкой ($K < 1$). В равновесных условиях составу расплава, определяемому линией ликвидуса, отве-



3260

чает состав твердой фазы, характеризующийся линией солидуса. Так, при затвердевании расплава состава c_0 (точка Q) образуется твердая фаза состава P , равного Kc_0 . По мере продвижения вправо происходит обогащение компонентой B . Предельный случай отвечает составу жидкой фазы $R = \frac{c_0}{K}$.

Диаграмма, изображенная на рис. 6, характерна для растворов с $K > 1$. Здесь обогащение примесью происходит в противоположном направлении, в затвердевшей части концентрация примесей больше, чем в жидкой.

§ 4. КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Движущая сила кристаллизации сама по себе, как уже отмечалось, не определяет направленность и тем более скорость процесса. Кинетика кристаллизации определяется, с

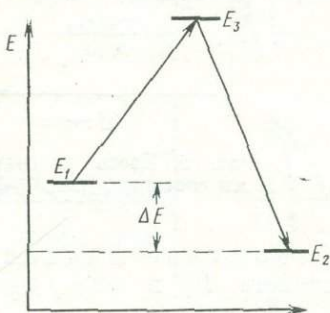


Рис. 7. Теплота и энергия активации при фазовом переходе:

E_1 — энергетический уровень вещества в пересыщенном растворе; E_2 — в кристалле; E_3 — энергия активации; ΔE — теплота фазового перехода

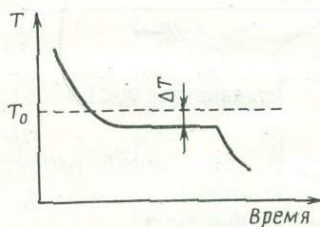


Рис. 8. Кристаллизация в присутствии зародыша, ΔT — переохлаждение

одной стороны, тепло- и массообменом со средой кристаллизации, с другой — молекулярно-кинетическими процессами на границе кристалл—среда (поверхностными процессами).

Массоподача к поверхности кристалла осуществляется путем диффузии, конвекции и потока (принудительного движения). Диффузия атомов медленнее диффузии тепла. Скорость этой стадии кристаллизации зависит, в частности, от «силы сопротивления». Сейчас преобладает точка зрения на жидкость как на конденсированную фазу, близкую к кристаллу, с прочностью сил сцепле-

ния между частицами, немногим уступающей кристаллу, и с атомными расстояниями, также мало отличающимися от твердых тел. Ближний порядок в частицах жидкостей почти таков же, как и в твердых телах. Но между строением жидкой и твердой фаз не существует постепенного перехода, он осуществляется скачком. Для того чтобы совершить такой скачок в результате диффузии из раствора на кристалл, частица должна разорвать часть своих связей с соседними частицами. Для преодоления такого барьера нужна энергия активации (рис. 7). Вообще теплота активации $E_3 - E_1$ может быть определена из данных по скоростям роста при разных температурах. Преодоление барьера возможно за счет отклонения (флуктуации) энергии, концентрации и других параметров системы от среднего в ее отдельных микроскопических участках. Благодаря флуктуациям некоторые частицы временно приобретают энергию, достаточную для преодоления активационного барьера. С повышением температуры увеличивается не только средняя энергия частиц, но и размеры и частота возникновения флуктуаций, ускоряется, в частности, диффузионный перенос вещества.

При флуктуациях концентрации уже в насыщенных растворах возникают комплексы сотнями ионов или молекул, расположение которых отвечает расположению в соответствующей кристаллической фазе. В пересыщенном метастабильном растворе количество и объем таких комплексов возрастают. Но, не достигнув критических размеров, эти трехмерные агрегаты частиц, «дозародыши», вновь распадаются под действием флуктуаций противоположного знака. В области лабильных растворов флуктуационным путем возникают зародыши и выше критических размеров и на них идет отложение новых частиц.

На рисунках 8—10 представлены кинетические кривые кристаллизации из расплава. Минимум на кривой температура — время (рис. 9) соответствует тому дополнительному переохлаждению, которое необходимо для возникновения устойчивых зародышей и лишь дальнейшая кристаллизация на затравках происходит при соответствующих более высоких температурах. При значительном переохлаждении и быстром процессе охлаждения местные подъемы температуры за счет выделяющегося тепла кристаллизации могут не достигнуть уровня температуры кристаллизации (рис. 10).

Нередки случаи, когда кристаллическое вещество после плавления и последующего охлаждения переходит в аморфное состояние (рис. 11). Это характерно для жидкостей с большой вязкостью, препятствующей упорядочению частиц, но также происходит, когда охлаждение ведется слишком быстро и подвижная жидкость «не успевает» закристаллизоваться даже в присутствии затравок и остается в вязком, аморфном состоянии. Характерными примерами таких веществ могут служить: сахар, превращающийся в карамель, кварц — в стекло и т. д.

Чтобы закристаллизовать аморфные вещества, необходимо продолжительно выдерживать их в размягченном состоянии в присутствии вводимых центров кристаллизации. Принципиально в таких условиях может быть закристаллизовано всякое аморф-

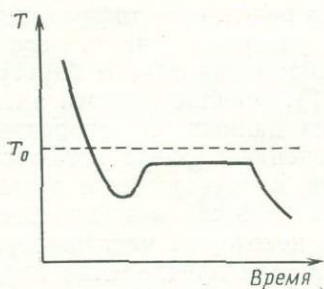


Рис. 9. Кристаллизация в отсутствие зародыша

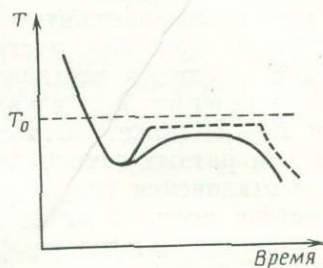


Рис. 10. Кинетическая кривая, скорректированная эффектами запаздывания кристаллизации

ное вещество. Таковы явления «расстекловывания» стекла, долгое время находящегося в размягченном состоянии, потеря каучуком эластичности и т. д.

Между кристаллом и окружающей его средой должен существовать переходный адсорбированный слой толщиной в несколько молекулярных слоев, который служит посредником при взаимодействии фаз. При фазовых превращениях все атомы или молекулы, переходящие из одной фазы в другую, некоторое время находятся в этом слое. Микропроцессы, протекающие в переходном слое и в совокупности определяющие кинетику роста (растворения), называются поверхностными, или элементарными, процессами. Поверхностная кинетика определяется структурой поверхности растущего кристалла, последняя же зависит от природы этой поверхности и величины движущей силы кристаллизации.

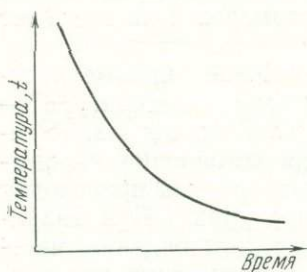


Рис. 11. Кривая затвердевания без кристаллизации

Рост кристаллов определяется несколькими процессами. Сначала кристаллизующееся вещество, «гонимое» разностью химических потенциалов $\mu_c > \mu_k$, диффундирует из среды к поверхности кристалла (объемная диффузия), затем происходит извлечение частиц из среды адсорбционным слоем, прилегающим к поверхности и, наконец, встраивание этих частиц в кристаллическую

структуру; лимитирующими кинетику кристаллизации всегда будут наиболее медленные процессы.

§ 5. КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ СРЕДЫ И ИХ ОСОБЕННОСТИ

Химизм и строение среды кристаллизации наряду с кристаллической структурой определяют облик и совершенство кристалла. Более того, нужные скорости и совершенство растущего кристалла гораздо чаще достигаются в результате тщательного контроля за средой, в которой растет кристалл независимо от механизма роста.

Растворы и расплавы

Растворами называются такие системы, в которых одно вещество равномерно распределено в среде другого или других веществ. Этот термин может относиться к любому агрегатному состоянию системы: смесям газов, жидким и твердым растворам или смешанным кристаллам. Процесс растворения связан с различными взаимодействиями химического и кинетического характера между частицами растворенного вещества и растворителя.

Частицы, образующие раствор, могут быть атомами, молекулами или ионами. Атомные, молекулярные, ионные растворы (электролиты) называются истинными растворами. Если раствор не находится в состоянии молекулярной (атомной, ионной) дисперсности, то говорят о коллоидных растворах. И, наконец, более крупные частицы (агрегаты) составляют механические смеси.

Жидкость, получающаяся при конгруэнтном (без разложения) плавлении чистого соединения, называется расплавом. Состав растущих из расплава кристаллов обычно одинаков с составом самой жидкости. Постоянная и максимально высокая для этого соединения температура кристаллизации равна или близка к температуре плавления этого соединения.

Процессы растворения и плавления схожи, поэтому многие рассуждения, справедливые при рассмотрении растворов, верны и для расплавов.

При росте кристаллов из раствора важнейшей равновесной характеристикой становится растворимость, на которую оказывают влияние примеси. Это влияние затем распространяется на процесс кристаллизации и на свойства растущего кристалла. Полностью исключить это влияние всегда очень сложно. Во всяком случае успешное выращивание совершенных кристаллов возможно при использовании достаточно чистых реактивов, хотя иногда вводятся примеси в раствор для специфического воздействия на рост и свойства кристаллов.

Ни один из растворителей при выращивании кристаллов не может соперничать с водой по множеству ее свойств: высокой

растворяющей способности, связанной с большим значением диэлектрической постоянной, устойчивости, малой вязкости, низкой токсичности, доступности, легкости регулировки пересыщения.

В агрегировании молекул воды основную роль играют осуществляемые протонами водородные связи, энергия которых (5—10 ккал/моль) зависит от длины. Она невелика по сравнению с энергией ионной и ковалентной связей (сотни ккал/моль), но значительно превышает энергию вандерваальсовских связей. Без водородных связей, судя по тенденции изменения температур у аналогичных веществ, вода имела бы $t_{пл} \approx -100^\circ\text{C}$ и $t_{кип} \approx -80^\circ\text{C}$. Направленность водородной связи роднит ее с ковалентной, поэтому среди кристаллов с водородными связями часты рыхлые структуры. Такова и структура льда, аналогичная структуре тридимита с тем отличием, что ее протоны колеблются между двумя атомами кислорода. Аналогия не совсем удачна, так как эквивалентными оказываются кремний и кислород, кислород и водород. Молекула воды связана с четырьмя ближайшими соседями, в результате чего постройка ее весьма ажурная и при переходе льда в воду увеличение плотности составляет 10% за счет того, что часть молекул воды (не менее 10%) приобретает координационное число 6. В таком привилегированном состоянии поочередно оказываются все молекулы воды, т. е. в целом состояние воды неустойчиво. Меняющееся соотношение между различными молекулами (в отношении координации) объясняет ряд аномалий воды.

Структуру воды можно также сравнить со структурой алмаза, в котором составляющие атомы связаны парами ковалентных электронов, тогда как в воде связь осуществляется единственными осциллирующими протонами.

Растворение в воде сводится к внедрению в ее структуру ионов посторонних веществ и, далее, к ряду эффектов, интенсивность которых зависит от размера иона, его заряда и массового содержания.

Еще Д. И. Менделеев назвал растворение процессом химическим — оно происходит при взаимодействии растворяемого вещества и растворителя и всегда сопровождается тепловыми, объемными и другими эффектами с возникновением в растворах группировок (в большей или меньшей степени неустойчивых во времени), состоящих из иона (Me) растворенного вещества и окружающих ионов (молекул) растворителя. Прочность группировки или комплекса определяется типом связи ион—кислород воды (Me—O). Некоторые эксперименты позволяют говорить о ковалентном характере связи Me—O, если Me — элемент побочных подгрупп системы Менделеева. Степень ковалентности, с которой иногда связывают прочность связи Me—O, помимо индивидуальных свойств самого иона зависит от концентрации других ионов с соответствующими значениями электроотрицательности. В щелочных растворах связь в гидратных комплексах прочнее, чем в

растворах с большой концентрацией ионов и высоким значением электроотрицательности водорода, хлора и др. Так, в водных растворах едкого натра кремнезем, несомненно, присутствует в виде комплексов $[\text{SiO}_4] \cdot \text{aq}$, алюминий $[\text{AlO}_4] \cdot \text{aq}$, цинк — $[\text{ZnO}_4] \cdot \text{aq}$, но марганец в виде $[\text{MnO}_6] \cdot \text{aq}$ и т. д. Все эти комплексы являются основным «строительным материалом» при синтезе алюмо-цинко-силикатов и силикатов марганца в водных растворах NaOH .

Для цеолитоподобных фаз показано, что алюмо-кремнекислородные тетраэдры в силу своей химической инертности строят каркас вокруг активных центров «затравок». Роль таких затравок играют крупные ассоциации молекул воды («паулинговские» группы из $21 \text{H}_2\text{O}$) или натриевые, гидратированные центры. Образовавшиеся в растворе гидратные комплексы определяют структурную характеристику кристаллизующейся фазы.

Взаимодействие между ионом и растворителем неограничивается ближайшими молекулами. В растворе вся масса воды оказывается в сильном электростатическом поле ионов, т. е. можно говорить о ближней и дальней сольватации (гидратации). Под ближней — понимают прочное, постоянное связывание ионом молекул растворителя, под дальней — изменения, происходящие с остальной частью молекул растворителя (изменение скорости диффузии, плотности и пр.). Их различают по изменяющейся величине скорости диффузии молекул воды, находящихся в непосредственной близости от иона.

В разных растворителях для одного и того же вещества наблюдается различный вид зависимости теплоты растворения (ΔH) от концентрации, что заставляет говорить о различном механизме растворения. В системе, где растворителем выступает $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$, например, образуется комплекс, полимеризующийся до состояния геля. Объясняется это тем, что гидратная оболочка лития (его гидратное число 6) обладает максимальным эффективным зарядом на единицу поверхности, что определяет способность гидратного комплекса лития энергично взаимодействовать с другими компонентами раствора.

Выращивание монокристаллов ведется только в метастабильной области вблизи кривой растворимости. По форме кривой растворимости определяют рациональное применение того или иного способа задания пересыщения.

Для подавляющего большинства веществ растворимость падает при снижении температуры. В частности, это имеет место для таких важных объектов, как сегетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, сахар (в водных растворах) и т. д. При понижении температуры растворы таких веществ становятся пересыщенными и отдают в кристаллическую фазу определенное количество вещества из каждого литра раствора. В солях, растворимость которых понижается с повышением температуры (сульфат лития $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KCl и др.), определенное количество вещества можно выделить в результате на-

гревания раствора (рис. 12). Веществам первой группы приписывают положительный температурный коэффициент растворимости (т. к. р.), веществам второй — отрицательный. Вещества с изменением т. к. р., близким к нулю, непригодны для «температурного» выращивания монокристаллов. Наиболее известный пример — поваренная соль (NaCl). Пересыщение здесь вызывается удалением части растворителя, которое можно осуществить не только

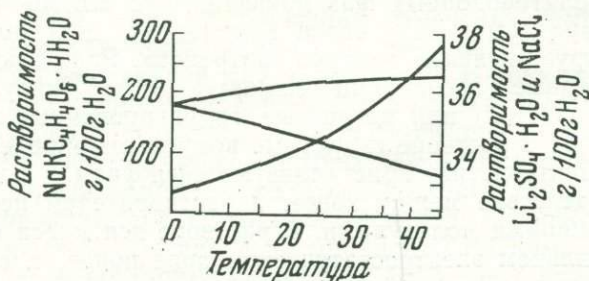


Рис. 12. Температурный ход растворимости в воде ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ характеризуется отрицательным т. к. р.)

испарением, но и введением в раствор другого вещества, более растворимого, чем первое. Так, добавление парафина к раствору серы в сероуглероде вызывает выделение из раствора кристаллов серы. Введение спирта в насыщенные водные растворы многих неорганических солей почти всегда приводит к образованию в массе раствора облака мелких кристаллов растворенных солей.

Может быть использовано химическое взаимодействие веществ. В простейшем случае два или несколько растворов хорошо растворимых веществ, взаимодействуя, дают вещество, которое даже в малом количестве оказывается пересыщенным по сравнению с первыми. Так, в аналитической химии получают пересыщенные растворы сульфата бария. Кристаллизация может быть результатом сложной химической реакции. Четко выраженной границы между выращиванием кристаллов из раствора при сильном взаимодействии растворителя с растворенным веществом и выращиванием посредством химического взаимодействия нет. Часто для повышения растворимости вещества в раствор добавляют минерализаторы — реагенты, образующие комплексы с труднорастворимым веществом. Рост последнего происходит в результате распада таких комплексов. Например, при растворении карбоната кобальта в водных растворах образуется аквакарбонатный комплекс, который переносит компоненты растворенного вещества в зону роста. Комплекс обладает свойством полимеризации и может быть выделен.

Плавление, как и растворение, можно рассматривать как процесс химический. В своей работе Х. С. Багдасаров (1975) указывает на две группы физико-химических реакций, тесно связанных

друг с другом при плавлении высокотемпературных веществ. Первая группа связана с поведением самого вещества при его нагревании и плавлении: термическая диссоциация, коагуляция продуктов диссоциации и испарение основного вещества и примесей. Вторая группа реакций обусловлена физико-химическим взаимодействием расплава и продуктов диссоциации с окружающей средой (с сосудом и атмосферой).

В качестве продуктов диссоциации лейкосапфира масс-спектроскопический анализ показал: O^{1-} , O_2 , Al^{3+} , $Al_2O_2^{2+}$ и т. д. Продукты диссоциации окиси алюминия, обладая высокой упругостью пара, образуют в расплаве газовые включения.

Для усиления диссоциации предпочтителен вакуум, для ослабления — инертная среда.

В результате взаимодействия расплава Al_2O_3 с заключающим его молибденовым тиглем появляются MoO_2 , MoO , MoO_3 . Однако наличие в расплаве ионов Al^{3+} , AlO^+ , Al_2O^{2+} , обладающих восстановительными свойствами, препятствует окислению молибдена.

Весьма распространено представление о сиботактическом строении жидкости. В момент плавления разрушается единая кристаллическая решетка, но взаимное расположение атомов остается не вполне произвольным. Таким образом, при плавлении вещества во многом сохраняют структуру («ближний» порядок, но не «дальний») соответствующего твердого тела. Не вызывает сомнения, что способность жидкости к переохлаждению определяется достаточной близостью структуры жидкости и твердого тела. Чем меньше эта разница, тем больше склонность жидкости к переохлаждению.

Степень переохлаждения существенно зависит от предыдущей истории жидкости, и прежде всего от перегрева. Для воды переохлаждение остается пропорционально перегреву до $\sim 30^\circ C$ — следствие того, что в воде велико время релаксации (установления равновесного состояния в данных условиях). При термической обработке нарушается равновесие — «ближний» порядок, — которое затем лишь медленно восстанавливается.

Температура плавления остается неизменной только при постоянстве внешнего давления, при увеличении которого температура плавления может либо повышаться, либо понижаться. Для изменения температуры плавления на несколько градусов необходимо давление тысячи атмосфер.

Удельный объем, как правило, претерпевает иногда значительное изменение при переходе вещества из жидкого состояния в кристаллическое. Знак изменения зависит от кристаллической структуры вещества. Большинство веществ при кристаллизации уменьшается в объеме, особенно сильно — железо, олово, свинец. Вода, висмут, кремний и некоторые другие вещества при кристаллизации расширяются. В практике кристаллизации знак и величина изменения объема играют существенную роль.

Газовая среда

Для газов, сред с неупорядоченным расположением материальных частиц, характерно повышенное стремление к переходу в кристаллическое (упорядоченное) состояние, так как при этом существенно изменяется энтальпия. В силу большого разрежения кристаллизация в газовой среде идет медленно и эти причины совместно благоприятствуют образованию чистых и совершенных монокристаллов.

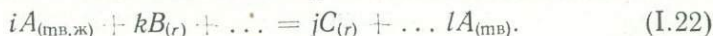
Возможны два пути кристаллизации из паров (смесей газов): 1) по схеме пар \rightarrow кристалл, 2) пар \rightarrow жидкость \rightarrow кристалл.

Первый путь особенно пригоден для веществ, которые переходят из твердого состояния в парообразное и обратно, минуя жидкую фазу. Таковы «сухой лед» (CO_2), йод, нафталин, при определенных условиях обычный лед и ряд других веществ. Для получения кристаллов из паров необходимо, чтобы при данном давлении температура эксперимента была выше той, при которой кристаллическое вещество находится в равновесии со своим паром, т. е. выше температуры сублимации. Кристаллы многих элементов и химических соединений можно получить простой возгонкой. Предпочтительно, конечно, эту операцию проделывать в вакууме.

В ряде случаев лучший результат дает кристаллизация через капельки жидкости (второй путь).

Наряду с сублимационными методами создания пересыщенных паров получили большое признание химические с использованием реакций восстановления или химических транспортных реакций.

Химическими транспортными называются обратимые реакции, при которых твердое или жидкое вещество A , взаимодействуя с газообразным веществом — транспортером B , образуют только газообразные продукты, которые после переноса в другую часть системы с измененными термодинамическими условиями равновесия распадаются с выделением кристаллического вещества A :



Такие реакции весьма часто носят более сложный характер. В качестве транспортирующего агента используются легколетучие галогены, HCl , HJ , H_2S и др.

Количество перенесенного вещества можно рассчитать, если известны закон движения газа (диффузия, конвекция или поток) и Δp — разность парциальных давлений над начальной и заключительной фазами транспортируемого вещества. Величина Δp должна быть значительной. Большое практическое значение имеет такой транспорт вещества, который можно представить как перемещение газа между двумя равновесными зонами. В этом случае Δp можно принять равным разности равновесных давлений. Величину Δp определяют или на основании изучения равновесий при T_1 и T_2 (температуры двух зон реакционного сосуда), или вычисляют из констант равновесий, найденных расчетом из известных

термодинамических величин по уравнению

$$-RT \ln K_p = \Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_1} \Delta c_p dt - T \Delta S_{298}^0 - \int_{298}^{T_2} \Delta c_p dT, \quad (I.23)$$

где ΔH_{298}^0 — стандартная теплота образования, Δc_p — разность молярных теплоемкостей конечных и исходных продуктов реакции.

Для оценки возможности протекания реакции обычно принимают $\Delta c_p = 0$, тогда

$$-RT \ln K_p = \Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0.$$

Константа равновесия реакции

$$K_p \approx \frac{(\rho_c)_{\text{равн}}^i \dots}{(\rho_A)_{\text{равн}}^i \cdot (\rho_B)_{\text{равн}}^k \dots},$$

где активности аппроксимированы парциальными давлениями p газообразных реагентов и продуктов реакции (1.22), активность кристалла A приравнена к единице.

Таким образом, возможность транспорта вещества A при помощи исследуемой реакции определяется величиной изобарного потенциала ΔG при изменении температуры от T_1 до T_2 . Транспортной реакции не будет, если $\Delta G = 0$ или если ΔG очень велико.

Твердая кристаллическая среда

Можно говорить о кристаллизации из твердой фазы, рекристаллизации, если первичная фаза: 1) аморфная, 2) кристаллическая мелкозернистая, 3) предварительно деформирована — имеет избыточную концентрацию ненасыщенных связей или 4) характеризуется полиморфизмом — способностью кристаллизоваться в нескольких модификациях.

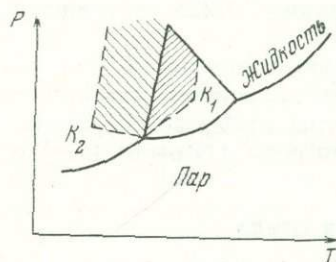
Движущей силой кристаллизации в аморфных телах, рассматриваемых как переохлажденные жидкости, является избыточная свободная энергия по сравнению с телами с насыщенными дальними связями.

Движущая сила роста крупных кристаллов в мелкозернистой фазе черпается из избыточной свободной энергии границ кристаллитов. Граничная энергия может рассматриваться как своеобразное межфазное натяжение. Подобно тому как для малых частиц характерна высокая растворимость и высокое давление паров, так и малым зернам (кристаллитам) присуща большая поверхностная энергия, которая зависит от взаимной ориентации. Благоприятно ориентированные кристаллиты разрастаются за счет неблагоприятно ориентированных соседних кристаллитов. С укрупнением зерна уменьшается натяжение, движущая сила ослабевает. Эти процессы коалесценции при нагреве (отжиге) ускоряются.

Если тело деформируют, то противодействующие усилия в деформированном теле, которые стремятся восстановить первоначальную форму (из-за межатомного притяжения), рождают напряжение. Образец, подвергнутый пластической деформации, становится сильно напряженным с большим запасом упругой энергии, служащей главным источником движущей силы рекристаллизации при деформационном отжиге (I.15).

Полиморфизм можно считать общим свойством кристаллических тел. Общеизвестен диморфизм углерода (алмаз и графит), а также олова с двумя полиморфными разновидностями: серебряно-белой и свинцово-серой (оловянная чума). У льда девять модификаций, из которых речной лед самый рыхлый, с ажурной упаковкой молекул. Двоокись кремния — кремнезем имеет более девяти модификаций.

Всякая модификация должна иметь в фазовой диаграмме свою область существования, чтобы быть индивидуальной фазой. Модификации могут переходить друг в друга, изменение свойств при этом совершается скачком.



Преобразование одной модификации в другую во многом аналогично переходу из твердого состояния в жидкое или обратно, но во втором случае упорядоченное расположение частиц в кристаллической решетке сменяется менее упорядоченными, а в первом — одна пространственная решетка заменяется другой.

Рис. 13. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с двумя кристаллическими фазами K_1 и K_2 . У первой область стабильного существования — треугольная фигура. В заштрихованной области возможно метастабильное существование как одной, так и другой фазы, в частности совместное

При определенных условиях, когда разновидности могут существовать одновременно и даже в соприкосновении друг с другом, т. е. имеет место задержка в превращении, такое состояние одной неустойчивой фазы называется метастабильным (рис. 13). Наиболее устойчивая из известных устойчивых при данной температуре и данном давлении фаз — фаза с минимальной свободной энергией.

При полиморфных превращениях высокотемпературная модификация обычно характеризуется большим объемом и более высокой симметрией (α — β — кварц и т. д.).

В полиморфных превращениях, как и в любых фазовых, значительную роль играют примеси. Как правило, растворимые примеси затормаживают полиморфное превращение, но у олова наблюдается обратный эффект. Растворимые примеси могут оказать «каталитическое» воздействие на переход путем образования «промежуточных» химических соединений. Так, висмут в олове оказывается отрицательным катализатором — химически актив-

ным веществом, препятствующим полиморфному превращению олова. Принципиально возможно введением дополнительной определенной примеси стимулировать или стабилизировать полиморфное превращение, вызванное наличием нерастворимых примесей.

В полиморфном превращении может играть роль степень размельчения вещества. Превращение белого олова в алмазоподобное серое сопровождается увеличением объема приблизительно на 27%, поэтому увеличение пористости способствует реакции разрыхления.

Главный недостаток твердофазной кристаллизации — в трудности управления зародышеобразованием и следовательно, выращивания крупных монокристаллов.

Сравнительная энергетическая характеристика кристаллизации

Величина ΔH — изменения энтальпии, характеризующего переход газа, жидкости или твердого тела в кристаллическое, варьирует в широких пределах (от единиц до нескольких десятков ккал/моль). При этом всегда сохраняется такое соотношение величин: $\Delta H_{\text{субл}} > \Delta H_{\text{кр}}$ из расплава $> \Delta H_{\text{кр}}$ из раствора $\approx \Delta H_{\text{хим.кр}} > \Delta H_{\text{ТВ I - ТВ II}}$.

Скрытая теплота кристаллизации (теплота сублимации) из газовой фазы равна

$$Q_{\text{субл}} = \Delta H_{\text{субл}} = T(V_{\text{пар}} - V_{\text{тв}}) \frac{dp}{dT}, \quad (I.24)$$

где $V_{\text{пар}}$, $V_{\text{тв}}$ — молярные объемы соответственно пара и твердого тела.

Теплота кристаллизации из расплава

$$Q_{\text{плавл}} = \Delta H = T(V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}}) \frac{dp}{dT}, \quad (I.25)$$

из твердой фазы

$$Q_{\text{ТВ I - ТВ II}} = \Delta H = T(V_{\text{ТВ I}} - V_{\text{ТВ II}}) \frac{dp}{dT}. \quad (I.26)$$

При кристаллизации из почти насыщенного раствора изменение энтальпии равно ΔH при растворении ($\Delta H_{\text{кр}} = \Delta H_{\text{раств}}$). В свою очередь, теплота растворения зависит от начальной концентрации раствора, соотношения количества растворенного вещества и растворителя и от температуры растворения.

Для кристаллизации с участием химической реакции

$$Q_{\text{хим.кр}} = \Delta H_{\text{кр}} = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT. \quad (I.27)$$

ПОВЕРХНОСТЬ КРИСТАЛЛА

Структура поверхности кристалла, от которой зависит поверхностная кинетика кристаллизации (механизм роста), определяется природой кристалла и условиями его роста, главным образом степенью отклонения от равновесия и температуры. Под структурой поверхности понимают концентрацию изломов и ступеней, конфигурацию и высоту ступеней, а также взаимное их расположение.

§ 1. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛА И ПОЛЯРНАЯ ДИАГРАММА ВУЛЬФА

Поверхность кристалла характеризуется удельной свободной поверхностной энергией σ [дин/см = эрг/см²]. Это минимальная работа, необходимая для создания 1 см² границы кристалл — среда при абсолютном нуле температуры в условиях постоянного объема и давления.

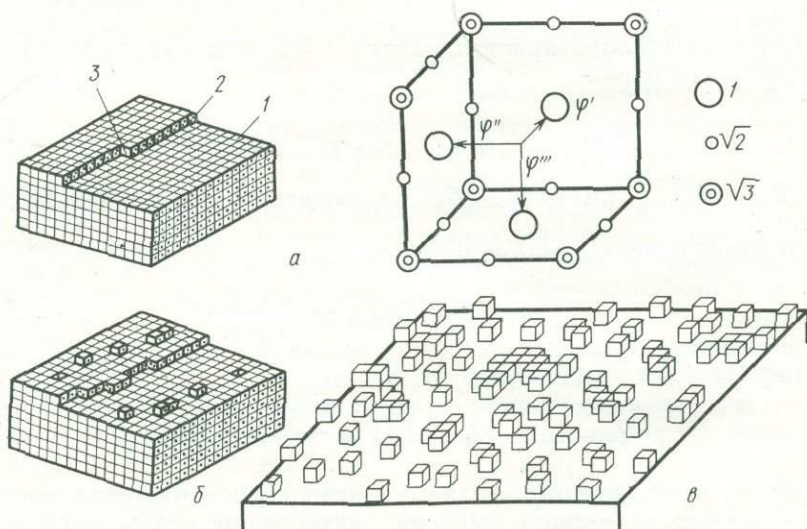


Рис. 14. Эволюция грани (100) кристалла Косселя по мере повышения температуры:

a — слева — атомно-гладкая при абсолютном нуле температуры. Стрелками показано на грани положение завершённой плоскости (1), ступени (2), излома (3). Справа — излом, в котором \odot — точки соприкосновения соседей первого порядка; \circ — соседей второго порядка — $\sqrt{2}$; \otimes — соседей третьего порядка — $\sqrt{3}$;
б — поверхность грани (100) выше абсолютного нуля температуры;
в — кинетически-шероховатая поверхность (100)

Энергию поверхности можно представить и как энергию разрыва связей при разъединении двух половинок кристалла, соприкасающихся по этой поверхности. В связи с этим В. Коссель (Kossel, 1927) ввел представление о «полукристалле» — присоединяющаяся к его поверхности частица испытывает силы взаимодействия, равные половине сил вокруг сходной частицы внутри кристалла. Однако поверхностная энергия будет меньше, так как после разъединения поверхностные силы должны несколько перестроиться.

Величину σ можно оценить путем сравнения с величиной энергии испарения. Отрыв из положения полукристалла (трехгранного угла) гомеоплярного кубического кристалла (кристалла Косселя) с параметром a требует разрыва трех пар ближайших связей (рис. 14, а). При разрыве пары связей потребляется энергия 2ε (у Косселя — φ); теплота испарения ΔH (у Косселя — $\varphi^{1/2}$, у Бартона и др. — W) равна

$$\Delta H = 3 \times 2\varepsilon \frac{\text{ккал}}{\text{моль}},$$

энергия одной некомпенсированной связи

$$\varepsilon = \frac{\Delta H}{6a^2}.$$

Величина ΔH зависит от типа связи: для вандерваальсовской она равна $10 - 20 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, для металлической и гомеоплярной связей полупроводников

$$(\text{Ge и Si}) - 70 - 87 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}, \text{ металлов} - 20 - 60 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}.$$

Так при $a \sim 3\text{\AA}$, $\Delta H = 40 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ величина σ составляет

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{a^2} \sim \frac{\Delta H}{6a^2} = 500 \text{ эрг/см}^2.$$

Для полупроводников и окислов $\sigma \sim 1000 \text{ эрг/см}^2$.

В общем случае поверхностная энергия твердого тела, граничащего с жидкой фазой, меньше, чем на границе с газом, и зависит от примесей в кристалле и среде. Поверхностная энергия кристалла зависит от кристаллографической ориентации. Ее анизотропия — следствие решетчатого строения кристаллов.

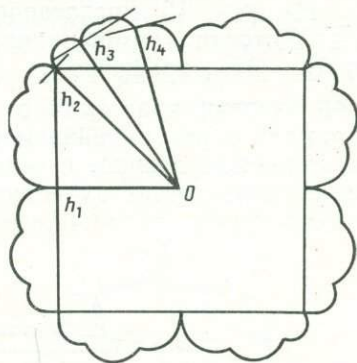


Рис. 15. Полярная диаграмма свободной поверхностной энергии кристалла (по Г. Вульффу)

Анализ свободной поверхностной энергии кристаллических граней впервые провел Ю. В. Вульф, затем углубил и расширил Ц. Херринг.

На рис. 15 представлена диаграмма Вульфа для кристалла Коссея (гомеополярного с простой кубической решеткой). Это графическое изображение зависимости поверхностной энергии кристалла от направления $\sigma = \sigma(\vec{h})$, где \vec{h} — вектор нормали к рассматриваемой границе раздела. Данное в полярных координатах главное сечение приблизительно сферической поверхности показывает зависимость свободной поверхностной энергии

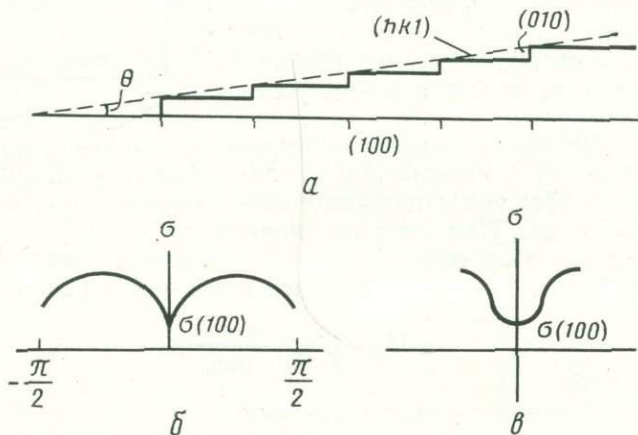


Рис. 16. Анизотропия поверхностной энергии $\sigma(\theta)$ в двумерной модели

от направления. Расстояние от центра h пропорционально σ в данном направлении. Если в отдельных точках диаграммы провести плоскости, перпендикулярные соответствующим радиусам — векторам \vec{h} в этих точках, получим многогранник (на рис. 15 — куб), характеризующийся минимальной поверхностной энергией. Такая форма маленького кристалла является равновесной. Острые минимумы на полярной диаграмме соответствуют низкоиндексным граням. Грань со сложными индексами (hkl) , отклоненная от ближайшей низкоиндексной грани (100) на малый угол θ , может быть составлена участками плоскостей (100) и торцами незавершенных плоскостей (010) (рис. 16, а). Ее поверхностная энергия равна:

$$\sigma(\theta) = \sigma_{(010)} \sin \theta + \sigma_{(100)} \cos \theta.$$

Ниже будет показано, как с анизотропией поверхностной энергии связано образование макроступеней на гранях кристалла.

§ 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ КРИСТАЛЛА

Различают равновесное состояние поверхности от того, которое имеет кристалл во время роста, при неравновесных условиях. Исследование равновесных поверхностных структур служит отправной точкой для изучения кинетики, и к тому же оно остается в силе и для достаточно малых отклонений от равновесия.

Рассмотрим сначала равновесную структуру поверхности идеально совершенного кристалла при абсолютном нуле температуры.

Атомная структура поверхности идеального кубического гомеоплярного с примитивной решеткой кристалла, окруженного газом, схематически изображена на рис. 14,а. Идеализация предполагает кристалл свободным от внутренних дефектов, все одинаковые атомы представляются в виде плотноупакованных кубиков, у каждого из которых шесть ближайших соседей, соприкасающихся по граням куба. Вторую координационную сферу атома составляют 12 атомов, соприкасающихся с исходными по ребрам куба, и в третьей координационной сфере 8 соседей, имеющих с ним общие вершины. На рис. 14,а представлена модель атомно-гладкой грани (1) с незавершенным на ее поверхности слоем. Ряд атомов образует ступень (2), незавершенная ступень оканчивается изломом, положением у полукристалла (3).

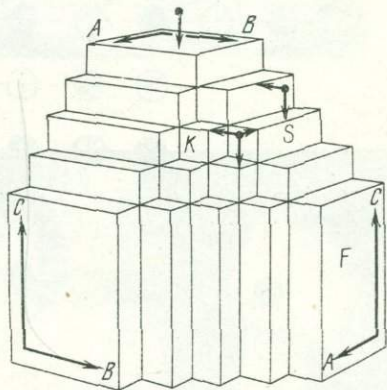


Рис. 17. Грани F, S, K на модели кристалла (по П. Гартману и В. Пердоку)

Решетчатая структура кристалла — причина неодинаковой атомной структуры разных его граней: грани (100) отвечают две серии непараллельных цепей сильных химических связей, грани (110) — одна серия связей и грани (111) — ни одной. Понятие о ПЦС — периодических цепях связей — введено П. Гартманом и В. Пердоком. Грани, параллельные двум и более ПЦС, называются *F* (flit)-гранями, им соответствуют плоские сетки с большой ретикулярной плотностью (рис. 17). Это низкоиндексные плотноупакованные грани. Грани, характеризующиеся наличием одной серии цепей сильных связей, называются *S* (stufe)-ступенчатыми. Наконец, *K* (kleine)-ячейстые, не имеют ни одной цепи сильной связи, это грани атомно-шероховатые.

Неизбежность образования ступенчатых или шероховатых граней можно видеть на примере кубического кристалла типа NaCl. Одноименные ионы 1—3—5—7—9—11—13 (рис. 18) лежат на пересечении плоскостей (001) и (111), а следовательно, в плоско-

сти (111). Грань, составленная одноименными ионами, характеризуется высокой поверхностной энергией с большим числом ненасыщенных связей. Замена такой грани шероховатой поверхностью, составленной из разноименных ионов (линия 1—2—3—4—5—6—7—8—9—10—11—12—13), сопровождается уменьшением поверхностной энергии, поэтому грань (111) стремится стать шероховатой.

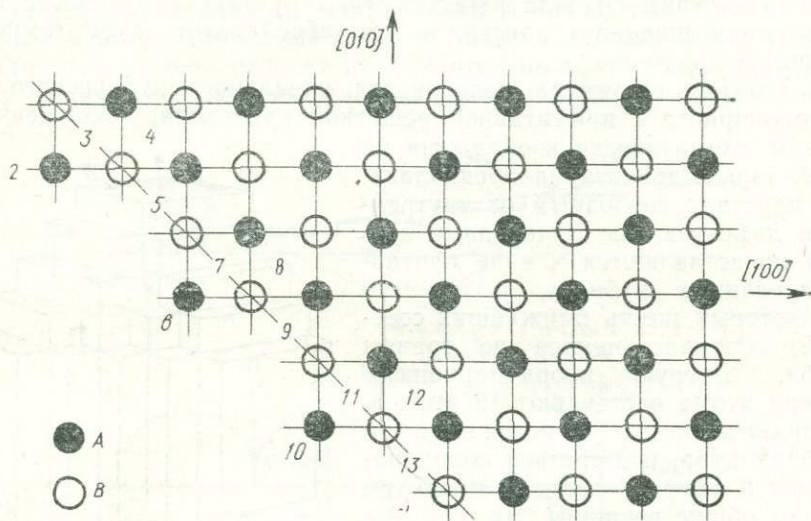


Рис. 18. К образованию шероховатой грани

Иная картина поверхности плотноупакованной грани при температуре выше абсолютного нуля вблизи точки плавления (см. рис. 14, б). Вследствие термодинамических флуктуаций грань «портится» адсорбированными атомами (адатомами) и вакансиями и перестает быть гладкой. Вакансия — это узел решетки, в котором отсутствует атом или ион.

Небольшое отклонение от ориентации составляющих плотноупакованную грань приводит к ступенчатой поверхности. Сами края ступеней не могут быть гладкими и покрыты изломами. В. Бартон и др. (1959) показали, что в отличие от плотноупакованной грани ступени задолго до точки плавления испытывают «плавление», т. е. становятся шероховатыми с многочисленными изломами.

Предложена следующая классификация равновесных поверхностей кристалла: сингулярные, вицинальные и диффузные или несингулярные.

Сингулярные — это плотноупакованные грани, которым на полярной диаграмме Вульфа соответствуют острые минимумы (рис. 16, б).

Для вицинальных граней (рис. 19) характерна ступенчатая структура, в которой довольно широкие участки плоскости с малыми индексами отделены друг от друга мономолекулярными «подъемами», или ступеньками.

Несингулярные, или атомно-шероховатые, представляют собой поверхности с другими ориентировками, отличными от ориентировки сингулярных (рис. 20). Округлая форма поверхности кристалла КВг, отражающая при росте распределение температуры расплава, имеет атомно-шероховатую структуру. Толщина шероховатой границы раздела иногда составляет несколько молекулярных слоев и по своей протяженности не остается постоянной, определяя ту или иную степень огрубления грани.

Для «диффузной поверхности», по Дж. Кану, характерны атомы, находящиеся в промежуточном состоянии между твердыми и жидкими. При этом жидкость обладает той же плотностью и тем же расположением

атомов, что и кристалл, иная лишь энергия связи между частицами (рис. 21). Такая поверхность раздела противопоставляется шероховатой, где каждый атом в любом положении может быть определен как принадлежащий кристаллу или жидкости.

По мере отклонения системы от равновесия и увеличения температуры кристаллизации гладкая плотноупакованная грань может перейти в шероховатую (см. рис. 14, в). Шероховатость такого происхождения называется кинетической. Поскольку

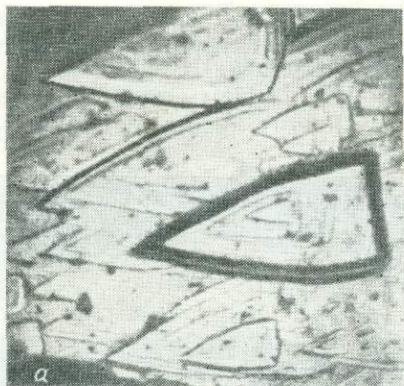


Рис. 19. Вицинальные грани: а — полигональные вицинали, б — круговые

переходы от атомно-гладкого к шероховатому состоянию происходят при определенной температуре, они часто называются фазовыми переходами II рода.

Д. Е. Темкиным (1965) сделан расчет шероховатости (точнее, диффузности) поверхности кристалла Косселя, граничащей с рас-

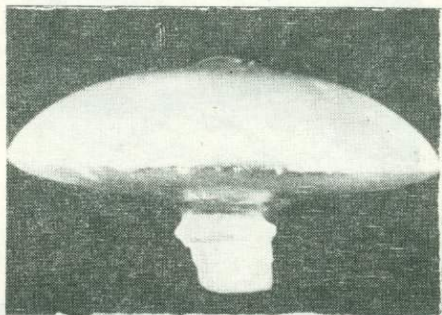


Рис. 20. Округлая поверхность кристалла KBr

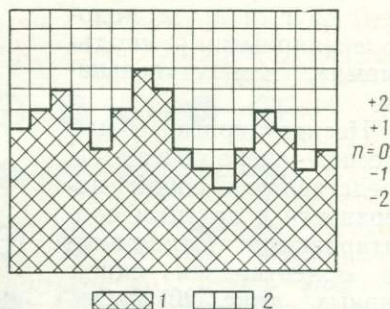


Рис. 21. Диффузная граница раздела фаз:
1 — «твердый» атом; 2 — «жидкий» атом

плавом (рис. 21). Получена зависимость толщины n граничной области, охваченной флуктуациями, от параметра $kT_0/4 \left(\epsilon_{12} - \frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{22}}{2} \right)$, где ϵ_{11} и ϵ_{22} — энергия связи между частицами, принадлежащими твердой и жидкой фазам; ϵ_{12} — энергия связи частиц разных фаз; T_0 — температура плавления. Органические соединения, обладая большой энергией смещения ($1/n$), имеют атом-

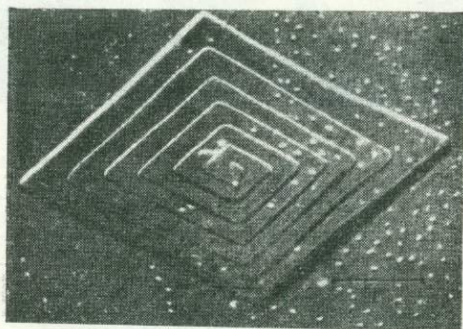


Рис. 22. Электронно-микроскопический снимок спирали на кристалле n -парафина

но-гладкие границы; у большинства металлов — шероховатые переходные слои, которые достигают иногда десятков межатомных расстояний.

Для кинетически-шероховатой грани на полярной диаграмме Вульфа заменяется острый минимум заменяется плавным (см. рис. 16, в) из-за снижения анизотропии ее поверхностной энергии (Чернов, 1969).

Плотноупакованная грань реального кристалла всегда

более или менее богато скульптурована спиралями роста (рис. 22), обеспечивающими на грани ступени, и другими фигурами.

§ 3. АДСОРБЦИЯ

Адсорбция обычно связана с наличием на поверхности кристаллического тела нескомпенсированного электрического поля.

Адсорбция имеет место, когда энергия взаимодействия между поверхностными частицами кристалла и контактирующей с ним среды превышает энергию взаимодействия частиц среды друг с другом. Согласно теории Фольмера, при соответствующем переизбытке частицы кристаллизующего вещества, достигнув кристаллической поверхности, выделяют только часть своей энергии — скрытой теплоты, и поэтому улагающиеся на твердой поверхности частицы, несмотря на сильное взаимодействие с поверхностью кристалла, сохраняют значительную свободу в отношении движения по поверхности кристалла, т. е. могут перемещаться по поверхности. В представлении М. Фольмера совокупность перемещающихся частиц и представляет собой адсорбционный слой, расположенный между фиксированной «успокоенной» поверхностью растущего кристалла и прилегающим слоем раствора.

Итак, моменту встраивания частицы в кристаллическую структуру предшествует акт объемной диффузии, проникновения частицы в адсорбционный слой. Частица, достигнув поверхности кристалла, либо закрепляется в данном месте «навсегда», либо в силу неистраченного остатка энергии мигрирует по поверхности (поверхностная диффузия) и закрепляется где-либо в другой позиции. Некоторые частицы, проблуждав по поверхности, отрываются от нее (десорбируются) и уходят обратно в среду. Очевидно, что концентрация кристаллизующихся частиц выше равновесной, количество адсорбирующихся частиц преобладает над количеством десорбирующихся.

Установившиеся процессы адсорбции динамически равновесны, т. е. частицы адсорбата на внешней поверхности адсорбента лишь временно закреплены и при данных условиях рано или поздно могут покинуть ее, освободив место для таких же или иных частиц.

Равновесное состояние адсорбированного слоя и поверхности кристалла достигается через изломы ступеней. Ступень в среднем определяется плоскостями плотной упаковки и содержит равное число положительных n_+ и отрицательных n_- изломов. В равновесном состоянии

$$n_+ = n_- = e^{-\frac{w}{kT}} \quad (II.1)$$

Здесь ω — энергия, необходимая для образования излома, соответствует увеличению энергии боковой поверхности ступени при образовании излома (рис. 23).

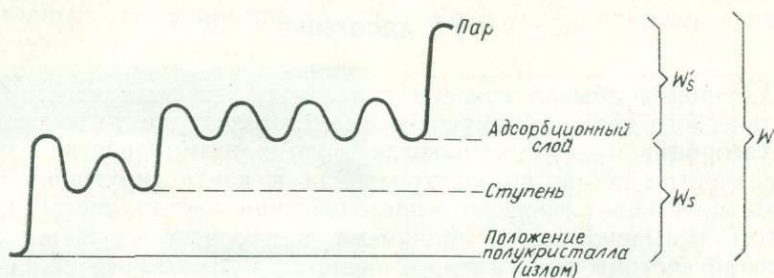


Рис. 23. Схематическое изображение потенциальной энергии адатома в различных позициях на поверхности кристалла (по Р. Паркеру)

Концентрация изломов (или расстояние между соседними изломами X_0) связана с межатомным расстоянием a следующим образом:

$$X_0 \approx \frac{1}{2} a e^{\frac{\omega}{kT}} \approx \frac{1}{2} a e^{\frac{\varphi_1}{2kT}}, \quad (\text{II.2})$$

где φ_1 — энергия взаимодействия между ближайшими соседями.

В плотноупакованных гомеоплярных кристаллах ω составляет $W/12$ энергии испарения из мест ступеньки (11), занятых изломами. Величина ω составляет $\sim 2-3 \omega_S$ энергии испарения с поверхности (111) в пар; в ионных же кристаллах $\omega \sim 8-10 \omega_S$. Для типичных веществ и температур при учете соседей первого порядка $\omega = \frac{\varphi_1}{2} \sim 4kT$, $X_0 \sim 4a$, т. е. излом на ступеньке образуется примерно через каждые четыре молекулы.

Так как ω мала, то число изломов достаточно велико, оно возрастает (по чисто геометрическим соображениям) по мере отклонения ступеньки от плотноупакованного направления.

Ранее отмечалось, что вблизи точки плавления на поверхности кристалла Косселя присутствуют одиночные адсорбированные атомы. Равновесная концентрация адатомов на поверхности (точнее на ступени) равна

$$n_{S_0} = \frac{1}{a^2} e^{-\frac{\omega_S}{kT}}, \quad (\text{II.3})$$

где a^2 — площадь, занимаемая одним адатомом; ω_S — энергия испарения из излома на поверхность (т. е. энергия, необходимая

для перехода атомов из положения адсорбции на изломе в положение адсорбции на поверхности).

Время жизни τ_S адатома на поверхности до того момента, когда он опять уйдет в пар, определяется выражением

$$\frac{1}{\tau_S} = \nu e^{-\frac{\omega_S}{kT}}, \quad (\text{II.4})$$

где ν — частота атомных колебаний; ω_S — энергия адсорбции, которую чаще выражают через U . Общая энергия испарения W представляет сумму энергий переходов излом — поверхность и поверхность — пар: $W = \omega_S + \omega_S$. Аналогичные соотношения выведены для концентрации и времени жизни поверхностных вакансий. Причем если подвижность таких вакансий высока, они могут участвовать в процессах переноса при росте кристаллов.

Впервые М. Фольмер (Volmer, 1922) экспериментально показал, что при росте из паровой фазы скорость непосредственного попадания молекул в какую-нибудь точку на поверхности кристалла мала по сравнению со скоростью непрямого попадания в эту же точку за счет миграции по поверхности. Иначе говоря, энергия активации перескока частицы из одной потенциальной ямы в другую вдоль поверхности U_S меньше энергии адсорбции U . Путь, который проходит частица вследствие поверхностной диффузии X_S (длина свободного пробега), равен

$$X_S^2 = D_S \tau_S.$$

В этой известной формуле Эйнштейна для броуновского движения D_S — коэффициент поверхностной диффузии; τ_S для полупроводников равен 10^{-6} — 10^2 с в зависимости от температуры и энергии адсорбции. Коэффициент диффузии D_S определяется

$$D_S = \frac{a^2}{\tau_{\text{диф}}} = a^2 \nu e^{-\frac{U_S}{kT}}, \quad (\text{II.5})$$

где $\tau_{\text{диф}}$ — время жизни адатома в одной потенциальной ямке на поверхности до перехода его в другую ямку. Чем выше барьер, тем реже перескоки и меньше коэффициент диффузии. Когда барьеры очень высоки, говорят о неподвижной диффузии. Подставляя значения D_S (II.5) и τ_S (II.4) в уравнение Эйнштейна, получим

$$X_S = a e^{\frac{U-U_S}{2kT}}. \quad (\text{II.6})$$

Грубую оценку X_S в случае плотноупакованной грани (III) можно получить, учитывая энергию взаимодействия ϕ_1 между бли-

жайшими соседями; тогда $U(\omega_S) = 3\varphi_1 = W/2$; полагая U_S малым по сравнению с ω_S , получаем $X_S = a \cdot e^{3\varphi_1/2kT}$. Для кристаллов кремния $X_S \sim 10^{10}$ а, каменной соли — 10^3 а, т. е. адсорбированная частица проходит значительные расстояния, прежде чем встроиться в структуру кристалла или испариться.

Частицы, строящие кристалл, ведут борьбу за место на поверхности растущего кристалла с частицами примесей, всегда присутствующими в среде. Соотношение площадей, занимаемых примесями, определяется в первую очередь энергиями и в меньшей мере их концентрациями в среде:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{p_1 e^{U_1/kT}}{p_2 e^{U_2/kT}} = \frac{p_1}{p_2} \exp\left(\frac{U_1 - U_2}{kT}\right). \quad (\text{II.7})$$

Здесь Q_1 и Q_2 — площади, занимаемые частицами 1 и 2-го сортов; p_1 и p_2 — давления их паров в среде; U_1 и U_2 — энергии адсорбции этих частиц на данной поверхности (при кристаллизации из растворов давления паров заменяются концентрацией вещества в растворе).

Характер связей и степень насыщенности частицами, слагающими поверхность граней разных простых форм, различны. Поэтому энергия адсорбции одной и той же частицы на разных гранях имеет различные значения.

Время, в течение которого место на поверхности кристалла занято посторонней частицей, будет временем задержки роста. Из-за искажения потенциального поля поверхности в это время не сможет происходить нормальный рост и ближайших мест. Частицы примеси с большой энергией адсорбции (время адсорбции велико) способны образовать на грани перед фронтом ступени «частотол Кабреры».

Крайний случай адсорбции, когда посторонние частицы навсегда закрепляются на поверхности адсорбента, наблюдается в эпитаксии — ориентированном наращивании чужого вещества на кристаллической поверхности. Экспериментальными работами показано, что эпитаксия определяется двумерным подобием кристаллических решеток в составляющих сетках. Однако этот признак нельзя считать универсальным.

От эпитаксии можно формально перейти к изоморфизму, если представить, что одно вещество закономерно отлагается на всех гранях другого. Изоморфная примесь будет адсорбироваться кристаллом практически в той же степени, что и собственные частицы кристалла. Иначе говоря, изоморфная примесь слабо влияет на скорости роста граней.

Таким образом, эпитаксия и изоморфизм могут рассматриваться и как частные случаи общего явления адсорбции.

В работах Б. В. Дерягина и др. (1967) обсуждается вопрос об упорядоченном адсорбционном слое жидкости на границе с крис-

таллом. В пределах адсорбционного слоя, толщина которого составляет 10^{-10} — 10^{-6} см, отмечается резкое возрастание вязкости, увеличение упругости по сравнению с жидкостью в объеме. На ряде веществ показано, что по мере увеличения количества адсорбированной воды на грани, последняя в водном растворе растет медленнее. Об упорядоченном слое жидкости у поверхности кристалла и его структурной перестройке при изменении температуры свидетельствуют работы В. В. Силягина (1976) и др. Скачкообразное изменение свойств жидкости в адсорбционном слое соответствует фазовому переходу второго рода.

Адсорбционный слой не однороден. Вдоль поверхности кристалла — в отдельных местах поверхности могут возникать области, различные по составу и степеням ближнего порядка. Энергии связи с кристаллом для разных участков разные, разные и времена жизни на поверхности.

Если в конечном счете представить себе рост грани сопряженным с необходимостью «счищать» плотную адсорбционную пленку или частично ее перестраивать, выявляется отрицательная роль этой пленки в кинетике кристаллизации.

ГЛАВА III

ОБРАЗОВАНИЕ ЗАРОДЫШЕЙ

Под зародышеобразованием понимают локализованное возникновение небольшого объема (радиуса от единиц до десятков ангстрем) новой фазы в маточной среде. Этот путь фазовых превращений противопоставляется другому, когда малое превращение распространено по большому объему (массовая кристаллизация). Вопрос о зародышеобразовании тесно связан с проблемой существования метастабильной области и ее протяженности.

Различают гомогенное зародышеобразование (спонтанное, самопроизвольное) и гетерогенное (на поверхностях раздела фаз).

§ 1. ГОМОГЕННОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ

Из гл. 1 следует, что рост кристалла (увеличение его объема) сопровождается уменьшением свободной энергии кристаллизующейся системы ($-\Delta G_V$), а возникновение трехмерного зародыша (поверхностей раздела кристалл — среда), напротив, требует затраты определенной энергии (ΔG_S) и поэтому всегда сопровождается увеличением свободной энергии системы на величину $\Delta G_S > 0$.

Таким образом общее изменение свободной энергии системы ΔG (изменение термодинамического потенциала $\delta\Phi$) при образовании в ней изотропного трехмерного зародыша складывается из

его объемной энергии $-\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V$ и поверхностной свободной энергии $\Delta G_S = 4\pi r^2 \sigma$, где r — радиус зародыша:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma;$$

или

$$\delta\Phi = -\frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{V_0} \cdot \Delta\mu + 4\pi r^2 \sigma, \quad (\text{III.1})$$

где $\frac{4\pi r^3}{3V_0} = g$ — число частиц, из которых состоит зародыш,

$$\Delta\mu = \mu_c - \mu_n.$$

Значения двух слагаемых $\delta\Phi$ — работы образования кристаллического агрегата по-разному зависит от r — размера агрегата

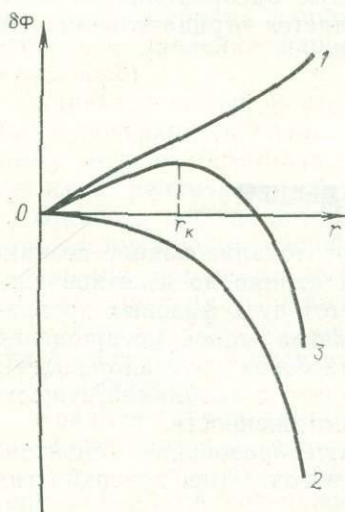


Рис. 24. Зависимость работы образования кристаллического агрегата от его размера:

1 — параболическая зависимость $4\pi r^2 \sigma$; 2 — кубическая $\frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{V_0} \cdot \Delta\mu$; 3 — результирующая $\delta\Phi = f(r)$; r_k — критический радиус зародыша

(рис. 24): знаки разные, в одном случае (2) — кубическая, в другом (1) — квадратичная зависимость. Поэтому зависимость $\delta\Phi = f(r)$ носит сложный (3), не монотонный характер.

Кристаллический агрегат с радиусом $r < r_k$ склонен к растворению. Зародыши критического размера r_k могут с равной вероятностью расти и растворяться. Жизнеспособными оказываются те зародыши, радиус которых больше критического $r > r_k$, рост их будет сопровождаться уменьшением термодинамического потенциала, т. е. будет термодинамически выгодным.

Согласно теории Фольмера энергия, необходимая для самопроизвольного возникновения жизнеспособного зародыша искивается системой за счет флуктуаций энергии. Если бы не было этих флуктуаций, метастабильная система при отсутствии внешних воздействий существовала бы неопределенно долгое время без каких-либо признаков кристаллизации.

Как функция вероятностная, энтропия изолированной метастабильной системы испытывает непрерывный ряд малых беспорядочных изменений — флуктуаций, оставаясь тем самым все время меньшей максимального значения, но близкой к нему. Соответ-

ственно этому параметры системы (концентрация, температура, давление и др.) в отдельных ее частях не остаются постоянными, а колеблются около некоторых средних значений, отвечающих максимуму энтропии системы. Вероятность возникновения зародыша W в значительной степени зависит от $\delta\Phi$:

$$W = Ce^{-\frac{\delta\Phi}{kT}}, \quad (\text{III.2})$$

где C — предэкспоненциальный множитель, который зависит от продолжительности жизни зародыша, но который нельзя вычислить в термодинамике. Нужно помнить, что продолжительность жизни зародыша, возникшего в результате флуктуации, но не достигшего критического размера, мала. Возникнув, он в большинстве случаев вскоре распадается. Для зародышей, которые не распадаются, удается выразить зависимость между энергетическим фактором и вероятностью их образования на основе молекулярно-кинетических представлений, изложенных ниже.

Зародыш критического размера обладает максимальным значением $\delta\Phi$, при дальнейшем росте зародыша происходит непрерывное уменьшение его свободной энергии. Критический размер зародыша r_k находим из условия:

$$\frac{\partial \delta\Phi}{\partial r} = 0 = -\frac{4\pi r_k^2}{V_0} \Delta\mu + 8\pi r_k \sigma, \quad (\text{III.3})$$

откуда

$$r_k = \frac{2V_0 \sigma}{\Delta\mu}.$$

Из уравнения (III.3) получаем условие равновесия сферического кристалла со средой:

$$\Delta\mu = \frac{2V_0 \sigma}{r}.$$

Подставляя значение (III.3) в формулу (III.1), определяем работу образования критического зародыша $\delta\Phi$ (высоту барьера зародышеобразования):

$$\begin{aligned} \delta\Phi_k &= 4\pi r_k^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r_k^3 \frac{\Delta\mu}{V_0} \cdot \frac{2V_0 \sigma}{\Delta\mu} = \\ &= 4\pi r_k^2 \sigma - \frac{8}{3} \pi r_k^2 \sigma = \frac{1}{3} \sigma S, \end{aligned} \quad (\text{III.4a})$$

где $S = 4\pi r_k^2$ — величина поверхности зародыша. Эта работа, впервые полученная Дж. В. Гиббсом (Гиббс, 1950), необходима для изотермического обратимого образования равновесной капли из пересыщенного пара и равна одной трети свободной поверхностной энергии капли.

Аналогичные рассуждения применимы к образованию кристаллической фазы в пересыщенном растворе или переохлажденном расплаве. Гиббс показал, что образующийся кристаллический зародыш для сохранения равновесия с жидкостью приобретает форму, отвечающую минимальному значению его свободной поверхностной энергии при постоянном объеме,

$$\sum_i \sigma_i S_i = \min \text{ при } V = \text{const}, \quad (\text{III.46})$$

где σ_i — поверхностная энергия i -той грани, а S_i — ее площадь. Суммирование распространяется на все грани.

Работа A образования кристаллического зародыша равна

$$A(\delta\Phi_k) = \frac{1}{3} \sum_i \sigma_i S_i. \quad (\text{III.5})$$

Если значения r_k (III.3) и $\Delta\mu$ подставить в уравнение (III.1), то получим высоту активационного барьера для образования зародыша в зависимости от степени пересыщения (переохлаждения) γ :

$$\delta\Phi_k = \frac{16 \pi \sigma^3 V_0^2}{3 (RT \ln \gamma)^2}. \quad (\text{III.6})$$

Уравнение (III.6) дает конкретный физический смысл понятию о границе метастабильности.

Энергетический барьер при зарождении кристаллов находится в кубической зависимости от поверхностной энергии и потому при зарождении в газовых фазах он высок, в растворах он значительно ниже и еще ниже в расплавах. В фазовых переходах II рода поверхностная энергия равна нулю, следовательно, и $\delta\Phi_k = 0$.

Уравнение (III.6) показывает, что в насыщенном ($\gamma=1$) растворе невозможна самопроизвольная кристаллизация, так как при $\ln \gamma = 0$ $\delta\Phi_k = \infty$, т. е. энергия образования зародышей бесконечно велика.

Кинетика гомогенного зародышеобразования

Спонтанное зародышеобразование (нуклеация) рассматривается термодинамической теорией Гиббса—Фольмера—Френкеля—Зельдовича как флуктуационный процесс, который характеризуется скоростью, или частотой I ($\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$), появления зародышей в метастабильной фазе:

$$I = B \cdot e^{-\frac{\delta\Phi}{kT}}, \quad (\text{III.7})$$

где B — кинетический коэффициент (см. C в уравнении (III.2)), который определяется скоростью обмена молекулами между зародышем и исходной фазой.

В газовой фазе B определяется поверхностью зародыша $4\pi r_k^2$, n — числом атомов в 1 см^3 газообразной фазы, $\frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}$ — потоком газа на зародыш, m — массой молекулы. Скорость образования зародышей равна

$$I = \frac{4\pi r_k^2 n p}{\sqrt{2\pi mkT}} e^{-\frac{16\pi\sigma^3 V_0^2}{3kT(\Delta\mu)^2}} \quad (\text{III.8})$$

Формула (III.8) показывает большую зависимость скорости образования зародышей от пересыщения.

Среднее B для газов составляет $10^{23} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$.

Кинетика зародышеобразования в жидкостях в значительной мере определяется экспоненциальным членом $e^{-\frac{E}{kT}}$, где E — энергия перестройки ближнего порядка и присоединения атома к зародышу. В растворах через E выражают энергию разрыва сольватных оболочек, окружающих и частицы и кристаллические агрегаты; в расплавах же E приравнивается к энергии активации вязкого течения и самодиффузии.

Итак, для растворов

$$I = \frac{4\pi r_k^2}{a^2} \frac{1}{V_0} v e^{-\frac{E}{kT}} e^{-\frac{16\pi\sigma^3 V_0^2}{3kT(\Delta\mu)^2}} \quad (\text{III.9})$$

Здесь a — коэффициент формы зародыша, $\frac{4\pi r_k^2}{a^2}$ — число атомных мест на поверхности зародыша, $\frac{1}{V_0}$ — полное число частиц, $v e^{-\frac{E}{kT}}$ — скорость присоединения частиц на одно атомное место, v — частота присоединения.

Среднее B для растворов выше, чем в газовой фазе, и составляет $10^{36} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$. На рис. 25 показана зависимость скорости гомогенного зародышеобразования I от $\Delta\mu$. Параболическая часть кривой $I=f(\Delta\mu)$ определяется $e^{-\frac{16\pi\sigma^3 V_0^2}{3kT(\Delta\mu)^2}}$ — компонентой скорости зародышеобразования.

Скорость гомогенного зародышеобразования в расплавах равна

$$I = B e^{-\frac{\delta\Phi}{kT}} \sim e^{-\frac{E}{kT}} e^{-\frac{16\pi\sigma^3 V_0^2}{3kT\left(\frac{\Delta H}{T_*} \cdot \Delta T\right)^2}} \sim e^{-\frac{E}{kT}} \cdot e^{-\frac{\text{const}}{(T_0-T)^2}} \quad (\text{III.10})$$

На рис. 26 представлена схематически зависимость I от ΔT . Возрастание I с повышением ΔT (I) обусловлено увеличением веро-

ятности зарождения центров кристаллизации ($e^{-\frac{\delta\Phi}{kT}}$). Уменьшение I при больших ΔT (2) обязано действию множителя $e^{-\frac{E}{kT}}$, отражающему уменьшающуюся подвижность молекул с понижением температуры, а следовательно, снижение скорости их обмена между зародышем и жидкостью. Правая часть результирующей кривой (3) представляет собой область замораживания стекла.

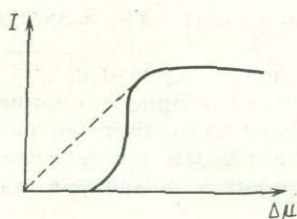


Рис. 25. Кривая зависимости скорости зарождения I от пересыщения $\Delta\mu$ в растворе

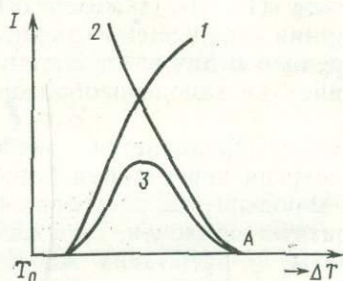


Рис. 26. Зависимость скорости зарождения от переохлаждения расплава

До сих пор рассматривалось стационарное гомогенное зарождение, при котором кристаллические агрегаты (из g частиц) характеризуются равновесным (больцманским) распределением в газовой или жидкой средах:

$$C_g^0 \sim e^{-\frac{\delta\Phi}{kT}}$$

где C_g^0 — количество равновесных кристаллических агрегатов. По левую сторону от g_k процесс зарождения флуктуационный, по правую — термодинамически оправданный.

Интересно, каково время нестационарности (вызванного неожиданным изменением давления и температуры), в течение которого в системе устанавливается распределение агрегатов по размерам, отвечающее данному переохлаждению. В уравнении

$$I_t \approx I \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right)$$

t — время течения процесса; I_t — нестационарная скорость зарождения; I — стационарная скорость зарождения; τ — время нестационарности, равное $\frac{g_k^2}{4D}$, D — величина, подобная коэффициенту диффузии, которая пропорциональна числу поверхностных

молекул зародыша и частоте соударений. При превращениях газ — кристалл $\tau \sim 10^{-4}$ с, расплав — кристалл $\tau \sim 10^{-7}$ с, в стеклах $\sim 10^5$ с.

Неравновесный фактор Зельдовича $Z = e^{-\tau/t}$, вводимый в уравнение I_t , уменьшает I примерно в 100 раз:

$$I_t = \frac{4\pi r_k^2 v e^{-\frac{E}{kT}}}{a^2 V_0} Z e^{-\frac{16\pi\sigma^3 V_0^2}{3kT(\Delta\mu)^2}} \quad (\text{III.11})$$

Для расплавов металлов $B = 10^{32} - 10^{33}$ см⁻³ с⁻¹.

Экспериментальные данные по гомогенному зарождению кристаллов

Впервые Г. Тамманом была экспериментально определена зависимость скорости образования зародышей ($ЧЦ$ — числа центров кристаллизации в единицу времени и в единице объема) от переохлаждения в аналогии с представленной на рис. 26. Эту зависимость он назвал способностью кристаллизации вещества, оценка которой давалась следующим образом. Небольшое количество исследуемого органического вещества расплавлялось и быстро охлаждалось до температуры экспозиции, при которой вещество выдерживалось определенное время, необходимое для образования центров кристаллизации. После этого вещество выращивалось при более высокой температуре, близкой к температуре плавления. При этих условиях новые центры уже не могли образоваться. При температуре плавления T_0 число зарождающихся центров кристаллизации равно нулю. По мере увеличения переохлаждения $ЧЦ$ растет, достигая максимума при некотором определенном переохлаждении, и далее вновь уменьшается до нуля. Точка A соответствует переохлаждению, при котором вещество уже не способно к самопроизвольной кристаллизации и при продолжающемся охлаждении застывает в стеклообразную, аморфную массу.

Вопрос о том, можно ли предугадать способность вещества к переходу в кристаллическое или аморфное состояние, Тамман решает следующим образом. Каждое вещество характеризуется определенной кривой зависимости числа центров и кривой линейной скорости кристаллизации ($СК$) от степени переохлаждения. Линейная скорость кристаллизации — скорость, с которой перемещается граница между расплавом и закристаллизовавшимся веществом по нормали к поверхности раздела. В зависимости от взаимного расположения кривой $СК$ и кривой $ЧЦ$ переохлажденный расплав может или закристаллизоваться или «просто затвердеть», перейти в стеклообразное состояние. Тамман различает три типа зависимости числа центров кристаллизации и скорости кристаллизации от переохлаждения (рис. 27).

В первом случае (рис. 27, а) при медленном охлаждении получается мелкозернистый сросток, так как температура T_1 , соответствующая максимуму ЧЦ, намного меньше T_2 , определяющей максимум СК. Наоборот, при быстром охлаждении создается крупнозернистый поликристаллический сросток. При таком частичном перекрывании кривых ЧЦ и СК в зависимости от скорости охлаждения вещество (например, селен) может быть получено как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях.



Рис. 27. Три этапа расположения взаимно независимых кривой числа центров кристаллизации и кривой скорости кристаллизации в различных переохлажденных системах

В случае наложения или близости положений максимумов обеих кривых (рис. 27, б) вещество легко кристаллизуется, и при охлаждении расплава его трудно или невозможно получить в аморфном состоянии (например, металлы).

Когда же максимумы кривых (ЧЦ и СК) не совпадают и кривые не перекрываются (рис. 27, в), вещество легко переходит в стеклообразное состояние, его трудно получить в виде кристалла (кремнезём и др.).

По кристаллизационной способности вещества распадаются на группы. Хорошо кристаллизуются металлы со структурой плотнейших и плотных шаровых упаковок. Металлы с усложненными структурами (олово, сурьма, селен и др.) обладают большой склонностью к переохлаждению. Многие молекулярные органические вещества также легко образуют стекла, поскольку образование «регулярной» кристаллической структуры в этих случаях требует не только периодического расположения центров молекул, но и строго определенной взаимной ориентации крупных молекул в пространстве.

Сейчас всеми признается ошибка Таммана в истолковании этих, по существу правильных, экспериментов. Исследованные им органические вещества не очищались от посторонних нерастворимых в них твердых частиц, и Тамман наблюдал не спонтанную кристаллизацию, а кристаллизацию на посторонних частицах, гетерогенное зародышеобразование.

В работах В. И. Данилова (1956) показано, что в обычных условиях кристаллизация жидкостей всегда происходит на частицах примесей, с их наличием связана прямая зависимость переохлаждения от предварительного перегрева. В частности, при предварительном нагревании жидкого олова на $80\text{--}90^\circ$ выше точки кристаллизации достигались максимальные переохлаждения. Полная дезактивация примесей в висмуте происходит при перегреве на $40\text{--}50^\circ$. При значительном перегреве расплава (раствора) примесные частицы иногда полностью дезактивируются, и при последующем переохлаждении сокращается число центров кристаллизации, т. е. достигается такой же эффект, как и в случае удаления частиц из жидкости путем фильтрации. Дезактивация рассматривается как процесс разрушения ближнего порядка в контактном слое жидкости с твердой фазой. Зависимость ΔT от перегрева не получила должного истолкования, как и факт индуцированного действия кристаллической поверхности на гомогенное зарождение в отдаленных от нее областях системы. Если только что рассмотренная активность примесей представляется «наведенной», то активность изоморфной примеси ненаведенная и ее дезактивация перегревом не может быть достигнута.

Для реализации гомогенного зародышеобразования необходимо полное удаление твердых активных частиц из жидкости, но создание таких условий оказалось трудно осуществимой экспериментальной задачей, особенно в расплавах металлов.

Частичный выход из положения можно найти в методе микрообъемов — разбиении расплава на капли диаметром от 10 до нескольких сотен микрометров. Примесные частицы при этом окажутся за пределами некоторых капель, а примесные капли затвердевают раньше беспримесных. Дополнительным доказательством гомогенной кристаллизации может служить постоянство числа I при неоднократном опыте с одной каплей. В очищенных от примесей каплях можно достигнуть предельно большого переохлаждения $\left(\frac{\Delta T}{T_0} \sim 0,2\text{--}0,3\text{ и } \Delta \mu = \Delta H \cdot \frac{\Delta T}{T_0}\right)$ — не-

сколько десятков ккал/моль). В таких каплях подсчитывается I в изотермических условиях и при непрерывном квазистационарном режиме охлаждения определяется r_k зародыша. Радиус критического зародыша при предельных ΔT составляет $6\text{--}20 \text{ \AA}$ (несколько сотен атомов). Полученные данные подставляются в уравнения (III. 10), (III.11) и при известной σ определяется экспериментальная величина B . Возможное совпадение $B_{\text{эксп}}$ с $B_{\text{теорет}}$ служит аргументом в пользу гомогенной кристаллизации.

Следует отметить, что наряду с $B_{\text{эксп}}$ затруднен подсчет и величины σ . Описанный способ подсчета может быть использован и для оценки поверхностной энергии при известном B из $\lg I = f\left(\frac{1}{\Delta T^2}\right)$. Наклон кривой (рис. 28) определяет величину B .

Другая возможность оценки поверхностной энергии в использовании формулы (III.3).

Недостаточные сведения об энергии кристаллической решетки и о силах связей между материальными частицами всегда остаются общей причиной затруднений в определении и подсчете величин B и σ .

§ 2. ГЕТЕРОГЕННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ЗАРОДЫШЕЙ

Впервые Фольмер (Volmer, 1939) указал, что во всех процессах образования новой фазы большую роль играет твердая стенка, а также любая поверхность раздела (гетерогенное зарождение), которые облегчают образование устойчивых зародышей.

Пусть осевшая на стенке капля с радиусом кривизны r находится в равновесии со своим паром (рис. 29). Условием равновесия сил поверхностного натяжения будет

$$\cos \theta = \frac{\sigma_2 - \sigma_3}{\sigma_1}, \quad (\text{III.12})$$

где σ_2 — поверхностное натяжение твердой стенки на границе с паром; σ_3 — поверхностное натяжение твердой стенки на границе

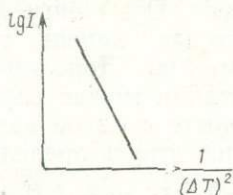


Рис. 28. Зависимость $\lg I$ от $\frac{1}{\Delta T^2}$

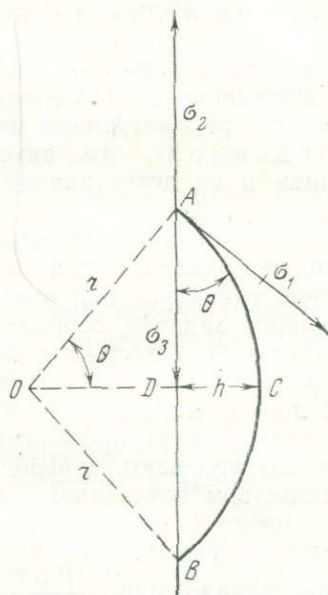


Рис. 29. Капля на твердой стенке в равновесии с паром

с жидкостью; σ_1 — поверхностное натяжение капли; θ — краевой угол.

По формуле Гиббса (III.5), работа $\delta\Phi_n$ образования равновесной капли на твердой стенке равна

$$\delta\Phi_n = \frac{1}{3} (S_1\sigma_1 + S_3\sigma_3 - S_2\sigma_2),$$

где S_1 — поверхность сегмента капли; $S_2=S_3$ — площадь основа-

ния сегмента капли. Поверхность шарового сегмента $S_i = 2\pi r h$, где r — радиус шара; h — высота сегмента. Из рис. 29 находим

$$h = r - OD = r - r \cos \theta,$$

следовательно,

$$S_1 = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta).$$

Площадь основания капли

$$S_2 = S_3 = \pi (AD)^2 = \pi r^2 \sin^2 \theta,$$

откуда

$$\delta\Phi_n = \frac{1}{3} [2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \sigma_1 + \pi r^2 \sin^2 \theta \sigma_3 - \pi r^2 \sin^2 \theta \sigma_2],$$

или из формулы (III.12)

$$\delta\Phi_n = \frac{1}{3} \pi r^2 \sigma [2(1 - \cos \theta) - \sin^2 \theta \cos \theta]. \quad (\text{III.13})$$

Сравнивая выражение (III.13) с (III.4a), видим, что энергия образования зародыша на стенке всегда меньше энергии его образования в свободном пространстве. Первая настолько сильно зависит от значения краевого угла θ , что при $\theta=0$, она равна нулю, т. е. на абсолютно смачиваемой поверхности конденсация паров начинается при самом незначительном пересыщении. Энергия достигает максимального значения при $\theta=90^\circ$, а при $\theta=180^\circ$ приравнивается к энергии гомогенного зародышеобразования (III.4a).

Необходимо учитывать, что работа $A(\delta\Phi_n)$ определяется еще и физическим состоянием поверхности. Если на поверхности есть узкие трещины, то работа может сделаться даже отрицательной, т. е. конденсация будет происходить уже в ненасыщенном паре (капиллярная конденсация).

Характер зависимости $\delta\Phi$ от r такой же, как и при гомогенном зарождении, но максимум на кривой $\delta\Phi=f(r)$ ниже (см. рис. 24).

Подстановкой в уравнение (III.13) значения r_k можно выразить работу образования критического зародыша через пересыщение для изотропного случая на подложке, имеющей форму диска:

$$\delta\Phi_{nk} = \frac{16\pi V_0 \sigma^3}{3(\Delta\mu)^2} \left[\frac{2(1 - \cos \theta) - \sin^2 \theta \cos \theta}{4} \right]. \quad (\text{III.14})$$

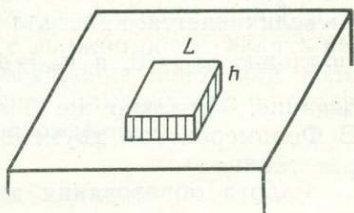


Рис. 30. Двумерный зародыш на гладкой грани высотой h и длиной стороны квадрата L .

Для анизотропного варианта Фольмер ввел понятие о двумерном зародыше на поверхности гладкой грани кристалла, растущей за счет этих зародышей. Такой зародыш на гладкой грани представляет собой как бы остров плоской мономолекулярной сетки (рис. 30), который при данном пересыщении (переохлаждении) исходной фазы находится в состоянии равновесия. Равновесная форма определяется условием Гиббса (III.4 б), записанным для двумерного варианта:

$$L^2(\sigma_{\text{пк}} + \sigma_{\text{ск}} - \sigma_{\text{пс}}) + 4Lh\sigma_{\text{ск}} = \min \quad (\text{III.15})$$

при $L^2h = \text{const.}$

В другом виде условие равновесия такого зародыша известно как правило Вульфа:

$$\frac{h}{L} = \frac{\sigma_{\text{пк}} + \sigma_{\text{ск}} - \sigma_{\text{пс}}}{\sigma_{\text{ск}}} \quad (\text{III.16})$$

Здесь $\sigma_{\text{пк}}$ — поверхностная энергия границы подложка — кристалл, $\sigma_{\text{ск}}$ — поверхностная энергия границы кристалл — среда, $\sigma_{\text{пс}}$ — поверхностная энергия границы подложка — среда.

Если смачивание (адгезия) хорошее, т. е. $\sigma_{\text{пк}} + \sigma_{\text{ск}}$ мала, зародыш уплощается, имеет малую высоту h . Если смачивание плохое, h увеличивается, кристалл вытягивается в столбик. На собственной подложке $\sigma_{\text{пк}} = 0$, а $\sigma_{\text{пс}} = \sigma_{\text{ск}}$, тогда $\frac{h}{L} = 0$ означает полное растекание. Реально же h не меньше межатомного расстояния. В Фольмеровском двумерном зародыше h составляет межатомное расстояние a .

Работа образования двумерного зародыша на гладкой грани собственного кристалла и величина критического зародыша определяются формулами:

$$\delta\Phi_{\text{п}} = -\Delta\mu \frac{L^2 a}{V_0} + 4La\sigma, \quad (\text{III.17a})$$

$$L_k = \frac{2V_0\sigma}{\Delta\mu}, \quad (\text{III.17б})$$

$$\delta\Phi_{\text{пк}} = \frac{4V_0 a^2 \sigma^2}{\Delta\mu}, \quad (\text{III.17в})$$

где $4La\sigma$ — краевая энергия зародыша.

Работа гетерогенного образования зародышей меньше работы гомогенного зародышеобразования на величину, зависящую от смачиваемости подложки и от кристаллохимического соответствия сопрягающихся структур.

Скорость образования зародышей на подложке I_n выражается через кинетический коэффициент B_n и работу $\delta\Phi_n$

$$I_n = av e^{-\frac{U_S}{kT}} e^{-\frac{4V_0 a \sigma^2}{kT \Delta \mu}}, \quad (\text{III.18})$$

где U_S — энергия активации поверхностной диффузии, играющая существенную роль, $a \cdot v \cdot e^{-U_S/kT}$ — скорость присоединения части к периметру зародыша.

Величина B_n имеет меньшую величину (в расплавах $\sim 10^{26}$ см⁻³ с⁻¹), чем кинетический коэффициент гомогенного зарождения, меньше и $\delta\Phi$ ($\delta\Phi_n < \delta\Phi$), поэтому частота образования центров кристаллизации на подложке в конечном итоге выше, чем при гомогенном зарождении.

Теоретические расчеты показали, что возникновение двумерного зародыша на гладкой F -грани требует пересыщения (γ) 25—50%. На практике рост таких граней происходит при незначительных пересыщениях (1%). Такое расхождение теории и практики говорит о том, что поверхность реальных плотноупакованных граней дефектна и содержит не исчезающие в процессе роста ступени, к которым присоединяются частицы при малых γ .

Что касается несингулярных поверхностей, то присоединение частиц к ним сопряжено с преодолением еще меньших барьеров, чем к ступеням.

И. Христиансен объясняет процесс возникновения новой фазы с позиций химической кинетики. Процесс должно представлять как сумму последовательных реакций присоединения ионов или молекул к дозародышевым комплексам. Теория Христиансена не завершена и не получила широкого распространения.

Эпитаксия

Частным случаем гетерогенного зародышеобразования представляется эпитаксия — простейшее проявление закономерного срастания кристаллов, ориентированное наращивание вещества на кристаллической поверхности. В некотором смысле все кристаллы образуются в результате эпитаксиального роста: каждый осаждающийся слой имеет ту же ориентировку, что и слой, лежащий под ним. Однако термин «эпитаксия», впервые введенный Руайе, обычно используется для описания ориентированной кристаллизации на инородных подложках.

Классическим примером эпитаксии всегда были кубики йодистого калия, нарастающие на пинакoid (листки спайности) моноклинной слюды, мусковита $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ так, что одна из тройных осей кристаллов КJ перпендикулярна плоскости пинакоида слюды. Это строго закономерное срастание объясняется

сходством октаэдрических (111) сеток KJ и пинакоидальной (001) K — сетки мусковита. И в тех, и в других можно выделить сходные треугольники, по вершинам которых располагаются ионы калия.

Другим известным примером эпитаксии может служить закономерное срастание кристаллов натриевой селитры NaNO_3 с кальцитом CaCO_3 .

Вообще же эпитаксия — широко распространенное явление, она имеет огромное значение в различных областях науки и техники: минералогии, кристаллографии, физике, физической химии, металловедении, полупроводниковой технике и т. д.

Различают автоэпитаксию, гетероэпитаксию и хемоэпитаксию.

Автоэпитаксия — ориентированное наращивание кристаллического вещества, отличающегося от подложки только примесным составом ($\text{Ge} + \text{Ag}$ на Ge).

Гетероэпитаксия — ориентированное нарастание на кристалле инородного кристаллического вещества без участия химических реакций. Гетероэпитаксия возможна в случае полностью растворимых веществ, в системах с образованием эвтектики и, наконец, в системах с непрерывным рядом твердых растворов. Последний случай особенно благоприятен для срастания двух фаз.

Хемоэпитаксия — ориентированное нарастание при химическом взаимодействии подложки с нарастающим веществом. Примером служит образование пленок окислов на поверхности металлов.

В ранних исследованиях эпитаксии большое внимание уделялось размерному соответствию параметров решеток в плоскости срастания. Согласно правилу Руайе—Фриделя ориентация возможна лишь тогда, когда между срастающимися сетками решетки существует геометрическое и размерное соответствие. Ориентированное срастание требует, чтобы разница в параметрах сеток срастающихся соединений не превышала 10—15%. Однако было отмечено немалое число случаев эпитаксии и при значительно большей разнице. Обычно обращает внимание то, что при эпитаксии срастание осуществляется на кристаллических плоскостях с низкими индексами.

По П. Д. Данкову (1946), на поверхности подложки происходят два различных кристаллизационных процесса: образование двумерного зародыша под влиянием направляющих сил поверхности подложки и одновременно образование трехмерного зародыша, для которого необязательна определенная ориентация по отношению к подложке. Эпитаксия связана с образованием двумерного зародыша. Между решетками подложки и кристаллизующегося вещества обычно не существует полного соответствия, следовательно, двумерный зародыш несколько деформируется. Если эта деформация достаточно велика, энергетически более выгодным может оказаться образование трехмерного зародыша, и в

этих случаях эпитаксия не наблюдается. Таким образом, основное условие эпитаксии записывается в виде

$$A_2^D = A_2^0 + E_D \ll A_3, \quad (\text{III.19})$$

где A_2^D — работа образования деформированного двумерного зародыша; A_2^0 — работа образования недеформированного двумерного зародыша тех же размеров; A_3 — работа образования трехмерного зародыша; E_D — работа деформации. Так как $A_2^0 \ll A_3$, то условие ориентации принимает вид

$$A_2^D \geq E_D.$$

Г. Близнаков (1961) подсчитал A_3 для кубического зародыша и E_D для соответствующего квадратного зародыша и получил для максимальной допустимой разности параметров решеток подложки и кристалла $\Delta a_{\text{макс}}$ формулу

$$\Delta a_{\text{макс}} = 2 \left(\frac{2a\sigma}{c_{11} + c_{12}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{\Psi_U - \Psi_0 - \varepsilon}{kT \ln \gamma} \right),$$

где a — постоянная решетки; c_{11} и c_{12} — коэффициенты упругости прирастающего кристалла; Ψ_0 — работа разрыва связей между двумя соседними частицами простой кубической решетки; Ψ_U — работа отрыва одной частицы от подложки; ε — работа зародыша, отнесенная к одной частице. Эта формула получила экспериментальное подтверждение в случае, когда взаимодействие между частицами отлагающегося кристалла относительно слабо ($\Psi_U < \Psi_0$).

Сейчас в отношении гетерогенного зародышеобразования имеются три основных точки зрения: 1) оно происходит статистически из двумерного газа, 2) оно протекает только на активных центрах, преимущественно на точечных дефектах, и 3) компромиссная точка зрения, согласно которой при малых пересыщениях зародышеобразование происходит избирательно, а при больших — статистически.

Первой точки зрения придерживается Л. С. Палатник, работы которого по изучению механизма конденсации металлического пара в вакууме указывают на возможность образования кристаллической фазы либо непосредственно из пара (по схеме $n \rightarrow \kappa$), либо через жидкую фазу (по схеме $n \rightarrow \mu \rightarrow \kappa$). Начальную стадию образования конденсата на нейтральной подложке можно представлять как «двумерную кристаллизацию» или сжижение «двумерного металлического пара», образующегося на подложке. Механизм конденсации в вакууме определяется температурой подложки и плотностью газового потока.

На масс-спектрометре наблюдалось начало гетерогенного зародышеобразования, которое протекало в условиях химического

равновесия между мономерными и димерными компонентами в адсорбционном слое и термического равновесия между частицами в адсорбционном слое и поверхностью подложки.

Работы Г. И. Дистлера (1975) дают материал в пользу второй точки зрения, согласно которой кристаллизация представляет собой репликационный процесс, запрограммированный в электрически активной структуре поверхности кристалла — подложки. Подложки действуют в качестве электрически активных матриц. Активная структура кристаллов складывается из различных структурных дефектов, главную роль среди которых играют точечные.

Группа ученых, начиная с И. Странского и Р. Кашиева, П. Данкова и Г. Близнакова придерживается мнения, что принципиально возможны два механизма образования эпитаксиальных пленок: непрерывный рост и спонтанная кристаллизация. В первом случае процесс роста осуществляется за счет присоединения атомов у активных центров подложки: изломов, ступенек, недостроенных атомных плоскостей, дислокаций, скоплений дефектов и т. п. Желательно, чтобы скорость роста слоя вдоль поверхности была больше скорости возникновения нового слоя.

Спонтанное образование зародышей облегчено, когда пересыщение превышает критическое значение, в который момент могут образоваться зародыши приблизительно одинакового размера, и до определенного момента число их будет увеличиваться без существенного изменения размеров. По мере осаждения трехмерные зародыши разрастаются вплоть до образования сплошной пленки. Поскольку маловероятно, чтобы расстояния между кристаллами оказались величинами, в точности кратными периодам их решетки, то при встрече растущих кристаллитов образуются дефекты. Часто трудно судить, является ли тонкая пленка в действительности сплошной или нет. Структуру обычно определяют с помощью малоугловой дифракции электронов.

Чем меньше расхождение параметров решетки нарастающего кристалла и подложки, тем благоприятнее условия для тангенциального распространения зародышей. В пленке золота, осажденного на сколе NaCl при 270°C, пустоты исчезают лишь при толщине ~800 Å. Однако толщина пленки колеблется в пределах 25%. Пленка же золота, осажденного на серебре, становится сплошной при толщине около 100 Å.

Подложка должна быть монокристалльной с гладкой поверхностью. Если на поверхности подложки высота ступеньки велика, то соответственно крупные ступеньки образуются и в пленках. В качестве подложек часто используют поверхности скола каменной соли и слюды. Нередко выгодны металлические подложки, поскольку осажденные на них пленки становятся сплошными при меньших толщинах и содержат меньше дефектов, чем в пленках, выращенных на подложках — ион-

ных кристаллах. Металлические подложки можно приготовить либо эпитаксиальным наращиванием на кристаллах NaCl или слюды, либо разрезанием массивных кристаллов с последующей электрополировкой, но при этом получение атомарно-гладких поверхностей затруднительно. Для улучшения физического состояния поверхности металла последнюю в ряде случаев подвергают бомбардировке ионами аргона. На поверхности металлических подложек не должно быть слоя окиси, которая может оказать влияние на процесс роста.

Существенный фактор при эпитаксиальном росте — температура подложки, которая влияет на критический размер и скорость образования, а также на подвижность адсорбированных атомов. Предполагается определенная «температура ориентации», ниже и выше которой ориентация затруднена. При «температуре ориентации» скорость образования зародышей мала, адсорбированные частицы сохраняют такую подвижность на поверхности подложки, которая способствует занятию наиболее благоприятных с энергетической точки зрения положений на подложке. Пленка растет из меньшего числа зародышей с небольшим числом дефектов, возникающих при соприкосновении зародышей.

Эпитаксиальная температура зависит как от свойств подложки, так и от скорости осаждения. По мере увеличения скорости осаждения пленки становятся менее совершенными, что связано и с более значительной их разориентировкой.

В общем случае действует правило: структурное совершенство тем выше, чем меньше исходные концентрации веществ и чем выше температура подложки.

Газообразные примеси могут оказывать сильное влияние на совершенство пленки. В условиях вакуума (10^{-4} — 10^{-6} мм рт. ст.) количество их атомов, попадающих на поверхность, сравнимо с количеством поступающих атомов кристаллизующего вещества. Это порча процесса кристаллизации особенно чувствуется в случае сильноадсорбирующихся газов, таких, как кислород, азот и водяной пар. Так, монослой адсорбированного кислорода на поверхности титана препятствует образованию ориентированной пленки меди.

Экспериментально показано, что ориентация происходит в две стадии: в стадию роста и коалесценции (слияния островков в одну пленочку). Коалесценция вступает в действие уже при заметных расстояниях между частицами (~ 100 — 1000 Å). Р. Керн показал, что ориентация слоя золота на KCl наступает не сразу, а по истечении времени выдержки (~ 1 ч) при нагреве ($\sim 70^\circ\text{C}$).

Можно различать эпитаксию I и II рода.

Эпитаксия I рода — текстурированные слои, которые отвечают условию $(h_1 k_1 l_1) \parallel (h_2 k_2 l_2)$. Это кристаллизация на подложках с одномерной ориентацией, где единые кристаллы могут быть любым образом повернуты относительно друг друга и соответственно подложка может быть бесструктурной, аморфной. Такие

срастания наблюдаются при отложениях на стекле. В последнее время в ряде патентов рекомендуется использование в качестве подложек сильно переохлажденного расплава вещества, кристаллы которого выращиваются. В этих рекомендациях следует усматривать возможность получения текстурированных модификаций, интересных в различных областях техники. Весьма интересно, что в переохлажденных расплавах металлов германия и кремния их атомы имеют координационное число шесть в отличие от четвертой координации в кристаллах.

В эпитаксии I рода предполагается постепенный переход неориентированного первого слоя новой фазы в ориентированные последующие слои.

Эпитаксия II рода — ориентация двух направлений относительно симметрии подложки. Запись ориентированного роста, например Au на подложке NaCl:



указывает на кристаллографический закон срастания.

По эпитаксии II рода существует огромный экспериментальный материал с теоретическими обобщениями, которые изложены выше.

Для экспериментального изучения механизма гетерогенного зарождения используют электронные и ионные проекторы, работающие с разрешением в 20—30 Å.

«Изображающие» частицы в электронном проекторе — электроны, возникающие за счет туннельного преодоления поверхностного барьера; проводник — вакуум — за счет автоэлектронной эмиссии.

«Изображающие» частицы в ионном проекторе — положительные ионы гелия, водорода или ионных газов, которые порождаются процессом автоионизации (туннельного освобождения электрона атома в сильном электрическом поле).

Объект исследования в проекторах — кончик острия с радиусом кривизны $\sim 10^{-6}$ — 10^{-4} см. Как правило, это монокристалл металла (или иного проводящего материала). С помощью проекторов В. Н. Шредник (1975) увидел процессы, разыгрывающиеся на поверхности микрокристалла, в частности поверхностную миграцию. Энергия ее активации по грани $\{110\} W$ составляет от 0,95 до 3,5 эВ. Наблюдалась двумерная кристаллизация и кинетика изменения с температурой. При различных температурах на $\{110\} W$ быстро образовывались островки Ta, Ir, Re. Их структура с точностью до отдельных атомов визуализировалась в проекторе. Оказалось, в частности, что Ir на $\{110\} W$ образует линейные цепочки, параллельные плотноупакованным рядам атомов подложки. Цепочки из Ir ни при каких обстоятельствах не присоединяли атомов сбоку. Островки же из прочих материалов росли и в длину и в ширь.

Наблюдаемая подвижность островков меньше подвижности одиночных атомов и убывает с наращиванием числа мономеров. Энергия двумерной сублимации Be на $\{110\}$ W составляет 2,85 эВ.

Двумерный зародыш NiBe на сплаве Ni и Be перемещается со скоростью порядка сотен Å в секунду при 1370°C , что интерпретировалось как движение, аналогичное броуновскому.

Возникающие электрические поля напряженностью в 10^7 — 10^8 В/см соизмеримы с межатомными полями и существенно воздействуют как на перенос вещества по поверхности, так и на ее равновесную форму.

Наряду с большой эффективностью методики автоэмиссионной микроскопии отмечается и ее ограниченность: объект должен быть острием с радиусом кривизны $\sim 0,1$ — 1 мк, способным выдерживать воздействие высокого (10^{-9} — 10^{-11} мм рт. ст.) вакуума и сильного электрического поля. Эти методы пока еще неприменимы к диэлектрической и другим подложкам, но кажутся уникальными по своим возможностям — кончик острия округленного монокристалла тугоплавкого металла имеет несколько типов граней, рост которых можно наблюдать в атомных масштабах.

Кинетику кристаллизации тонких пленок можно наблюдать с помощью электронного микроскопа, обнаружившего, в частности, при газовой эпитаксии, что рост числа частиц в начальный период сменяется его заметным уменьшением (в результате коалесценции). Коалесценция вступает в действие для Sb на стадии, предшествующей появлению хорошо регистрируемых количеств металла.

§ 3. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Из уравнения (III.3) видно, что важнейшим фактором в зарождении кристаллов остается движущая сила кристаллизации; те же факторы, которые способствуют протяженности метастабильной области, так или иначе препятствуют зарождению кристаллов (см. гл. I, § 2). Напомним, что обеспечить переохлаждение можно устранением из системы всяких твердых частиц, прежде всего путем предварительного нагрева жидкости значительно выше температуры плавления, ее тщательной фильтрации и защиты жидкости от пылинок извне. Для получения переохлажденных жидкостей нужна большая скорость переохлаждения.

Помимо теплового существует концентрационное переохлаждение, возникающее в результате увеличения концентрации примеси в расплаве и ведущем к снижению температуры затвердевания.

На зарождение кристаллов оказывают влияние соприкасающиеся с жидкостью поверхности твердых тел, в частности стенка сосуда. Отдельные участки неоднородной поверхности обладают по отношению к образованию новой фазы различной активностью,

которая определяется как физико-химической природой участка, так и его геометрической формой и размерами. Зарождению кристаллов способствуют и такие дефекты на поверхностях твердых тел, как трещины и каналы почти молекулярного размера.

На зарождение центров кристаллизации влияет число «обработок», предшествующих опыту и заключающихся в том, что выращенные из раствора кристаллы растворяются в свежей порции того же растворителя. Из полученного раствора вновь выращиваются кристаллы, которые тут же подвергаются растворению и т. д. С другой стороны, с ускорением перемешивания выравнивается концентрация и температура системы и снижается вероятность флуктуационного образования зародышей. При увеличении числа чередующихся операций скорость зарождения кристаллов падает. Обработку нужно рассматривать как способ самоочистки вещества от нагреваемых примесей, часть которых всегда оттесняется поверхностью растущего кристалла.

Перемешивание ускоряет возникновение зародышей, при этом его влияние носит сложный характер. Скорость диффузионного подвода кристаллизующегося вещества к образующемуся зародышу увеличивается одновременно с дополнительным отщеплением твердых частиц с поверхностей, контактирующих с раствором.

Перемешивание и другие внешние воздействия (направленный теплоотвод, воздействие ультразвуковых, электрических и других полей) создают также флуктуации плотности и энергии и тем самым способствуют появлению жизнеспособных зародышей.

При воздействии электрических и магнитных полей число возникающих центров кристаллизации находится в прямой зависимости от напряженности поля. В этих полях молекулы вещества (переохлажденной жидкости), ориентируясь в одном направлении, создают анизотропную среду, во многом аналогичную кристаллической. Воздействие магнитного поля уменьшает дефектность структуры быстро выращиваемых кристаллов из водных растворов. Использование электрического поля отмечается в сэндвич-методе, где при выращивании эпитаксиальных пленок в качестве подложки и источника используются электроды. Зазор между источником и подложкой равен примерно 500 мкм, $I \approx 1$ мкА; $\Delta U = 300$ В.

Незначительные высокочастотные колебания воздействуют на кристаллизацию. Ультразвуковое поле настолько ускоряет процесс кристаллизации, что в результате получаются слитки с дендритной структурой. Механизм действия ультразвука в ультразвуковом поле сводится к происходящему на границе раздела двух фаз отщеплению мельчайших кристаллов, совершающих колебательные движения и увеличивающихся в размерах. Такое «почкование» способствует лавинообразному разрастанию процесса зарождения. Срастаясь с кристаллом, зародыши образуют поликристаллический слиток. Скорость этого процесса зависит от интенсивности ультразвукового поля.

Велика роль ионизирующего излучения, например γ -излучения радия. Его эффект сводится к увеличению числа центров кристаллизации. За счет поляризующего действия возникающих ионов на нейтральные молекулы первые становятся центрами окружения как ионов противоположного знака, так и этих молекул, и вокруг образующейся достаточно устойчивой группы начинается рост кристаллов.

ГЛАВА IV

РАВНОВЕСНЫЕ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ

§ 1. СВЯЗЬ РАВНОВЕСНОЙ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ С ИХ СТРУКТУРОЙ

Многочисленные опыты и наблюдения показывают, что, каким бы богатством граней ни обладал кристалл, выросший под влиянием внешней среды, можно выделить грани и комбинации форм, которые неизменно проявляются при любых условиях роста. Поэтому особый интерес имеет та форма роста, которая «выводится» из кристаллической структуры. Из всех возможных форм кристалла равновесная форма должна лучше отражать его внутреннее строение. Изучение этих форм способствует успешному и правильному толкованию закономерностей влияния внешней среды на форму кристалла.

Точно так же, как равновесная форма должна быть исходной при анализе форм роста кристалла, так и равновесные процессы являются исходными в изучении кинетики фазовых превращений.

Еще задолго до открытия рентгеновских лучей, Бравэ первым высказал положение о зависимости скорости роста разных граней кристаллов от плотности атомов (γ О. Бравэ — узлов решетки) в различных плоских сетках, от ретикулярной плотности граней. Он показал, как плоскости с максимальной плотностью подвигаются в процессе роста вперед по нормальям с наименьшими скоростями и, разрастаясь тангенциально, подавляют быстро нарастающие грани (рис. 31).

Следует различать нормальную (λ) и тангенциальную (Λ) скорости роста грани кристалла. Нормальная — это скорость роста, с которой грань перемещается параллельно самой себе в направлении, перпендикулярном к своей поверхности. Танген-

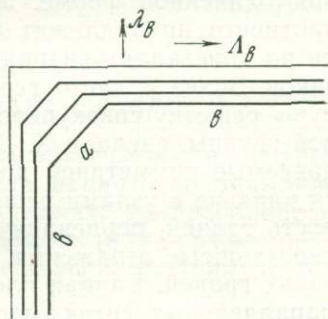


Рис. 31. Выклинивание быстро растущей грани a в пользу разрастающихся граней b

циальная — скорость разрастания грани в направлениях, лежащих в ее плоскости.

В середине XIX в., во времена О. Бравэ, не было методов для установления внутренней атомной структуры кристаллов, тем не менее и тогда были указания на многие трудности в применении его теории. Полностью, однако, сохранилось основное положение теории Бравэ, и ретикулярные плотности различных плоскостей решетки сохранили значение одного из важнейших факторов, определяющих конечную форму кристалла.

Несколько позднее П. Кюри выдвинул идею о зависимости скорости роста кристаллов от его поверхностной энергии; с увеличением поверхностной энергии грани кристалла увеличивается скорость ее роста и наоборот. Эта идея увязывается с положением Бравэ об обратной зависимости поверхностной энергии грани от ретикулярной плотности.

То, что поверхностная энергия и скорость нарастания граней обратно пропорциональны ретикулярным плотностям граней, подтверждается во многих случаях статистическими данными. Однако систематические отклонения в развитии форм большого числа кристаллов от «теоретической» последовательности указывают, что правило Бравэ нельзя применять только в его примитивной, прямолинейной форме. У кварца первое место по ретикулярной плотности принадлежит сетке пинакоида, однако грань пинакоида на кристаллах кварца наблюдается редко. Попытку расширить закон Бравэ с чисто геометрической точки зрения, заменив «голую» решетку совокупностью элементов симметрии пространственной группы, сделали Х. Доннэй и Д. Харкер, показавшие, что создаваемые симметрией добавочные узлы, которые рассматриваются наравне с узлами решетки, резко изменяют ретикулярную плотность граней, перпендикулярных винтовым осям и плоскостям скользящего отражения, и снижают морфологическое значение таких граней. Единая плоская сетка разбивается на две и больше параллельных сеток, плотность которых уменьшается в соответствующее число раз. При этом принимаются во внимание лишь те винтовые оси и плоскости скользящего отражения, которые не входят в голую схему трансляционной решетки и не зависят от нее.

Для символов граней, перпендикулярных винтовым осям и плоскостям скользящего отражения, и граней в центрированных решетках Доннэй предложил усложненные индексы, при использовании которых в формуле для расчета ретикулярных плотностей представляется возможность сразу же вычислить их значение с учетом дополнительных узлов. Х. Доннэй и Д. Харкер дают следующую формулировку расширенного и обобщенного закона Бравэ: «Морфологическое значение грани кристалла обратно пропорционально площади элементарного параллелограмма сетки в нецентрированной решетке, при условии отсутствия винтовых осей и плоскостей скользящего отражения в пространственной группе».

Эффект центрировки решетки, а также винтовых осей и плоскостей скользящего отражения учитывается заменой в формуле для площади элементарного параллелограмма индексов грани индексами, увеличенными в 2, 3, 4, 6 раз. На основании этого обобщенного закона Х. Доннэй и Д. Харкер приводят табл. 97 кристаллографических аспектов для 230 пространственных групп, с помощью которой становится очевидной причина редкого появления граней пинакоида на кристаллах кварца и циркона и ряд других «парадоксов». Но поправки Доннэя и Харкера не учитывают природу атомов, их вес, связи, и поэтому также остаются приближенными.

Большое значение имеет учет плоскостной симметрии граней, рассматриваемых как конечные многоугольники. Физические свойства отдельных граней в ряде случаев подчиняются именно этой симметрии (форма фигур травления, штриховка и т. д.). С учетом плоскостной симметрии каждая из 47 простых форм кристаллографически может иметь несколько разновидностей. Две одинаковые простые формы будут физически различными в том случае, если сами грани различаются элементами симметрии или расположением элементов симметрии относительно граней. Г. Б. Бокый (1940) вывел 146 кристаллографически различных простых форм, исходя из десяти видов симметрии для плоских конечных фигур:

$$C_1(L_1), C_2(L_2), C_3(L_3), C_4(L_4), C_6(L_6), \\ C_S(P), C_{2V}(2P), C_{3V}(3P), C_{4V}(4P), C_{6V}(6P).$$

Наблюдения показывают, что частота встречаемости граней падает с повышением симметрии. Но если принять во внимание относительную величину граней на кристаллах, то преобладающее значение имеют грани с высокой плоскостной симметрией. В редких случаях грани с высокой величиной симметрии не будут габитусными.

П. Ниггли впервые отметил необходимость перехода от чисто геометрических воззрений к представлениям, связанным с реальными структурами. Основная роль принадлежит не ретикулярной, а «физической» плотности сеток с учетом атомных весов всех атомов на площади элементарного параллелограмма сетки. Необходимо также учитывать анизотропию химических связей, особенно в ионных структурах. Принимая это во внимание, В. С. Соболев придал правилу Бравэ кристаллохимический смысл: «Наиболее важные габитусные грани (пояса) развиваются параллельно направлению наиболее прочных химических связей», у Гартмана же — цепей сильных связей. О. М. Аншелес выводил формы кристаллов алмаза на основе их атомного строения.

§ 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГИББСА

Количественная теория равновесной формы кристаллов разработана Гиббсом на термодинамической основе.

Из двух ее основных положений первое утверждает, что кристалл, находящийся в равновесии с собственным раствором, должен иметь форму, которая отвечает минимуму его суммарной поверхностной энергии при постоянном объеме (III.46):

$$\sum_i \sigma_i S_i = \min \text{ при } V = \text{const}$$

или (III.15) для «двумерного» кристалла

$$L^2 (\sigma_{\text{нк}} + \sigma_{\text{ск}} - \sigma_{\text{нс}}) + 4Lh \sigma_{\text{ск}} = \min \text{ при } L^2 h = \text{const.}$$

Это положение нуждается в дополнении: для освобождения (сброса) излишней поверхностной энергии кристалла необходимо сначала преодолеть энергетический барьер, т. е. затратить дополнительное малое количество энергии для того, чтобы далее процесс мог идти самопроизвольно. Так, при получении равновесной формы кристалла из раствора последний периодически подогревается. Тепловая энергия способствует предварительному отрыву от кристалла «неправильно сидящих» частиц, которые затем самопроизвольно присоединяются к другим «энергетически» более выгодным участкам поверхности кристалла. Для разных граней с различными значениями σ кристалл должен принимать форму, в которой преобладают грани с наименьшим значением поверхностной энергии. При погружении кристалла с гранями, удовлетворяющими условию (III.46), в насыщенный раствор того же вещества он попадает в условия равновесия с раствором и не может изменять своей формы. Если же кристаллу придать вынужденную форму, не удовлетворяющую условию (III.46), то его внешний вид меняется: «искусственные» грани с большим значением σ будут быстро расти, т. е. удаляться от центра и выклиниваться. Происходит регенерация кристаллов — восстановление определенных более устойчивых кристаллографических форм. Во время регенерации проявляются все типы граней, кроме несингулярных.

Второе положение — идея Гиббса о скачкообразном росте кристаллов — лежит в основе современных молекулярно-кинетических теорий роста. Сущность ее в том, что рост кристалла сводится всякий раз к возникновению двумерных зародышей. Последние же возникают на грани только при достаточном пересыщении. Дальнейший рост двумерного зародыша, заканчивающийся образованием новой атомной плоскости, идет без преодоления каких-либо порогов, в условиях даже весьма слабого пересыщения, т. е. рост кристалла носит характер правильно прерывистого наслаивания одной атомной плоскости на другую.

§ 3. ТЕОРЕМА ВУЛЬФА И МЕТОД ГИББСА—ВУЛЬФА
ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАВНОВЕСНОЙ ФОРМЫ

Позднее Г. В. Вульф независимо от Дж. В. Гиббса вывел формулы, связывающие капиллярные постоянные, ретикулярную плотность различных граней с длинами нормалей, проведенных к ним из центра кристалла, т. е. со скоростью роста грани.

Возьмем внутри кристалла (рис. 32) точку O , которая в идеале совпадает с зародышем кристалла, и из нее опустим перпендикуляры на грани или на их продолжения. Обозначим через h_1, h_2, h_3, \dots длины перпендикуляров от O до различных граней, через $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots$ — удельные поверхностные энергии этих граней, а через S_1, S_2, S_3, \dots — площади граней. Теорема Вульфа формулируется так: «Минимум поверхностной энергии при данном объеме многогранника достигается при таком взаимном расположении его граней, когда они удалены от одной и той же точки на расстояния, пропорциональные их капиллярным постоянным»:

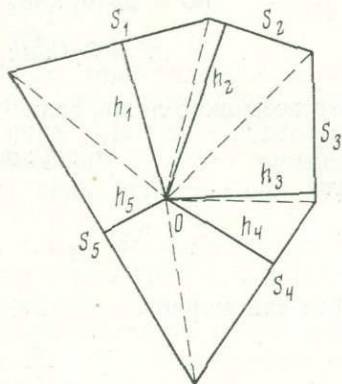


Рис. 32. К теореме Г. В. Вульфа

$$h_1 : h_2 : h_3 : \dots = \sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 : \dots \quad (\text{IV.1})$$

Приведем одно из двух доказательств, предложенных Г. В. Вульфом. Пусть некоторый многогранник удовлетворяет условию минимума поверхностной энергии при данном объеме V . Очевидно, что и все другие многогранники, подобные данному и отличающиеся от него только объемами, также удовлетворяют этому условию. Эти многогранники будут представлять собой как бы один и тот же кристалл в различных стадиях его роста.

Суммарная площадь S всех граней многогранника выразится в виде

$$S = p(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 + \dots),$$

где p — некоторая постоянная, зависящая от формы многогранника; h_1, h_2, h_3, \dots — длины перпендикуляра от O до граней.

Поверхностная энергия кристалла равна

$$U = p(\sigma_1 h_1^2 + \sigma_2 h_2^2 + \sigma_3 h_3^2 + \dots),$$

а объем многогранника

$$V = q(h_1^3 + h_2^3 + h_3^3 + \dots),$$

где q — другой постоянный коэффициент.

К этому выражению приходим, если весь многогранник расчленим на пирамиды с общей вершиной в точке 0 и с основаниями — отдельными гранями.

Условия минимума поверхностной энергии при постоянном объеме таковы:

$$dU = 2p(\sigma_1 h_1 dh_1 + \sigma_2 h_2 dh_2 + \sigma_3 h_3 dh_3 + \dots) = 0,$$

$$dV = 3q(h_1^2 dh_1 + h_2^2 dh_2 + h_3^2 dh_3 + \dots) = 0,$$

что возможно лишь, если

$$\sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 : \dots = h_1 : h_2 : h_3 : \dots,$$

или

$$\frac{\sigma_i}{h_i} = \text{const.}$$

Для «двумерного кристалла» (III.16)

$$\frac{h}{L} = \frac{\sigma_{\text{ПК}} + \sigma_{\text{КС}} - \sigma_{\text{ПС}}}{\sigma_{\text{КС}}}.$$

Таким образом, для построения многогранника, удовлетворяющего условию минимума поверхностной энергии, берется какая-нибудь точка 0 и из нее проводятся отрезки, перпендикулярные к возможным граням кристалла и пропорциональные удельным поверхностным энергиям этих граней; через концы отрезков перпендикулярно к ним проводятся плоскости. Те плоскости, которые расположены ближе к 0, образуют при данных условиях равновесную или близкую к равновесной форме кристалла (см. рис. 15). Грани, более удаленные и не пересекающиеся с «ближайшими», остаются только возможными, но реально не существуют.

При низких температурах равновесная форма представляет собой набор граней в соответствии сингулярным минимумам на полярной диаграмме. С повышением температуры некоторые из граней становятся атомно-шероховатыми, и соответствующие участки равновесной формы становятся округлыми.

В литературе (Ландау и др., 1964) правило Вульфа $\frac{\sigma_i}{h_i} = \text{const}$ представлено в ином виде:

$$\vec{hr} = \frac{\sigma(\vec{h})}{\lambda}, \quad (\text{IV.2})$$

где \vec{h}_i — проекция \vec{r} — радиуса-вектора на нормаль на полярной диаграмме Вульфа. Разным λ отвечают различные размеры кристалла. Уравнение (IV.2) показывает, что равновесная форма есть внутренняя огибающая семейства плоскостей полярной диаграммы Вульфа.

Другое определение равновесной формы использует обобщенную формулу Томсона (1.20), именуемую формулой Томсона—Гиббса, выражающую связь между давлением паров и размерами кристалла:

$$RT \ln \frac{p_h}{p_\infty} = 2V_0 \frac{\sigma_i}{h_i}, \quad (\text{IV.3})$$

где p_h — давление паров в равновесии с кристаллом конечных размеров; p_∞ — то же для бесконечно большого кристалла (p_∞ равно «упругости» насыщенного пара p_0); h_i — расстояние i -той грани от центра. Уравнение Томсона — Гиббса применяется при малых пересыщениях, теряет силу при больших пересыщениях.

Как следует из этого уравнения, а также из экспериментальных данных, давление насыщенного пара у всех граней кристалла, имеющего макроскопическую протяженность, почти одинаково. Равновесную же форму кристалла можно определить только с помощью процессов роста и растворения, что обуславливается различием в давлении пара или растворимости. Участки с максимальными μ_c будут растворяться (плавиться), а участки с минимальными μ_c — расти.

Следовательно, чтобы обнаружить разницу в давлении паров, нужно исследовать грани самого малого размера. Если поместить кристалл в замкнутый сосуд при постоянной температуре за счет разности давлений паров над субмикроскопическими и макроскопическими гранями, возникают диффузионные потоки в сторону последних, характеризующихся минимальными значениями μ_c . Субмикроскопические участки с малыми h начнут растворяться и увеличиваться в размерах. Такая перекачка материала выравнивает давление пара над кристаллом. Процесс останавливается после того, как кристалл принимает равновесную форму и его химический потенциал делается одинаковым над его поверхностью. К сожалению, такие работы связаны с большими экспериментальными трудностями, так как пространство, занятое паром или раствором, должно быть настолько малым, чтобы объем насыщенной фазы лишь незначительно превосходил объем самого кристалла (в системе среда — кристалл должно быть устойчивое равновесие).

Ц. Херрингом решена математическая задача вычисления химического потенциала среды, находящейся в равновесии с анизотропной поверхностью кристалла (локальное условие):

$$\mu_c = \mu_\infty + \frac{V_0}{r_1} \left(\sigma + \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \theta_1^2} \right) + \frac{V_0}{r_2} \left(\sigma + \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \theta_2^2} \right) = \text{const}, \quad (\text{IV.4})$$

где μ_∞ — химический потенциал бесконечного кристалла, учитывающий только объемные свойства; θ_1, θ_2 — углы, определяющие ориентацию того элемента фазовой границы, над которым рас-

считается равновесие; r_1 и r_2 — радиусы кривизны соответствующих участков поверхности.

Из формулы (IV.4), выражающей условия равновесия среды с искривленной анизотропной поверхностью кристалла, следует, что поверхностная энергия и ее вторая производная по ориентации зависят не только от кривизны поверхности, но и от углов. Перекачка материала в места с меньшим химическим потенциалом происходит до тех пор, пока μ_c над всеми участками поверхности кристалла не будет постоянным в соответствии с условием равновесной формы.

Наряду с методами Гиббса—Вульфа определения равновесных форм, основанными на принципе минимума свободной энергии, используется метод Странского—Каишева, в основе которого лежат представления о молекулярной работе отрыва (средней работе отрыва). Методы определения равновесных форм подробно описаны со ссылкой на первоисточники в книге Б. Хонигмана «Рост и форма кристаллов», 1961 г.

Для понимания метода средних работ отрыва необходимо предварительное ознакомление с молекулярно-кинетическими теориями роста и растворения кристаллов.

§ 4. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Вслед за термодинамическим учением Коссель и Странский создали направление в теоретических работах по росту кристаллов, которое положило начало молекулярно-кинетической теории роста кристаллов, успешно развиваемой в настоящее время Р. Каишевым. Эта теория рассматривает рост идеально совершенных кристаллов при незначительном пересыщении (влияние среды почти не учитывается) и абсолютном нуле температуры.

По сравнению с предшествующими термодинамическими теориями преимущество теории Косселя—Странского в том, что она объясняет явления роста с позиций атомно-молекулярных качеств поверхности кристалла, и это, в частности, позволяет определить величину предэкспоненциального, кинетического коэффициента. Более того, теория Косселя и Странского объясняет с помощью этого коэффициента механизм роста кристаллов. Рост кристаллов рассматривается исходя из принципа минимума свободной энергии с помощью представлений об энергии единичных ходов роста, т. е. энергии присоединения (отрыва — для растворения) единичных атомов, ионов или молекул, локализованных в различных положениях на поверхности кристалла. Сопоставление этих энергий вскрывает детали молекулярно-кинетического механизма идеализированного роста полярных и неполярных кристаллов. Теория, основываясь на идее Гиббса о скачкообразном росте кристаллов, дает объяснение полиэдрической формы кристаллов. Существуют

теории Косселя и Странского. Они сходны по многим основным выводам, но существенно различны в истолковании отдельных вопросов роста кристаллов. Теория Косселя менее математизирована, чем теория Странского, что позволяет остановиться на более подробном рассмотрении первой.

Для облегчения описания механизма роста кристаллов Коссель вводит следующее упрощенное положение: в рассматриваемых им типах кристаллических структур потенциальная энергия системы из двух частиц представляется простой функцией расстояния, а работа присоединения частицы в структуре равняется сумме энергий ее взаимодействия со всеми соседними. Указанные положения распространяются на гомеоплярные и гетероплярные кристаллы ионного типа. Предполагается, что кристалл образовался в результате непрерывно исходящего повторения наиболее вероятных эквивалентных ступеней, изломов. Энергия присоединения эквивалентной ступени (энергия повторяемого хода) Φ ($\Phi_{1/2}$) составляется из трех частей, Φ' , Φ'' , Φ''' , каждая из которых выражается в практических молекулярных единицах. Эта единица определяется количеством энергии, выделяющейся при взаимодействии двух соседних ионов (атомов, молекул). Для данной эквивалентной ступени (рис. 33) $\Phi = \Phi' + \Phi'' + \Phi'''$. Две составляющие Φ' и Φ'' расположены в плоскости, перпендикулярной к направлению роста (т. е. параллельны нарастающей грани кристалла), а третья Φ''' , расположенная под прямым углом к данной поверхности, т. е. с направлением нормальной скорости роста.

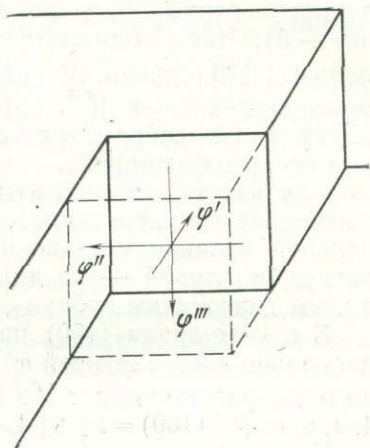


Рис. 33. Разложение энергии эквивалентной ступени (излома, положения у полукристалла) на три составляющих компоненты: Φ' , Φ'' , Φ'''

При отложении на грань одной отдельной частицы, начинающей образование нового слоя, выделяется энергия Φ''' (т. е. только вертикальная составляющая энергии присоединения). При образовании нового ряда частиц, расположенного вплотную с уже завершённым рядом, выделяется $\Phi'' + \Phi'''$, где Φ'' — краевая энергия. При продолжении роста уже возникшего ряда освобождающаяся энергия составляется из трех компонентов: $\Phi' + \Phi'' + \Phi'''$, где Φ' — составляющая, параллельная образуемому ряду частиц.

В гомеоплярных кристаллах условной единицей понимается потенциальная энергия взаимодействия между двумя соседними частицами. Так как силы взаимодействия между час-

тицами очень быстро падают с расстоянием, то при рассмотрении процесса роста могут приниматься во внимание лишь силы взаимодействия между атомами, расположенными вдоль ребер куба, вдоль диагоналей граней и по объемным диагоналям. В качестве модели гомеоплярного кристалла Косселем взят кристалл с кубической примитивной решеткой Бравэ (α — полония, β — сурьмы). Ближайшие расстояния между частицами по указанным направлениям пропорциональны 1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$. Из рис. 14, а, видно, что число наиболее близких атомов, расстояния от которых до данного атома пропорциональны 1, равно 6 (в «полукристалле» — 3). Число ближайших атомов на расстояниях, пропорциональных $\sqrt{2}$, равно 12 (на рис. 14 равно 6), а на расстояниях, пропорциональных $\sqrt{3}$, равно 8 (на рис. 14 равно 4). Таким образом, в подобном кристалле общее число близко расположенных соседних атомов 26.

Для каждой компоненты энергии эквивалентной ступени (положения у полукристалла), т. е. для φ' , φ'' и φ''' в первой вертикальной колонке указано число атомов, расположенных по ребрам куба, второй — по диагоналям граней, в третьей — по объемным диагоналям куба: φ_1 , φ_2 , φ_3 .

В случае грани (100) направленное снизу притяжение пропорционально составляющей φ''' . Для одиночного атома, расположенного на расстоянии a , $a\sqrt{2}$ и $a\sqrt{3}$, оно равно соответственно 1, 4, 4, т. е. $\varphi'''(100) = 1 | 4 | 4$.

Краевое притяжение будет создаваться соседними атомами, расположенными в той же (частично образованной) плоской сетке, т. е. $\varphi''(100) = 1 | 2 | 0$. Очевидно, что для $\varphi'(100)$ остается один из соседних атомов, опущенных при подсчете составляющих φ'' и φ''' .

Итак,

$$\begin{array}{r}
 \varphi_1 \quad \varphi_2 \quad \varphi_3 \\
 \varphi' = 1 | 0 | 0 \\
 \varphi'' = 1 | 2 | 0 \\
 \varphi''' = 1 | 4 | 4 \\
 \hline
 \varphi(100) = 3 | 6 | 4.
 \end{array}$$

Энергия эквивалентной ступени на грани (100) равна 3 | 6 | 4. При образовании следующего ряда, смежного с уже завершенным, будем иметь $\varphi' + \varphi'' = 2 | 6 | 4$.

Далее Коссель рассматривает грань (110) и полагает, что выбор какой-либо плоской сетки не видоизменяет ни в каком отношении окружение точки в пространственной решетке, так как всегда для каждого атома внутри структуры имеется 26 соседей: 6 атомов на некотором расстоянии a , 12 атомов на расстоянии $a\sqrt{2}$ и 8 атомов — на расстоянии $a\sqrt{3}$. Однако составляющие

энергии $\varphi'(110)$, $\varphi''(110)$ и $\varphi'''(110)$ отличаются от таковых для грани куба и будут равны.

$$\begin{array}{r} \varphi_1 \quad \varphi_2 \quad \varphi_3 \\ \varphi'(110) = 1 | 0 | 0 \\ \varphi''(110) = 0 | 1 | 2 \\ \hline \varphi'''(110) = 2 | 5 | 2 \\ \hline \varphi(110) = 3 | 6 | 4 \end{array}$$

Таким образом, $\varphi(110)$ будет также равно $3 | 6 | 4$, как и для грани (100).

Начало роста нового слоя для грани (100) и (110) обусловлено значениями φ''' . Так как $\varphi'''(100) = 1 | 4 | 4$, а $\varphi'''(110) = 2 | 5 | 2$, то присоединение атомов к грани (110) более облегчено, чем к (100), и перерывы между периодами быстрого тангенциального роста грани (110) значительно короче, чем при росте грани (100). После присоединения первого атома к грани атомные слои быстро разрастаются до полного завершения.

Еще раз отметим, что скорость роста грани больше зависит от скорости присоединения первого атома к завершенной плоскости, чем от скорости последующего образования атомных рядов. Присоединение одиночного атома к завершенной плоскости представляет собой редкое явление при образовании каждого последующего слоя, но определяет темп дальнейшего роста кристалла.

Из изложенного следует, что по теории Косселя рост кристалла — это прерывный процесс, в котором период быстрого роста сменяется сравнительно продолжительным периодом, в течение которого кристалл претерпевает незначительные изменения.

Другой вывод Косселя утверждает, что начало образования нового слоя на поверхности уже заполненного слоя, т. е. присоединение одиночного атома, в кристаллах гомеоплярного типа происходит в большинстве случаев во внутренних частях поверхности грани (завершенного слоя). Менее вероятно начало роста нового слоя на ребрах кристалла и еще менее вероятно — на его вершинах. Действительно, в то время как величина φ''' для случая присоединения атома в средней части грани равна $1 | 4 | 4$, при присоединении атома к ребру (не вблизи угла) и к вершине φ''' имеет соответственно следующие значения: $1 | 3 | 2$ и $1 | 2 | 1$.

Рост гетерополярных кристаллов состоит в последовательном наложении ионов и подобен реакции соединения. За единицу энергии принимается энергия, необходимая для разделения двух разноименных ионов, находящихся друг от друга на нормальном расстоянии r_0 . Подсчет энергии, выделяющейся при осаждении иона из растворов на кристалл, был выполнен по закону Кулона для ряда случаев, указанных на рис. 34. Энергия оседания иона, в частности, в излом складывается из энергии присоединения к торцу ступени (0,69315), к боковой поверхности завер-

шенной ступени (0,1144) и, наконец, энергии присоединения на завершённую плоскость (0,0662). Подобным же образом Коссель подсчитал энергию оседания иона на различных местах растущего кристалла. Из приведенных цифр видно, что в случае гетерополярных кристаллических поверхностей вероятность присоединения атомов к различным местам завершённого слоя имеет порядок, обратный порядку в гомеополярных кристаллах.

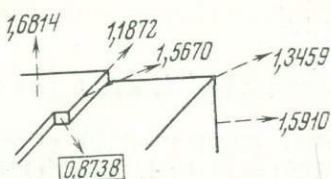


Рис. 34. Энергия, выделяемая при оседании иона в различных позициях кристалла NaCl

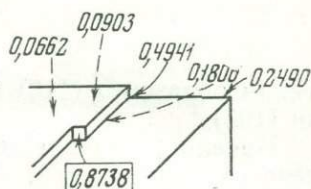


Рис. 35. Работа, необходимая для отрыва иона от разных мест кристалла

При растворении гетерополярных кристаллов типа NaCl, по Косселю, в первую очередь отрываются ионы, которые слабее всего связаны с кристаллом. Например, для того чтобы вырвать ион с грани (100), требуется энергия 1,6814 (рис. 35), тогда как при наложении иона на эту грань выделяется всего 0,0662. Это объясняется тем, что в первом случае нарушается целостность грани, тогда как во втором — на готовую грань налагается ион. При растворении ион легче всего удаляется с места, где требуется энергия 0,8738, т. е. несовершенная грань (100) последовательным растворением переходит в совершенную. Растворение идет интенсивнее всего с вершин трехгранных углов и далее с ребер. Кристалл приобретает вследствие этого округлую форму. Таким образом процесс растворения существенно отличается от процесса кристаллизации.

Для объяснения роста и растворения кристалла Странский находит работу, необходимую для отделения одной молекулы, находящейся в различных положениях на поверхности кристалла. Вычисление сделано для тридцати положений «молекулы» в кристаллах типа NaCl, причем эффект притяжения учитывался по Маделунгу и силы отталкивания — по Борну. Результаты показали, что зеркально гладкую поверхность имеют только грани куба (100), грани же ромбододекаэдра (110) и октаэдра (111) должны представлять собой не плоскости, а поверхности из микроскопических ступенек и тригональных пирамид, причем грани этих ступенек и пирамид представлены гранями куба. В процессе роста кристалла молекулы или ионы присоединяются преимущественно к вершинам куба, затем к ребрам и только в исключительных случаях попадают на середину грани (100). Это значит, что рост гра-

ней октаэдра и ромбододекаэдра вообще не связан с образованием двумерных зародышей в отличие от граней куба. Грани ромбододекаэдра растут путем присоединения рядов, грани октаэдра — путем присоединения отдельных ионов.

Растворение происходит в ином порядке. Присутствие постоянных примесей может существенно изменить результаты теории.

§ 5. МЕТОД СРЕДНИХ РАБОТ ОТРЫВА

И. Н. Странский и Р. Каишев установили связь между термодинамической статистической теорией Гиббса—Фольмера и молекулярно-кинетической теорией Косселя—Странского и заложили основы молекулярно-кинетической теории образования и роста кристаллов, в которой используются преимущества обеих теорий. Было показано, что недостаточно исходить только из работы отрыва частиц от различных мест поверхности кристаллов. Необходим статистический подход на основе так называемых средних работ отрыва.

Согласно теории Косселя—Странского для граней равновесной формы давление паров одинаковое, и для всех граней такой формы вероятности растворения или образования плоской сетки сравниваются. В микромасштабе для всех поверхностных плоских сеток средняя работа отрыва на частицу $\bar{\varphi}_h$ имеет одну и ту же величину, и уравнение Томсона—Гиббса имеет вид:

$$kT \ln \frac{p_h}{p_\infty} = \varphi_\infty - \bar{\varphi}_h = \varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_h, \quad (\text{IV.5})$$

где $\varphi_\infty = \varphi_{1/2}$ — работа отрыва частицы от положения у полукристалла.

Для нахождения средней работы отрыва на частицу для грани, например, куба нужно постепенно отделить все частицы поверхностной плоской сетки (в любой последовательности), сложить соответствующие работы отрыва и поделить сумму на число частиц (рис. 36). При переходе из положения *a* в положение *b* будет затрачена работа $(n_3 - 1)2\varphi$, при переходе из *b* в *в* — $2(n_3 - 1)2\varphi$, в результате отрыва последней частицы — φ , где n_3 — число частиц в одном ряду. Средняя работа, затрачиваемая на удаление одной частицы из слоя, равна

$$\bar{\varphi}_h = \frac{(n_3 - 1)^2 3\varphi + 2(n_3 - 1)2\varphi + \varphi}{n_3^2} = 3\varphi - \frac{2\varphi}{n_3}.$$

Чтобы определить равновесную форму, соответствующую газобразной фазе с давлением p_h ($p_h > p_\infty$), удаляют из кристалла любой формы поочередно все частицы, для которых работа отрыва φ_v меньше средней работы отрыва $\bar{\varphi}_h$ ($\varphi_v < \bar{\varphi}_h < \varphi_{1/2}$). Таким путем выявляют все грани, принадлежащие равновесной форме, и

далее изменяют площади граней до тех пор, пока средняя работа отрыва одной частицы от плоской сетки не будет иметь одинаковую величину для всех граней.

Метод средних работ отрыва применим при абсолютном нуле ($T = 0^\circ\text{K}$).

М. Фольмер все ростовые вопросы при более высоких температурах разбирает с помощью химического потенциала. Средняя работа отрыва из излома — химический потенциал μ_k , и уравнение Томсона—Гиббса можно записать в виде:

$$kT \ln \frac{p_h}{p_\infty} = \mu_{1/2} - \bar{\mu}_h,$$

где $\mu_{1/2}$ — химический потенциал частицы в положении у полукристалла; $\bar{\mu}_h$ — средний химический потенциал частицы на грани, находящейся на некотором расстоянии от центра кристалла (начала роста).

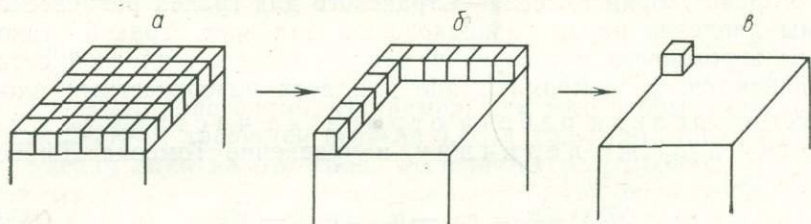


Рис. 36. Схема молекулярного разрушения трехмерного зародыша

Теоретически определены равновесные формы для вещества с гомеоплярными и гетероплярными связями между составляющими структуру атомами (ионами).

Рассмотрим пример расчета равновесной формы кристалла Коссея, в котором, как было указано, у каждого атома 6 соседей первого порядка, 12 — второго и 8 соседей третьего порядка. Работа отрыва из эквивалентной ступени, или повторимого хода, равна

$$\varphi_{1/2} = 3\varphi_1 + 6\varphi_2 + 4\varphi_3.$$

Силы связи падают пропорционально 7-й степени расстояния r между центрами атомов и работы отрыва:

$$\int_{\infty}^r \frac{\text{const}}{r^7} dr = \frac{\text{const}}{r^6}.$$

Если расстояние до ближайших соседей r_1 , до соседей второго порядка — r_2 , третьего порядка — r_3 , тогда

$$\alpha = \frac{\varphi_2}{\varphi_1} = \frac{r_1^6}{r_2^6} = \frac{1}{(\sqrt{2})^6} = \frac{1}{8},$$

$$\beta = \frac{\varphi_3}{\varphi_1} = \frac{r_1^6}{r_3^6} = \frac{1}{(\sqrt{3})^6} = \frac{1}{27},$$

где α , β — отношения соответствующих сил связей. Общая работа отрыва $\varphi = (n_1 + \alpha n_2 + \beta n_3)$, где n_1 — число соседей первого порядка, n_2 — число соседей второго, n_3 — число соседей третьего порядка. Вопрос о том, какие соседи должны быть учтены при расчете равновесной формы, решен не до конца. По М. Фольмеру, 90% всей энергии связей падает на энергию ближних атомов.

Начальная работа отрыва атома от граней кристалла Косселя равна соответственно:

$$\varphi_{100} = \varphi_1 + 4\varphi_2 + 4\varphi_3 \quad 1|4|4$$

$$\varphi_{110} = 2\varphi_1 + 5\varphi_2 + 2\varphi_3 \quad 2|5|2$$

$$\varphi_{111} = 3\varphi_1 + 3\varphi_2 + 4\varphi_3 \quad 3|3|4.$$

Очевидно, что самое прочное «оседание» атома происходит на грани октаэдра, непрочное — на грани куба. Грань октаэдра может расти из почти насыщенного раствора. Грань же куба будет расти за счет двумерного зародыша. Равновесной формой кристалла Косселя будет куб.

При расчете равновесной формы можно осуществить переход от работы отрыва к поверхностным свободным энергиям (теореме Вульфа). Отрыв приводит к образованию двух поверхностей:

$$\sigma_{hkl} = \frac{\psi_{hkl}}{2F_{hkl}},$$

где ψ_{hkl} — работа отрыва либо частицы, либо столбика частиц; F_{hkl} — площадь основания элементарной петли (в данном случае за площадь можно принять квадрат постоянной решетки a^2).

Исходя из условий $\varphi_1 > 0$; $\varphi_2, \varphi_3 = 0$, получаем

$$\sigma_{100} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\varphi_1}{a^2},$$

$$\sigma_{110} = \frac{2}{2\sqrt{2}} \cdot \frac{\varphi_1}{a^2},$$

$$\sigma_{111} = \frac{3}{2\sqrt{3}} \cdot \frac{\varphi_1}{a^2},$$

$$\sigma_{100} : \sigma_{110} : \sigma_{111} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3},$$

$$h_{100} : h_{110} : h_{111} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}.$$

Равновесной формой кристалла Косселя будет куб, грани ромбододекаэдра только касаются ребер куба, грани октаэдра касаются его вершин.

Если предположить, что $\varphi_1 > 0$, $\varphi_2 > 0$, $\varphi_3 = 0$, то

$$\varphi_{100} = (1 + 4\alpha)\varphi_1 = \frac{3}{2}\varphi_1; \quad \sigma_{100} = \frac{a^2}{\varphi_1} = \frac{3}{4},$$

$$\varphi_{110} = (2 + 6\alpha)\varphi_1 = \frac{11}{8}\varphi_1; \quad \sigma_{110} = \frac{a^2}{\varphi_1} = \frac{11}{6}\sqrt{2},$$

$$\varphi_{111} = (3 + 6\alpha)\varphi_1 = \frac{15}{4}\varphi_1; \quad \sigma_{111} = \frac{a^2}{\varphi_1} = \frac{5}{8}\sqrt{3},$$

$$\sigma_{100} : \sigma_{110} : \sigma_{111} = \frac{3}{4} : \frac{11}{16}\sqrt{2} : \frac{5}{8}\sqrt{3} = 1 : \frac{11}{12}\sqrt{2} : \frac{5}{6}\sqrt{3},$$

$$h_{100} : h_{110} : h_{111} = 1 : \frac{11}{12}\sqrt{2} : \frac{5}{6}\sqrt{3}.$$

Равновесной формой кристалла Косселя при данном условии становится куб в комбинации с ромбододекаэдром, срезающим ребра куба на расстоянии $11/12$, и октаэдром, притупляющим вершины куба на расстоянии $5/6$ от центра кристалла.

Таким же путем можно предопределить равновесную форму неполярных кристаллов с центрированными решетками Бравэ. Для кубической объемноцентрированной решетки следует исходить из ромбододекаэдра, для гранецентрированной — из кубоктаэдра. Равновесная форма металлического вольфрама, имеющего объемноцентрированную решетку, при $\varphi_1 > 0$, $\varphi_2 = 0$, $\varphi_3 = 0$ составлена гранями ромбического додекаэдра при $\varphi_1 > 0$, $\varphi_2 > 0$, $\varphi_3 = 0$ — в комбинации с кубом, при учете всех соседей — в комбинации с октаэдром, тригон-триоктаэдром (лейцитозедром). Экспериментально получающиеся равновесные формы кристаллов вольфрама состоят из граней ромбододекаэдра, куба и тригонотриоктаэдра. Грани октаэдра не появляются.

У кристаллов с гетерополярными связями со структурой типа NaCl равновесная форма — куб, для типа CsCl — ромбический додекаэдр, для CaF₂ — октаэдр, для NaNO₃ — ромбоэдр, близкий к кубу. Такими кристаллы больших размеров вырастают из чистых водных растворов.

Для некоторых типов структур *F*-грани равновесной формы были определены по методу Гартмана и Пердока.

§ 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ РАВНОВЕСНОЙ ФОРМЫ

Возможность экспериментального получения равновесной формы следует из зависимости давления пара (растворимости, химического потенциала) от размеров кристалла (IV.3).

$$RT \ln \frac{ph}{p_\infty} = 2V_0 \frac{\sigma_i}{h_i}.$$

Преобразование формы кристалла в равновесную (перекачка материала — оствальдовское созревание) возможно под действием сил поверхностной энергии, когда разность химических потенциалов над разными точками кристалла превосходила бы флуктуации (из-за колебаний температуры) химических потенциалов в среде. Очевидно, что условиями экспериментального получения равновесной формы кристалла будет замкнутая система, постоянство температуры, малые пересыщения ($\frac{\Delta c}{c_0} \sim 10^{-5}$), малый объем раствора над поверхностью малого кристалла ($h \sim 10^{-4}$ см). Пространство, занятое насыщенным паром или раствором, значительно превосходит объем самого кристалла.

М. О. Клия (1955) получила равновесную форму отрицательного кристалла — незаполненного кристаллическим веществом многогранника, окруженного монокристаллической средой. Речь идет о микроскопически малых полостях в кристаллах, которые заполнены насыщенными растворами. Опыты производились с кристаллами NH_4Cl при медленном повышении температуры от 18 до 20°C. Исходная форма представляла собой неправильный дендрит, который вскоре после изолирования системы распался на несколько самостоятельных кристалликов (рис. 37, а), из них меньшие растворились, а большие росли (рис. 37, б, в, г). В конечном результате в капле оставался только один отрицательный кристалл, форма которого все более приближалась к равновесной (рис. 37, д).

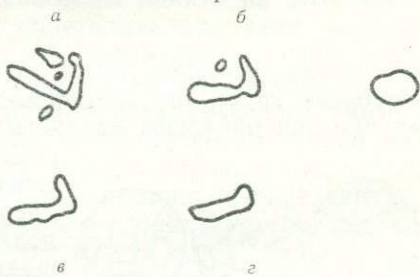


Рис. 37. Преобразование дендритной формы в равновесную

Весьма распространен метод получения равновесных форм кристаллов кристаллизацией шаров, впервые полученных Д. Н. Артемьевым. Шарообразные кристаллы можно изготовить различными способами, проще всего механической обточкой, причем разрушенные части поверхности удаляются растворением и травлением.

В другом приеме капле расплава при соблюдении особых предосторожностей дают затвердеть в полушарообразный или линзовидный кристалл. Округленные кристаллы получают также

по способу Наккена—Киропулоса. С учетом атомной структуры кристалла монокристаллический шар нужно представлять полиэдром с весьма большим числом граней (рис. 38). Из всех гра-

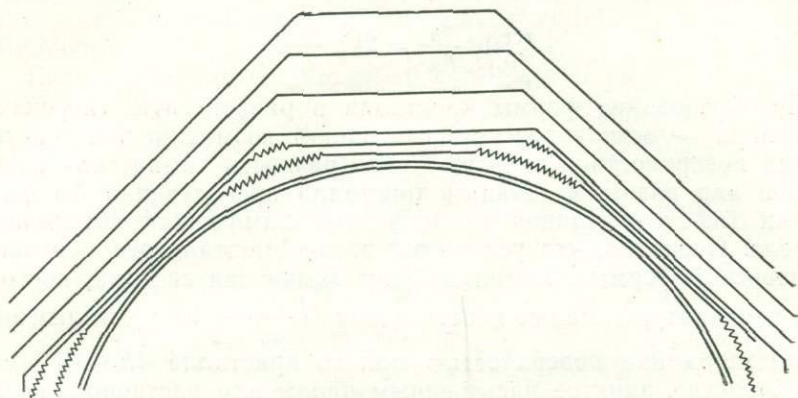


Рис. 38. Схема превращения кристалла с искусственно приданной шаровой поверхностью в анизотропную форму

ней только немногие растут повторно, оставаясь гладкими, все остальные грани огрубляются. Так как огрубленные грани (на рисунке они показаны волнистыми линиями) растут быстрее, чем

гладкие, последние образуют плоские сечения шара, размеры которых непрерывно увеличиваются. При продолжающемся росте кристалла площадь гладких граней увеличивается до тех пор, пока сначала отдельные, а потом все грани не пересекутся в ребрах. В результате образуется полиэдр, габитус которого определяется скоростями роста отдельных граней. На рис. 38 схематически представлены последовательные моменты такого процесса.

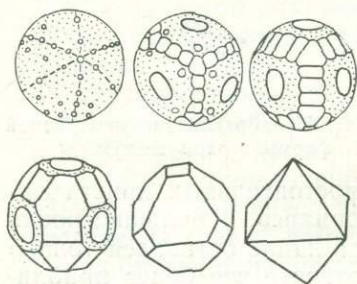


Рис. 39. Превращение шара кварцов под влиянием колебаний температуры в равновесную октаэдрическую форму (по М. П. Шаскольской)

Кристаллы с искусственно приданной формой исследовались методом колебаний температуры. Кристаллы различных исходных форм вместе с запасом вещества помещались в насыщенный раствор. Вся система подвергалась колебаниям температуры, причем одновременно производилось перемешивание или встряхивание раствора. М. П. Шаскольская из кристалла алюмо-калиевых

квасцов вытачивала шар диаметром 3 см и помещала в насыщенный раствор тех же квасцов, налитый в резиновый мячик, который герметически заклеивался и далее медленно вращался вокруг оси. Через каждые два часа мячик автоматически нагревался на 2—3°C. При нагревании шар немного растворялся, а при охлаждении рос вследствие пересыщения. Через несколько месяцев шар приобрел форму правильного октаэдра, которая уже оставалась неизменной (рис. 39).

ГЛАВА V

ТЕОРИИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

§ 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Отсутствие удовлетворительной теории образования реального кристалла — это прежде всего результат больших сложностей, которые таят в себе реальные кристаллы, обычно со множеством самых разнообразных дефектов. Будучи порожденными в процессе кристаллизации, дефекты далее способны влиять на этот процесс. Решающую роль в процессе кристаллизации чаще играет химизм и строение среды, и теорию кристаллизации следует рассматривать как частное выражение теории фазовых переходов, но непременно с учетом всех особенностей кристаллического анизотропного состояния. Полный учет не осуществлен ни одной из современных теорий. Все они исходят из ряда упрощающих условия роста предпосылок, что все же обеспечивает определенную, хотя часто узкую область их применения в практике кристаллизации. Почти каждая теория объясняет только одну сторону процесса кристаллизации (адсорбционную, диффузионную, дислокационную и т. п.). Одни подходят к решению проблемы кристаллизации только с термодинамических позиций, без учета прежде всего анизотропных особенностей кристаллического строения веществ, другие, восполняя в некоторой степени этот пробел, видят в кристалле идеальную ненарушенную «решетку». Современная дислокационная теория учитывает только один тип дефектов — дислокации. Феноменологические теории послойного и нормального роста кристаллов ближе других к достижению цели, но базируются они на гомеоплярном кристалле с примитивной кубической решеткой и большинство их авторов мало используют данные кристаллохимии. Плодотворным для практики получения монокристаллов представляется рассмотрение образования кристаллов в кристаллохимическом аспекте. Вероятно, можно ставить под сомнение возможность создания «универсальной» теории роста кристаллов, учитывающей все явления, которые связаны с ростом кристаллов. Тем не менее есть основания надеяться на то, что

теория роста, максимально приближающая нас к практике кристаллизации, со временем будет создана.

В настоящее время наиболее развиты теории послойного роста кристаллов (молекулярно-кинетические и дислокационная) и теории нормального, или молекулярно-шероховатого, роста кристаллов из расплавов, и признан кристаллохимический подход в объяснении процессов кристаллизации.

Современные теории роста кристаллов, как в целом кинетика кристаллизации, изучают законы отклонения от равновесных состояний. Это значит, что теория при больших пересыщениях, когда критический зародыш состоит лишь из нескольких атомов, не может использовать термодинамические выражения, а должна быть кинетической.

§ 2. РОЛЬ ДИФфуЗИИ В ПРОЦЕССАХ РОСТА

Диффузионный процесс обеспечивает перенос массы к кристаллу и рассеяние теплоты кристаллизации. Только при кристаллизации из чистых расплавов перенос массы отсутствует и скорость подачи кристаллизующихся частиц наибольшая по сравнению с переносом в растворе.

Диффузия — это необратимый самопроизвольно протекающий в системе процесс выравнивания концентраций молекул или других частиц под влиянием беспорядочного теплового движения. Скорость молекулярной диффузии $\frac{dm}{dt}$ определяется первым законом Фика:

$$\frac{dm}{dt} = D \frac{dc}{dx} \Delta S, \quad (V.1)$$

где D — коэффициент диффузии; $\frac{dc}{dx}$ — градиент концентрации; ΔS — площадь, через которую идет перенос.

Молекулярная диффузия осуществляется в неподвижном растворе при малых пересыщениях, в вязких средах, а также при росте кристаллов в тонких пленках жидкостей и капиллярах.

Около растущего кристалла образуется слой, ограниченный с одной стороны поверхностью кристалла, а с другой — пересыщенным раствором. По толщине слоя происходит падение концентрации c до c_0 — концентрации насыщения раствора. Слой раствора вблизи кристалла называют диффузионным пограничным слоем, или двориком кристаллизации. Толщина его увеличивается со временем и градиент концентрации уменьшается, в связи с этим снижается скорость диффузии. Это зависит от размера кристалла, положения его в сосуде. Вокруг кристалла (рис. 40) возникают концентрические кривые, соответствующие линиям равных концентраций в растворе. Они по мере удаления от кристалла искажаются и расстояния между ними увеличиваются. Изоконцентра-

ты показывают уменьшение концентрации от вершин к центру грани.

Выступающие участки поверхности кристалла — вершины и ребра — находятся в более выгодном положении в отношении питания, чем средние участки грани, поэтому и вдоль поверхности возникают градиенты пересыщения. Чем выше пересыщение, тем больше тангенциальный градиент пересыщения, вследствие чего в кристалле возникают включения раствора.

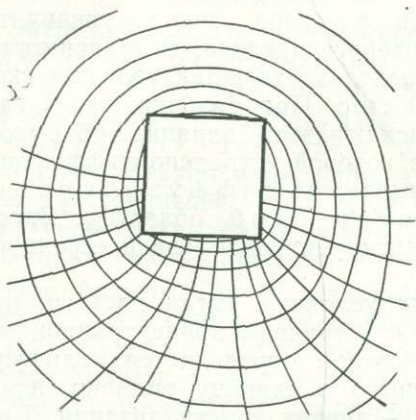


Рис. 40. Смещение линий равных концентраций вокруг растущего кристалла NaClO_3

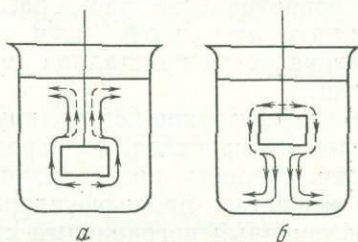


Рис. 41. Концентрационные потоки в пересыщенном (а) и непересыщенном (б) растворах

Разность плотностей раствора в диффузионном пограничном слое и в объеме приводит к естественной конвекции. Концентрационные потоки возникают за счет изменения концентрации раствора при росте и растворении кристалла, конвекционные — за счет выделения или поглощения тепла, сопровождающего кристаллизацию. Концентрационные потоки должны быть восходящими у поверхности растущего кристалла и нисходящими, когда кристалл растворяется (рис. 41).

При конвективном движении раствора утоньшается пограничный слой, возрастают градиенты концентраций, нормальные к поверхности кристалла, увеличивается скорость его роста. Весьма существенно, что тангенциальные градиенты пересыщения благодаря выравниванию концентраций конвекционными потоками уменьшаются. Это благоприятное обстоятельство создает предпосылки для получения однородных кристаллов при больших пересыщениях, чем в спокойной среде. Время (мин), в течение которого формируется диффузионный пограничный слой, называют временем нестационарного режима роста, так как скорость роста непостоянна. Затем при постоянстве пересыщения наступает стационарный режим роста.

В условиях же принудительного движения кристалла в растворе или перемешивания раствора толщина пограничного слоя уменьшается, увеличивается нормальный градиент концентрации, уменьшаются и выравниваются градиенты пересыщения вдоль поверхности кристалла. Это условия скоростного выращивания относительно однородных кристаллов.

Увеличивая скорость движения раствора, можно увеличить скорость роста граней, но до некоторого предела. В зависимости от температуры и пересыщения предел достигается уже при скоростях движения раствора 10—30 см/с. При больших скоростях перемешивания (20—110 см/с) исключается влияние объемной диффузии. Эта область условий, в которой устранено диффузионное сопротивление раствора, называется диффузионно-неконтролируемой, или кинетической, областью. Здесь кинетика роста кристаллов не лимитируется диффузией строящих частиц.

В диффузионно-контролируемых условиях, когда раствор, окружающий кристалл, «однороден» и устранены концентрационные потоки, скорость роста грани кристалла определяется количеством вещества, продиффундировавшего в единицу времени через диффузионный пограничный слой — дворик кристаллизации. Тогда закон роста и растворения, по В. Нернсту и И. И. Андрееву должен совпадать со вторым законом диффузии Фика:

$$\frac{dm}{dt} = KS(c - c_0), \quad (V.2)$$

где $\frac{dm}{dt} \cdot \frac{1}{S}$ — скорость диффузии; $K = \frac{D}{d}$ — численный коэффициент, изменяющийся от одной грани к другой; иначе, K — постоянная, определяемая интенсивностью притока к грани питательного вещества; d — толщина пограничного слоя (обычно менее 10^{-3} мкм), также неодинаковая для различных граней.

§ 3. МЕХАНИЗМ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ДВУМЕРНЫМИ ЗАРОДЫШАМИ

Согласно теории Косселя кристалл растет посредством повторимого хода, путем встраивания частиц в структуру только в привилегированных местах роста, которыми служат изломы (положения у полукристалла). Повторимые ходы частиц, увеличивая объем кристалла, не изменяют его поверхности, следовательно, не изменяют и поверхностной энергии.

С другой стороны, ранее было показано, что источниками изломов на плотноупакованной гладкой (сингулярной) грани служат ступени. Последние благодаря высокой плотности изломов представляют собой своего рода стоки для адсорбированных одиночных атомов. В условиях роста ступенчатые участки (на вицинальных гранях) выклиниваются, оставляя позади себя сингулярную

поверхность, дальнейший рост которой возможен при появлении новых источников ступеней.

Этими источниками ступеней служат двумерные зародыши, дислокации, места соприкосновения между кристаллом и его контейнером, границы зерен между двумя соприкасающимися кристаллами различной ориентации, инородные макроскопические частицы, двойники и т. д.

Энергии ступеней разной генерации и частоты присоединения в них (ступенях) неодинаковы, поэтому выделяют механизм роста сингулярной грани двумерными зародышами и дислокационный механизм.

Несингулярная грань растет нормальным механизмом. Механизм нормального роста определяется непрерывным присоединением частиц по всей шероховатой поверхности, равномерно покрытой изломами, количество которых не лимитирует скорости кристаллизации.

При больших Δc в метастабильной области рост кристалла может идти за счет присоединения уже имеющихся в среде трехмерных агрегатов частиц («зародышей», «ассоциатов»). С увеличением движущей силы кристаллизации доля, вносимая в скорость роста этим механизмом, должна увеличиваться.

Покажем, что кинетика кристаллизации бездефектной сингулярной грани при небольших отклонениях системы от равновесия Δc лимитируется скоростью образования двумерного зародыша I_n (III.18). Согласно расчетам (Бартон и др., 1959) вероятность (скорость) образования двумерного зародыша мала вплоть до относительного пересыщения β в несколько десятков процентов. Тангенциальное же разрастание его Λ происходит с большой скоростью.

Скорость движения одиночной прямолинейной ступени «элементарной» (соответствующей в кристалле Косселя ребру элементарной ячейки) высоты. Ступени, растущие на поверхности кристалла, имеют фронт, изрезанный изломами. Адсорбированные на грани частицы образуют адсорбционный слой, находящийся в равновесии с изломами и окружающей кристалл средой. Если равновесие нарушается, то в местах изломов переход частиц в твердую фазу ведет к возникновению на поверхности плоских потоков. Расход вещества в адсорбционном слое пополняется за счет поступления новых молекул из окружающей среды. Таким образом, непосредственно конденсация происходит на боковых участках ступеней. Процесс роста ступени из газовой фазы определяется движением частиц по схеме: пар \rightarrow адсорбционный слой \leftrightarrow ступень, вдоль ступени \leftrightarrow излом.

Вероятность прямого попадания атома из пара в ступень или ее излом мала, так как площадь торца ступени составляет всего лишь $\sim 0,01\%$ от площади видциальной грани. Плотность же изломов велика (II.2), диффузия атомов вдоль ступени к излому

не может быть лимитирующей стадией. Равновесие адсорбционный слой — ступень достигается мгновенно.

Общий поток атомов j_V за счет объемной диффузии из пара в адсорбционный слой равен

$$j_V = \frac{\alpha_K(p - p_0)}{\sqrt{2\pi mkT}} = \frac{n_S - n_{SO}}{\tau_S}, \quad (V.3)$$

где α_K — коэффициент конденсации (аккомодации) для перехода пар → адсорбционный слой, меньший единицы; коэффициент α_K представляет собой отношение числа частиц, «застрявших» в адсорбционном слое к числу частиц, столкнувшихся с ним, так как часть их отражается поверхностью этого слоя. Пренебрегая движением ступени и учитывая большую скорость обмена атомами с изломами, можно j_V выразить через концентрацию атомов в адсорбционном слое, достигшего стационарного состояния:

$$j_V = \frac{n_S - n_{SO}}{\tau_S},$$

где n_S — действительная концентрация атомов на поверхности вдали от ступени при условии равновесия с газовой фазой; n_{SO} — равновесная поверхностная концентрация атомов, равная концентрации у ступени; τ_S — время жизни атома на поверхности до ухода его в пар (II.4). Величина n_S определяется n_{SO} и степенью пересыщения γ :

$$n_S = n_{SO} \frac{p}{p_0}. \quad (V.4)$$

Диффузионный закон Фика (для одномерного диффузионного потока вдоль оси y , перпендикулярной к ступени) записывается в виде

$$j_S = D_S \frac{\partial n_S}{\partial y}. \quad (V.5)$$

Наименьшая длина стока (y) частиц, прилипших к плоской поверхности, к ступени определяется длиной их свободного пробега X_S (II.6). Заменяя в формуле (V.5) ∂n_S потоком на ступень ($n_S - n_{SO}$), $y - X_S$, получим выражение скорости движения прямойлинейной ступени Λ_∞ :

$$\Lambda_\infty = 2a^2 \frac{D_S}{X_S} (n_S - n_{SO}), \quad (V.6)$$

здесь множитель 2 определяется потоком частиц к ступени с двух сторон, a^2 — площадь, занимаемая одной частицей, $\frac{D_S}{X_S}$ — скорость поверхностной диффузии.

Для того, чтобы выразить Λ_∞ через пересыщение, вспомним, что $D_S = \frac{X_S^2}{\tau_S}$ (из уравнения Эйнштейна), а также (II.3), (II.4), (V.4) и подставим их в формулу (V.6). Тогда

$$\Lambda_\infty = 2X_S v e^{-\frac{W}{kT}} \frac{\Delta p}{p_0}, \quad (V.7)$$

где W — полная энергия испарения адатома, равная $\omega_S + \omega'_S$.

Физический смысл уравнения (V.7) состоит в следующем. Молекулы, ударившись о поверхность кристалла в «диффузионной зоне» шириной в $2X_S$, будут адсорбироваться на движущейся ступени с большим числом мест обмена (изломов). Скорость, с которой движется край слоя, пропорциональна относительному пересыщению $\frac{\Delta p}{p_0}$. По достижении слоев края кристалла его

«творческая» функция прекращается, он образует завершенную поверхность. Дальнейший рост возможен только при образовании новой ступени. Сравнение двух скоростей I_n (III.18) и Λ (V.7) говорит в пользу второй, находящейся не в экспоненциальной за-

висимости от $\Delta\mu$ $I_n \sim e^{-\frac{\text{const}}{T\Delta\mu}}$, а в линейной $\Lambda \sim \Delta\mu$. Медленная стадия роста сингулярной грани, стадия образования на ней двумерного зародыша (ступени) и будет лимитирующей.

И. Н. Странский и Р. Каишев (1939) указывают на следующую зависимость нормальной скорости роста грани $V(\lambda)$ от переохлаждения ΔT :

$$v(\lambda) = \frac{k_0}{\Delta T} \exp\left(-\frac{U_S}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{k_1}{T\Delta T}\right), \quad (V.8)$$

где k_0 — множитель, слабо зависящий от температуры; U_S — энергия активации, требуемая для присоединения новых атомных рядов к периферии двумерного зародыша; k_1 — константа, связанная с существованием энергетического порога для образования двумерного зародыша на грани растущего кристалла. В этой формуле предполагается, что каждый образующийся зародыш разрастается на всю плоскость. Если одновременно образуется несколько зародышей на грани, то скорость роста грани будет меньше. Такие и более сложные ситуации будут рассмотрены позднее.

График зависимости скорости роста $v(\lambda)$ от пересыщения (рис. 42) подтвержден экспериментально на примере роста кристалла из пара. Можно видеть, что существует некоторое критическое пересыщение β_k , необходимое для образования двумерных зародышей. При $\beta > \beta_k$ скорость роста сингулярной грани не лимитируется скоростью образования двумерных зародышей и линейно зависит от пересыщения. В растворах подобные зависимости

однозначно определить трудно из-за адсорбированной «шубы» из растворителя. Признаком двумерного зародышеобразования может служить образование слоев у ребер и вершин. Однако такое образование часто происходит благодаря особенностям диффузионного поля около кристалла (см. рис. 40).

Р. Каишевым (1966) достаточно убедительно доказано двумерное зарождение и распространение слоев при электрокристаллизации на совершенных гранях кристаллов серебра. При подаче тока на торец кристалла Ag, растущего из раствора азотнокислого серебра в форме капилляра, автор добивался получения прерывистого прохождения тока в виде отдельных импульсов. Эта прерывистость определяется прерывистым характером кристаллизации серебра, во время которой и проходил ток. Количество электричества, протекающего за один импульс, соответствует числу электронов, необходимых для восстановления того количества серебра, которое перекрывает площадь капилляра монокристаллическим слоем.

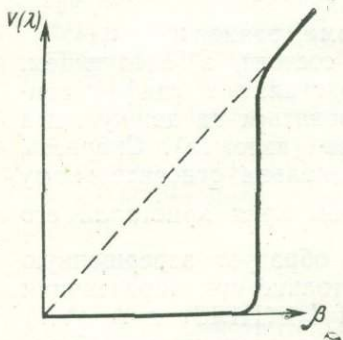


Рис. 42. Теоретическая кривая зависимости скорости роста совершенного кристалла от пересыщения при двумерном зародышеобразовании

Кривая на рис. 42 отражает идеализированную зависимость $v=f(\Delta T)$. В реальных системах свой вклад в рост кристалла могут вносить двумерные зародыши при малых пересыщениях благодаря наличию примесей в среде или ступеней

происхождения, в связи с чем можно наблюдать смещение кривой $v(\lambda) - \beta$ влево.

В работах А. Н. Колмогорова и др. указывается, что зависимость нормальной скорости роста грани от пересыщения, в свою очередь, существенно влияет на размеры этой грани. К моменту появления нового зародыша на данном участке поверхности предыдущий разрастается до размера $\sim \left(\frac{\Lambda_\infty}{I_n}\right)^{1/3}$, где $\Lambda_\infty \sim \Delta\mu$.

Если размер грани кристалла $l \ll \left(\frac{\Lambda_\infty}{I_n}\right)^{1/3}$, то ее нормальная скорость

$$v(\lambda) \sim I_n l^2. \quad (V.9)$$

При обратном неравенстве нормальная скорость

$$v(\lambda) \sim a(\Lambda_\infty^2 I_n)^{1/3} \quad (V.10)$$

и не зависит от размера грани.

Существенно, что вокруг каждой ступени создается область пониженного пересыщения (n_{SO}), где образование зародышей маловероятно.

Если передвигается эшелон параллельных ступеней (рис. 43), расстояние между которыми Δr , то скорость движения одиночной ступени выразится:

$$\Lambda'_{\infty} = 2X_{Sv} \cdot e^{-w/kT} \frac{\Delta p}{p_0} \operatorname{th} \frac{\Delta r}{2X_S}, \quad (\text{V.10})$$

где $\frac{\Delta r}{2X_S}$ — величина отклонения поглощающей поверхности от вертикали. При $\Delta r \gg X_S$ (угол θ мал) $\operatorname{th} \frac{\Delta r}{2X_S} \rightarrow 1$, и уравнение (V.10) сводится к (V.7). При $\Delta r \ll X_S$ (угол θ велик) $\operatorname{th} \frac{\Delta r}{2X_S} < 1$ и соответственно $\Lambda'_{\infty} < \Lambda_{\infty}$, т. е. скорость движения ступеней должна снижаться с уменьшением Δr .

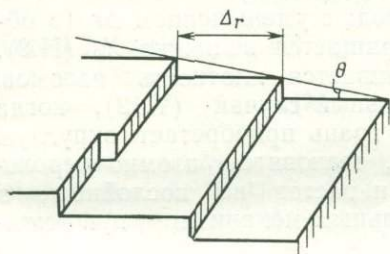


Рис. 43. Эшелон параллельных ступеней

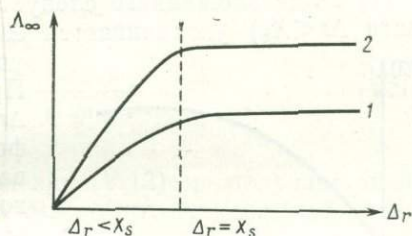


Рис. 44. Зависимость скорости движения ступени λ_{∞} от расстояния между ступенями (Δr)

А. А. Чернов (1961) дает более точное выражение зависимости скорости движения ступени от Δr , с учетом времени релаксации τ , необходимого для восстановления равновесия вблизи ступени; времени жизни молекулы в состоянии адсорбции на поверхности τ_s ; величины отклонения поглощающей поверхности от вертикали $\frac{\Delta r}{2X_S}$; кинетического коэффициента кристаллизации ступени $\beta_{ст}$, характеризующего скорость обмена частицами между ступенью и адсорбционным слоем:

$$\Lambda_{\infty} = \frac{\operatorname{th} \frac{\Delta r}{2X_S}}{1 + \frac{D_S}{\beta_{ст} X_S} \operatorname{th} \frac{\Delta r}{2X_S}} \cdot \frac{2a^2 D_S (n_S - n_{SO})}{X_S}, \quad (\text{V.11})$$

где $\beta_{ст} = 1 + \frac{X_S \tau}{\gamma \tau_s}$, γ — степень пересыщения.

График зависимости Λ_{∞} от Δr представлен на рис. 44. Кривая 1 соответствует малому значению $\beta_{ст}$ по сравнению с величиной

скорости поверхностной диффузии $\frac{D_S}{X_S} \left(\frac{D_S}{\beta_{\text{ст}} X_S} \gg 1 \right)$. Это имеет место, если кристаллизация затруднена, например, химической реакцией. Кривая 2 отвечает обратному соотношению двух скоростей $\left(\frac{D_S}{\beta_{\text{ст}} X_S} \ll 1 \right)$.

Нормальная скорость роста грани связана со скоростью движения ступени зависимостью

$$v(\lambda) = \frac{a}{\Delta r} \Lambda_{\infty}, \quad (\text{V.12})$$

где $\frac{a}{\Delta r} = \text{tg } \theta$, θ — угол отклонения вицинального холмика от ориентации плотноупакованной грани (рис. 16,а)

Из вышеизложенного следует вывод: с уменьшением Δr (в области $\Delta r < X_S$) увеличивается θ , сокращается величина X_0 (II.2), увеличивается плотность изломов. Предельный случай (V.12), когда $\Delta r = a$, грань приобретает округлую форму, становится атомно-шероховатой и растет не послойным, а нормальным механизмом, при котором

$$v(\lambda) \sim \frac{\Delta p}{\rho_0}.$$

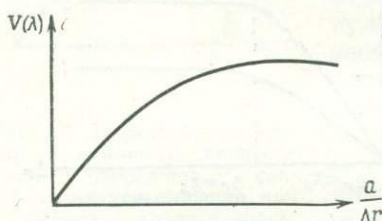


Рис. 45. Нормальная скорость роста грани, по которой движется эшелон ступеней ($\Delta r < X_S$) в функции $\frac{a}{\Delta r}$

Исходя из соотношений (V.3), (V.4), (V.6), (V.11) и (V.12) получаем уравнение для нормальной скорости роста кристалла из паров:

$$v(\lambda) = \frac{a}{\Delta r} \cdot \frac{2a^2 D_S}{X_S} (n_S - n_{S0}) \frac{\text{th} \frac{\Delta r}{2X_S}}{1 + \frac{D_S}{\beta_{\text{ст}} X_S} \text{th} \frac{\Delta r}{2X_S}} =$$

$$= \frac{2a^3 X_S}{\Delta r} \cdot \frac{\rho_0 \beta}{\sqrt{2\pi m k T}} \cdot \frac{\text{th} \frac{\Delta r}{2X_S}}{1 + \frac{D_S}{\beta_{\text{ст}} X_S} \text{th} \frac{\Delta r}{2X_S}}, \quad (\text{V.13})$$

где $\beta = \frac{\Delta p}{\rho_0}$ — относительное пересыщение (не смешивать с $\beta_{\text{ст}}$ — кинетическим коэффициентом кристаллизации ступени).

Графическое изображение зависимости $v(\lambda)$ от $\frac{a}{\Delta r}$ дано

на рис. 45. Максимального и постоянного значения нормальная скорость роста грани достигает, когда становится равным $v^*(\lambda)$.

$$v^*(\lambda) = \frac{\operatorname{th} \frac{\Delta r}{2X_S}}{1 + \frac{D_S}{\beta_{\text{ст}} X_S} \operatorname{th} \frac{\Delta r}{2X_S}}.$$

Из уравнения (V.13) выписываем коэффициент конденсации α_k , равный

$$\alpha_k = \frac{2X_S a^3}{\Delta r} \cdot \frac{\operatorname{th} \frac{\Delta r}{2X_S}}{1 + \frac{D_S}{\beta_{\text{ст}} X_S} \operatorname{th} \frac{\Delta r}{2X_S}}. \quad (\text{V.14})$$

Тогда уравнение (V.15) примет вид

$$v(\lambda) = jv a^3 = \alpha_k \frac{a^3 p_0 \beta}{\sqrt{2\pi m k T}}, \quad (\text{V.15})$$

где $a^3 = V_0$ — объем молекулы.

Выведенное А. А. Черновым уравнение (V.13) не получает экспериментального подтверждения. Весьма симптоматично, что кривая $v(\lambda) \sim \frac{h}{\Delta r}$ по достижении максимума обрывается вниз. Нормальная скорость роста остается максимальной и постоянной, если допустить большую толщину слоя h .

§ 4. ДИСЛОКАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ РОСТА

Современная дислокационная теория роста кристаллов претендует на полное описание роста кристаллов из газовой фазы. Ее основы заложены В. Бартоном, Н. Кабрерой и Ф. Франком (1959). В СССР феноменологическая часть этой теории развивается А. А. Черновым (1961, 1971). Теория объединяет в себе представления о росте кристаллов, созданные Дж. В. Гиббсом, М. Фольмером, В. Косселем, И. Н. Странским, Р. Каишевым, и дислокационную теорию Франка (Рид, 1957).

В классической теории роста скорость перемещения идеально гладкой (плотнупакованной) грани растущего кристалла пропорциональна частоте появления на ней двумерных (плоских) зародышей (новых атомарных или молекулярных слоев). Разрастание слоя, или перемещение краев неукомплектованных зародышей, происходит достаточно быстро и можно думать, что оно не лимитирует скорости кристаллизации. Вероятность образования нового слоя ничтожна при пересыщениях ниже 25—50%. Однако реальные кристаллы растут с наблюдаемыми скоростями при пересыще-

нии в 1% или ниже, и большинство правильных и хорошо образованных кристаллов получается в действительности при низких пересыщениях. Все это указывает на то, что реальные кристаллы несовершенны.

Одно из несовершенств кристаллов — дислокации, обеспечивающие наличие готовых ступеней на поверхности плотноупакованной грани кристалла. Представление о дислокациях возникло в результате изучения

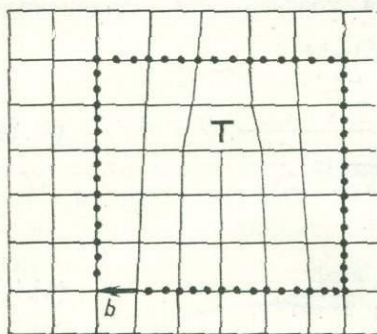


Рис. 46. Схема краевой дислокации. Знаком T показан край полуплоскости, \vec{b} — вектор Бюргерса

образует замкнутой петли. Дислокация — это линейное несовершенство, для которого контур Бюргерса разомкнут; вектор, замыкающий разомкнутый контур, называется вектором Бюргерса (рис. 46; 47).

Различают краевые, винтовые, косые или криволинейные дислокации.

Краевую дислокацию удобно представить себе так, что в разрез кристаллической решетки вставлена добавочная полуплоскость (рис. 46). Край полуплоскости образует линию — ось дислокации, которая простирается вдоль всего кристалла. В краевой дислокации вектор Бюргерса перпендикулярен оси дислокации. Если вектор \vec{b} параллелен оси дислокации BB' , определяют винтовую дислокацию (рис. 47). Краевые и винтовые дислокации — крайние разновидности дислокаций. Косые, или криволинейные, дислокации представляют собой промежуточные по ориентировке \vec{b} относительно оси дислокации.

Может быть вставлено несколько полуплоскостей, тогда вектор Бюргерса соответственно увеличивается. Дислокации различаются по знаку, в зависимости от того, «сверху» (+) или «снизу» (—) вставлена полуплоскость в случае краевой дислокации. В положительной винтовой дислокации движение вдоль контура Бюргерса

кристаллической породы пластического течения. Было обнаружено, что в деформированных металлах линии скольжения выявляют важные кристаллические плоскости, и нормальное скольжение возникает в направлении наиболее плотной упаковки атомов в плоскости скольжения.

На любой плоскости идеальной решетки кристалла можно провести линию через ближайшие соседние атомы так, что она образует замкнутую плоскую петлю. Такая линия называется контуром Бюргерса. Подобная линия в реальном кристалле, имеющем геометрический дефект дислокационного типа, не

от более высокого уровня к низкому происходит по часовой стрелке (см. рис. 47), в отрицательной — против часовой стрелки.

Положительная и отрицательная винтовые дислокации дают начало спиралям роста, закручивающимся соответственно

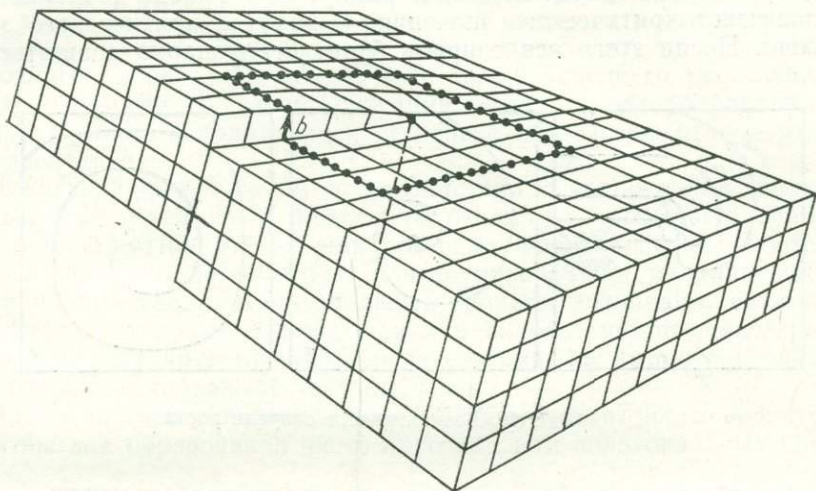


Рис. 47. Схема винтовой дислокации

по часовой стрелке или против нее. Атомные плоскости в кристалле расположены вокруг оси дислокации по спирали по правому или левому венту. На расстояниях, превышающих несколько межмолекулярных расстояний от линии дислокации, искажение кристалла сглаживается.

Исходной позицией дислокационной теории роста является наличие в кристалле винтовых дислокаций. Дислокация характеризуется избыточной энергией, которая суммируется из энергии оборванных или искаженных связей в ядре дислокации и энергии слабых напряжений вокруг дислокаций (упругих напряжений). Энергия дислокации зависит от механических свойств кристалла и прямо пропорциональна квадрату вектора Бюргерса, который вдоль дислокации остается неизменным, поэтому дислокация не может кончаться в кристалле.

За счет избыточной энергии в области ядра дислокации вещество обладает повышенной химической активностью и поэтому рост, окисление, плавление и растворение всегда начинаются на дефектах и идут более интенсивно вдоль них.

Выходя на поверхность кристалла, винтовая дислокация создает незарастающую ступень, высота которой равна проекции вектора Бюргерса дислокации на нормаль к поверхности; если

дислокация нормальна к поверхности, то высота ступени равна вектору Бюргерса.

Вблизи оси дислокации будет сказываться зависимость пересыщения от радиуса кривизны ступеньки. Ступень будет закручиваться в спираль до тех пор, пока радиус ее у выхода дислокации не достигнет критического значения — радиуса критического зародыша. После этого вся спираль будет стационарно вращаться.

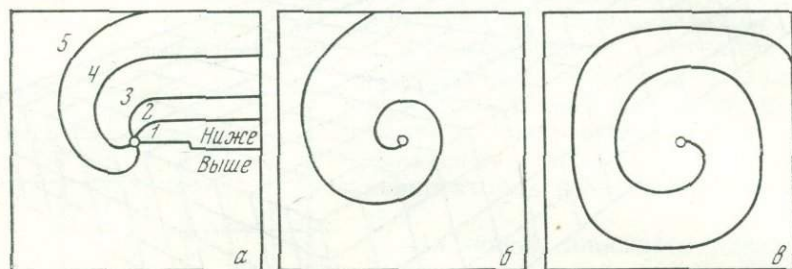


Рис. 48. Возникновение спирали роста

На рис. 48 показано последовательное положение ступеньки 1, 2, 3, 4, 5 и образование спирали роста (а, б, в). Вначале ступенька перемещается параллельно самой себе. За счет большей скорости перемещения ступеньки вблизи оси винтовой дислокации произойдет искривление ступеньки и образование спирали. Искривленная часть ступеньки менее устойчива, так как ее радиус кривизны ρ мал, эффективное пересыщение тоже мало, следовательно, и скорость ее перемещения здесь уменьшится, пока не будет достигнуто равновесное состояние при $\rho = \rho_k$. Это состояние соответствует такой форме спирали, при которой все ее части перемещаются с одинаковой угловой скоростью ω

$$\omega = \frac{\Lambda_{\infty}}{2\rho_k} \quad (\text{V.16})$$

Здесь ρ_k — критический радиус кривизны двумерного зародыша, равный

$$\rho_k = \frac{a\varphi''}{2kT \ln \gamma} \quad (\text{V.17})$$

φ'' — удельная свободная краевая энергия.

Тангенциальная скорость перемещения участка спирали с радиусом кривизны ρ при небольших пересыщениях равна

$$\Lambda_{\rho} = \Lambda_{\infty} \left(1 - \frac{\rho_k}{\rho}\right) \quad (\text{V.18})$$

Если кривизна у точки выхода оси дислокации велика $\rho < \rho_k$, то рост в этом участке происходить не может, вследствие чего вдоль оси дислокации образуется в процессе роста кристалла полый пустой канал.

Различают круговые и полигональные спирали. Круговые спирали возникают в случае независимости скорости роста от кристаллографического направления. Это происходит, когда длина свободного пробега частицы $X_S \gg X_0$ больше среднего расстояния между изломами. В такой ситуации частица, адсорбированная вблизи ступеньки, прилипнет к ступеньке независимо от ориентации последней.

Полигональные спирали в соответствии с выраженной анизотропией скоростей роста кристалла отражают симметрию грани (см. рис. 22). При этом линии ростовых фронтов располагаются преимущественно параллельно плотноупакованным направлениям на грани кристалла. Полигональные спирали возникают, если не выполняется условие $X_S \gg X_0$, так что изломы немногочисленны, далеко отстоят друг от друга, и расстояния, на которые перемещаются адсорбированные частицы, малы.

Часты промежуточные случаи, когда условия роста неблагоприятны для образования чисто круговых или полигональных спиралей.

Число оборотов спирали в 1 с определяет активность спирали, равную $\frac{\omega}{2\pi}$. По существу активность спирали — число ступеней, проходящих через данную точку за 1 с. Активность характеризует мощность дислокации, как генератора ступеней, «выпускающего» витки с той или иной частотой. Расстояние между витками Δr равно:

$$\Delta r = 19\rho_k.$$

Исходя из уравнений (V.17), $\Delta r = 19\rho_k$ и допуская пересыщение β малым, выразим $\frac{\Delta r}{2X_S}$ через пересыщение:

$$\frac{\Delta r}{2X_S} = \frac{19V_0q''}{2kTX_S} \frac{1}{\beta} = \frac{\beta_k}{\beta}.$$

Подставляя это выражение в уравнение (V.13), получим

$$v(\lambda) = \frac{V_0 p_0}{\sqrt{2\pi mkT}} \frac{\beta^2}{\beta_k} \frac{\text{th} \frac{\beta_k}{\beta}}{1 + \frac{D_S}{\beta_{cr} X_S} \text{th} \frac{\beta_k}{\beta}}. \quad (\text{V.19})$$

На рис. 49 показана зависимость нормальной скорости роста спирального холмика от относительного пересыщения β . При малых β ($\beta < \beta_k$), когда Δr велико и диффузионные поля между сту-

пенями не перекрываются, нормальная скорость характеризуется квадратичной зависимостью от пересыщения $\lambda \sim \beta^2$. Если же пересыщение увеличивается, то расстояние между ступенями уменьшается, перекрывая диффузионные поля, питание ступеней ухудшается, и скорость роста становится прямо пропорциональной пересыщению $\lambda \sim \beta$. Такая зависимость получила подтверждение в экспериментальных работах ряда авторов.

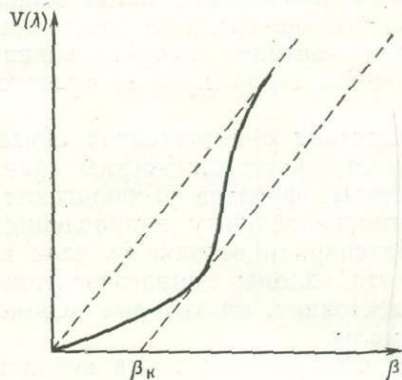


Рис. 49. Зависимость нормальной скорости роста от относительного пересыщения



Рис. 50. Спираль роста: наложение двух спиралей разного направления (карбид кремния)

Таким образом, при определенных условиях возможна замена спирального механизма нормальным.

Если на поверхность кристалла выходит несколько винтовых дислокаций, возможен ряд вариантов. Прежде всего заметим, что одна дислокация может обеспечить рост всей кристаллической грани. Две дислокации противоположного знака, но с равными по модулю нормальными компонентами вектора Бюргера будут генерировать замкнутые петли (рис. 50). При этом рост возможен лишь при условии, что расстояние между дислокациями $d > 2r_k$. В случае двух дислокаций одинакового знака при $d > 2r_k$ скорость роста будет такой же, как и при наличии одной дислокации. Если $d < 2r_k$, возможны два случая: 1) $d \ll 2r_k$ — скорость вращения спиралей ω вдвое больше, чем для одиночной спирали; 2) d не намного меньше $2r_k$ — активность пары лежит в интервале между одной и двумя активностями одиночной спирали.

В общем случае активность группы дислокаций отличается от активности одиночной дислокации множителем ϵ , который в случае группы дислокаций одного знака будет тем больше, чем больше дислокаций содержится в группе. Расстояние между витками

$$\Delta r = \frac{19r_k}{\epsilon}$$

Как ни велика активность группы дислокаций по сравнению с активностью одиночной, абсолютное значение активности не может превзойти некоторого максимума, потому что скорость перемещения ряда ступеней убывает с уменьшением расстояния между ними.

Как при наличии одной, так и нескольких дислокаций на грани кристалла возникают холмики роста — вицинальные пирамиды (см. рис. 19).

Впервые спирали Леммлейном были обнаружены на гранях монокристаллов карборунда SiC . Изучалась кинетика спирального роста на легкоплавком (температура плавления 44°C) и легколетучем органическом веществе паратолуидине $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \times \text{NH}_2$. Был показан механизм возникновения винтовых дислокаций и спирального роста при кристаллизации паратолуидина из газовой фазы на крышке замкнутой стеклянной камеры, поставленной на предметный столик микроскопа. При помощи миниатюрного нагревательного устройства тонко регулировалась температура камеры, а тем самым и скорость роста кристаллов на конденсационной поверхности камеры. Покадровая микрокиносъемка позволила проследить и изучить динамику спирального роста. Было обнаружено, что морфологическая картина поверхности растущего кристалла меняется в зависимости от температуры кристаллизации. Паратолуидин растет послойно с толщиной слоя, достигающей до бимолекулярной при небольшом переохлаждении. Для измерения толщины слоя использовался метод Коварского, основанный на закономерном изменении интерференционной окраски тонких кристаллов.

В результате исследования были конкретизированы условия возникновения спиралей. При больших переохлаждениях кристаллы обычно растут из расплава скелетно с ворончато углубленными гранями. К концу роста с понижением переохлаждения расплава происходит постепенное зарастание этого углубления с краев грани. При смыкании слоев в центре грани всегда образуется шов (след не вполне точного совмещения решетки кристалла в месте стыка слоев). Возникший таким образом дефект строения (т. е. дислокация) и становится постоянно действующим активным местом спирального нарастания слоев грани (рис. 51). Изучая кинетику образования спиралей, авторы наблюдали их возникновение лишь при определенных термодинамических условиях. При малой концентрации — упругости паров и температуре, отличающейся на $8-10^\circ\text{C}$ от точки плавления, когда рост незаметен на глаз, симметрия кристалла проявляется наиболее сильно. У ромбического паратолуидина спирали имеют форму вытянутых четырехугольников. Если постепенно увеличивать скорость роста, повышая концентрацию паров паратолуидина, то спирали принимают все более изометричную форму в результате увеличения числа ребер; симметричные четырехугольники переходят в восьмиугольники, и далее спирали принимают округлые формы. Существует

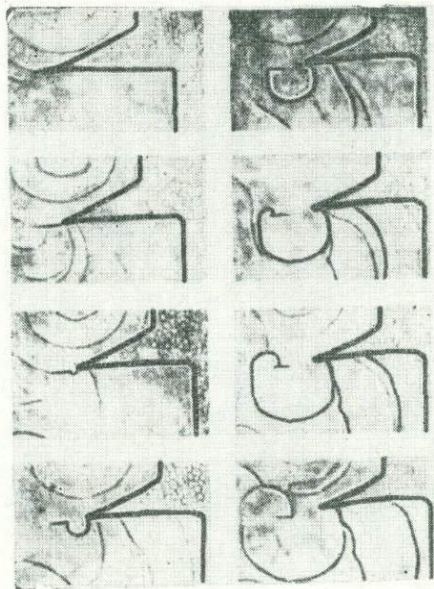


Рис. 51. Процесс образования первого витка спирали в месте стыка встречных слоев

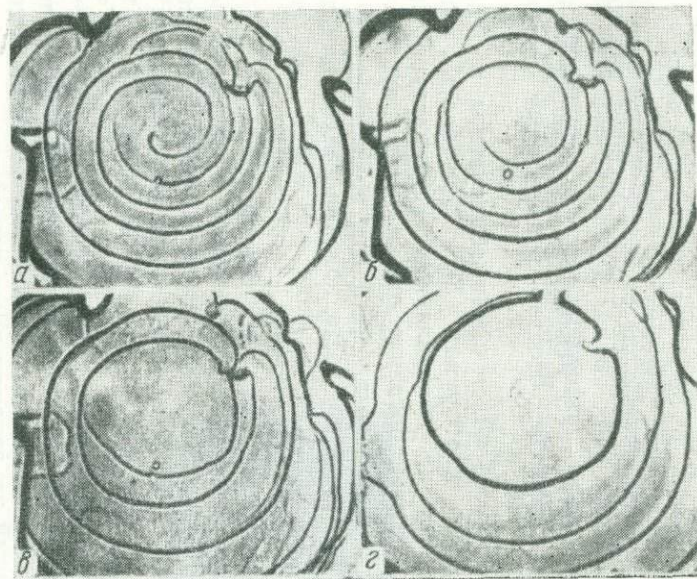


Рис. 52. Последовательный распад спирального слоя кристаллов паратолуидина (а, б, в, г) при $\times 200$

много механизмов возникновения дислокаций в растущем кристалле, некоторые будут описаны позднее.

В условиях опыта наблюдалось и вырождение спирали (рис. 52). У легколетучих веществ форму спирали можно длительно сохранить только в том случае, если внезапно прервать процесс роста. Если же рост кристаллов продолжается, то спирали со временем вырождаются без образования новых витков, а последний виток спирали как бы отрывается от центра и начинает перемещаться радиально. Если этот конец спирали достигает фронта роста предыдущего витка, то он сливается с ним и образует замкнутую окружность. При строго стационарных условиях дальнейший рост происходит в результате распространения образовавшихся таким образом концентрических окружностей. Вырождение спирали можно ускорить, увеличивая скорость роста. Выродившиеся спирали становятся невидимыми на гранях даже тех кристаллов, которые росли по спиральному механизму.

Спирали роста обнаружены на многих естественных и синтетических кристаллах различных систем со всевозможными габитусами, в том числе и нитевидными, с различными типами связей; на гомеоплярных и ионных кристаллах, металлах и органических соединениях.

§ 5. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПОСЛОЙНОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Феноменологическая теория исходит из представления, согласно которому в кинетической области кинетика кристаллизации при наличии уже готовых ступеней определяется движением этих ступеней, их формой, взаимным расположением, высотой и коллективным взаимодействием друг с другом. Вспомним, кинетическая — это область кристаллизации, в которой поверхностные процессы играют лимитирующую роль, как более медленные по сравнению с массопереносом. Феноменологическую теорию иначе называют теорией элементарных процессов роста, под которыми подразумевают микроявления, происходящие в окружающем кристалл слое толщиной порядка размеров неоднородностей поверхности.

При анализе механизмов послойного роста были в значительной мере рассмотрены элементарные процессы роста: движение прямой и искривленной (спиральной) мономолекулярной ступени как одиночной, так и эшелона ступеней; зависимость скорости роста от расстояния между ступенями. Рассмотрим движение макроступеней, зависимость скорости их роста от толщины, распад ступеней, их коллективное взаимодействие.

Непосредственные наблюдения за ростом кристаллов показывают, что на поверхности могут быть ступени различной высоты. Скорость роста ступени полимолекулярной высоты (h) должна определяться количеством вещества, поступаю-

щего непосредственно из пара j_V и количеством вещества, доставляемого из адсорбционного слоя путем поверхностной диффузии j_S . В приближенном варианте скорость роста Δh ступени в зависимости от ее толщины определяется выражением

$$\Delta h = j_V a^3 + \frac{j_S a^2}{h}. \quad (V.20)$$

Такая зависимость между тангенциальной скоростью роста $\Delta \rho$ и толщиной слоя спирали (h) (рис. 53) получила экспериментальное подтверждение (Леммлейн, 1973).

В работах А. А. Чернова рассмотрено также движение макроскопических (более 100 параметров элементарной ячейки) ступеней. Если торец ступени — плотная макроскопическая грань кристалла, то перемещение ее возможно за счет либо образования зародышей, либо выходов дислокаций на поверхности. Наиболее вероятно появление зародышей во входящем остром углу между плотной гранью и ступенью. Если образуются зародыши меньше по толщине, чем ступени, то можно наблюдать распад ступеней в процессе роста.

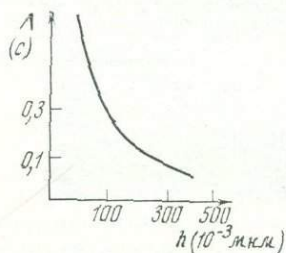


Рис. 53. Зависимость тангенциальной скорости роста от толщины спирального слоя

При малых пересыщениях торец ступени может быть размыт изломами и флуктуациями, стадия образования зародышей перестает лимитировать движение ступени, рост и распад ее зависят от питания ее торца. Интенсивность распада макроступени растет с пересыщением (с возможным образованием двумерных зародышей). И если при небольших пересыщениях имеет место зависимость $v(\lambda) \sim \Delta \mu$, то с ростом $\Delta \mu$ возможен участок $v(\lambda) \sim (\Delta \mu)^2$, а при интенсивном распаде $v(\lambda)$ будет расти быстрее, чем $\sim (\Delta \mu)^2$. Когда же распад и уменьшение расстояния между витками спирали приведут к большой средней плотности изломов на поверхности, последняя станет атомно-шероховатой, и послойный рост заменится на нормальный механизм с непрерывным присоединением частиц по всей шероховатой поверхности кристалла (см. частный случай V.12):

$$v(\lambda) = \beta (\Delta \mu), \quad (V.21)$$

где β — кинетический коэффициент кристаллизации, характеризующий скорость присоединения частиц к поверхности кристалла.

При росте из газовой фазы торец макроскопической ступени питается частично непосредственно из газовой фазы, частично путем поверхностной диффузии, это питание становится при определенных пересыщениях неравномерным, и ступень (ее торец)

может прогнуться (рис. 54), что нередко приводит к распаду ступени, а в некоторых случаях и к образованию дендритообразных пластинчатых кристаллов. Процесс распада ступени с увеличением пересыщения и при постоянном пересыщении доказан экспериментально.

При росте кристалла из раствора важнейшей проблемой становится транспортировка питающего материала к поверхности кристалла. Она определяется в основном диффузионными процессами в растворе, по сравнению с которыми значимость диффузии по поверхности кристалла ничтожна.



Рис. 54. Прогибание торца ступени с выделением менее высокой ступени

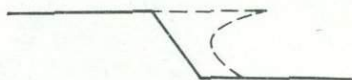


Рис. 55. Распад торца ступени с образованием нависшего слоя

Если весь раствор неподвижен, то рост кристалла лимитирует диффузионное сопротивление раствора, пропорциональное линейному размеру объема, занятого раствором, и обратно пропорциональное коэффициенту диффузии (см. ниже).

Если раствор перемешивается, то к диффузионным процессам прибавляется гидродинамический перенос вещества. Скорость роста кристаллов увеличивается. Однако у поверхности кристалла всегда сохраняется тонкий слой неподвижной жидкости и перенос растворенного вещества через него происходит путем объемной диффузии.

Учитывая эти особенности роста кристаллов из раствора, А. А. Чернов при выводе формулы скорости роста ступени определяет распределение концентрации над ее поверхностью с учетом только объемной диффузии в растворе в предположении, что поверхностная диффузия пренебрежимо мала. Распад макроскопической ступени при росте из раствора должен происходить не как в случае роста кристаллов из паров с выделением более низкой ступени, а с образованием нависшего слоя (рис. 55), так как объемная диффузия обеспечивает более высокую концентрацию раствора вблизи выпуклого угла. Такие нарастающие встречные слои способны перекрывать маточный раствор преимущественно в средней части грани.

Исследования слоистого роста кристаллов и скорости движения отдельных ступеней показывают, что ступенчатая структура поверхности кристалла существенно зависит от условий роста (пересыщения, температуры и т. д.). Можно предвидеть коллективные эффекты, сопровождающие движение некоторого количества ступеней, когда в результате флуктуации плотности ступеней (число ступеней на единицу поверхности) возможно воз-

никновение кинематических (ударных) волн (рис. 56).

Допустим на поверхности кристалла движение эшелона элементарных ступеней. Скорости перемещения этого эшелона и его угол наклона будут зависеть от плотности ступеней, от расстояния между ступенями. При неизменном расстоянии наклон и скорость остаются постоянными. Если в какой-либо момент времени резко увеличивается плотность ступеней в некотором участке эшелона (это может быть следствием временного увеличения пересыщения, распада крупной ступени и т. д.), то в данном месте ступени начнут влиять друг на друга, появится почти «истинная» небольшая ступень и возникнет разрыв плотности с угловой точкой.

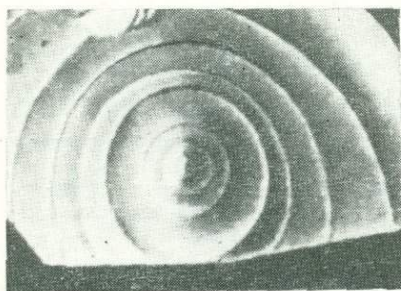


Рис. 56. Кинематические волны на грани тетраэдра кристалла NaBrO_3 .

Образование ударных ступеней предсказано Ф. Франком и Н. Кабрерой, А. А. Черновым же исследовано более подробно в рамках данной теории возникновения разрыва плотности и эволюция ее во времени. Им показано, что разрыв плотности возникает при самых разнообразных возмущениях, в результате

которых на поверхности создаются участки, где плотность ступеней по абсолютной величине возрастает. Образование кинематической волны с угловыми точками делает профили поверхности весьма разнообразными.

Таким образом, на поверхности кристалла нужно считаться с макроскопическими ступенями двух типов.

«Истинные» ступени, устойчивость которых определяется анизотропией поверхностной энергии. Для них достаточно постоянны скорость и стационарная форма.

Макроступени, представляющие собой слабые кинематические волны плотности элементарных ступеней и наклоненные под малым углом к поверхности кристалла. На них возможны изменения плотностей ступеней, связанные с флуктуациями пересыщения, и при резком увеличении плотности ступеней они могут переходить в «истинные» ступени.

Экспериментально наблюдается возникновение кинематических волн на гранях, послойно растущих из газовой и жидкой фаз.

§ 6. КИНЕТИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Количественной характеристикой кинетики послойного роста кристалла служит $\beta_{ст}$ — кинетический коэффициент кристаллизации ступени, нормального — кинетический коэффициент кристал-

лизации всей атомно-шероховатой поверхности β , где изломы «размазаны» по поверхности. Величины $\beta_{ст}$ и β выражаются в сантиметрах на секунды для газов и растворов и в сантиметрах на секунды градусы — для расплавов. Кинетический коэффициент кристаллизации (ККК) характеризует скорость присоединения частиц к кристаллу, потому что величина его связана с отправными точками роста — «источниками» (дислокациями, плоскими зародышами и др.) и определяется преимущественно потенциальным барьером для кристаллизации в изломе. Величина ККК, связанная с природой и структурой кристаллической поверхности, температурой и концентрацией (пересыщением), в общем случае зависит от кристаллографической анизотропии (Чернов, 1961, 1971); в растворах она колеблется в пределах $10^{-5} - 10^{-3}$ см/с, в расплавах — более единицы.

Кинетический коэффициент кристаллизации ступени $\beta_{ст}$ вводится в краевое условие, связывающее поток газа и пересыщение на ступени:

$$D_S \frac{\partial n_S}{\partial y} = \beta_{ст} (n_S - n_{S_0}). \quad (V.22)$$

Физический смысл $\beta_{ст}$ лучше выявляется из уравнения (V.22), представленном в виде

$$\frac{D_S}{\beta_{ст}} \frac{\partial n_S}{\partial y} = (n_S - n_{S_0}).$$

Если $\beta_{ст} \rightarrow \infty$, тогда $n_S = n_{S_0}$ т. е. концентрация атомов у ступени равна равновесной концентрации их в адсорбированном слое при данной температуре.

Другой способ введения $\beta_{ст}$ (V.11) дает иной результат для скорости эшелона ступеней.

При росте ступени из газовой фазы

$$\beta_{ст} = \frac{1}{a^2 n_S} a \frac{av}{X_0} e^{-\frac{E_{газ}}{kT}}, \quad (V.23)$$

где $a \cdot \frac{a}{X_0}$ — плотность изломов; $E_{газ}$ — энергия активации роста кристалла, она существенна для химической реакции и равна константе скорости этой реакции; ν — частотный фактор.

При росте ступени из раствора переход частиц из раствора в кристалл сопряжен с выходом их из сольватной оболочки и освобождением места на изломе от адсорбированного растворителя. Эти процессы требуют преодоления потенциальных барьеров. Из-за малой величины поверхностной диффузии в растворах до некоторой степени оправдан вывод кинетического коэффициента кристаллизации ступени $\beta_{ст}$ из краевого условия (V.22) и вве-

дение его в формулу скорости движения ступени (V.7):

$$\Lambda_{\infty} = \left(a \cdot \frac{a}{X_0} \frac{v \cdot e^{-\frac{E}{kT}}}{c_0} \right) \Delta c.$$

Здесь Δc мало; E — энергия активации роста кристаллов, связанная с разрывом сольватной оболочки. Общий множитель, стоящий перед Δc , пропорционален $\beta_{ст}$:

$$\beta_{ст} = a \frac{a}{X_0} \frac{v e^{-\frac{E}{kT}}}{c_0}. \quad (V.24)$$

При росте ступени из расплава при небольшом $\Delta \mu$ ($\Delta \mu = \frac{\Delta H \cdot \Delta T}{T_0}$)

$$\Lambda_{\infty} = \left(a \frac{a}{X_0} \frac{v e^{-\frac{E}{kT}}}{T_0} \frac{\Delta H}{kT_0} \right) \cdot \Delta T,$$

где E — энергия активации для вязкости $\simeq 0,5-0,3 \Delta H$; $\frac{\Delta H}{kT_0}$ — энтропия плавления. Общий множитель, стоящий перед ΔT , равен $\beta_{ст}^T$:

$$\beta_{ст}^T = a \frac{a}{X_0} \frac{v e^{-\frac{E}{kT}}}{T_0} \frac{\Delta H}{kT_0}. \quad (V.25)$$

Кинетический коэффициент кристаллизации ступени из расплава практически (реально) приравнивается к кинетическому коэффициенту кристаллизации атомно-шероховатой поверхности β^T , который входит в выражение нормальной скорости роста поверхности кристалла нормальным механизмом (V.21).

$$v(\lambda) = \beta^T \Delta T,$$

где β^T — несколько меньше

$$\beta^T = a \left(\frac{a}{X_0} \right)^2 \frac{v \cdot e^{-\frac{E}{kT}}}{T_0} \frac{\Delta H}{kT_0}.$$

Для используемых металлов экспериментальные данные по β^T составляют 3—50 см/с·град, в частности, на грани (111) Si $\beta_{ст}^T = 63$ см/с·град.

Непосредственно экспериментально кинетический коэффициент кристаллизации не находят, но из кинетических формул (зависимости скорости роста кристаллической поверхности от величины движущей силы кристаллизации) представляется возможным выявить его зависимость от параметров кристаллизации.

Трудности определения величины β связаны в основном с измерениями пересыщений (переохлаждений) непосредственно на фронте кристаллизации.

Для суждения о контролирующей стадии процесса кристаллизации необходимо иметь количественное представление об энергии

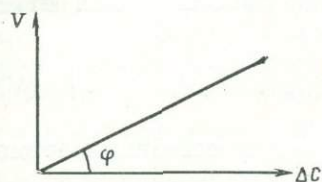


Рис. 57. Линейная зависимость нормальной скорости роста от пересыщения

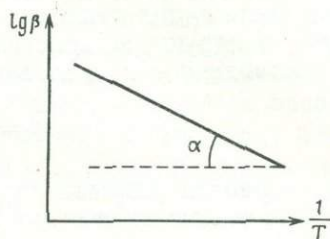


Рис. 58. Температурная зависимость β и определение энергии активации процесса роста.

активации роста кристаллической поверхности E . Ведь поверхностные процессы определяют кинетику роста кристалла, если величина β , связанная с E обратной зависимостью, будет минимальна по сравнению со скоростью диффузии. Однако сведения по E очень скудны.

Энергия активации роста грани пинакоида кварца ~ 20 ккал/моль. Грани $\{0001\}$ кварца атомно-шероховатые и растут из водного раствора нормальным механизмом со скоростью (V.21).

$$v(\lambda) \sim \beta \Delta c,$$

где β определяется уравнением (V.25). Угол наклона прямой на рис. 57 определяет величину β ($\beta \sim \text{tg } \varphi$).

Поскольку зависимость β от температуры экспоненциальная (V.25), строим ее в координатах $\lg \beta - \frac{1}{T}$ (рис. 58). Угол наклона прямой α соответствует энергии активации роста E . $v(\lambda) \sim \beta \sim e^{-E/RT}$ $E \sim 20$ ккал/моль ~ 1 эВ. Подставив значение E в уравнение вероятности (III.2), видим, что $\omega \simeq 10^{-6}$, т. е. из одного миллиона попыток только одна частица присоединяется к кристаллу.

§ 7. СВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ С ДИСЛОКАЦИОННОЙ ТЕОРИЕЙ

Р. Каишев связал молекулярно-кинетическую теорию роста идеальных кристаллов с дислокационной теорией роста несовершенных кристаллов, оперируя средними работами отрыва. Сравнения проводятся на примере грани куба кристалла Косселя, на которую выходит винтовая дислокация, образующая ступень.

По теории Р. Каишева, при данном пересыщении может расти только та ступень, средняя работа отрыва ($\bar{\varphi}$) от которой больше химического потенциала (μ), т. е.

$$|\bar{\varphi}| > |\mu|.$$

При учете одних лишь сил взаимодействия между ближайшими атомами в структуре кристалла средняя работа отрыва от ступени, составленной из n атомов, равна

$$\bar{\varphi} = 3\Psi - \frac{\varphi}{n}, \quad (\text{V.26})$$

где ψ — работа разрыва одной связи между соседними атомами (ранее мы ее называли ϵ).

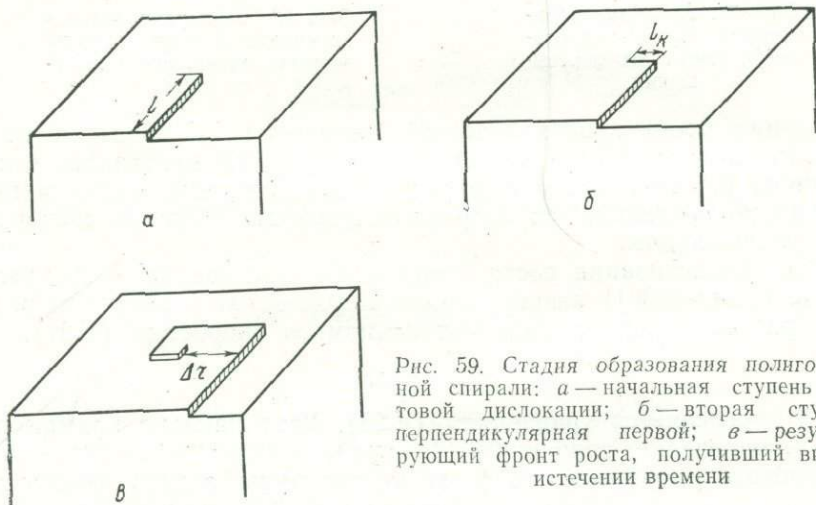


Рис. 59. Стадия образования полигональной спирали: а — начальная ступень винтовой дислокации; б — вторая ступень, перпендикулярная первой; в — результирующий фронт роста, получивший вид по истечении времени

С другой стороны, химический потенциал паров равен средней работе отрыва от ступени с длиной двумерного зародыша, соответствующего данному пересыщению. На грани куба этот зародыш можно считать квадратом со стороной, составленной из n_K атомов, и тогда средняя работа отрыва равна

$$\bar{\varphi}_K = 3\Psi - \frac{\psi}{n_K}.$$

Отсюда следует, что необходимое условие роста ступени $n > n_K$, т. е. при данном пересыщении могут расти только такие ступени, длина которых больше стороны двумерного зародыша, соответствующего этому пересыщению.

Пусть длина ступени на грани несовершенного кристалла, обусловленная выходом винтовой дислокации, $l > l_K$, где l — длина

стороны двумерного зародыша (рис. 59, а). За время роста t она сместится вперед параллельно себе на расстояние l_k . Одновременно с этим от центра выхода дислокации отходит новая перпендикулярная первой ступень длиной l_k (рис. 59, б), которая также начнет участвовать в дальнейшем росте и т. д. Через малый отрезок времени фронт роста приобретает вид, представленный на рис. 59, в, т. е. закручивается в полигональную спираль с расстоянием между ступенями $\Delta r = 4l_k$. При дальнейшем росте спираль сохраняет форму с углом поворота, равным 90° , и периодом вращения, равным $4t$, причем каждая ступень смещается вперед на расстояние $\Delta r = 4l_k$. Может быть определена связь между расстоянием и пересыщением паров $S = \ln \frac{p}{p_\infty}$. Согласно теории разницы между средней работой отрыва бесконечного кристалла $\bar{\varphi}_\infty = 3\psi$ и средней работой отрыва φ_n для стороны двумерного зародыша равна

$$\bar{\varphi}_\infty - \bar{\varphi}_k = \frac{\psi}{n_k}.$$

Поскольку $l_k = n_k a$, где a — параметр решетки, то для расстояния Δr получаем

$$\Delta r = \frac{4\psi a}{kTS}. \quad (\text{V.27})$$

§ 8. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕССЫ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА

Работа образования зародыша на дефектах поверхности может оказаться меньшей, а вероятность образования — большей, чем на атомно-гладких участках. Дефектами, снижающими энергетический барьер образования зародышей, могут быть микроскопические пылинки на поверхности, грубые неровности рельефа, скопления вакансий, примесей, прилипающие молекулярные агрегаты маточной среды. Особенно активными должны быть электрически заряженные дефекты.

На основе электронно-микроскопического исследования поверхностей диэлектрических и полупроводниковых кристаллов Г. И. Дистлер связывает зародышеобразование и рост с точечными дефектами и электрическими свойствами этих поверхностей.

Заряженные точечные дефекты ответственны за многие физические и физико-химические свойства кристаллов, такие, как окраска, люминесценция и т. п.

Электрическая структура кристаллов определяет дальнедействующий механизм кристаллизации, а именно ориентирующее действие поверхности кристаллов через аморфные граничные слои. В последних возникают локальные индуцированные поляризационные структуры, по всей вероятности, электретьного типа.

Рассмотрим три наиболее интересных эксперимента, которые подтверждают вышеизложенные выводы.

Декорирование серебром поверхности сколов сегнетоэлектрика — триглицинсульфата (ТГС) показало, что конденсация, образование зародышей серебра, начинается в первую очередь на поверхности отрицательных доменов. За счет разницы в размерах кристаллов серебра (у границы они крупнее) выявляется доменная структура поверхности ТГС (рис. 60). По мере нагрева ТГС выше точки Кюри (49°C), когда доменная структура перестает существовать, «бывшие» домены некоторое время продолжают выявляться. Нагрев кристалла ТГС при более высоких температурах ($\approx 110^{\circ}$) приводит к равномерному осаждению серебра на поверхности ТГС. Это показывает, что точечные дефекты ТГС, находящиеся во взаимодействии с доменной структурой, продолжают существовать некоторое время и после ее исчезновения. Охлаждение

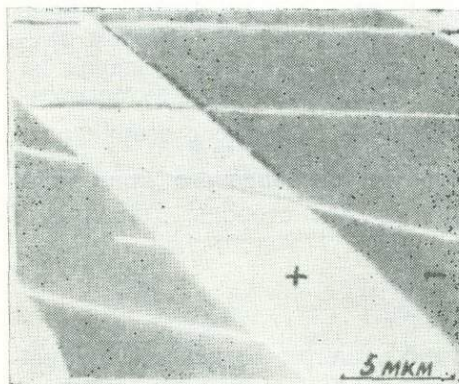


Рис. 60. Доменная структура поверхности кристалла триглицинсульфата (ТГС)

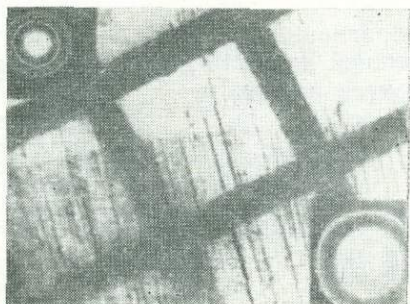
кристаллов ниже точки Кюри снова приводит к выявлению доменной структуры ТГС. Точечные дефекты, следовательно определяют «память» сегнетоэлектрических кристаллов при фазовых переходах II рода.

Зародышеобразование происходит и на новых специально созданных активных центрах. На кристаллах щелочных галогенидов это центры окраски, образующиеся, в частности, при рентгеновском облучении кристаллов. Сравнение картин кристаллизации золота на поверхности исходных кристаллов и образцов с новой дефектной структурой показало увеличение плотности зародышей и почти полное исчезновение всех ориентаций эпитаксиальных кристаллов золота на дефектных образцах.

При исследовании эффектов дальнего действия используются электронно-дырочные ($p-n$)-переходы на поверхности монокристалла кремния. Угольная аморфная пленка наносится на исследуемую поверхность и отделяется от нее, далее декорируется контактная сторона пленки и кристаллов кремния путем термического испарения хлористого серебра. На поверхности кремния образуется монокристаллическая пленка толщиной $\approx 700 \text{ \AA}$ на p -области и тонкая ($\approx 100 \text{ \AA}$) поликристаллическая — на n -области поверхности. При кристаллизации AgCl на контактной стороне углеродной пленки, отделенной от кремния, копируется геометрия

p — n -перехода и избирательный характер кристаллизации AgCl на p — n -областях поверхности кремния (рис. 61). Механизм ориентации пленки объясняется возникновением особых поляризационных структур, отражающих электрический рельеф поверхности кристалла. Активность кристалла может проявляться через пленки толщиной до 1000—1500 Å.

Рис. 61. Картина избирательной кристаллизации AgCl на контактной стороне углеродной реплики, отделенной от поверхности кремния (по Г. И. Дистлеру)



Интересно отметить аналогию между свойствами твердых граничных слоев и свойствами жидких полупорядоченных граничных слоев, расположенных вблизи поверхности растущего кристалла, что указывает на объемный характер поверхностных явлений.

§ 9. ТЕОРИИ НОРМАЛЬНОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВОВ

При послойном росте нужно ожидать образование плоских граней, а при нормальном — округлых поверхностей, отражающих распределение температуры и концентрации в среде. Однако пока нет опытных данных, которые говорили бы об обязательном отсутствии огранки при действии механизма нормального роста.

Выведем зависимость нормальной скорости роста атомно-шероховатой грани от переохлаждения. Рассмотрим простой случай кристаллизации вещества из расплава, представляющего собой однокомпонентную систему. На растущей поверхности кристалла выделяется площадка dS . Если нормальная скорость постоянна и равна λ , то за время dt фронт роста переместится по нормали на расстояние $dh = \lambda dt$. При кристаллизации слоя толщиной dh с площадью dS выделяется теплота

$$dQ_1 = \rho q dh dS = \rho q \lambda dt dS, \quad (V.28)$$

где ρ — плотность кристалла; q — удельная теплота кристаллизации.

Выделившаяся теплота отводится от растущей поверхности как через кристалл, так и через расплав, если температура в зоне кристаллизации выше температуры расплава. Теплота, отводимая

от площадки dS за время dt , равна приблизительно

$$dQ_2 = K_1 \frac{dT_1}{dh_1} dt dS - K_2 \frac{dT_2}{dh_2} dt dS, \quad (V.29)$$

где K_1 и K_2 — соответственно коэффициенты теплопроводности кристалла и расплава; $\frac{dT_1}{dh_1}$, $\frac{dT_2}{dh_2}$ — температурные градиенты, направленные в кристалле по внутренней, а в расплаве — по внешней нормали к dS , и поэтому знаки этих температурных градиентов различны.

Рост кристалла происходит только в том случае, если выделяющаяся теплота непрерывно отводится от площадки dS .

Из условия теплового баланса

$$dQ_1 = dQ_2 \quad (V.30)$$

получаем

$$\lambda \rho q dt dS = \left(K_1 \frac{dT_1}{dh_1} - K_2 \frac{dT_2}{dh_2} \right) \cdot dt dS,$$

или

$$\lambda = \frac{dh}{dt} = \frac{1}{\rho q} \left(K_1 \frac{dT_1}{dh_1} - K_2 \frac{dT_2}{dh_2} \right). \quad (V.31)$$

Если расплав переохлажден незначительно и не перемешивается, то в уравнении (V.29) отводом тепла в сторону расплава можно пренебречь. Весь теплоотвод осуществляется через кристалл, и уравнение (V.31) принимает вид

$$\lambda = \frac{dh}{dt} = \frac{K}{\rho q} \cdot \frac{dT}{dh}, \quad (V.32)$$

где $\frac{dT}{dh}$ — температурный градиент в зоне роста, который направлен по внутренней нормали к кристаллу.

В общем случае нормальная скорость в данном направлении зависит не только от температурного градиента, но и от выбранного направления, а также от размеров кристалла:

$$\lambda = \lambda \left(h \cdot \frac{dT}{dh} \right). \quad (V.33)$$

Различные виды зависимости $\lambda = \lambda(h)$ для достаточно крупных кристаллов сводятся к

$$\lambda = \lambda \left(\frac{dT}{dh} \right). \quad (V.34)$$

Формула (V.34) аналогична (V.21).

При выводе основных кинетических уравнений роста кристалла из расплава сначала допускается, что коэффициент теплопроводности кристалла описывается сферой и холодильник точечных размеров поглощает выделяющееся в системе тепло, будучи помещен в центре кристаллической затравки сферической формы, т. е. симметрия поля температурного градиента в зоне роста кристалла будет шаровой (рис. 62).

Пусть радиус кристалла, который в некоторый момент равен h , через время dt становится $h+dh=h+\lambda dt$. Количество вещества, перешедшего в кристаллическую фазу за время dt , равно объему новообразовавшегося шарового слоя, умноженному на плотность кристалла:

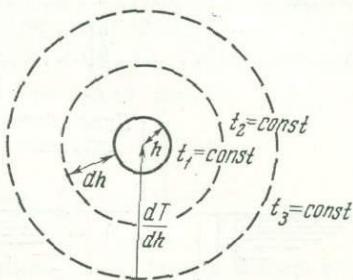


Рис. 62. Сферическая симметрия поля температур и его температурного градиента в зоне роста кристалла

$$dm = 4\pi\rho h^2 dh = 4\pi\rho h^2 \lambda dt. \quad (V.35)$$

Скорость перехода в кристаллическую фазу

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi\rho h^2 \lambda = KS\lambda, \quad (V.36)$$

где S — суммарная поверхность растущего кристалла. Уравнение (V.36) вместе с (V.32) определяет всю кинетику кристаллизации из расплава. Комбинируя выражения (V.32) и (V.36), получаем формулу

$$\frac{dm}{dt} = KS \frac{dT}{dh}, \quad (V.37)$$

в которой, в отличие от формулы Андреева (V.2), градиент концентраций заменен градиентом температур.

В некоторых заданных условиях рост кристалла будет продолжаться до тех пор, пока фронт роста не подойдет к изотермической поверхности температуры плавления, вдоль которой установится равновесие между жидкой и кристаллической фазами, так что кристалл не будет иметь формы многогранника. В форме многогранника кристалл может расти только из переохлажденного расплава внутри области, ограниченной изотермической поверхностью температур плавления (рис. 63). Таким путем Р. Наккен впервые получил из расплава полиэдрической формы кристаллы салола. При переохлаждении расплава, когда $\Delta T > 1,5^\circ\text{C}$, кристаллы росли как полиэдры. По мере уменьшения разности температур плавления и кристаллизации до $0,5^\circ\text{C}$ вдоль ребер и по вершинам начинали образовываться округленные области, которые в дальнейшем расширялись, и кристалл рос в виде шара. Если

разность температур снова повышалась до $1,5^{\circ}\text{C}$, то образовывались грани (010), (100), (110), (111) и (212). Этот эффект был связан с ходом изотерм. В методе Наккена-Киропулоса кристалл окружен сферическими изотермическими поверхностями. При большом охлаждении сферическая изотерма температуры плавления отстает от кристалла, окруженного областью переохлажденного расплава, в результате чего происходит полиэдрический рост. При уменьшении охлаждения или увеличении размера кристалла изотерма T_S приближается к поверхности кристалла. В местах, где кристалл касается изотермы T_S , скорость роста замедляется и поверхность кристалла соответствует изотермической поверхности. Там, где изотерма не касается поверхности, сохраняется фасетка простой формы кристалла. Изменяя степень радиального охлаждения, можно получить кристалл с округленными ребрами и вершинами. В зависимости от расположения нагревателей и конструкции холодильника, определяющих характер отвода тепла, растущему кристаллу можно придать различную форму, например шара, полусферы, эллипсоида и т. п. Форма изотермы кристаллизации отвечает симметрии поля температурного градиента. Свободная поверхность крис-

талла, в результате чего происходит полиэдрический рост. При уменьшении охлаждения или увеличении размера кристалла изотерма T_S приближается к поверхности кристалла. В местах, где кристалл касается изотермы T_S , скорость роста замедляется и поверхность кристалла соответствует изотермической поверхности. Там, где изотерма не касается поверхности, сохраняется фасетка простой формы кристалла. Изменяя степень радиального охлаждения, можно получить кристалл с округленными ребрами и вершинами. В зависимости от расположения нагревателей и конструкции холодильника, определяющих характер отвода тепла, растущему кристаллу можно придать различную форму, например шара, полусферы, эллипсоида и т. п. Форма изотермы кристаллизации отвечает симметрии поля температурного градиента. Свободная поверхность крис-

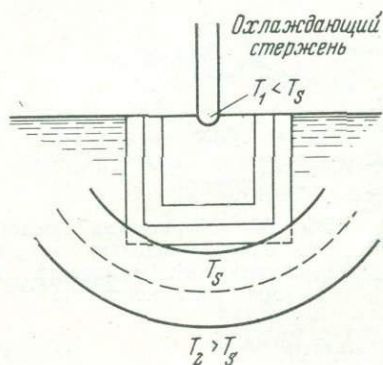


Рис. 63. Врезание полиэдрического фронта роста в изотерму T_S : T_1 — температура холодильника; T_2 — температура перегретого расплава

таллу можно придать различную форму, например шара, полусферы, эллипсоида и т. п. Форма изотермы кристаллизации отвечает симметрии поля температурного градиента. Свободная поверхность крис-

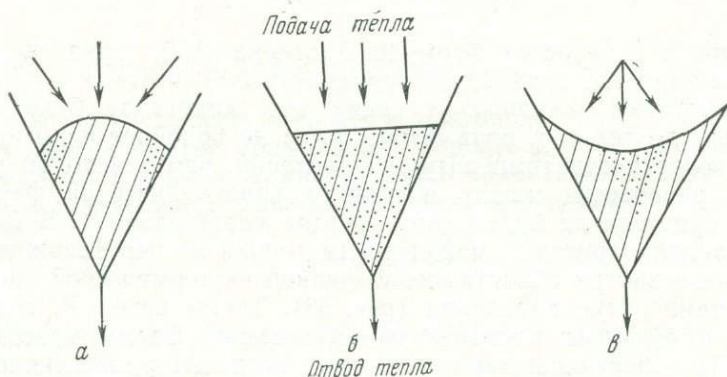


Рис. 64. Зависимость формы изотермы кристаллизации от характера подачи тепла: а — выпуклая, б — плоская, в — вогнутая

таллов, выращиваемых из расплава, способна принимать форму выпуклой (рис. 64, а), плоской (рис. 64, б) либо вогнутой (рис. 64, в) изотермы кристаллизации.

Теории нормального роста кристаллов связаны с именами К. А. Джексона, Дж. Кана, В. Т. Борисова, Д. Е. Темкина и др. Авторами теорий нормального роста всегда учитывается влияние структуры границы раздела кристалл — расплав на механизм и кинетику роста кристалла.

Теория Джексона

По Джексону, нормальный и послойные механизмы роста определяются в условиях, близких к равновесным, структурой поверхности. Последняя зависит от выполнения условия $\alpha \leq 2$, где $\alpha = \frac{\Delta H}{kT_0} \cdot \frac{\eta_1}{u_1}$; η_1 — число ближайших соседей в направлениях, параллельных рассматриваемой поверхности; u_1 — число ближайших соседних атомов в направлении, нормальном поверхности. Грани кристалла с $\alpha \leq 2$ имеют шероховатую поверхность и растут по нормальному механизму, грани с $\alpha > 2$ — гладкую и растут слоевым механизмом. По мере отклонения условий от равновесных гладкие грани становятся шероховатыми, шероховатые ведут к дендритному росту.

Джексон, используя модель, учитывающую ближайшие связи, и полагая, что присоединившиеся частицы свободно располагаются на поверхности (см. рис. 14, в), рассмотрел первоначально плоскую поверхность раздела кристалл — расплав. Было вычислено изменение свободной энергии в зависимости от доли атомных мест, занятых на поверхности при равновесной температуре T_0 :

$$\frac{\Delta F}{NkT_0} = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x). \quad (V.38)$$

Кривая 1 (рис. 65), соответствующая $\alpha=1$, имеет минимум свободной энергии, когда из всех возможных позиций заполнена половина, т. е. в случае шероховатой поверхности; на кривой 3 ($\alpha=10$), наоборот, минимум свободной энергии отвечает случаям, когда из всех возможных мест занято либо очень мало, либо почти все места; в этом случае получается гладкая поверхность. Кривая 2 ($\alpha=2$) отражает промежуточный случай.

Таким образом, поверхность роста будет шероховатой или гладкой в зависимости от выполнения условия $\alpha \leq 2$. Все кристаллы могут иметь шероховатые поверхности, для них не требуется образования поверхностных зародышей. Однако не у всех кристаллов все поверхности должны быть гладкими.

Джексон полагает, что для большинства металлов, кристаллизующихся из расплава, поверхность раздела между фазами

должна быть шероховатой, так как для них $\frac{\Delta H}{kT_0} < 2$, $\frac{\eta}{u_1} < 1$ (для плотноупакованных граней больше или равно 0.5).

Для Ca, Bi, Ge, Si $\frac{\Delta H}{kT_0}$ лежит между 2,2 и 3,2. Для Ge и Si $\frac{\eta}{u_1} = \frac{3}{4}$ [грань (111)] и поверхность раздела должна быть атомно-гладкой, что доказано экспериментально. Наконец, для большинства органических материалов $\frac{\Delta H}{kT_0} > 3,5$

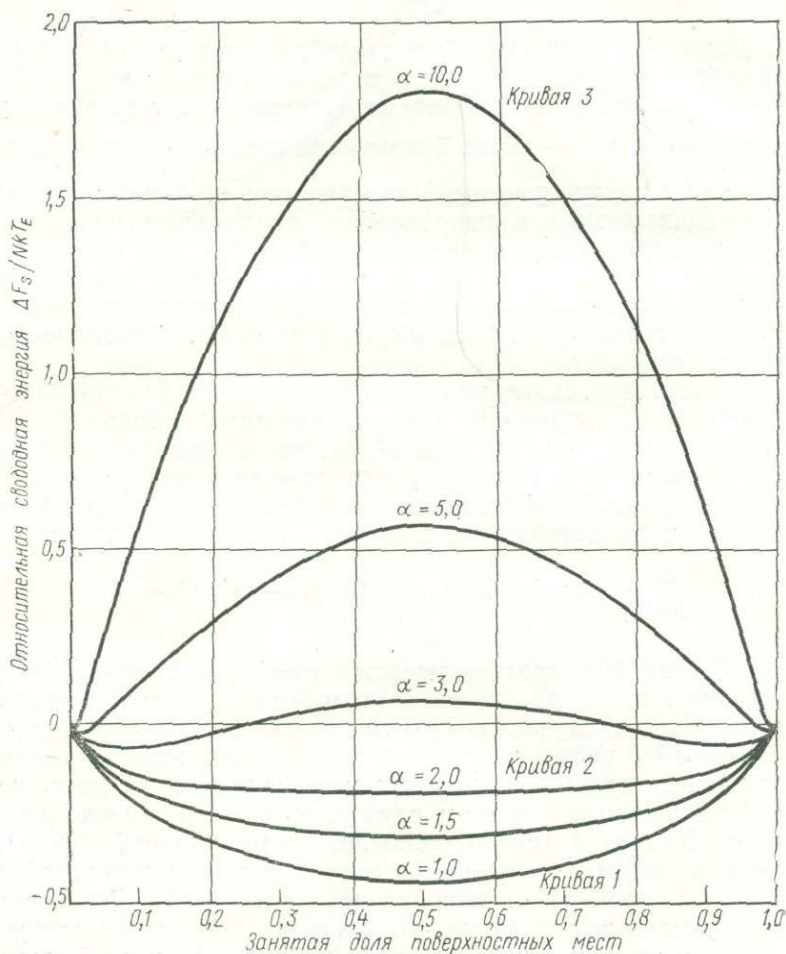


Рис. 65. Относительная поверхностная свободная энергия в функции степени заполнения поверхностных мест

Дж. Кан использует представление о непрерывном росте, не идентичном нормальному. В отличие от последнего, механизмы послынного и непрерывного роста относятся к категории регулярных механизмов роста поверхности кристалла.

У Дж. Кана условия возможности послынного и непрерывного роста связываются с диффузностью границы раздела, под которой понимается постепенное на протяжении нескольких межатомных промежутков изменение свойств вещества при переходе из одной фазы в другую.

В этой теории поверхностная энергия границы определяется средним положением этой границы по отношению к плоскостям атомов в кристаллической структуре. По мере сдвига границы поверхностная энергия скачкообразно (с периодом решетки) меняется. Разница между максимальным и минимальным значениями поверхностной энергии представляет барьер для передвижения границы.

По Кану, основным критерием действия механизмов роста следует считать способность границы сохранять равновесное состояние в присутствии движущей силы.

При послынном росте любой участок поверхности может достичь метастабильного равновесия даже при наличии движущей силы (переохлаждения). Этот участок стремится сохранить свободную равновесную конфигурацию, пока не пройдет ступенька. После прохода ступеньки восстанавливается идентичная конфигурация с той разницей, что поверхность переместилась на расстояние, равное высоте ступеньки.

Если при наличии движущей силы поверхность не находится в равновесии, она будет непрерывно перемещаться, не ожидая прохода ступеньки.

Для любой диффузной границы раздела существует критическая движущая сила

$$\Delta F = \frac{\pi \sigma g_m}{a}, \quad (V.39)$$

где σ — поверхностная энергия; a — межатомное расстояние; $g_m = \frac{F_{\text{макс}} - F_{\text{мин}}}{F_{\text{мин}}}$. Ниже критического значения ΔF рост осуществляется послынным механизмом, а выше — механизмом непрерывного роста.

В случае резкой границы $g \sim 1$. Для большого числа слоев, переходных от твердого к жидкому, при температуре плавления g_m будет очень малым.

На рис. 66 показана теоретическая зависимость $\frac{v(\lambda)\eta}{\Delta T}$ от ΔT , где η — вязкость расплава; 1 — область послынного роста; 2 — переходная область; 3 — область непрерывного роста.

Критическое рассмотрение теории Кана делает необходимым введение ряда поправок. Прежде всего, уравнение, дающее зависимость избытка свободной энергии от ряда параметров, оказывается пригодным только для фазовых превращений II рода.

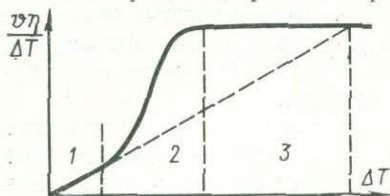


Рис. 66. Теоретическая зависимость $\frac{v\eta}{\Delta T}$ от ΔT

Более существенно, что до сих пор не удалось получить экспериментальное подтверждение зависимости $\frac{v(\lambda)\eta}{\Delta T}$ от ΔT .

Теория Темкина

Эта теория развивает теорию Кана. В ней предлагается феноменологическое описание структуры и кинетики нормального движения плоской границы, не имеющей ступеней, которое становится возможным лишь при отклонениях от равновесия, превышающих критическое (Δf_i — разность свободных энергий фаз). При $\Delta f < \Delta f_i$ граница перемещается за счет образования ступеней и их тангенциального движения.

Теория Борисова

Кановская граница фаз лежит в основе теории Борисова, с той особенностью, что в ней не используется априорное представление о термодинамическом барьере, а учитываются спонтанные тепловые флуктуации на границе раздела фаз. По В. Т. Борисову, плотность точек (мест) роста разделяется на флуктуационную (равновесную) и регулярную (неравновесную) части, чему соответствует разделение возможных механизмов роста на нормальный и регулярные (послойные и непрерывный) механизмы. Нормальный механизм по существу связан со спонтанными тепловыми флуктуациями на границе раздела фаз (рис. 67). Именно поэтому теории

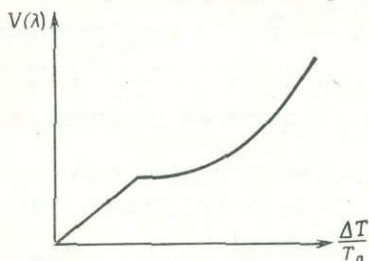


Рис. 67. Линейная зависимость скорости нормального роста от переохлаждения в окрестности равновесия

регулярных механизмов (зародышевого, спирального и непрерывного), которые не учитывают тепловые флуктуации в системе (а используют априорное представление о термодинамическом

барьер), не дают линейной зависимости скорости роста от переохлаждения в окрестности равновесия. Было показано, что линейная зависимость $v(\lambda)$ от $\frac{\Delta T}{T_0}$ характерна для нормального механизма роста. Существование линейной области в начале координат подтверждается экспериментальными наблюдениями (в частности, на металлах).

В. Т. Борисов, А. И. Духин и Ю. Е. Матвеев полагают, что механизм нормального роста (отождествленный с возникновением шероховатых граней) осуществляется независимо от роста по механизму двумерного зарождения и дислокационному, но при больших переохлаждениях нормальный рост может проявиться незначительно, при небольших — рост преимущественно нормальный.

Авторы рассматривают нормальный рост как результат различия равных при температуре плавления потоков частиц на кристалл и из кристалла при условии, что структура границы раздела фаз сохраняется неизменной при отклонении от равновесия. При этом учитываются усредненные по поверхности потоки частиц, а скорость роста связывается со средней вероятностью осуществления элементарной реакции присоединения частицы к кристаллу.

Скорость роста определяется выражением (в нем величины, относящиеся к жидкой фазе, даются с одним штрихом, к твердой — с двумя):

$$v(\lambda) = a\beta'v'e^{-\frac{E'}{kT}} - a\beta''v''e^{-\frac{E''}{kT}}, \quad (V.40)$$

здесь v — средняя частота колебаний частиц; E — энергия активации для перехода частицы из одной фазы в другую; a — период решетки новой фазы; β' — плотность точек роста, которая определяется как средняя вероятность локального динамического разрушения грани кристалла, сохраняющегося на протяжении короткого промежутка времени, но необходимого для осуществления перехода частицы в новую фазу; β'' — вероятность перехода из твердой фазы в жидкую.

При равновесии $T=T_0$, $V=0$, отсюда

$$\frac{\beta'_0}{\beta''_0} = \frac{v''}{v'} e^{-\frac{E'-E''}{kT_0}} = \frac{v''}{v'} e^{-\frac{q}{kT_0}} = e^{-\frac{2q}{3kT_0}}, \quad (V.41)$$

где $\frac{v''}{v'} = e^{-\frac{S'-S''}{3k}}$; S — энтропия; q — теплота перехода на одну частицу (приравненная ранее к ΔH).

Если считать β'' слабой функцией температуры, то она так же, как и β'_0 , имеет значение порядка единицы. Температурная зависимость β' может оказаться существенной, ибо как при отклонении от равновесия в действие могут вступать зародышевый и

дислокационный механизмы роста. Их влияние сказывается в увеличении среднего значения величины β' .

При малом переохлаждении роль плотности точек роста играет величина $\frac{\beta''\beta_0'}{\beta_0''} \approx \beta_0' = \exp(-2q/3kT_0)$.

Авторы в зависимости от энтропии плавления q/kT_0 различают две предельные группы веществ. В первую входят материалы с малым значением q/kT_0 . К ним относятся металлы, для них β_0' близко к единице уже при температуре плавления и поэтому $\Delta\beta'$ может быть только малым. На основании этого полагается, что вклад послойных механизмов в общий поток частиц несуществен. Преимущественным механизмом при любом переохлаждении становится механизм нормального роста. Ко второй группе относятся органические вещества с большой теплотой плавления (салол — $q/kT_0=7,4$; глицерин — $q/kT_0=7,5$). Величина β_0' мала и вклад механизмов нормального роста незначителен.

Теория Борисова позволила выполнить работу по моделированию (первая отечественная работа) на ЭВМ процессов роста кристалла Косселя (Соловьев и др., 1972).

В основу моделирования легла формула вероятности того или иного мгновенного состояния рассматриваемой поверхности $W(l)$

$$W(l) = Y \exp\left(\theta - l \frac{\Delta\phi}{kT}\right), \quad (V.42)$$

где Y — вероятность отрыва за единицу времени атома, имеющего в твердой фазе l ближайших соседей; $\Delta\phi$ — энергия фазового перехода на одну связь; $\theta = q/kT_0$ — энтропия плавления, равная для кристалла Косселя $3\Delta\phi$.

При моделировании вычислялась шероховатость грани, определяемая как среднее число горизонтальных связей атомов кристалла с соседней фазой, приходящееся на один поверхностный атом. На рис. 68 показаны вычисленные зависимости шероховатости от относительного переохлаждения $\frac{\Delta T}{T_0}$ при двух значениях энтропии плавления: $\theta=0,5$ и $\theta=4,5$. Первое значение обеспечивает высокую плотность точек роста и развитую шероховатость грани, главным образом металлов, и поэтому этот вариант должен описывать нормальный механизм роста. Второе значение отвечает веществу, занимающему промежуточное положение между металлами и типичными органическими веществами и растущему по тангенциальному механизму. Кривая 1 на рис. 68, соответствующая $\theta=0,5$, указывает на уменьшение размывающего действия температуры по мере увеличения переохлаждения. Кривая 2 показывает, что увеличению скорости движения грани отвечает большое число зародышей, вместе с тем с увеличением переохлаждения возрастает и шероховатость (снижается число соседних атомов).

Метод моделирования показал характер зависимости скорости роста (а значит, и механизма) от переохлаждения. Нормальный механизм роста эффективнее при малых ΔT и при малых взаимодействиях между атомами, слоевой — при больших взаимодействиях между атомами и больших переохлаждениях.

На основании экспериментальных данных по ряду веществ Д. Е. Овсиенко и Г. А. Алфинцев делают вывод, что полностью подтверждаются теории, рассматривающие кристаллизацию по механизму послойного роста. Во многих случаях оправдываются предсказания теории Джексона, основанные на представлении о шероховатости границы раздела.

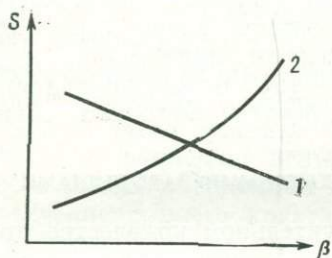


Рис. 68. Зависимость шероховатости s грани от относительного переохлаждения β при $\theta=0,5$ (1) и 4,5 (2)

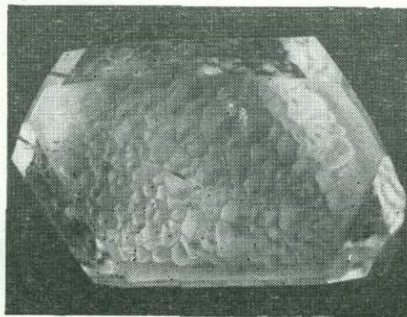


Рис. 69. Грань пинакоида искусственного кристалла кварца

Трудности экспериментальной проверки теории роста прежде всего в том, что все доводы в пользу того или другого механизма остаются косвенными. Так, для «вскрытия» механизма роста используются в эксперименте кинетические зависимости. Теоретически каждому механизму роста присуща своя функциональная зависимость скорости роста $v(\lambda)$ от переохлаждения на границе раздела фаз (ΔT). При росте кристаллов по механизму двумерного зарождения имеет место экспоненциальная зависимость (V.8), по дислокационному же механизму — квадратичная (V.19), а при механизме нормального роста — зависимость линейная (V.37).

Кроме того, при росте кристаллов по механизму двумерного зарождения должно играть роль критическое переохлаждение, ниже которого рост кристалла практически не наблюдается; деформация таких кристаллов должна ускорить рост вследствие возникновения несовершенств и смены механизма роста.

Интересно обратное: если кристалл растет по дислокационному механизму, деформация не должна приводить к существенному изменению скорости роста.

В прозрачных кристаллах с помощью оптических методов можно наблюдать распространение по поверхности кристалла слоев роста с высотой, равной нескольким параметрам элементарной ячейки; образование спиралей роста, возможно, служит доказательством спиральных механизмов роста.

Ряд трудностей экспериментальной проверки связаны с тем, что на скорость роста существенное влияние оказывают примеси.

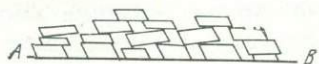


Рис. 70. Схема роста кристалла из раствора путем отложения кристаллических агрегатов

Надежные данные можно получить только при исследовании кристаллизации предельно чистых веществ. Нелегко также определить температуру на фронте кристаллизации и отвести тепло от растущего кристалла.

Механизм нормального роста кристаллов нельзя считать привилегией расплавов. Грань базиса бездислокационного кварца (рис. 69) растет из раствора нормальным механизмом, приобретая структуру булыжной мостовой. Вблизи тройной точки наблюдается рост плотноупакованной грани (001) β -метилнафталина также нормальным механизмом.

§ 10. МЕХАНИЗМ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ТРЕХМЕРНЫМИ ЗАРОДЫШАМИ

Если в насыщенном растворе в значительном количестве присутствуют комплексы, то при возрастании пересыщения увеличивается их размер и частота образования, вследствие чего возрастает микрогетерогенность раствора. Нередко утверждение, что сильно пересыщенный раствор по своему строению приближается к коллоидным растворам. Поэтому при больших пересыщениях в метастабильной области рост кристаллов может идти путем присоединения трехмерных агрегатов частиц («дозародышей», «субмикронных» частиц, «ассоциатов»). При больших пересыщениях вблизи лабильной области механизм роста трехмерными зародышами может стать господствующим.

Ориентация прилипших дозародышей не всегда строго параллельна основанию. Энергия активации для их переориентации велика ввиду их большой массы. В результате выросший по этому механизму кристалл весьма часто бывает мозаичным, блочным (рис. 70). Углы разворота блоков составляют от минут до нескольких градусов.

В этой связи очевидна относительность понятия «монокристалл». Монокристаллом называется неблочный хорошо образованный кристалл, а если и блочный, то с малыми углами разориентации между блоками. Между неблочными хорошо образованными кристаллом и коллоидным совершенно неупорядоченным осадком можно найти все переходные образования.

Образованию блочной структуры кристалла способствуют такие факторы, как скорость роста, вязкость, увеличение размера молекулы. Чем больше скорость процесса, тем, при прочих рав-

ных условиях, больше степень неупорядоченности; чем более вязок раствор, тем легче образуются блочные кристаллы, так как диффузия крупных частиц в вязких средах затруднена. Вот почему сферолиты — кристаллические сростки с радиально-лучистым строением (см. сферолиты) — образуются преимущественно при больших пересыщениях в вязких средах. По мере усложнения и увеличения молекулы возрастает вероятность возникновения неупорядоченности в растущем кристалле. В частности, для таких веществ, как полимеры, характерно образование сферолитов.

§ 11. О КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОМ АСПЕКТЕ ОБЪЯСНЕНИЯ РОСТА КРИСТАЛЛОВ. РАБОТЫ Н. В. БЕЛОВА

Современные теории роста, оперирующие дискретными частицами на поверхности кристалла Косселя, очень далеки от практики кристаллизации. Представляются мало вероятными одиночные «жидкие» атомы особенно на поверхности кристалла, граничащего с такой конденсированной средой, как расплав, более вероятно здесь действие больших групп атомов. Дислокационная теория не объясняет нелинейный характер зависимости кинетики роста бездислокационных кристаллов.

Учение о росте кристаллов достигло такого состояния, когда его дальнейшее развитие пойдет, вероятно, по пути признания и детального изучения приповерхностной жидкой пленки, которая, по-видимому, может достигать значительных толщин (сотни ангстрем).

Гипотеза о существовании квазижидкой пленки на поверхности льда при $T < T_0$, впервые высказанная более ста лет назад М. Фарадеем, получила недавно экспериментальное подтверждение. Методом ЯМР В. И. Квливидзе с авторами (1970) получена информация о степени подвижности молекул льда и в слое, прилежащем к поверхности кристалла.

Рассматривая структуру чистой воды, Н. Флетчер (Fletcher, 1962) теоретически доказал, что ее электрическая ориентация способна действовать на толщину 10 молекулярных слоев. Энергетически выгодное состояние льда, находящегося в равновесии с водой, возможно, если на его поверхности имеется квазижидкий слой воды. Начало появления его — 30°C , толщина его резко возрастает по мере приближения к точке плавления.

С точки зрения существования приповерхностной жидкой пленки представляют особый интерес работы, указывающие на дальное действие растущего кристалла, о ритмичном росте и VLS — механизме фазового перехода.

VLS-механизм — это механизм пар — жидкость — кристалл, при котором осаждение материала происходит сначала из пара на расплав, затем из пересыщенного расплава на границе кристалл — расплав. В VLS-механизме особую роль играет примесь (Wagner и др., 1964), которая, расплавляясь, служит растворите-

лем кристаллизующегося вещества. Рост кристаллов из газовой фазы происходит через тонкий промежуточный жидкий слой раствора основного вещества в расплаве примеси. Контакт жидкого слоя с растущим кристаллом обеспечивает быстрое осаждение частиц из газовой фазы. Объяснить это можно, если признать жидкость идеально шероховатой, поскольку она удерживает все

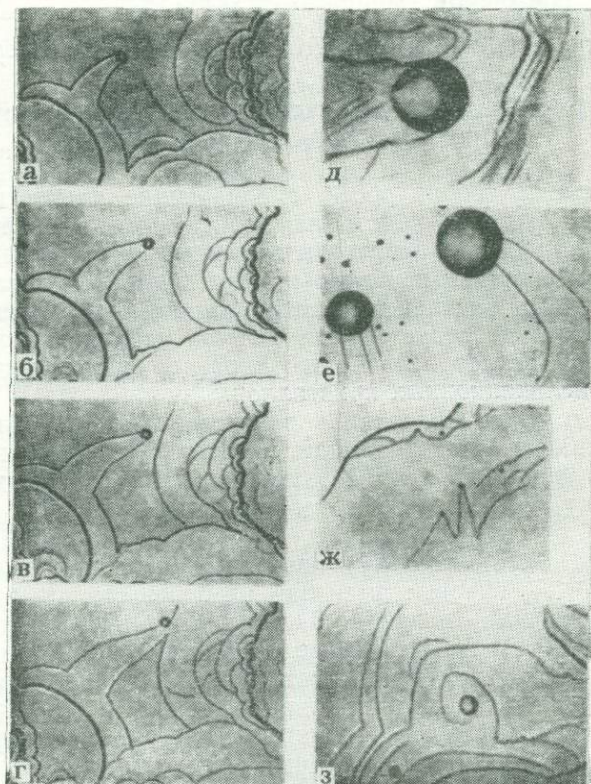


Рис. 71. Протуберанцы роста

падающие на нее атомы. Кроме того, жидкость действует каталитически, ускоряя реакцию выделения материала. В результате жидкая приповерхностная пленка пересыщается материалом, доставляемым из газовой фазы, и рост осуществляется быстрым осаждением вещества на границе кристалл — расплав.

По существу работа Вагнера явилась продолжением серии работ по изучению роли примесей в «двумерном» VLS (Kowarski, 1935; Леммлейн и др., 1957; Дукова, 1958), последние же нашли свое продолжение в работах (Sickafus и др., 1967; Nenov и др.,

1972; Kobayashi, 1973). За время сублимационного процесса поверхность растущего кристалла действует как ловушка для примесей. Здесь они накапливаются до концентраций, достаточных для образования зародыша жидкой фазы. Когда капли присоединяются к ступеням роста (они образуют выступы на торцах слоев — «протуберанцы»), наблюдается ускоренный рост, принимающий разную форму (рис. 71). Этот процесс лучше описывать как (плоскую) двумерную модель VLS-фазового перехода. В этих работах усматриваются условия возникновения жидкой пленки эвтектического типа.

Изучение приповерхностной пленки кристалла должно проводиться в кристаллохимическом аспекте, сущность которого состоит в изучении и сопоставлении структур среды и кристаллизующегося вещества.

В отличие от современных теорий согласно кристаллохимическим представлениям приповерхностная пленка действует массой: продолжительный период формирования в ней структурных инкрементов чередуется с мгновенным закреплением их на поверхности кристалла, вследствие чего рост кристалла приобретает ритмический характер.

В «Очерках по структурной минералогии» (1977) Н. В. Белов показывает, что образование и рост кристаллов силикатов в жидкой фазе связано с кристаллохимическими превращениями в среде, где активную роль играют крупные катионы, а кремнезем SiO_2 приспособляется к основному мотиву кристаллической структуры.

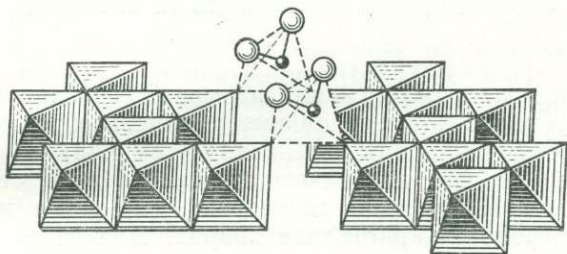


Рис. 72. «Молекула» SiO_2 реализует потенциальные связи на атомах кислорода из Ca-октаэдров, принадлежащих к разным бесконечным лентам

Под активной, точнее, определяющей ролью крупного катиона в процессе кристаллизации следует понимать его способность строить характерные для тех или иных условий инкременты структуры кристалла. Это плотные слои из полиэдров вокруг крупных катионов (например, Ca, Na, K и др.), определяющие структурный мотив и служащие «посадочными площадками» для остальных его структурных единиц (рис. 72).

Так, к инкрементам структуры мигрирует окись кремния. Миграция осуществляется по качельному механизму, т. е. по механизму перескока кремния через собственное ребро угловой молекулы, свойственной газообразно-молекулярному состоянию SiO_2 . В молекулярном состоянии (в форме кремнезема) кремний пребывает короткое время между двумя конденсированными фазами, одна из которых представляет кристаллическую поверхность, вторая — приповерхностный квазижидкий, аморфизованный слой. Этот слой из ассоциированных тетраэдров SiO_4 образуется благодаря «акробатическим» качествам кремния.

На рис. 73 показано, как кремний, совершая перескок из приповерхностного слоя на кристалл через собственное ребро, появится в нем внутри вновь созданного тетраэдра SiO_4 .

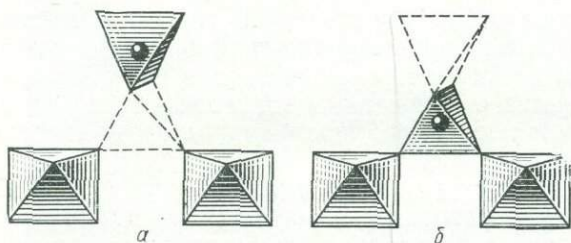


Рис. 73. Миграция SiO_2 из аморфизованной фазы в кристаллическую:
а — образование между фазами пустого (пунктирного) тетраэдра, *б* — перескок атома Si из верхнего тетраэдра в нижний (по Н. В. Белову)

Качельный механизм миграции атомов Si из одного тетраэдра в соседний пустой, с которым он имеет общее ребро, хорошо объясняет текучесть стекла при повышенной температуре, сохранение им непрерывности при пластической обработке, в стеклодувной практике и т. д. С позиций качельного механизма может быть объяснена морфология кристаллов кварца. Для встраивания «молекулы» SiO_2 по качельному механизму наиболее удобны те грани кварца, параллельно которым в его структуре расположены ребра O—O кремнекислородных тетраэдров: грани пинакоида и грани тригональных призм, перпендикулярные электрическим осям (L_2), в отличие от граней, например, ромбоэдра. Первые, зарастая, быстро выклиниваются и потому никогда не представлены в огранке природных кристаллов кварца.

В окружение крупного катиона могут на равных правах войти O^{2-} , $(\text{OH})^-$, в кислых средах F^- , Cl^- . Все они выполняют функции переносчика кремния, после чего могут остаться в его координационной сфере, возвратиться в раствор, или перейти в окружение крупного катиона.

Наличие $\text{SiO}_3(\text{OH})$ — тетраэдров в структурах (например, Ca — гидросиликатов) можно считать подтверждением правомочности рассмотренного процесса.

Реализация потенциальных связей угловой «молекулы» SiO_2 с инкрементом структуры согласуется с кристаллохимическим постулатом о соразмерности ребер крупных полиэдров и SiO -тетраэдров (рис. 72).

Качельный механизм перескока кремния на кристаллическую поверхность Na-силиката осуществляется через короткое ребро Na-семивершинника, представляющего собой сочетание тригональной призмы с полуоктаэдром.

Из рассмотренного следует, что управление процессом роста кристаллов (построение структуры) возможно, прежде всего, через влияние на крупный катион, изменение его типа и содержания в системе.

Среди щелочных катионов определяющая роль их возрастает в направлении $\text{Li}—\text{Na}—\text{K}$. Силикаты этих катионов хорошо растворимы из-за нестабильности посадочных площадок. Но если в среде есть добавочные двухвалентные катионы Me^{2+} , они стабилизируют сетки из крупных полиэдров. Например, в $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ образующиеся Zn-метацепочки с диортогруппами Si_2O_7 стабилизируют посадочные площадки из Na-полиэдров. Стабилизация проявляется в переводе $(\text{OH})^-$ в O^{2-} , вид стабилизирующего радикала определяется соразмерностью крупных полиэдров и Me-многогранников.

В гидротермальных условиях сохраняется главная роль щелочного катиона при его изоморфных замещениях $\text{Ca} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{Ba}$, $2\text{Ca} \rightarrow \text{Na} + \text{TR}$ или по диагонали $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{3+} + \text{Me}^{4+}$ при невысокой концентрации гидратных комплексов из щелочных катионов. В условиях высокой концентрации (Na, Ca) $(\text{OH})_n$ агрессивный крупный катион полностью диктует поведение добавочным катионам, которые вместе с Si выполняют анионную функцию. Эта функция усиливается при движении по диагонали Ферсмана от Me^{2+} к Me^{4+} .

§ 12. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Примесь — это малая добавка какого-либо вещества к кристаллизующейся системе, способная влиять на кинетику кристаллизации. Массовое содержание примеси, составляющее $10^{-4}\%$, нередко снижает скорость роста в 2—3 раза. Влияние примеси велико даже при массовом содержании, меньшем $10^{-4}\%$.

Различают термодинамический и кинетический эффекты. Если примесь смещает точку равновесия, она тем самым оказывает термодинамическое влияние на рост кристалла. Ее кинетическое влияние сказывается через адсорбцию поверхностью растущего кристалла. При этом одни примеси могут быть захвачены этими поверхностями, другие — не входят в состав (объем) кристалла.

Ниже будет показано, что влияние примесей на кинетику кристаллизации при нормальном росте (механизме роста) слабее, чем при слоистом.

Первое представление о термодинамическом влиянии примеси дает величина K — равновесного коэффициента распределения (1.21), которую получают из бинарных диаграмм состояния (см. рис. 6, 7). Уравнение (1.21) примет более строгое выражение, если концентрации примеси в двух фазах заменим химическими потенциалами (активностью) примесных частиц в исходной и кристаллической фазах. В растворах коэффициент распределения (захвата) зависит от растворимости примеси. Согласно правилу Панета на кристаллах более прочно адсорбируются ионы, которые дают с ионами кристалла наименее растворимое соединение. Можно предвидеть, например, что ион K^+ в растворе $NaBrO_3$ в силу малой растворимости $KBrO_3$ будет адсорбироваться на кристаллах $NaBrO_3$.

В целом надо считать положительным влияние такой примеси, которая адсорбируется поверхностью, но не входит в состав кристалла. Адсорбируясь, примесная частица изменяет плотность изломов на поверхности или ступени. Большая часть изломов будет занята примесными частицами, если их энергия адсорбции больше энергии адсорбции собственной частицы. Если эти энергии равны (изоморфная примесь), то места приложения собственной частицы равновероятны, она не будет влиять на кинетику роста.

Примесные частицы, различающиеся размерами от собственных, могут не только изменять плотность изломов, но просто отравлять их, тем самым мешать собственному атому прочно задерживаться у отравленного участка. Для роста кристалла работают те изломы, которые свободны от примесей.

Среднее расстояние между свободными изломами в присутствии примесей $X_0(p_i)$ увеличивается (p_i — давление примесных газов). Выражение для кинетического коэффициента кристаллизации в присутствии примесей $\beta_{ст}(p_i)$ примет вид

$$\beta_{ст}(p_i) \simeq \beta_{о.ст} \frac{X_0(0)}{X_0(p_i)}, \quad (V.43)$$

здесь $\beta_{о.ст}$ — кинетический коэффициент ступени в отсутствие примесей. Уменьшенный $\beta_{ст}(p_i)$ может перевести

$$\frac{\beta_{ст} X_S}{D_S} \gg 1 \text{ в } \frac{\beta_{ст} X_S}{D_S} \ll 1,$$

тогда существенно изменится и поверхностная кинетика (рис. 74).

Кривая 1 на рис. 74 отвечает соотношению $\frac{\beta_{ст} X_S}{D_S} \gg 1$, кривая 2

соотношению $\frac{\beta_{ст} - X_S}{D_S} \ll 1$.

Введение примесей меняет кинетический режим (см. гл. VI). Такое влияние примесей имеет динамический характер.

Рассматриваемый механизм воздействия примесей на кинетику кристаллизации через отравление изломов эффективен, если время жизни (сохранения или задержки) примесной частицы на поверхности кристалла τ_s больше времени жизни собственной частицы, но мало по сравнению со временем перемещения ступени t (как тангенциального, так и нормального)

$$t = \frac{\Delta r}{\Lambda} = \frac{h}{\lambda}.$$

При таком соотношении τ_s и t часть примесей успевает диффузионным путем выйти из кристалла со скоростью, большей или равной нормальной скорости роста кристалла $\lambda \ll \frac{D}{h}$, до прихода следующей ступени. Если $\lambda < \frac{D}{h}$, к моменту прихода следующей ступени в предыдущем слое образуется равновесное состояние оставшихся примесей.

Вероятность сохранения частицы в кристалле экспоненциально зависит от времен t и τ_s :

$$e^{-t/\tau_s} \rightarrow e^{-h/\lambda\tau_s}.$$

В используемых выражениях Δr — расстояние между ступенями; h — высота ступени; D — коэффициент диффузии примесной частицы в кристалле; Λ и λ — скорости продвижения ступени соответственно тангенциальная и нормальная.

Второй механизм влияния адсорбированной примеси, механизм стопоров («частокол» Кабреры), вступает в силу в случае, если постороннее вещество адсорбировано очень прочно (время пребывания ее на поверхности велико). Для того, чтобы ступень беспрепятственно продвигалась, расстояние между примесными частицами должно быть больше удвоенного радиуса критических размеров димерного зародыша. Понятно, что это расстояние зависит от температуры и пересыщения. Роль стопоров часто выполняют примеси крупных органических молекул с большой энергией адсорбции. Механизм захвата примесей, играющих роль стопоров, описан в работе В. В. Воронкова (1975), показавшего, что коэффициент захвата примеси из расплава есть функция скорости роста и угла наклона θ ступенчатой поверхности. По мере увеличения скорости движения ступени Λ коэффициент захвата примеси возрастает.

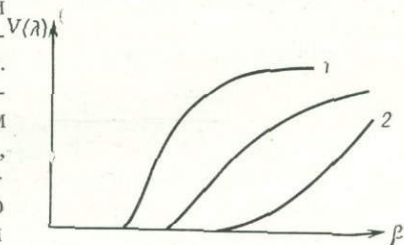


Рис. 74. Изменение характера зависимости нормальной скорости роста от относительного пересыщения по мере отравления примесями изломов

Взаимосвязь Λ , переохлаждения на фронте ΔT , θ , скорости выращивания кристалла $v(\lambda)$ и $\beta_{\text{ст}}^T$ такова

$$\Lambda = \beta_{\text{ст}}^T \Delta T = \lambda/\theta.$$

Для Si, растущего в направлении $\langle 111 \rangle$, любой участок фронта перемещается путем тангенциального движения ступеней, высота которых $h \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см, угол наклона малый, $\lambda \approx 3 \cdot 10^{-3}$ см/с, $\beta_{\text{ст}}^T \approx 60$ см/с·град.

Еще одним механизмом воздействия примесей на кинетику роста считают механизм равномерного отравления поверхности.

Число адсорбированных атомов на 1 см^2 (K) из уравнения изоэнергии адсорбции Гиббса равно

$$K = - \frac{n}{kT} \frac{d\sigma}{dn},$$

или

$$\Delta\sigma = -kTK_0 \int_0^n \frac{K}{K_0} \frac{dn}{n},$$

где n — число атомов газообразной примеси в 1 см^3 ; $\Delta\sigma$ — величина уменьшения свободной удельной поверхностной энергии; $\frac{K}{K_0}$ — мера адсорбции примеси; K_0 — число адсорбционных мест на 1 см^2 .

Согласно уравнению Лангмюра

$$\frac{K}{K_0} = \frac{n}{c+n}, \quad c = K_0 \frac{v \exp(-\omega/kT)}{(kT/2\pi m)^{1/2}},$$

где v — частота колебаний; ω — энергия адсорбции атома в изломе; m — масса адсорбированного атома.

Из уравнений Гиббса и Лангмюра следует уравнение Шишковского:

$$\Delta\sigma = kTK_0 \ln \left(1 - \frac{K}{K_0} \right). \quad (\text{V.44})$$

Зависимость $\Delta\sigma$ от $\frac{K}{K_0}$ носит параболический характер.

Детальное описание такого механизма вмешательства примесей в кинетику роста можно найти в работах Г. Близнакова, А. А. Чернова (Чернов, 1969). Нормальная скорость роста λ в зависимости от степени покрытия θ (она же и $\frac{K}{K_0}$) активных мест роста частицами примеси равна

$$\lambda = \lambda_0 - (\lambda_0 - \lambda_\infty) \theta(c_i). \quad (\text{V.45})$$

где λ_0 — нормальная скорость роста в отсутствие примеси ($\theta=0$);
 λ_∞ — скорость роста при полном покрытии активных мест роста
($\theta=1$)

$$\theta(c_i) = \frac{c_i}{c_i + e^{w/kT}}.$$

Параболического типа кривая зависимости действительной скорости роста кристалла в присутствии примесей от ее концентрации c_i приведена на рис. 75.

§ 13. ЗАХВАТ ПРИМЕСЕЙ

С тем или иным влиянием примесей на кинетику роста связан захват примесей кристаллом.

Различают захват примесей гомогенный (в виде атомов, молекул и т. п.) и гетерогенный (в виде коллоидных частиц

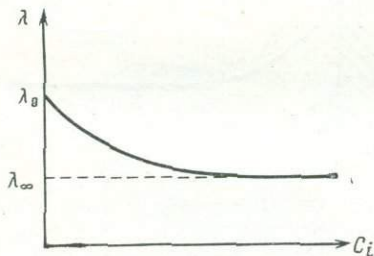


Рис. 75. Зависимость нормальной скорости роста кристалла от массового содержания примеси

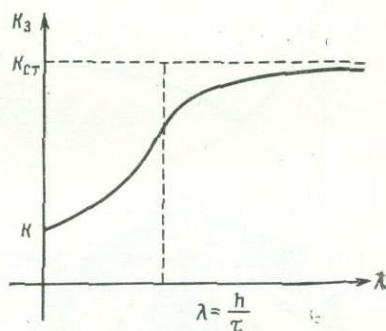


Рис. 76. Зависимость коэффициента захвата от скорости роста кристалла

с $d > 10^{-6}$ см и более крупных). Гомогенный может быть термодинамически равновесным и неравновесным. Равновесный захват примесей характеризуется их постоянной концентрацией в объеме кристалла, неравновесный — ведет к возникновению секториального и зонарного строения кристалла, характеризующегося неодинаковыми распределениями примесей в разных участках кристалла. Гетерогенный захват примесей всегда неравновесный.

Если часть примесей, отравляющих изломы, диффундирует из кристалла со скоростью $\frac{D}{h}$, превышающей нормальную скорость роста ($\frac{D}{h} \gg \lambda$), то происходит диффузионное выравнивание концентрации оставшейся примеси в кристалле. Это пример

термодинамического захвата примеси, характеризующегося равновесным коэффициентом захвата (распределения) K .

Если же $\frac{D}{h} \ll \lambda$, примесь остается в кристалле, что ведет к неравномерному захвату примеси.

Таким образом, критерием захвата примеси поверхностью является скорость роста λ :

$$K_3 = K + (K_{ст} - K) e^{-\frac{h}{\lambda\tau}}, \quad (V.46)$$

где K_3 — коэффициент захвата примеси кристаллом; K — равновесный коэффициент захвата; $K_{ст}$ — захват примеси ступенью; τ — время релаксации примесной частицы в поверхностном слое,

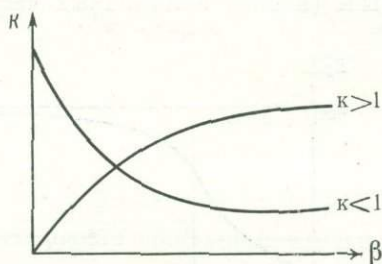


Рис. 77. Зависимость коэффициента захвата примеси от пересыщения

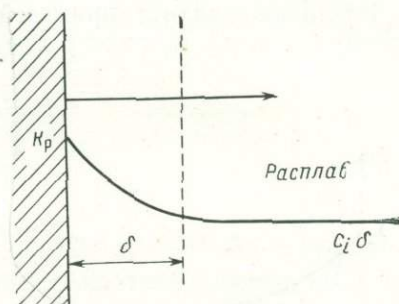


Рис. 78. Увеличение массового содержания примеси от $c_i \delta$ по мере приближения к поверхности кристалла; $c_i \delta$ — концентрация примеси в расплаве

приравненное ко времени ее релаксации в объеме кристалла. На рис. 76 показана зависимость K_3 от скорости движения ступеней. Очевидно преимущество атомно-шероховатой поверхности, способной отсечь примеси в большей мере, чем захватывать. Ступенчатая поверхность, напротив, более способна к захвату примеси из-за ускоренного движения ступеней.

На рис. 77 показана зависимость коэффициента захвата примеси от пересыщения. В системах с коэффициентом распределения $K < 1$ по мере возрастающего пересыщения (переохлаждения) захват примеси увеличивается, для систем с $K > 1$ — уменьшается.

До сих пор при рассмотрении кинетики захвата примеси учитывались поверхностные эффекты и не учитывались эффекты в поверхностном слое жидкости (на границе кристалл — жидкость). Естественен вопрос, какова связь концентрации примеси на поверхности кристалла с ее концентрацией в объеме расплава или раствора. Исходя из представлений, что расплав перемешивается гидродинамически и при этом приповерхностный слой из-за вяз-

кости не затронут, рассматриваем перенос примеси диффузионным путем в пределах слоя толщиной σ (рис. 78).

Решением уравнения диффузии в движущейся системе координат (без времени) получают эффективный коэффициент распределения (захвата) примеси, зависящей от скорости роста кристалла и скорости перемешивания расплава (раствора) для диффузионно контролируемого режима по Ф. Сликхтеру

$$K_{\text{эф}} = \frac{K}{K + (1 - K) e^{-\frac{\delta}{D} \lambda}}, \quad (\text{V.47,a})$$

где δ — ширина диффузионного слоя; D — коэффициент диффузии; λ — нормальная скорость роста кристалла.

В кинетических условиях изменение $K_{\text{эф}}$ связывается с перемешиванием:

$$K_{\text{эф}} = \frac{K}{1 + \beta/S_0}, \quad (\text{V.47,b})$$

где S_0 — величина, зависящая от природы примеси и основного вещества.

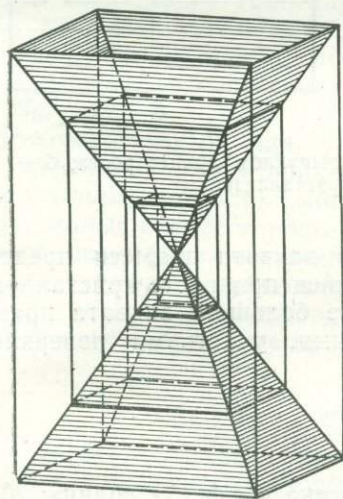


Рис. 79. Пирамиды роста в кристалле ромбической сингонии

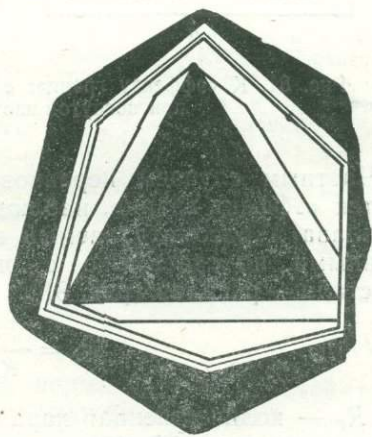


Рис. 80. Зонарное строение турмалина

Итак, неравновесный захват примеси возможен в процессах такой кристаллизации, когда не хватает времени для достижения равновесия между средой и кристаллом. При неравновесном захвате примеси небезразлична природа грани, вследствие чего в разных пирамидах роста концентрация примеси различна. Осно-

ваниями пирамид служат грани кристалла, а общей вершиной — исходная точка роста (рис. 79). В зависимости от индивидуальных свойств пирамид роста разных кристаллографических форм примесь входит в пирамиды неравномерно, что приводит к секториальному строению кристалла.

В пределах одного сектора примесь, входя в разных количествах на разных этапах роста кристалла, становится причиной зонарного строения кристалла (рис. 80). В зонарности главную роль играет зависимость коэффициента распределения от скорости роста, а также флуктуации температуры в объеме расплава (несколько градусов) и нерегулярность в подъеме кристалла.

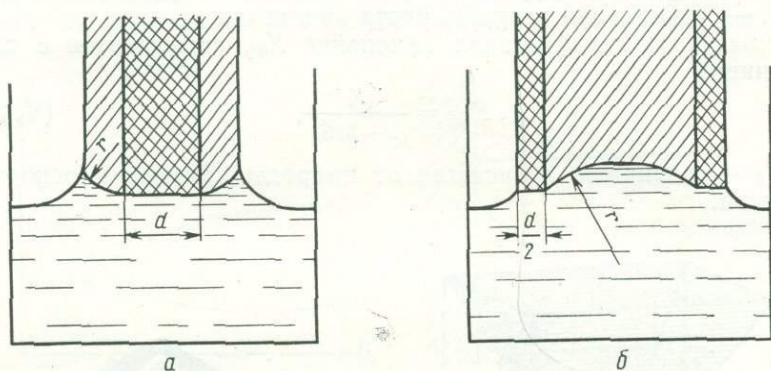


Рис. 81. К «эффекту грани»: а — при выпуклом фронте роста; б — при вогнутой изотерме кристаллизации

Частным случаем неравновесного захвата примеси представляется «эффект грани», наблюдающийся при росте кристаллов из расплава и рассматриваемый в свете большего захвата примеси гранями, по сравнению с округлыми, участками поверхности кристалл — расплав (рис. 81):

$$R_r = \frac{K_{\text{эф(грани)}}}{K_{\text{эф(вне_грани)}}}$$

где R_r — количественная характеристика «эффекта грани»; $K_{\text{эф}}$ — эффективные коэффициенты распределения примеси в пределах грани и за ее пределами. $K_{\text{эф(грани)}}$ настолько велик, что в кристалле образуется ядро с большой концентрацией примеси, так как большая тангенциальная скорость разрастания ступени не обеспечивает время релаксации примеси.

Появление граней на поверхности растущего из расплава кристалла связано с соотношением между поверхностными процессами и процессами тепло- и массопереноса. Если скорость лимитируется поверхностной кинетикой, фронт кристаллизации ограничен,

в противном случае фронт имеет округлую форму, соответствующую форме изотермы кристаллизации. Иначе говоря, гранные формы наблюдаются при малых значениях осевого температурного градиента, округлые — при больших¹. При выпуклом фронте, по А. А. Чернову,

$$d = 2 \frac{\sqrt{2r \Delta T_{\text{макс}}}}{G_S},$$

здесь d — диаметр грани, срезающий сферическую поверхность r — радиуса; $\Delta T_{\text{макс}}$ — максимальная разность температур между центром и периферией грани. Например, для иттрий-алюминиевого граната $d = 3,5$ мм при $\Delta T_{\text{макс}} = 0,5^\circ$, $r = 8$ мм, $G_S = 2,5^\circ/\text{мм}$.

При вогнутом фронте роста образуются грани, притупляющие периферические части фронта роста

$$d = \frac{r \Delta T_{\text{макс}}}{G_S}.$$

Данные Х. С. Багдасарова экспериментальных замеров кристаллов иттрий-железистого граната указывают на линейную зависимость величины грани d от обратной величины осевого градиента температуры G_S .

Рекомендациями для уменьшения «эффекта грани» при выращивании монокристаллов могут служить: малые скорости роста, интенсивное перемешивание расплава и наличие достаточно больших температурных градиентов у границы раздела фаз.

При равномерном отравлении примесями поверхности кристалла массовое содержание примеси

$$c_i \sim e^{-\frac{\lambda_0}{\lambda}}. \quad (\text{V.48})$$

В зависимости от соотношения нормальных скоростей роста λ_0 и λ в кристалле могут появиться включения. Если $\lambda < \lambda_0$ включений нет, они могут быть при $\lambda > \lambda_0$. Таким образом, нормальная скорость в отсутствие примесей представляет собой ту критическую скорость, выше (или ниже) которой кристалл захватывает примеси. Эта скорость определяется из линейной зависимости $\ln c_i$ от $\frac{1}{\lambda}$ (рис. 82). Угол наклона прямой определяет величину λ_0

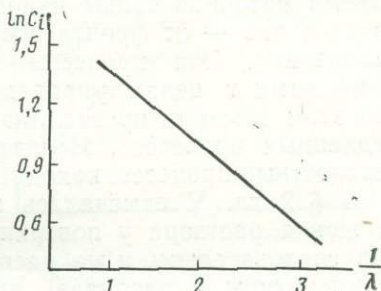


Рис. 82. Зависимость количества включений (Na_2O), захваченных гранью пинакоида кварца, от ее скорости роста в гидротермальных условиях

¹ При большом температурном градиенте фронт роста контактирует с перегретым расплавом.

В кристалле кварца отклонение поверхности от грани пинакоида $\{001\}$ на угол $1-2^\circ$ непременно сказывается в анизотропии эффективного коэффициента захвата.

ГЛАВА VI

ТЕПЛО- и МАССОПЕРЕНОС

Кристаллизующаяся система пространственно неоднородна, и кристаллизация происходит лишь в некоторой ее части. Кристаллизующееся вещество вследствие диффузии перемещается из объема маточной среды к поверхности раздела фаз, а при росте из расплава — от фронта роста должна отводиться теплота кристаллизации. Эти процессы переноса вместе с поверхностными процессами в целом управляют ростом кристалла на затравке, при этом скорость кристаллизации определяется скоростью самых медленных процессов. Нельзя забывать, что массоперенос и поверхностные процессы находятся во взаимодействии друг с другом.

В § 2 гл. V отмечалась зависимость диффузии от скорости движения раствора у поверхности кристалла. На эффект диффузии, следовательно, и на распределение концентрации в растворе (температуры в расплаве) влияют и другие факторы: форма и размер кристалла, природа кристаллической поверхности, скорость роста и т. д.

Чаще всего рассматривают две диффузионные задачи: диффузию к шару, который служит моделью кристалла и диффузию к плоской поверхности (при росте на плоской затравке). Краевая диффузия в направлениях не по нормали к этой плоскости не учитывается.

Сложные задачи о переносе материала на кристаллы разнообразных форм в разных условиях под названием «задач Стефана» описаны в книге Р. Паркера (1974).

§ 1. ДИФфуЗИЯ В РАСТВОРЕ

Концентрация раствора у поверхности граней растущего кристалла принимается равной не концентрации насыщения c_0 , а несколько более высокой — c , которая, однако, меньше концентрации пересыщения c_∞ , наблюдающейся в массе раствора. Таким образом, во время роста кристалла $c_\infty > c > c_0$, а при растворении $c_\infty < c < c_0$. При росте кристалла в растворе через определенный промежуток времени устанавливается стационарное состояние, при котором скорость отложения растворенного вещества из слоя раствора λ , соприкасающегося с кристаллической поверхностью, равна скорости его диффузии из массы раствора в этот слой $\frac{D}{R}$, R — радиус приповерхностной сферы раствора.

Рассмотрим рост кристаллического шара в перемешиваемом растворе. Размер кристалла многим больше расстояния между ступенями. Вещество к поверхности шарика поступает путем чистой диффузии (V.1):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c.$$

Конвекция обычно не затрагивает тонкого пограничного слоя, прилегающего к кристаллу, где раствор неподвижен и перенос осуществляется за счет диффузии, в объеме же — перенос диффузионно-конвективный.

В краевом условии (V.22)

$$D \frac{\partial c}{\partial r} = \beta (c - c_0)$$

левая часть, как известно, выражает диффузионный поток, правая — количество вещества, встраивающегося в кристалл.

Для стационарного распределения концентрации вместо уравнения диффузии применимо уравнение Лапласа

$$c = \frac{A}{r} + B,$$

где A , B находят из краевых условий, когда $r \rightarrow \infty$, $c = c_\infty$.

Конечное решение этого уравнения позволяет выявить характер распределения концентрации раствора вокруг растущего кристаллического шарика (рис. 83).

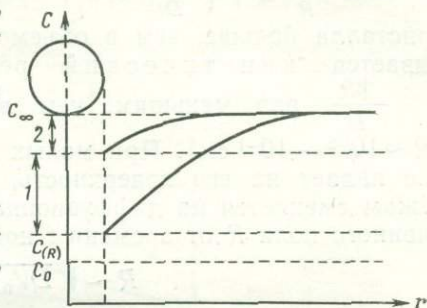


Рис. 83. Распределение концентрации раствора вокруг растущего кристалла:

1 — диффузионное сопротивление DR и диффузионный режим; 2 — кинетическое сопротивление β и кинетический режим

$$c_R - c_0 = \frac{c_\infty - c_0}{1 + \frac{\beta R}{D}}, \quad (VI.1)$$

где $(c_R - c_0)$ — движущая сила роста, которая представляет собой пересыщение на поверхности кристалла: $(c_\infty - c_0)$ — диффузионный поток к кристаллическому шарика; $\frac{D}{R}$ — характерная скорость диффузии; β — характерная скорость поверхностных процессов; $\frac{\beta R}{D}$ — величина, разделяющая диффузионный и кинетический режимы кристаллизации.

Если скорость поверхностных процессов β больше скорости диффузии $\frac{D}{R}$ ($\frac{\beta R}{D} \gg 1$), то пересыщение на поверхности кристалла меньше, чем в объеме, в системе устанавливается диф-

фузионный режим, при этом изменение концентрации прослеживается (диффузионное поле) на расстоянии порядка размера кристалла ($R \sim 1$ см). Таковы расчетные данные:

В опытах Берга наблюдалось смещение концентраций раствора вокруг растущего кристалла NaClO_3 диаметром всего лишь ~ 1 мм. Голографические интерферограммы расширили возможность прослеживания за изменением концентрации раствора вокруг кристалла в макрообъемах.

Если $\frac{D}{R} > \beta \left(\frac{\beta R}{D} \ll 1 \right)$, то пересыщение на поверхности кристалла больше, чем в объеме раствора, и в системе устанавливается кинетический режим с диффузионным полем, в $\frac{\beta R}{D}$ раз меньшим, чем в чисто диффузионном режиме ($R \sim 10^{-2} - 10^{-1}$ см). При малых размерах шарика все пересыщение падает на его поверхность, но по мере роста кинетический режим сменяется на диффузионный. Зависимость размера диффузионного поля R от времени t носит параболический характер

$$R \sim \sqrt{DV_0(c_\infty - c_0)t}. \quad (\text{VI.2})$$

§ 2. ТЕПЛОПЕРЕНОС ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСПЛАВА

При анализе роста кристаллического шарика из расплава (однокомпонентной системы) существенную роль играет распределение вокруг него температуры, а не концентрации (рис. 84). На границе кристалл — расплав выделяется скрытая теплота кристаллизации, которая, согласно условиям теплового баланса (V.30), должна быть отведена от границы со скоростью, соответствующей скорости роста кристалла (V.31). Скрытая теплота кристаллизации q металлов настолько велика, что способна перегреть расплав на несколько сотен градусов T_q :

$$\frac{q}{c} \left[\frac{\text{кал} \cdot \text{г} \cdot \text{град}}{\text{г} \cdot \text{кал}} \right] = T_q \text{ [град]},$$

где \tilde{c} — теплоемкость, в приближении одинаковая для кристалла и расплава.

В кристаллизующейся системе разграничиваются области кинетического и диффузионного режимов. Последний представляет собой режим диффузии тепла. Прежде чем говорить о границе этих режимов, важно вспомнить о связи скорости роста кристаллической поверхности из расплава с его переохлаждением (V.34):

$$v(\lambda) = \beta^T (T_0 - T).$$

Кинетический коэффициент кристаллизации β^T постоянен и не зависит от переохлаждения для атомношероховатой поверхности. Флуктуации температур поставляют достаточное количество изломов. В случае послынного роста ограненного кристалла β^T , как

известно, меньше и зависит от переохлаждения. Скорость роста лимитируется рождением ступеней. Мощность дислокационных и зародышевых источников зависит от переохлаждения (V.12).

$$\lambda = \frac{h}{\Delta r} \Lambda,$$

где $\frac{h}{\Delta r}$ — наклон ступенчатой поверхности. С увеличением переохлаждения наклон вицинальных холмиков увеличивается,

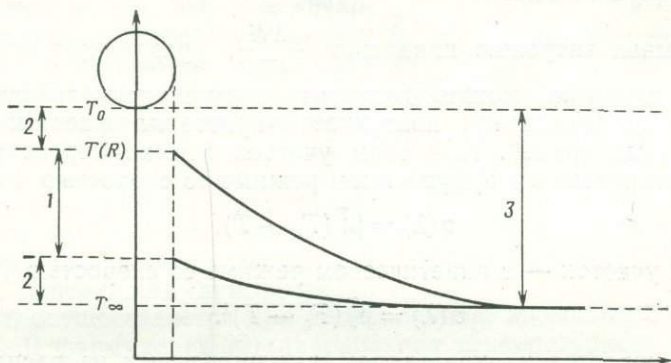


Рис. 84. Распределение температуры вокруг растущего кристалла:

- 1 — диффузионное сопротивление и диффузионный режим;
 2 — поверхностное сопротивление и кинетический режим;
 3 — $(T_0 - T_\infty)$ — полное переохлаждение

увеличивается и плотность ступеней. Поскольку β^T зависит от переохлаждения как функция локальных наклонов на поверхности

$$\beta^T = \frac{h}{\Delta r} \beta_{\text{ст}}^T (T_0 - T),$$

то

$$v(\lambda) \sim \beta_2^T (T_0 - T)^{1,5-2}. \quad (\text{VI.3})$$

Таким образом, для кристалла с атомно-шероховатой поверхностью, кинетический коэффициент кристаллизации которой велик, не существует лимитирующих поверхностных процессов и всегда действует диффузионный режим. Такая поверхность имеет форму, совпадающую с изотермой кристаллизации $T = T_0$ (переохлаждение на фронте роста отсутствует).

Если поверхность атомно-гладкая, то скорость ее роста (a , следовательно, и размер) зависит от переохлаждения. Граница диффузионного и кинетического режимов в расплаве около такой поверхности определяется величиной

$$\beta^T \cdot \frac{T_q}{K_2} \cdot R = \beta^T \cdot \frac{\Delta H}{cK_2} \cdot R,$$

где K_2 — коэффициент теплопроводности расплава. При малых размерах кристалла (до $R \sim 1$ см), когда

$$\beta T \cdot \frac{\Delta H}{cK_2} \cdot R \ll 1,$$

существует кинетический режим, при больших R

$$\beta T \cdot \frac{\Delta H}{cK_2} \cdot R \gg 1,$$

— диффузионный.

Учитывая энтропию плавления $\frac{\Delta H}{kT_0}$, различную для граней разных индексов, можно допустить возможность возникновения на атомно-шероховатой поверхности кристалла фасеток плотноупакованных граней. При этом участок атомно-шероховатой поверхности растет в диффузионном режиме со скоростью

$$v(\lambda) = \beta_1^T (T_0 - T),$$

гранный участок — в кинетическом режиме со скоростью

$$v(\lambda) = \beta_2^T (T_0 - T)^2.$$

Это наблюдается на кристаллах, выращиваемых из расплава методом Чохральского (см. рис. 81). Чтобы атомно-гладкая грань росла с той же скоростью, с какой растет атомно-шероховатая поверхность, необходимо большее переохлаждение. Наличие максимального переохлаждения на фронте роста кристалла обеспечивает равенство кинетической и диффузионной скоростей роста. В какой мере размер грани зависит от температурного градиента, показано в предыдущей главе.

Известно, что конкретный механизм роста кристаллов проявляется в форме связи скорости роста $v(\lambda)$ с отклонением от условий равновесия ΔT (Δc и Δp): механизму двумерного зарождения соответствует

$$v = \beta_1 \exp\left(-\frac{\text{const}}{T \Delta T}\right),$$

дислокационному механизму — $v = \beta_2 (\Delta T)^2$ и механизму нормального роста — $v = \beta_3 \Delta T$. В этих формулах физический интерес представляет ΔT , как разность равновесной температуры T_0 и температуры поверхности раздела кристалл — среда $T_R (T_0 - T_R)$. Эту разность нельзя смешивать с той ΔT , которая используется, например, в экспериментальных работах Таммана. Таммановское переохлаждение представляет собой разность равновесной температуры и температуры среды $T_\infty (T_0 - T_\infty)$.

Эксперименты по определению указанных кинетических зависимостей должны быть поставлены в условиях, при которых кинетика реализации атомного механизма роста кристаллов определяет

скорость течения процесса. В противном случае вид зависимости $v=f(\Delta T)$ будет меняться при изменении условий теплоотвода.

Расчет температуры на фронте кристаллизации возможен на стадии стационарного режима, при котором скорость роста кристалла не меняется с течением времени, как и температура поверхности кристаллизации. В работе Б. Я. Любова (1965) показано, от каких величин зависит возможность реализации стационарного состояния в условиях направленного теплоотвода. Главный вывод заключается в том, что при «непосредственном экспериментальном изучении зависимости $v=f(\Delta T)$ следует стремиться к созданию значительных исходных переохлаждений».

Диффузия тепла от плоской поверхности кристалла, растущего из расплава, равно как диффузия питательного материала к такой поверхности при росте из раствора, осуществляется при направленной, нормальной кристаллизации. В формуле (V.32) направление температурного градиента остается постоянным и нормальным к поверхности кристалла.

Если коэффициент распределения (захвата) примеси $K < 1$, то в процессе роста в жидкости вблизи кристаллизующейся поверхности появляется слой толщиной δ (см. рис. 78), обогащенный примесью. По распределению примеси в жидкости $C_{ж}$ и по диаграмме состояния можно построить график распределения равновесной температуры ликвидуса в расплаве T_0 (рис. 85). На графике прямая линия отражает действительное распределение температуры в расплаве T . Если $T_0 < T$, то расплав перед поверхностью раздела оказывается при температуре ниже равновесной температуры затвердевания — возникает концентрационное переохлаждение. Условие образования неустойчивой области концентрационного переохлаждения (заштрихованной области) записывается в виде

$$\frac{G}{v} \ll \frac{m C_{ТВ}(0) (1-K)}{K D_{ж}}, \quad (\text{VI.4})$$

где G — температурный градиент в жидкости у поверхности раздела; m — наклон ликвидуса; v — скорость продвижения поверхности раздела; $C_{ТВ}(0)$ — концентрация примеси в твердой фазе у поверхности раздела; K — равновесный коэффициент распределения примеси и $D_{ж}$ — коэффициент диффузии примеси в жидкости. Для характерных значений $G=10^\circ/\text{см}$; $m=-3^\circ/\%$ (атомн); $K=0,5$; $D_{ж}=10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ и $C_{ТВ}(0)=10^{-2}, 1,0; 10\%$ (атомн) концентрационное переохлаждение будет существовать при скоростях, больших $3 \cdot 10^{-3}$; $3 \cdot 10^{-5}$ и $3 \cdot 10^{-6} \text{ см}/\text{с}$ соответственно.



Рис. 85. Схема возникновения концентрационного переохлаждения в слое толщиной δ перед плоским фронтом кристаллизации

§ 3. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС

Другой способ переноса теплоты или вещества — это конвекция, при которой теплота или вещество жидкости переносится из одной ее точки в другую гидродинамическим потоком.

Влияние конвекционных потоков (естественных или принудительных) обычно сводится к разрушению протяженных полей диффузии в маточной среде, диффузионные поля сохраняются в узком пограничном слое, так что пересыщенный раствор теперь находится в непосредственной близости к поверхности кристалла. Диффузия через этот тонкий пограничный слой существенно повышает концентрационный и температурный градиенты около поверхности кристалла. Возрастает и скорость роста кристалла.

Гидродинамическое перемешивание расплава способно снизить концентрацию примеси у фронта кристаллизации, если принять во внимание, что диффузионный слой при перемешивании утоньшается.

Хотя гидродинамические эффекты часто играют при кристаллизации не менее важную роль, чем теплопроводность и диффузия, количественных исследований в этой области меньше, чем по диффузионным задачам. Объясняется это главным образом трудностью задачи.

Формула Левича

$$v = 0,34 \frac{D^{2/3}}{\nu^{1/6}} \sqrt{\frac{U}{x}} \Delta c$$

позволяет оценить, при каких условиях (размер кристалла x — расстояние от переднего ребра, скорость движения раствора U) возможно получить однородные кристаллы. Эта формула описывает скорость диффузии вещества v к грани, расположенной параллельно ламинарному потоку жидкости, в которой находится кристалл. Здесь D — коэффициент диффузии; ν — кинематическая вязкость раствора; Δc — пересыщение.

Зная скорость роста грани при данном пересыщении Δc , можно рассчитать по этой формуле, при каком размере кристалла скорость диффузии окажется недостаточной (лимитирующей), раствор истощится и на грани возникнет углубление. Если известны скорость роста и размер кристалла, можно рассчитать также, при какой скорости движения раствора исчезнут в нем включения.

МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ

Один из основных разделов учения о росте кристаллов — морфология кристаллов, под которой понимают учение о конечной форме, поверхности кристалла и его внутреннем сложении (степени совершенства).

Кристаллическая форма считается охарактеризованной, если указаны ограничение и габитус (облик) кристалла. Ограничение кристалла представляет собой совокупность его граней. Если при описании кристалла делается упор на соотношение между величиной этих граней, то говорят о габитусе. Форма кристалла данного вещества определяется, с одной стороны, его природой, с другой — условиями роста. Можно говорить об одной из трех конечных форм кристалла: форме роста, форме равновесия или растворения, между которыми должна быть конкретная связь.

Обширная литература по теоретическому и экспериментальному изучению форм реального кристалла показывает их исключительное многообразие. В работах И. И. Шафрановского и В. И. Михеева (Шафрановский, 1960) дается классификация кристаллографических форм. Помимо гранных правильных форм рассматривается несколько десятков вершинных простых форм и несколько сотен реберных. Вершинные и реберные мы далее называем недоразвитыми формами кристаллов.

Поверхность реального кристалла не идеально гладкая, на ней всегда можно видеть (чаще вооруженным глазом) определенную скульптуру: штриховку, спирали роста или растворения, фигуры травления, вихри и т. п. Тщательное изучение поверхности кристалла дает представление о последних этапах его образования, в частности выявляется большая роль послыного нарастания граней, сопровождающегося возникновением характерного для кристаллов ступенчатого рельефа поверхности.

Несовершенства внутреннего сложения кристалла проявляются в границах отдельных блоков, напряжениях.

Морфология кристаллов дает исследователю богатый материал: 1) кристаллографический, через изучение форм кристаллов, когда явления роста рассматриваются модельно; его мы находим, например, в теориях Косселя, Странского, Каишева; 2) генетический, когда несовершенства кристалла позволяют раскрыть историю его становления и развития. Перед практиками всегда стоит задача не только вырастить кристалл, но и установить качество и количество дефектов, создавшихся в истории — становлении кристаллического индивида и запечатленных в его морфологии. Сопоставление несовершенств кристаллов с историческими деталями роста давно легло в основу выработки наилучших условий выращивания максимально бездефектных кристаллов и решения генетических проблем минералогии. С другой стороны, полная расшифровка дефектной структуры кристалла может быть выполнена только на основе детального анализа условий его образования.

ГЛАВА VII

ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ

§ 1. РЕАЛЬНЫЕ И ФИЗИЧЕСКИ ВОЗМОЖНЫЕ ГРАНИ

Согласно Кюри и Бравэ, скорость роста грани кристалла, как и ее поверхностная энергия, находятся в обратной зависимости от ретикулярной плотности. Ограничиваясь представлениями о существовании для каждой молекулярной (ионной, атомарной) плоскости кристалла определенной скорости, можно построить поверхность скоростей. На рис. 15 для кубического кристалла представлено сечение поверхности скоростей роста, на которой резко выраженные минимумы соответствуют скоростям роста более часто встречающихся граней кристалла. В кубических кристаллах самые частые грани с наибольшими ретикулярными плотностями — куб, октаэдр, ромбододекаэдр. Однако не всякая молекулярная плоскость в кристаллической решетке может быть гранью. Существуют грани реальные, действительно ограняющие кристалл, и грани физически возможные, т. е. такие, которые могут проявляться у кристаллов данного вещества при определенных условиях роста. Большинство плоскостей с целочисленными hkl в кристаллической структуре — грани физически невозможные, которыми никогда и ни при каких условиях кристалл не может быть ограничен.

Априорная поверхность скоростей роста кристалла может рассматриваться как форма кристалла с кривыми поверхностями, которая, в свою очередь, представляет собой индикатрису скоростей роста. Опыт показывает, что кристаллы с кривыми поверхностями можно получить из сильно пересыщенных растворов

(паров) и переохлажденных расплавов в условиях максимально равномерного распределения концентрации питательного материала.

Классические эксперименты А. В. Шубникова по кристаллизации алюмо-калиевых квасцов из водного раствора и салола из расплава продемонстрировали, как по мере увеличения перенасыщения форма кристаллов алюмо-калиевых квасцов, принадлежащих к кубической системе, приближалась к сферической. С увеличением переохлаждения расплава кристаллы салола, принадлежащие к ромбической системе, приобретали форму лодочки.

§ 2. ФОРМЫ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Формы роста кристаллов отличаются большим многообразием. Это очевидное следствие большого числа внешних факторов, влияющих на формы роста (примеси, температура кристаллизации, пересыщение растворов или паров и переохлаждение расплавов, движение раствора или расплава у поверхности растущего кристалла, его ориентировка в сосуде и форма затравочного кристалла. Как уже было сказано, изучение форм роста кристалла чрезвычайно важно для восстановления условий их возникновения, их истории — онтогении кристаллов).

Влияние примесей на форму роста кристаллов и совершенство граней

В 1783 г. Ромэ Делиль впервые отметил, что если из водного раствора хлористый натрий кристаллизуется в виде кубов, то из раствора с мочевиной $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$ выпадают октаэдры.

Н. В. Белов (1967) полагает, что кристаллы кубической сингонии растут в форме куба только в чистом растворе. В примесных системах в процессе освобождения кристалла от примесей его кубическая форма усложняется, переходя в пирамидальный куб. Если примесей много, формы становятся все более крутыми, вплоть до ромбододекаэдра.

Сейчас никто не сомневается в том, что примеси или химизм среды — основной после внутренней структуры фактор, определяющий облик кристалла. Химизм среды остается решающим фактором не только в создании облика кристалла, но и в степени его однородности, а также в формировании скульптуры на его гранях. Воздействие примесей на облик кристаллов сложно по своей природе и поэтому не может трактоваться с единой точки зрения.

П. А. Земятченский (1902) впервые предположил, что габитус кристаллов изменяется только тогда, когда в растворе возникают неустойчивые химические комплексы, при распаде которых образуется растущий кристалл. Придерживаясь этого взгляда, В. С. Соболев (1949) и С. А. Строителев (1961) с позиций крис-

таллохимических и современных представлений о природе растворов пытались показать, что форма кристаллов зависит от степени диссоциации кристаллического вещества и характера взаимодействия его компонентов с диссоциирующими химическими комплексами раствора.

В. С. Соболев поддерживает принцип, по которому при неравномерном притоке компонентов вещества с большей скоростью растут грани, плоские сетки которых составлены разноименными ионами. При равномерном притоке компонентов с большей скоростью растут грани с плоскими сетками из одноименных ионов, при этом сетки из катионов ложатся на слои анионов.

Основываясь на этом положении, С. А. Строителев рассматривает образование кристаллов разной формы под влиянием примесей, адсорбированных из раствора поверхностью кристаллов NaCl. При этом отмечается важность степени диссоциации и гидратации соединений, так как большей скоростью могут обладать только те грани, которые наиболее способны вызывать разрушение химических комплексов в растворе и извлечь из них нужные ионы. Одноименные ионы слагают в NaCl грани октаэдра, и химическая связь ионов в направлении, перпендикулярном к этим граням, наиболее прочна. В чистом растворе, где концентрация ионов Na^+ , Cl^- одинакова, грани (111) обладают наибольшей скоростью роста. В присутствии хлоридов высоковалентных металлов или HCl на долю каждого Na^+ приходится большее число Cl^- . В связи с избытком ионы Cl^- легче адсорбируются поверхностью кристалла. Возможность присоединения сетки из катионов Na^+ зависит от химической прочности или устойчивости окружения ионов Na^+ . Но свободная доля энергии ионов Cl^- на поверхности кристалла не так велика, чтобы легко противостоять химической связи внутри соединений в растворе. Уже фиксированным анионам Cl^- приходится преодолеть усилия молекул воды вокруг катионов Na^+ и тех ионов Cl^- , которые входят в окружение ионов Na^+ . В этих условиях скорость роста граней октаэдра оказывается минимальной. Присоединение новых порций NaCl к сеткам (100) и (110) становится более возможным. Если в первом случае ионы Cl^- , входящие в состав окружения, «конкурировали» с поверхностными ионами и вызывали торможение роста граней (111), то к сеткам (100) и (110) они сами активно присоединяются и способствуют присоединению ионов NaCl. То же можно сказать и относительно избытка ионов Na^+ .

Примеси, химически сходные с кристаллизующимся веществом и содержащие с ним общий ион, не могут заметно влиять на форму кристаллов. Для NaCl к таким веществам относятся KCl, NH_4Cl . Ионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ очень близки по значениям энергий гидратации. В случае вхождения в раствор в качестве примесей хлоридов высоковалентных элементов, например Al, Cr, Fe, они образуют гидраты и химические комплексы, которые резко отличаются по своей устойчивости от гидратов Na и Cl.

Одним из примеров эффективного влияния примесей, имеющих с растворенным веществом общий ион и, следовательно, влияющих на степень диссоциации раствора, является примесь двузамещенного фосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ к раствору однозамещенного фосфата аммония. Кристаллы последнего в этих условиях теряют игольчатую форму. Приведенный пример может служить иллюстрацией влияния рН среды на форму роста (вернее, габитус) кристалла, поскольку оба замещенных фосфата известны как хорошие буферы — стабилизаторы рН. С влиянием рН среды на форму роста кристалла всегда приходится считаться в практике выращивания монокристаллов из растворов. Раствор в процессе приготовления подщелачивается или подкисляется в той мере, в какой это необходимо для получения кристаллов нужного габитуса или формы. Оптимальное значение рН определяется экспериментально.

Н. Н. Шефталъ (1957) полагает, что примесь может влиять на скорость роста грани только при вхождении ее в кристалл. Под примесью в широком смысле имеется в виду и растворитель и просто пустоты, возникающие при кристаллизации в вакууме, а также неупорядоченные участки в кристалле и вещественные примеси. Входя в кристалл, примесь делает его дефектным, от дефектности же кристалла зависит скорость его роста. Кристаллы с крупными макроскопическими дефектами, особенно трещинами, растут во много раз быстрее, чем визуально однородные. С увеличением же скорости роста граней кристалла растет их способность к захвату примесей. Эта цепочка процессов может привести к изменению соотношения скоростей роста граней кристалла, что сопровождается изменением формы и габитуса кристалла.

Вхождению примесей в кристалл всегда предшествует акт адсорбции частицы примеси на той или иной грани, и вопрос сохранения ее в кристалле определяется сравнительной энергией связей кристалл — примесь и кристалл — кристаллизующееся вещество, большим или меньшим сродством структуры примеси и грани кристалла.

Третья точка зрения, успешно развиваемая у нас и за рубежом, объясняет воздействие примеси на форму роста кристаллов адсорбционным механизмом.

На поверхности кристаллов происходит химическая и физическая адсорбция примесей. Химическая адсорбция, или хемосорбция, есть результат образования химического соединения между поверхностными ионами (атомами) адсорбента и частицами адсорбата. Для хемосорбции характерны значительные количества выделяющегося тепла, соизмеримые с теплотой обычных химических реакций (10—100 ккал/моль). Повышение температуры, облегчая ход этих реакций, ведет к усилению адсорбционных процессов.

При физической адсорбции взаимодействие осуществляется водородными и другими более слабыми (1—5 ккал/моль) связя-

ми, не приводящими к образованию химических соединений на поверхности. С увеличением температуры (с ростом энергии колебательных движений) интенсивность физической адсорбции в среде *ослабляется*. В последнее время большое внимание уделяется роли растворителя в качестве примеси, адсорбирующейся на гранях растущего кристалла. Это подтверждается иногда резким различием облика кристаллов, выращенных из различных растворителей. Поверхность кристалла избирательно адсорбирует молекулы растворителя (сольватируется). Согласно Т. Г. Петрову, сольватация зависит от пересыщения раствора (химизм адсорбта) и энергии нескомпенсированных зарядов на поверхности граней адсорбента.

Самый распространенный растворитель — вода. Для «оболочки» из молекул воды характерно наличие значительных ориентированных зарядов. В связи с этим теплота адсорбции первого слоя воды достигает большой величины (14 ккал/моль), характерной для хемосорбции. Хемосорбция обычно мономолекулярна, поэтому следующие слои воды должны адсорбироваться уже физически.

Хорошая растворимость в воде большого числа ионных соединений связана с более энергичным взаимодействием между ионами соли и молекулами воды по сравнению с силами взаимодействия внутри кристаллической структуры. Это приводит к раздвижке ионов и образованию гидратов. Ионы,севшие на поверхность кристалла, связаны не только с ионами противоположного знака в кристаллической структуре, но и сохраняют связь с молекулами растворителя, следствием чего является более или менее длительное закрепление молекул воды на поверхности — поверхностная гидратация кристалла.

В присутствии адсорбированной водяной пленки элементарный процесс роста кристалла должно представить как дегидратацию участков кристаллической поверхности и адсорбцию в этих местах ионов вещества из раствора. Различная гидратация граней кристалла усугубляет анизотропию скоростей его роста, в первую очередь препятствуя росту сильно гидратируемых граней.

Изменение условий немедленно отражается на сольватации и десольватации разных граней, что приводит к непропорциональному изменению скорости их роста. Прибавление к раствору поверхностно-активных веществ вызывает неодинаковое изменение интенсивности адсорбции разных граней растущего кристалла, что позволяет в ряде случаев получать химически чистые кристаллы с определенной огранкой.

Роль адсорбционного слоя раствора иногда проявляется в таком изменении рельефа поверхности, которое способствует совершенству образующихся кристаллов. Так, добавление десятых долей процента солей свинца, цинка и некоторых других двухвалентных металлов в виде хлоридов в водный раствор NaCl приводит к исчезновению макроступеней с поверхности растущего кристалла NaCl и резко повышает его совершенство. Таков же

эффект лития, вводимого в гидротермальный щелочной раствор при получении кристаллов цинкита (ZnO), кварца (SiO_2), корунда (Al_2O_3); метиленовой сини — к квасцам $KAl(SO_4) \cdot 12H_2O$.

Предполагается, что такие примеси уменьшают прочность адсорбированной пленки воды и тем самым изменяют термодинамическое и кинетическое взаимодействия ступеней. Последнее подтверждается резким снижением захвата включений маточной среды пирамидой роста $\langle 0001 \rangle$ кристаллов ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 и увеличением скоростей их роста.

Возможно, что литий помимо непосредственной адсорбции на гранях химически реагирует с поверхностной водой, жидкая пленка разрыхляется, ее связь с кристаллом ослабевает и тормозящее действие пленки на рост уменьшается.

Роль пленки, аналогичной адсорбированной воде, могут выполнять образующиеся в гидротермальных условиях фазы, например, сложные гидратированные комплексы кремнезема, выделяющиеся при кристаллизации кварца («тяжелая вода»).

Различают специфическое и неспецифическое воздействие примеси на скорость роста разных граней. О первом говорят, когда воздействие примеси приводит к изменению формы кристалла за счет уменьшения скорости роста лишь некоторых граней. При неспецифическом воздействии примеси скорости роста всех граней уменьшаются приблизительно одинаково.

В случае островного — разорванного покрытия примесью поверхности грани фронт ступеней становится извилистым, часто пилообразным; кристалл может захватить особенно много микроскопических включений, что иногда делает его молочно-белым.

Для оценки адсорбируемости примесей можно руководствоваться достаточно простым правилом Панета.

Среди органических соединений весьма сильно адсорбируются красители по той причине, что окрашенность их обычно связана с химической ненасыщенностью соединения — нечетным числом электронов в молекуле, и это всегда отражается на повышенной адсорбционной способности таких веществ. Хорошим примером органических веществ, энергично адсорбирующихся на разнообразных неорганических поверхностях, могут служить амины, поверхностная активность которых создается их полярными группами.

Изменение рН среды, приводя к смещению химического равновесия в растворе, влияет на адсорбционный процесс. Если образуются менее растворимые соединения, то изменение рН будет приводить к уменьшению скорости роста кристалла. Так, введение в водный раствор алюмо-калиевых квасцов групп OH^- сопровождается уменьшением скорости роста их кристаллов. Причиной замедления роста кристаллов Al-K-квасцов является образующаяся плохо растворимая гидроокись алюминия. Изменение кислотности в среде может сказаться на росте кристаллов и по другой причине. Примеси оказывают влияние на объемную диффузию и

диффузию в упорядоченном слое раствора вблизи грани. Так, при добавлении в раствор ионов H^+ или OH^- увеличивается скорость диффузии — следствие высокой подвижности групп OH^- и H^+ , способствующей разупорядочению структуры раствора. В присутствии одного из этих ионов увеличиваются скорости роста кристаллов KNO_3 , вещества, не подвергающегося гидролизу.

Особый интерес представляет влияние примесей-модификаторов на расплавы и растворы металлов. Модификаторами называются вещества, которые, будучи введены в весьма малых количествах, резко влияют на процессы кристаллизации металлов из растворов или расплавов. Модификаторы прежде всего увеличивают число зародышей и тем способствуют получению всегда предпочтительного мелкозернистого слитка из расплава. Чем мельче зерно, тем выше механические свойства металлов и сплавов, выше предел упругости, предел прочности и ударная вязкость. Так, присадка ванадия в количестве 0,10—0,15% придает литой стали очень тонкое строение.

Модификаторы образуют в растворе или расплаве высокодисперсную, иногда коллоидно-дисперсную, взвесь. Отдельные ее частицы играют роль зародышей, вокруг которых образуются и растут кристаллы. Предполагается, что они химически не взаимодействуют с расплавом или растворенным веществом. Для металлических расплавов модификаторы должны быть тугоплавкими, чтобы они сохранились как твердая фаза в расплаве модифицируемого металла.

К другой группе относятся поверхностно-активные модификаторы — вещества, снижающие поверхностную энергию кристалла. Действие их совершенно иное. Поверхностно-активные молекулы этих модификаторов адсорбируются на гранях зародившегося кристаллика и понижают скорость роста его граней. Адсорбция не равномерна на всех гранях: на одних более интенсивна, чем на других, а на некоторых гранях, возможно, совсем не выражена. Таким образом, грани оказываются по-разному отделенными адсорбционным слоем постороннего вещества от расплава или раствора. Задержка в развитии кристалла приводит к изменению его формы. В тех случаях, когда скорость роста замедляется, увеличивается промежуток времени от первого появления зародышей до окончательного затвердевания расплава, следовательно, успевает возникнуть большее число центров кристаллизации, в результате чего и получается желательная мелкозернистая структура слитка.

В качестве поверхностно-активных по отношению к расплавленному металлу выбираются обычно легкоплавкие металлы с малым значением поверхностной энергии в расплавленном состоянии на границе с воздухом. В основном это щелочные и щелочноземельные металлы. В алюминиевых сплавах эффект щелочных металлов проявляется уже при массовом содержании их от 0,001 до 0,7%. Активными модификаторами в растворах могут служить

органические вещества с ориентированными диполями: сапонин, желатин, красители. Такие модификаторы могут изменить форму, сплошность и другие свойства металлических кристаллов при кристаллизации их из растворов путем электролиза. Модификаторы этой группы не должны реагировать с кристаллизующимся веществом.

По П. А. Ребиндеру, механизм эффективного влияния поверхностно-активных модификаторов на рост кристалла сводится к следующему. В начале процесса кристаллизации из расплава каждая порция металла или сплава представляет собой коллоидно-дисперсную систему. При дальнейшем росте зародышей происходит образование поликристаллического слитка. Решающим фактором для структуры слитка следует считать первую стадию кристаллизации, т. е. возникновение зародышей. При таком предельно дисперсном состоянии металл, начавший кристаллизоваться, обладает наибольшим запасом свободной энергии на поверхностях, разделяющих кристалл от расплава, т. е. зародыши в момент их образования неустойчивы. Величину поверхностной энергии можно изменять путем адсорбции поверхностно-активных веществ.

При образовании зародыша согласно закону Гиббса

$$\sum_i \sigma_i S_i = \Delta G_S \rightarrow \min.$$

Развиваются преимущественно те грани кристалла, которые имеют наименьшее значение поверхностной энергии σ_i .

Уравнение Гиббса

$$\frac{\partial \sigma_i}{\partial c} = RT \frac{\Gamma_i}{c} \quad (\text{VII.1})$$

связывает поверхностную энергию σ_i , концентрацию примеси c , меру адсорбции примеси Γ_i (г/моль на 1 см^2), приравненную к $\frac{K}{K_0}$ в уравнении (V.44).

Из этого уравнения следует, что

$$\sigma_i(c) = \sigma_{i0} - RT \int_0^c \frac{\Gamma_i}{c} dc, \quad (\text{VII.2})$$

где σ_{i0} — поверхностная энергия грани при отсутствии примеси в расплаве или растворе ($c=0$). Принцип Гиббса—Кюри—Вульфа можно записать так: $\delta(\sum \sigma_i(c) S_i) = 0$.

Умножая выражение (VII.2) на S_i и подставляя в последнее уравнение, имеем

$$\delta \left(\sum \sigma_i S_i - RT S_i \int_0^c \frac{\Gamma_i}{c} dc \right) = 0, \quad (\text{VII.3})$$

откуда вытекает

$$\Sigma \int_0^c \frac{\Gamma_i}{c} \cdot dc \rightarrow \text{макс.} \quad (\text{VII.4})$$

Уравнение (VII.1) — (VII.4) лежат в основе адсорбционной теории действия модификаторов. Зависимость адсорбции от концентрации примесей представлена на рис. 86.

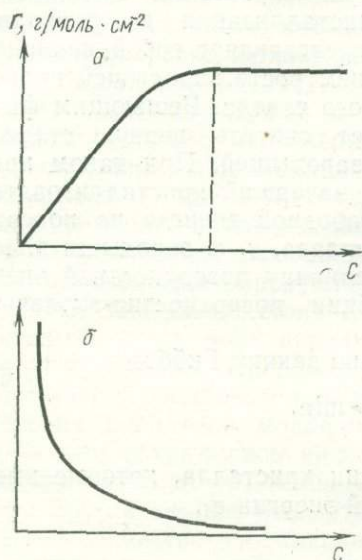


Рис. 86. Изотермы адсорбции примеси, увеличивающей поверхностную энергию кристалла σ (а) и уменьшающей σ (б)

В. К. Семенченко считает, что сплавы нельзя рассматривать с точки зрения термодинамики фазовых равновесий, ибо в большинстве случаев сплавы с высокими механическими свойствами — это высокодисперсные, термодинамически неравновесные системы коллоидного типа. Свойства любого сплава так же, как свойства коллоида, зависят, прежде всего, от способа его получения. Во всякой же высокодисперсной системе главную роль играют поверхностные явления.

В ряде работ В. К. Семенченко развил молекулярную теорию поверхностных явлений, оперируя в качестве характеристики свойства молекулы «обобщенным моментом».

Для ионов, из которых состоят металлы, обобщенный момент m равен

$$m = \frac{eZ}{r}, \quad (\text{VII.5})$$

где e — элементарный заряд; Z — валентность иона; r — его радиус.

По этой теории все металлы, у которых обобщенный ионный момент меньше обобщенного момента металла-растворителя, понижают поверхностное натяжение, а те, у которых обобщенный момент больше, повышают его. Адсорбционная способность зависит от разности обобщенных моментов примеси и основного вещества. Примесь с меньшим обобщенным моментом располагается преимущественно в поверхностном слое зародившихся кристаллов в расплаве основного металла с большим обобщенным моментом и, таким образом, измельчает структуру основного металла.

То обстоятельство, что модификаторами обычно берутся металлы Na, K, Pb и другие с малым значением обобщенного мо-

мента, указывает на правильность такого объяснения. Однако вопрос о физическом смысле обобщенного момента остается невыясненным.

Распределение примесей в кристалле

В § 13 гл. V указаны условия захвата кристаллом примесей и их неравномерного распределения — сегрегации примесей.

Характер распределения примесей определяется условиями кристаллизации и процессами в самом кристалле при охлаждении (распад пересыщенных твердых растворов, взаимодействие примесных атомов со структурными дефектами, атомами основного вещества и т. д.).

Процессы кристаллизации характеризуются, с одной стороны, природой явлений, происходящих при кристаллизации (механизм роста и т. п.), с другой, — особенностями аппаратного оформления (стабилизации теплового режима и т. д.). Именно с процессами кристаллизации связаны причины нарушения скорости роста кристалла и вместе с тем изменение коэффициента захвата примесей K .

Основываясь на анализе «природы» кристаллизации, еще раз отметим, что в зависимости от индивидуальных свойств граней разных кристаллографических форм с их различными энергиями адсорбции примесь усваивается в разных количествах. В результате кристалл приобретает секториальное строение (см. рис. 79). Для упрощения пирамиды роста какой-нибудь грани ($h k l$) обозначаются этими же индексами в угловых скобках $\langle h k l \rangle$. Неполная одинаковость химического состава или тонкого строения пирамид нарастания приводит к различию в свойствах этих пирамид внутри единого кристалла. Так, широко известно секториальное распределение природной окраски в кристаллах топаза, аметиста, барита, гипса. В толстых пластинках, вырезанных из прозрачных, совершенно бесцветных кристаллов, граница между различными $\langle h k l \rangle$ может быть обнаружена по полоске Бекке, возникающей в результате полного внутреннего отражения. Повышенное различие показателей преломления пирамид нарастания, слагающих кристалл, становится причиной технического брака (так называемые «свилы» кристаллооптического сырья — кварца, исландского шпата, флюорита). Часто пирамиды нарастания граней характеризуются значительными различиями в твердости и устойчивости против химических реагентов. В результате некоторого упорядоченного распределения изоморфных или просто адсорбированных ионов, но неодинакового в различных пирамидах роста, в кристалле возникают напряжения, проявляющиеся в двойном лучепреломлении, а в случае окрашенных ионов — и в плеохроизме.

Учение о секториальном строении кристаллов разработано Г. Г. Леммлейном. Им, в частности, было показано, каким обра-

зом, основываясь на изучении секториального строения, можно определить относительные скорости роста различных граней кристалла.

Строгое постоянство роста граней (a , b) кристалла за весь период его образования сохраняется только в редких случаях.

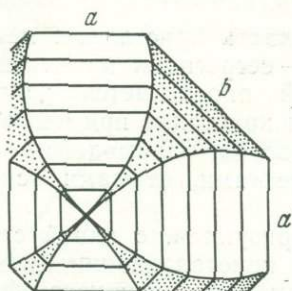


Рис. 87. Секториальное строение кристалла с непрерывно тормозящимся ростом b -граней, энергично поглощающей примесь (по Г. Г. Леммлейну)

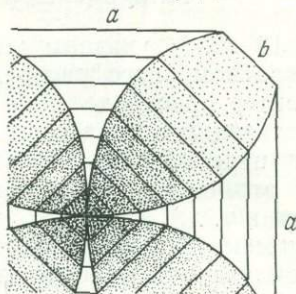


Рис. 88. Секториальное строение кристалла с непрерывно увеличивающейся скоростью роста b -граней, поглощающей примеси (концентрация в растворе во время роста уменьшается) (по Г. Г. Леммлейну)

В соответствии с изменяющимися внешними условиями в идеале плоская граница между пирамидами роста двух соседних граней становится изогнутой (рис. 87, 88), ступенчатой или какой-нибудь более сложной формы (рис. 89).

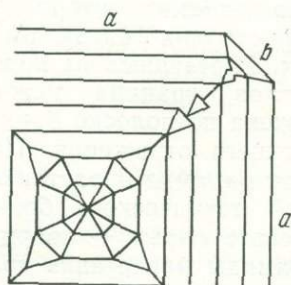


Рис. 89. Прерывная пирамида роста (по Г. Г. Леммлейну)

Изучение секториального строения кристаллов особенно важно для суждения об условиях их роста, их истории — онтогении кристаллов (Григорьев, 1961).

Если во время роста кристалла тот или иной фактор, оказывающий влияние на степень однородности или химический состав кристалла, меняется периодически, то кристалл приобретает зонарное строение. Примесь может входить неравномерно по площади грани в зависимости, например от распределения ступеней и изломов на грани.

В минералах зонарное строение наблюдается очень часто. В кристаллах турмалина нередко чередование розовой, зеленой и коричневой окрасок позволяет полностью воссоздать тот облик, который имел растущий кристалл на отдельных стадиях своей истории. Зонарные структуры очень легко получают искусственно на кристал-

лах квасцов, если выращивать их из сильно пересыщенного раствора при периодически меняющейся температуре. Прозрачные слои в таких кристаллах чередуются с менее прозрачными.

Примеси, распределяющиеся неравномерно в объеме кристалла, иногда изменяют параметры решетки, вследствие чего отдельные пирамиды и зоны роста перестают соответствовать друг другу по размерам. Эта разноразмерность, гетерометрия частей кристалла, как было показано А. А. Штернбергом, компенсируется упругими деформациями до некоторого предела прочности кристалла, когда же он превзойден, появляются трещины. Для возникновения таких трещин достаточно весьма небольшое изменение параметров решетки (на десятитысячные ангстрема), которое может быть вызвано уже малыми изменениями в содержании примеси.

А. А. Штернберг указал на большое разнообразие проявления гетерометрии. Чаще всего в условиях лабораторного выращивания кристаллов на затравке гетерометрия возникает за счет изменения параметров решетки, вызванных различием состава затравочных пластин и выросшего материала (если это нарастание ведет к изменению ориентировки кристалла). Так, если на толстой пластине, вырезанной из пирамиды роста кристалла $\langle 001 \rangle$ почти любого вещества не кубической сингонии, в том же растворе выращивать кристалл с гранью $\langle 100 \rangle$, то возникает гетерометрия, вызванная неодинаковой «плотностью» пирамид роста $\langle 001 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. Гетерометрия проявляется далеко не во всех случаях возникновения в кристалле участков с разными параметрами решетки, а только при медленном бездефектном росте. При достаточно быстром ведении процесса можно без трещин наращивать на затравке кварца материал, содержащий заметные примеси Al, Ge, Fe.

Гетерометрия широко представлена в природных минералах, так как кристаллы последних растут медленно в среде, непрерывно изменяющейся по составу. Трещиноватостью, обусловленной гетерометрией, вероятно, можно объяснить появление скрученных кристаллов.

На распределение примесей в кристалле может оказать влияние множество других факторов. Д. Д. Саратовкин показал, как по чисто геометрическим причинам создается повышенная концентрация примесей в центральном участке грани (рис. 90) и во входящем углу (рис. 91) кристалла.

Рассмотрим две смежные грани растущего кристалла: АВ и ВС (см. рис. 90). Через некоторый промежуток времени грани займут положения А'О и ОС'. Вблизи точки С' скопятся все примеси, находящиеся вначале на отрезке СС'. Одинаковые количества примесей сосредоточиваются около точки В', так как $СС' = ВВ'$. Но вблизи точки D' примесей будет меньше, так как $D' < ВВ'$. Таким образом, на участках, расположенных ближе к

ребру, концентрация примесей меньше, чем на остальной части грани. Участок OB' будет иметь меньше препятствий при своем росте, чем вся грань, и со временем обгонит грань. Когда образовавшийся вследствие этого выступ станет больше толщины слоя скопившихся у грани примесей, он начнет разрастаться в сторону, зажимая между собой и кристаллом слой расплава с повышенной концентрацией примесей. Далее процесс будет повторяться. То же будет происходить и с другой гранью. В результате получится чистый от примесей «ствол» BO с «ветвями» OA' и OC' , заключающими прослойки с примесями.

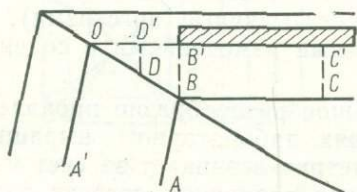


Рис. 90. Захват примеси при росте грани (по Д. Д. Саратовкину)

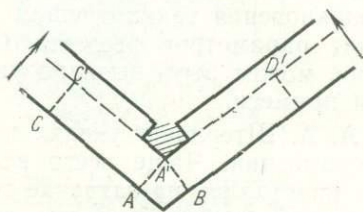


Рис. 91. Включение примеси при росте граней, образующих вогнутый угол (по Д. Д. Саратовкину)

Примесь всегда скапливается во входящих углах (рис. 91). В точке A' количество примесей должно равняться сумме примесей в точке C' и D' . Рост граней вблизи угла будет затруднен, и образуются выступы.

Входящие углы в кристаллах возникают вследствие разности пересыщения на поверхности кристалла. Разность тем больше, чем больше пересыщение раствора, следовательно, тем выше вероятность захвата примесей.

Характер распределения примесей в кристаллах, выращиваемых из расплава, зависит от температурного градиента (см. рис. 64, а, б, в). Если симметрия теплоотвода описывается сферой, в центре которой находится кристалл, и тепло передается в направлении, перпендикулярном к фронту роста, примеси вытесняются из его внутреннего объема на периферию (а); если фронт теплопередачи — плоскость, примеси распределены равномерно в объеме кристалла (б); в случае (в), когда теплопередача осуществляется из точечного источника, примеси скопляются в центральной части кристалла. В практике кристаллизации широко пользуются возможностью таким образом управлять распределением легирующей примеси в объеме кристалла. Легирование — это тонкие процессы, влияющие на морфологию и меняющие электрические свойства кристалла.

Г. Г. Леммлейн (1973) и Н. П. Ермаков (1950) систематически изучали включения в кристаллах, выросших из водных растворов в природных и лабораторных условиях. Под включением

подразумевается полностью изолированный в результате процесса роста участок, который имеет с кристаллом фазовую границу. По своему агрегатному состоянию включения разнообразны: газовые, жидкие, твердые фазы. В кристаллах, выращенных из раствора, — наибольшее число газово-жидких включений. Обычно это первичные включения — остатки той среды, из которой кристаллы выросли. Но достаточно часто включения появляются в результате залечивания «наружных» трещин в кристаллах (вторичные включения).

Газовая фаза во включениях может быть по составу разнообразной. Это либо воздух, либо какой-нибудь другой газ, который может растворяться в растворе, а затем при определенных условиях выделяться из раствора и оседать на поверхности всего кристалла или его зерна.

В кристаллах, выращенных из расплава, жидкие включения перегретого расплава возможны из-за тепловых потоков, возникающих прежде всего за счет теплоты кристаллизации.

Причина скопления включений главным образом в средней части кристалла — неодинаковая концентрация раствора у различных участков поверхности растущего кристалла. Новые нарастающие слои особенно часто возникают на угловых и реберных участках поверхности кристалла, где раньше, чем на гранях, раствор становится пересыщенным. Слои быстро разрастаются тангенциально по грани, перекрывая пересыщенный раствор. Прослойки маточного раствора поэтому оказываются параллельными нарощим на грань слоям.

Распределение включений, как и примесей, в кристалле носит секториальный характер, т. е. для различных граней кристалла (их пирамид роста) толщина нарастающих слоев и прослоек маточного раствора неодинакова.

На распределение примесей оказывают влияние силы гравитации, действие которых на изменение соотношения скоростей роста граней проявляется в более непринужденном осаждении примесей на верхнюю грань, вследствие чего рост последней ускоряется.

Неоднородности, возникающие в связи с расслоением раствора и с концентрационными потоками, в отличие от ранее рассмотренных необязательно приурочены к средним частям граней. Распределение таких неоднородностей, в том числе примесей, имеет более сложный характер.

Влияние структуры и химизма среды на последовательность кристаллизации и форму роста кристаллов

Н. В. Белов (1976) показывает, что управление процессом кристаллизации возможно на основе данных изучения и сопоставления структуры среды (комплексов) и структуры кристаллизующегося вещества. Что касается структуры комплексов и в целом среды кристаллизации, то существуют как прямые, так и косвенные методы их изучения. Из последних признан метод габитуса

кристаллов, являющегося чувствительным индикатором изменения структуры среды.

Важнейшую роль в ограничении и габитусе кристаллов минералов играют плотнейшие упаковки и так называемые «минерализаторы».

Плоскости «плотнейших» упаковок, характеризующиеся минимальной поверхностной энергией, служат теми гранями, которые определяют форму и габитус кристаллов. В кубической сингонии это грани $\{111\}$, например, меди, алмаза и других веществ; в гексагональной — грани моноэдра SiC , пинакоида Mg ; базопинакоида оливина $(\text{Fe, Mg})_2[\text{SiO}_4]$, топаза $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F, (OH)})_2$ брукита TiO_2 , пироксенов и амфиболов. В последних более важную роль для внешней формы, как было показано в § 5 гл. I, играют не кремнекислородные цепочки, а бесконечные цепочки из плотноупакованных Mg — октаэдров (в пироксенах) и более широкие ленты из Mg — октаэдров (в амфиболах), вытянутые вдоль оси C , как и $[\text{SiO}_3]_\infty$ и $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$ соответственно. Кремнекислородные тетраэдры лишь приспособляются к определяющим габитус минерала цепочкам из октаэдров. Плоскости плотнейшей упаковки легко обнаруживаются в минералах соответствующими «реагентами», и прежде всего рутиловыми иголочками TiO_2 в форме сагенитовых треугольников и шестиугольников.

Чаще в структурах между анионными плотнейшими слоями оказываются с обеих сторон катионные. Однако, может быть и такая ситуация, когда между анионными слоями катионная «начинка» очень слабая по числу катионов и их зарядам или же полностью отсутствует, что определяет совершенную спайность вдоль плоскостей плотнейшей упаковки. Кристаллы приобретают слоистую структуру. Это соединения типа AX_2 : галогениды CdI_2 , CdCl_2 ; гидроксилы брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$, пирохроит $\text{Mn}(\text{OH})_2$; некоторые сульфиды и их аналоги SnS , PtSe , PtS_2 ; слюды и хлориты.

Примечательно, что если даже слои плотнейшей упаковки окажутся электрически нескомпенсированными с наружной стороны, то и тогда они формируют огранку. Таковы грани октаэдра в шпинелях; пинакоида в корунде и гематике; грани призмы в рутиле, касситерите и т. д. Устойчивое существование таких ненасыщенных граней Н. В. Беловым объясняется возможной заменой в наружном слое толщиной в один атом двухвалентных ионов кислорода на слои из имеющих тот же радиус ионов F^- или $(\text{OH})^-$. «В этой способности фтора и гидроксила закреплять грани растущего кристалла в периоде недостаточного питания состоит «минерализация» роль фтора и гидроксила. Минерализаторы защищают грани от растворения».

В свете вышеизложенного адсорбционного механизма воздействия примесей на кинетику роста напрашивается и другая интерпретация роли минерализатора. Одновалентные ионы (F^- и OH^-), адсорбируясь электрически нескомпенсированными плотноупакованными слоями, тормозят рост этих граней.

Роль минерализаторов, блокирующих грани, играют и мелкие катионы В, N, С, обычно располагающиеся в центре треугольников из атомов кислорода.

К минерализаторам относится WO_3 с шестивалентным W^{6+} , способным образовывать вокруг себя тетраэдры, уплощенные по одной из двойных осей и потому близкие к плоскому квадрату (структура $CaWO_4$). При приближении W^{6+} к слою плотнейшей упаковки в последнем вокруг иона вольфрама возникает координационный тетраэдр, соответствующий участок поверхности становится нейтральным и, следовательно, законсервированным.

С позиций представлений о роли минерализаторов в оформлении растущего кристалла Н. В. Белов объясняет, почему кристаллы галогенидов имеют обычно форму куба, окислов — октаэдра, сульфидов — кубоктаэдра. Рассматриваются $NaCl$ — подобные структуры, объединяющиеся в структурный тип галита — периклаза (MgO) — галенита (PbS) по самым важным представителям этого структурного типа в классах галогенидов, окислов и сульфидов.

У галогенидов грани куба, равномерно заселенные анионами и катионами, характеризуются максимальной компенсацией химических связей и потому определяют форму кристаллов. Если раствор, из которого кристаллизуется галогенид, содержит, например, органические группы с сильными диполями, способными адсорбироваться октаэдрическими плоскостями с плотнейшей упаковкой анионов, то кристаллы галогенидов вырастают в форме октаэдров.

В периклазе возникновение октаэдров, граням которых соответствуют плоскости с плотнейшей упаковкой ионов кислорода, связано с возможностью замены их в пограничном слое на F^- и $(OH)^-$. Эти ионы легко поляризуются, большая часть их заряда оказывается на внутренней стороне слоя.

Замечено, что при содержании в галените висмута в первом возникает спайность по граням октаэдра. Н. В. Белов объяснил это возможностью возникновения на гранях октаэдра галенита «пленки» слоистого тетрадимита $Bi_2(S, Te)_3$. Избыточный заряд ионов Bi , входящих в последний слой катионов перед наружным слоем из S^{2-} , скомпенсирует избыточный заряд слоя из серы. Так как крупные анионы S^{2-} особенно склонны к поляризации своего объемного заряда, то все ненасыщенные валентности слоя из серы окажутся направленными внутрь структуры.

Октаэдрическая форма кристаллов галенита может быть объяснена также адсорбцией серебра.

Таким же образом можно объяснить обычную форму куба для кристаллов флюорита CaF_2 . Всегда сопровождающие кальций трехвалентные редкоземельные катионы адсорбируются гранями куба, параллельно которым чередуются плоскости из одних катионов и одних анионов. Редкоземельные катионы компенсируют избыточный заряд анионного слоя.

На кристаллохимическом языке объяснена таблитчатая форма кристаллов корунда и особенно его отдельность: если в среде, откуда растет кристалл корунда, много кремнезема, то последний вмещивается в рост кристалла корунда — на очередной слой с корундовым мотивом (сетки из Al-октаэдров) ложится сетка из Si-тетраэдров. Это тормозит рост граней пинакоида Al_2O_3 , возникает «низкорослый» (вдоль оси *C*) кристалл корунда с «профилитовой» шапочкой, создается разрыв сплошности, кристаллы приобретают отдельность.

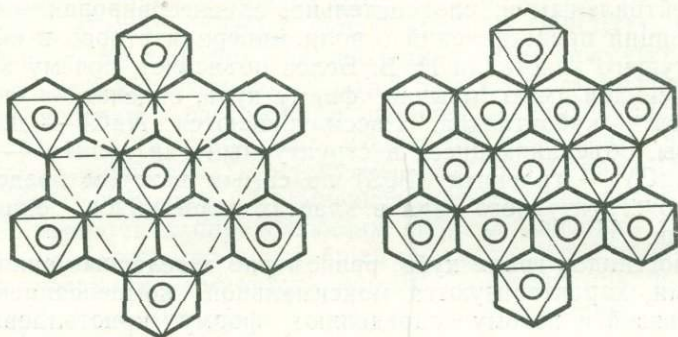


Рис. 92. Структура кальцита и портландита в проекциях на плоскости плотнейших упаковок

С кристаллохимических позиций объясняется влияние на габитус искусственных кристаллов кальцита концентрации OH^- -групп. Накопление в гидротермальном растворе карбоната кальция ионов OH^- сопровождается увеличением количества $Ca(OH)_2$ — портландита в твердой фазе и вместе с тем на кристаллах кальцита развивается пинакоид. Портландит осаждается в виде мелкочешуйчатого порошка на поверхности $\{001\}$ кристалла кальцита и тем самым тормозит рост граней пинакоида.

Изменение габитуса кристаллов кальцита, связанное с образованием в системе $Ca(OH)_2$, хорошо объясняется путем сравнения структуры обеих фаз. В структуре портландита в плотнейшей гексагональной упаковке из OH^- -анионов крупные катионы Ca занимают половину октаэдрических пустот — послойно: слой заселенный чередуется с пустым (рис. 92). В структуре же кальцита в каждом горизонтальном слое заселена кальцием $1/3$ октаэдров из кислородных анионов, а в каждой из трех смежных октаэдрических колонок чередуются два пустых и один заселенный октаэдр. Атомы углерода располагаются внутри плоского треугольника, который служит общей гранью для каждой пары пустых октаэдров.

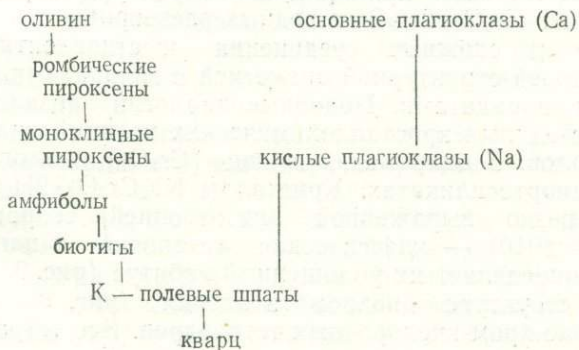
Когда в растворе накапливаются свободные ионы гидроксила, с ними связывается часть ионов кальция, образуя в жидкой фазе портландитовые группы (ассоциаты). При приближении $Ca(OH)_2$

к поверхности кальцита происходит замена групп CO_3 гидроксилами. На грани $\{001\}$ кальцита ассоциаты образуют адсорбционные слои, замедляющие диффузию маточного раствора к этой плоскости.

Н. Ю. Икорникова наблюдала влияние примеси NaCl на форму роста кристаллов кальцита. При введении хлорида натрия в водную систему наряду с концентрацией NaCl меняется и концентрация CO_2 — растворимость CO_2 в воде уменьшается, но вместе с тем растворимость кальцита возрастает. Роль примеси NaCl сводится к тому, что по мере адсорбирования хлорида натрия ромбоэдрическими плоскостями кальцита происходит формирование ромбоэдра.

Различны габитусы монокристаллов кальцита, выращенных в водных растворах разных хлоридов, структуры которых (как и структура CaCO_3) NaCl -подобны. Среди кристаллов CaCO_3 выделяются те, которые выращены в водном растворе хлорида лития. Литий отличается наименьшим ионным радиусом. Притягивая отрицательный полюс молекулы воды, литий образует вокруг себя гидратную оболочку, обладающую максимальным эффективным зарядом на единицу поверхности. Этим определяется свойство раствора хлорида лития, как сильного растворителя, в системе которого ($\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CaCO}_3$) образуются наряду с другими и водные ассоциаты Li_2CO_3 . Они адсорбируются гранями пинакоида кальцита ирастают в кристалл CaCO_3 . Рост граней $\{001\}$ замедляется, что определяет уплощенный габитус кристаллов кальцита.

Как указывает Н. В. Белов, структурные особенности минералов определяют последовательность их кристаллизации из магмы. Показательно, что в левой ветви (меланократовой) вилки Боуэна первыми кристаллизуются минералы с гексагональной плотнейшей упаковкой. Эта же упаковка также составляет отличительную черту и аксессуарных минералов, выделяющихся на этой стадии минералообразования (рутила, ильменита, корунда, циркона). Для всех последующих ступеней меланократовой ветви характерны минералы с плотнейшей кубической упаковкой.



Порядок кристаллизации минералов в правой (лейкократовой) ветви магматической вилки регулируется теми же минерализаторами. Но поскольку на этой ветви кристаллизуются наибольшие массы магматических минералов, то тем самым действие минерализаторов здесь слабее, чем на меланократовой ветви, на которой минералы более разнообразны.

Лейкократовые минералы представляют собой каркасы из Si и Al-тетраэдров. Вхождение одновалентных анионов F⁻ или OH⁻ будет предпочтительнее в том случае, когда в тетраэдре окажется Al³⁺ (из соображения баланса валентностей). Таким образом, по мере накопления Al-тетраэдров, в которые будут входить анионы OH⁻ или F⁻, рост кристаллов таких минералов приостанавливается. На смену им кристаллизуются минералы с меньшим содержанием Al³⁺ и минерализаторов. В соответствии с этим первым на лейкократовой ветке идет анорит CaAl₂Si₂O₈ с двумя Al-тетраэдрами на 80; далее основные Са-плагиоклазы, в которых CaAl > NaSi; затем кислые Na-плагиоклазы (CaAl < NaSi) и, наконец, альбит NaAlSi₃O₈; микроклин и К-полевые шпаты, содержащие минимальное количество Al; образование кварца всегда затруднено и откладывается на самые поздние моменты.

Поскольку одновалентные анионы F⁻ и OH⁻ более чужды четырехвалентному Si⁴⁺, чем трехвалентному Al³⁺ или Fe³⁺, а Al³⁺(Fe³⁺) они более чужды, чем двухвалентному Mg²⁺(Fe²⁺), то в группе пироксенов (левая ветвь) происходит разделение на более ранние пироксены типа диопсида CaMg[Si₂O₆] и более поздние авгитовые с увеличивающимся содержанием Al-компоненты NaAl[Si₂O₆]. Такое же усиление роли Na, Al-компоненты наблюдается в более поздних амфиболах.

Общая последовательность: пироксены — амфиболы — биотиты, вероятно, определяется все возрастающим относительным содержанием в магме OH⁻ и F⁻ и тем самым увеличивающейся возможностью для анионов-минерализаторов не только адсорбироваться соответствующими гранями, становящимися габитусными, но и входить в структуру. В амфиболах и биотитах они уже присутствуют в качестве основной компоненты.

Приведем еще один пример связи структуры с формой роста кристаллов Na₂Cr₂O₇ · 2H₂O из водных растворов.

Простые и сложные соединения шестивалентного хрома интересны своей структурной аналогией с силикатами, фосфатами, сульфатами, ванадатами. Подобные аналогии позволяют иногда проводить с единых кристаллохимических позиций анализ различных минералов. В бихроматах группа [Cr₂O₇] аналогична группе [Si₂O₇] в диортосиликатах. Кристаллы Na₂Cr₂O₇ · 2H₂O характеризуются резко выраженной анизотропией скоростей роста: наибольшей (010) — классическая установка и наименьшей — {001}. Это определяет их уплощенный габитус (рис. 93, б). Примечательно в структуре биохромата натрия (рис. 93, а) полярное расположение хром-кислородных тетраэдров. Все тетраэдры одним

из «носиков» обращены вдоль оси второго порядка вправо, основаниями же — вдоль этой оси влево. Благодаря полярной ориентации Si-O-тетраэдров грань (010), выполненная «носиками», растёт в 5 раз быстрее грани (0 $\bar{1}$ 0) (рис. 93, б).

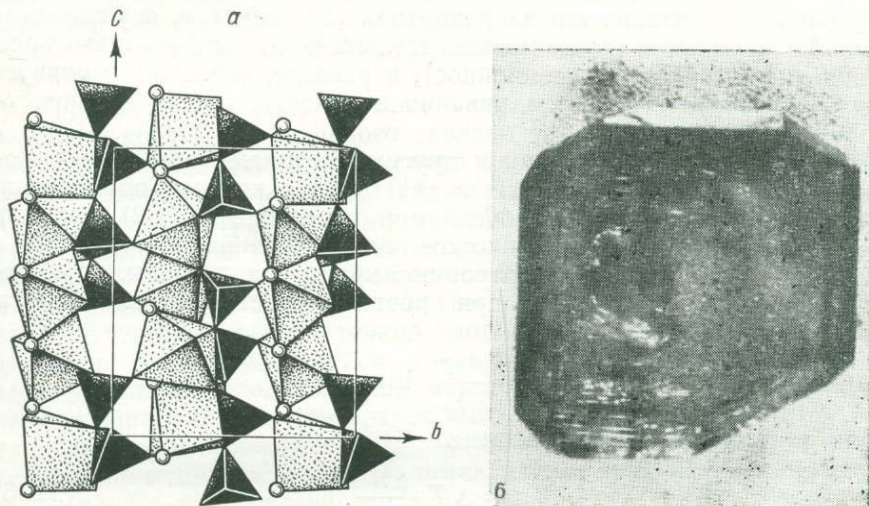


Рис. 93. Структура (а) и кристалл (б) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Кристаллизационное давление

Кристалл определенным образом реагирует на вхождение внешней среды.

До последнего времени не существовало единого мнения ни о природе этого явления, ни о порядках величин давлений, которые могут при этом возникнуть. Ряд авторов оценивают давление цифрами ~ 10 кг/см², другие считают его не превышающим десятых долей грамма на квадратный сантиметр. Такое расхождение привело и к различному объяснению природы явления. Исследователи, считающие, что давление мало, объясняют его взаимодействием поверхностей (кристалл — расплав — частица). Другие, говорящие о высоком давлении, связывают отталкивание с энергией фазового перехода.

Теоретические и экспериментальные работы В. Я. Хаймова-Малькова (1959) показали, что противоречия разрешаются в пользу больших давлений.

Кристаллизационным давлением называется максимально возможное при данном пересыщении (или переохлаждении) давление грани на препятствие. Численно оно равно предельному давлению груза на «закрытую» грань площадью 1 см², при котором прек-

ращается ее рост. Кристаллизационное давление приложено только к препятствию и, следовательно, является «однофазным».

Критический обзор методик, используемых для измерения кристаллизационного давления, позволяет сделать вывод, что занижение величины кристаллизационного давления (в опытах Шубникова) вызвано его неправильной оценкой, т. е. фиксированное исследованное им давление представляет собой некоторое давление (не кристаллизационное), играющее, вероятно, основную роль при захвате или отталкивании инородных частиц в конкретных условиях опыта.

Определенная Корренсом и другими авторами величина кристаллизационного давления на грани (111) квасцов по порядку величины (давление ~ 20 кг/см² при пересыщении 1,2) находит экспериментальное и теоретическое подтверждение.

Если не учитывать анизотропию кристалла и среды, то кристаллизационное давление π при росте из раствора выражается формулой (1,14)

$$\pi = \frac{kT}{V_0} \ln \frac{c}{c_0}$$

Для роста кристаллов из расплава

$$\pi = \Delta T \frac{\Delta H}{T_0 V_0} \quad (\text{VII.6})$$

Из формул следует, что при $\frac{c}{c_0} \approx 1,1$ (для квасцов) или $\Delta T \approx 0,7^\circ$ (для NaCl) $\pi \sim 8$ кг/см². Если считать, что прочность на разрыв тяжелого бетона порядка 30—40 кг/см², то уже при $\frac{c}{c_0} \approx 1,4$ растущий кристалл может разрушить этот бетон.

Если при малых и средних пересыщениях ($\frac{c}{c_0} \ll 1,2$) отмечается хорошее совпадение вычисляемых и экспериментальных данных, то при больших пересыщениях рассчитанная зависимость дает завышенные результаты. Кроме того, при таких пересыщениях величина кристаллизационного давления, по Корренсу, становится зависимой от символа грани, что также противоречит теории.

Несогласие становится понятным, если учесть решающую роль условий питания граней в процессе захвата или отталкивания ими примесей.

При таком внушительном кристаллизационном давлении практически любая инородная частица, попадающая в область роста кристалла, должна была им оттесняться. Однако инородная частица, наоборот, не всегда оттесняется растущим кристаллом. Увеличение переохлаждения (пересыщения) ведет к увеличению вероятности захвата кристаллом частиц, несмотря на то, что кристаллизационное давление с увеличением переохлаждения

(пересыщения) возрастает. Эти факты объясняются тем, что в связи с разными условиями питания скорость роста «закрытого» — «малодоступного» участка грани, находящегося под препятствием, меньше скорости роста «открытого» — «хорошо доступного» участка грани кристалла. В связи с этим следует учитывать характер соотношений этих скоростей в зависимости от изменения условий кристаллизации (пересыщения, скорости перемешивания и т. п.).

Первоначальное теоретическое рассмотрение показывает, что величина кристаллизационного давления не должна заметно зависеть от природы частицы, раствора (расплава) или кристалла. Однако известно, что грань (111) квасцов отталкивает стеклянную пластину, а грань (100) к ней прилипает. К слюдяной пластинке прилипает и та и другая грань. Эти разногласия теории с экспериментом могут быть также объяснены различными условиями питания «закрытых» граней. Питание таких граней осуществляется через физически тонкий слой раствора (расплава), находящийся между частицей и гранью. Физические и химические свойства слоя, а следовательно, и условия питания грани, определяются зависимостью поверхностного натяжения этого слоя от различных факторов: природы кристаллизующего вещества, концентрации вещества, примеси, температуры кристаллизации, толщины слоя и т. п. Условия питания сводятся в конечном счете к зависимости скорости роста «закрытого» участка грани от поверхностного натяжения слоя. Когда скорость роста «закрытого» участка грани становится равной нулю, к нему прилипает инородная частица.

Приходится допустить, что «истинное» кристаллизационное давление растущего кристалла велико. При малых пересыщениях (переохлаждениях) кристаллизационное давление практически не зависит от природы вещества и природы препятствия.

На свойстве кристалла вытеснять примеси во время своего роста основаны способы очистки от примесей путем многократной перекристаллизации. Процесс растворения (плавления) кристаллов какого-либо вещества, сменяющийся процессом его медленной кристаллизации, повторяют несколько раз и добиваются того, что количество примеси постепенно уменьшается.

Влияние температуры, пересыщения (переохлаждения) и движения раствора (расплава) на форму роста кристаллов

Несомненна зависимость формы роста кристаллов от температуры кристаллизации, степени пересыщения (переохлаждения) в среде и движения раствора (расплава), однако до сих пор механизм влияния этих факторов не разъяснен.

Чем более пересыщен раствор, тем быстрее протекает кристаллизация, что отражается на однородности и форме кристаллов. На кристаллах сахарозы и сегнетовой соли отмечалось усложне-

ние облика кристалла по мере увеличения степени пересыщения. Кристаллы салола в виде ромбов растут при охлаждении до 30°C, и в виде «лодочек» появляются при охлаждении ниже 23°C. Для неполярных кристаллов отмечается при этом упрощение форм.

С точки зрения молекулярно-кинетических теорий объяснение влияния пересыщения достаточно просто: чем больше пересыщение, тем меньше зародыш, двумерный зародыш может сократиться до нульмерного. Грань, растущая двумерными зародышами, вырождается, когда они становятся одномерными или нульмерными.

Работы, учитывающие анизотропию кристалла, придерживаются той точки зрения, что при росте кристалла десольватация молекул происходит по-разному на разных гранях кристалла. По мере изменения пересыщения происходит перестройка раствора, изменяется облик кристалла.

Если прочность адсорбированного слоя жидкости на разных простых формах неодинакова, то неодинаково и критическое пересыщение для достаточно быстрого образования нового кристаллического слоя, прежде чем упорядочится жидкая «эпитаксиальная пленка» на свежесформированной кристаллической поверхности. Если допустить, что отдельные участки адсорбированной пленки служат локальными стопорами для движения ступеней, то по мере изменения критического пересыщения появится возможность «просачивания ступени через этот «чакокол» (см. § 12 гл. V).

Эффекты пересыщения, эффекты меняющихся температур, скоростей движения жидкости относительно кристалла сказываются прежде всего на изменении характера самого раствора — степени его неоднородности, устойчивости. Существенно, что при этом изменяется толщина адсорбированных слоев на поверхности кристалла и, следовательно, скорость диффузии вещества через них. Изменение пересыщения и температуры существенным образом сказывается на состоянии физически адсорбированного полимолекулярного слоя воды с его обычно слабыми силами связи. Прочность и толщина физически адсорбированного слоя определяются «узором» первого химически связанного мономолекулярного слоя воды, а через него — структурой поверхности кристалла. Изменение состояния (прочности и толщины) физически адсорбированной рубашки влечет за собой изменение скорости диффузии вещества к грани.

На приреберных участках из-за несоответствия ориентировки молекул растворителя над соседними гранями создаются более тонкие пленки (на ребре вероятны мономолекулярные). Это своеобразное «прорезание» ребер обеспечивает практически постоянное существование чистых участков вдоль ребер кристалла и зачатие новых слоев преимущественно на этих участках.

Возрастание в различной степени скоростей роста граней с увеличением пересыщения можно объяснить частичной специфической десольватацией поверхности граней кристалла, в резуль-

тате чего возрастает диффузный потенциал и уменьшается толщина рубашки, через которую происходит диффузия.

С повышением температуры обычно увеличиваются скорости роста кристаллов, так как возрастает скорость диффузии вещества к грани и вдоль нее, облегчается дегидратация как ионов, так и поверхности кристалла.

Кристалл в перемешанном движении растворе теряет часть физически адсорбированного слоя, благодаря чему скорость диффузии ко всем граням через тонкую пленку увеличивается, возрастает и скорость роста кристалла. При создании условий, в которых физически адсорбированный слой полностью ликвидируется и сохраняется только адсорбированный мономолекулярный слой воды, скорость диффузии ко всем граням в наибольшей мере будет зависеть от структуры кристалла. Возможно, что в этом случае не должно сказываться пересыщение.

Показана теоретически и экспериментально зависимость степени активности центров роста (группы дислокаций) от пересыщения. Несмотря на большую плотность дислокаций ($10-10^5 \text{ см}^{-2}$) при стабильных условиях на поверхности грани работает всего несколько центров роста, а иногда один. Если изменить пересыщение, то поверхность покрывается множеством мелких конусов роста, из которых с течением времени остается несколько новых, ранее не работавших. При возвращении к прежнему пересыщению восстанавливается деятельность старых центров роста.

Во многих случаях, особенно при больших пересыщениях, возникшая в кристалле первой дислокация (или группа дислокаций) в каком-то одном направлении вызывает бурный рост кристалла, что приводит к образованию нитевидного кристалла.

Другая концепция, объясняющая влияние пересыщения и температуры на процессы кристаллизации, выдвигает на первый план представление о росте кристаллов за счет комплексов и кристаллитов. Еще в 1915 г. Е. С. Федоров писал: «Так как при росте происходит зарастание углублений, то при движении частицы не столько прикладываются к кристаллическому основанию, сколько друг к другу». Условия роста кристаллов определяются не просто пересыщением, но также составом и соотношением строительных комплексов в кристаллизационной среде и пересыщением среды по отношению к комплексу. При разной температуре равновесная концентрация комплексов различна.

Концепция Е. С. Федорова и хорошо согласующееся с ней объяснение Н. В. Беловым процессов роста кристаллов с кристаллохимических позиций приобретают сейчас все большее признание. Во введении к своей книге «Гидротермальный синтез кристаллов в хлоридных системах» 1975 г. Н. Ю. Икорникова пишет: «В разбавленных водных растворах ажурная структура воды (каркас) при возрастании температуры и давления разрушается и разрушение ажурности сопровождается усилением ближней гидратации. В концентрированных растворах при высоких давлениях усиливают-

ся взаимодействия ион — ион, а строение ионно-гидратного ассоциата приближается к строению кристалла, где в позициях кислорода находятся молекулы воды, а ионы расположены в пространствах размытой структуры...».

Итак, влияние температуры и пересыщения на форму роста кристаллов из жидкой фазы сказывается на структуре среды кристаллизации, ее фазовом составе.

На форму роста кристалла оказывает влияние естественное или принудительное движение жидкости у поверхности кристалла. Применяются разные формы принудительного движения (круговое, реверсивное и т. д.), но наиболее эффективной является хаотическая. Это лучший способ выравнивания пересыщения раствора.

Грани кристалла, поверхность которых при соответствующем движении раствора обильно снабжается питательным материалом, растут быстрее. Особенно заметно искажают облик кристалла концентрационные потоки. Вертикальные грани кристалла, лежащего на дне кристаллизатора, омываются потоками лучше и растут быстрее. Так может вырасти кубический кристалл в форме удлиненной призмы. Если кристалл подвешен на нити, то концентрационные потоки омывают главным образом его нижние грани, и нижняя часть кристалла растет быстрее верхней.

Концентрационными потоками объясняется тот факт, что при прочих равных условиях крупные кристаллы растут с большей скоростью, чем мелкие. Концентрационный поток имеет форму цилиндра, нависающего над растущим кристаллом. Основание этого цилиндра определяется размером кристалла. При постоянной величине потока его омывающий эффект (трение) пропорционален боковой поверхности цилиндра, радиусу потока, а переносимое потоком количество жидкости пропорционально площади сечения, квадрату радиуса. Для переноса единицы питательного вещества с помощью более узкого потока нужна большая затрата энергии, чем с помощью интенсивного потока, образующегося у крупного кристалла, и, таким образом, на крупных кристаллах отлагается в единицу времени на единицу поверхности большее количество вещества, чем на малых.

В заключение следует отметить, что скорость роста кристалла даже при высокой стабильности внешних условий не остается постоянной. Для кристаллической грани характерна некоторая периодичность колебаний скорости ее роста. Изменение облика кристалла может происходить при постоянном пересыщении в результате неодинаковой нарушенности разных граней. Захват центром роста, например дислокационной природы, порций питательного материала может привести к образованию ударной волны плотности ступеней. Гребень ударной волны находится в преимущественном положении в отношении диффузии к нему питательного материала. Получив у гребня волны облегченный доступ к грани, избыток вещества в растворе обеспечивает равномерное продвиже-

ние волны по грани. Колебания концентрации, вызванные, например, концентрационными потоками, также могут быть возможной причиной возникновения ударных волн плотности ступеней, ведущих к временному увеличению скорости роста грани. При повышении температуры колебания скорости роста грани увеличиваются.

Закон геометрического отбора

Среди факторов, влияющих на форму роста кристалла, следует отметить особую роль, которую играет положение (ориентация) кристалла в сосуде. Зависимость формы кристалла от положения в сосуде выражает закон Гросса — Мюллера, который назван А. В. Шубниковым принципом геометрического отбора. Его умело используют на практике для роста монокристалла и поликристаллического агрегата.

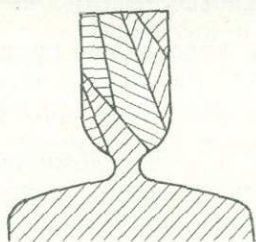


Рис. 94. Геометрическая схема закона Гросса—Мюллера (по А. В. Шубникову)

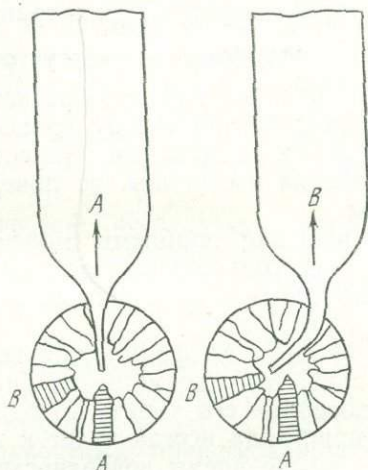


Рис. 95. Вынужденная ориентировка монокристалла в кристаллизационной трубке Полибина и Фроймана

Если на одном конце трубки с перетяжкой, наполненной переохлажденной жидкостью, возникает большое число произвольно ориентированных кристаллических зародышей, то в процессе их дальнейшего роста выживает, как правило, только один, ось которого оказалась в выгодном геометрическом положении, параллельном образующей трубки (рис. 94).

Приспособление П. А. Полибина и А. И. Фроймана впервые дало возможность выращивать из расплава кристаллы с заданной ориентировкой (рис. 95). Капиллярная трубка с расплавом металла вставлена в небольшой сферический королек металла. Образующиеся при затвердевании капель металла столбчатые кристаллы располагаются по радиусам сферы. На рис. 95 пока-

заны столбчатые кристаллы, один из которых — кристалл А — направлен непосредственно в устье капилляра (левая часть рисунка). Соответствующие грани этого кристалла перпендикулярны к поперечному сечению кристаллизационной трубки. При небольшой предосторожности расплав в широкой части трубки будет кристаллизоваться в виде кристалла, ориентированного, подобно кристаллу А. В правой части рисунка показана ориентация капилляра по отношению к оси широкой трубки для случая, когда необходимо получить кристалл, ориентированный, подобно кристаллу В.

На форму роста влияет форма затравочного кристалла. В практике выращивания монокристаллов затравочным кристаллам придается форма, которая обеспечивает быстрый рост кристалла, а также способствует тому, чтобы часть выращенного кристалла, регенерирующая затравку, была наименьшей.

Морфологическая устойчивость кристаллов

Кристалл при росте приобретает ту или иную форму в результате взаимодействия между процессами массо-теплопереноса и кинетическими явлениями на поверхности раздела фаз. Если первые всегда изотропны, то поверхностные процессы чаще анизотропны.

При решении проблемы морфологии кристаллов приходится учитывать не только взаимодействие между процессами переносов и поверхностными, но и решать вопрос о морфологической устойчивости.

Устойчива та форма, при которой, в случае возникновения на ней случайного возмущения (например, выступа), появляются силы, способные его убрать. Неоднородность диффузионного поля вблизи кристалла всегда ведет к неустойчивости формы кристалла, но в то же время поверхностная энергия при анизотропной поверхностной кинетике выступает как противостоящая сила.

Задача теории устойчивости — выяснить, какая форма при соответствующих условиях будет устойчивой. Решение ее имеет практическую значимость, так как качество кристалла во многом зависит от формы фронта роста и его устойчивости.

В работах В. Маллинза и Р. Секерки (1968), В. А. Тиллера (1968) и А. А. Чернова (1971) рассмотрены условия устойчивости фронта роста кристалла, представляющего собой сферическую и плоскую поверхности при изотропной и анизотропной поверхностной кинетике.

Теория устойчивости объяснила ряд важных положений, накопленных практикой получения монокристаллов и выдвинула новые. Теория и практика определения устойчивости гранных форм пришла, в частности, к таким выводам:

1) чем больше скорость роста кристалла из расплава, тем больше должен быть температурный градиент, чтобы фронт роста не потерял устойчивость;

2) чем больше массовое содержание примеси в среде кристаллизации, тем больший температурный градиент необходим, чтобы кристалл не потерял устойчивость;

3) чем чище исходный материал, тем больше должна быть скорость роста кристалла.

В отмеченных работах решается ряд диффузионных задач. Так, исследуется устойчивость сферической формы кристалла при росте, лимитируемом диффузией (теплоотводом) в условиях концентрационной однородности. На шарике возникает выступ — нарост, который растет вместе с шариком. Кривизна поверхности выступа больше по сравнению с кривизной шарика, что ведет к нарушению однородности пересыщения на границе раздела кристалл — среда: концентрация насыщенного раствора у нароста — более искривленного участка поверхности — выше из-за его высокой поверхностной энергии. Свободная поверхностная энергия в условиях изотропной поверхностной кинетики (граница имеет атомно-шероховатую структуру) стабилизирует форму кристалла до определенного размера. Сфера радиусом, меньшим некоторого $r_{\text{крит}}$, устойчива, а при большем $r_{\text{крит}}$ неустойчива. При этом $r_{\text{крит}}$ примерно на порядок превышает критический радиус теории зародышеобразования.

Далее теоретически и практически исследуется устойчивость формы плоской поверхности раздела кристалл—расплав, перемещающейся в расплаве при направленной кристаллизации. При образовании изогнутого выступа на поверхности раздела равновесная температура плавления выступа, согласно уравнению Гиббса — Томсона, ниже, чем на плоской поверхности, и поэтому такой выступ «рассасывается» при выделении тепла, а поверхность стремится сохранить плоскую форму.

Однако если скорость поверхностных процессов кристаллизации не зависит от ориентации (поверхностная кинетика изотропна), а расплав (или раствор) перед плоским фронтом достаточно переохлажден, такой фронт неустойчив и приобретает ячеистую или дендритную структуру. Такую структуру кристалл приобретает при росте из расплава с примесями (разбавленного бинарного сплава). Роль примеси в растворе играет растворитель. Такова грань пинакоида кварца (см. рис. 69), покрываемая куполообразными холмиками «булыжной мостовой».

Ячеистая структура поверхности, наблюдаемая у выращенных кристаллов олова, меди и других металлов, пронизывает весь кристалл, представляющий упаковку параллельных столбиков призматической формы. Серединная часть гексагональных ячеек на $1/10$ диаметра ячейки выступает над поверхностью кристалла, отстающие края представляют собой линии пересечения пар этих столбиков со свободной поверхностью (рис. 96). Границы ячеек становятся местами скопления примесей.

Ячеистые структуры образуются в результате концентрационного переохлаждения, вызываемого накоплением примесей у по-

верхности раздела. Когда тепловое и концентрационное переохлаждения у поверхности раздела становятся достаточно большими, ячеистая структура поверхности переходит в дендритную. Переход осуществляется в тот момент, когда от ячеек начинают расти боковые ветви. На этой

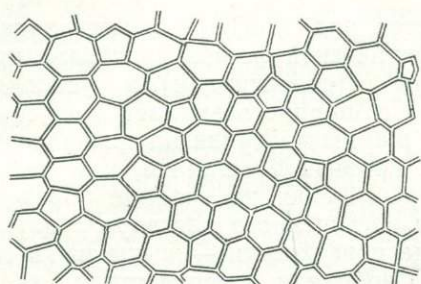


Рис. 96. Ячеистая структура поверхности раздела кристалл — расплав (каждая ячейка имеет свою слоистую структуру)

стадии верхушки дендритов выступают над поверхностью раздела приблизительно на 10^{-2} см. Это первая стадия в выращивании ленточных дендритов (например, германия).

Далее рассматривается устойчивость плоского фронта при анизотропной поверхностной кинематике. Эффект одновременного действия диффузионной неоднородности и

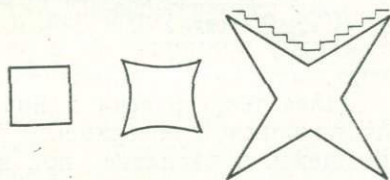


Рис. 97. Переход от изометричного роста к скелетному

кристаллографической анизотропии на грани кристалла зависит от его размера r .

Напомним, что распределение концентрации вокруг грани делает пересыщение в центре грани минимальным, а у вершин и ребер — максимальным (см. рис. 40). В то же время на границе кристалл — раствор должно выполняться условие равновесия (V. 22)

$$D \frac{\partial c}{\partial s} = \beta (c - c_0).$$

Это равновесие осуществимо, если кинетический коэффициент кристаллизации β неодинаков (β зависит в основном от кристаллографической анизотропии). Расчет показал, что так как β минимально для плотноупакованных граней, то компенсация непостоянства концентрации $(c - c_0)$ осуществляется за счет изгиба поверхности плотноупакованной грани. Вершины становятся ведущими источниками ступеней (рис. 97). И хотя пересыщение

в центре грани меньше, но здесь выше плотность ступеней, больше величина β . (Изогнутая поверхность напоминает воронкообразное углубление со ступенчатыми склонами.)

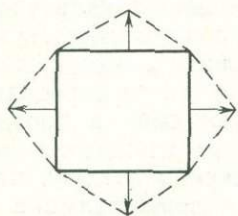


Рис. 98. Антискелетная форма роста

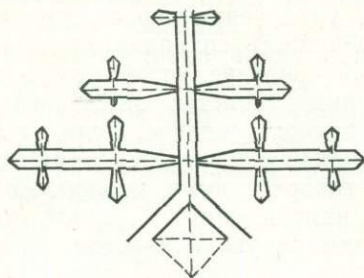


Рис. 99. «Вершинная» дендритная форма

Компенсация концентрации возможна

$$\beta(c - c_0) = \text{const},$$

пока кристалл мал (VI.1)

$$\frac{\beta R}{D} \ll 1.$$

Когда же размер кристалла превышает некоторую критическую величину

$$\frac{\beta R}{D} \gg 1,$$

компенсация невозможна, гранная форма теряет устойчивость и изометричный рост сменяется скелетным (см. рис. 97), затем каждая ветвь растет сама по себе.

При малых пересыщениях, когда действуют только дислокационные источники роста, расположенные, как правило, в центрах граней, получается антискелетная форма роста, лишенная угловых и реберных участков поверхности (рис. 98). Выгнутые формы наблюдались на кристаллах карборунда SiC и др. По мере увеличивающегося пересыщения дислокационный механизм сменяется механизмом зародышей, которые в силу диффу-



Рис. 100. Дендриты в слитке сурьмы

зионной неоднородности будут скорее образовываться на ребрах и вершинах. Эти гранные, реберные и вершинные источники при соответствующих условиях должны в конечном счете оказаться более мощными, и кристалл примет дендритную форму (рис. 99, 100). По мере увеличения переохлаждения на фронте роста кристалла его устойчивость сохраняется только при четко выраженной анизотропной кинетике. Устойчивость по отношению к локализованным возмущениям теряется, лишь когда перед фронтом имеется значительное переохлаждение. Если на плоском фронте возник холмик, знак изменения переохлаждения на его поверхности определяется, вообще говоря, двумя моментами, действующими в противоположных направлениях. С одной стороны, переохлаждение на вершине холмика увеличивается при продвижении в глубь переохлажденного расплава. С другой стороны, склоны холмика представляют собой возмущения, сильно отклоненные от ориентации сингулярной грани, они имеют больший кинетический коэффициент, чем невозмущенные видиннали. Поэтому тепловыделения на склонах возмущения, а следовательно, и температура на вершине холмика выше, чем у исходной поверхности. Отсюда — уменьшение переохлаждения на вершине возмущения и увеличение устойчивости фронта роста.

Стабильность плоского фронта роста из переохлажденного расплава или пересыщенного раствора может, вероятно, привести к зонарному распределению примесей, не связанному с конвекцией в расплаве, флуктуациями мощностей нагревателей и т. д. Это можно себе представить так. По мере продвижения фронта роста и увеличения концентрации отнесенной им примеси перед фронтом возникает концентрационное переохлаждение, которое приводит к потере устойчивости фронта. Холмики, вырвавшиеся вперед в переохлажденный расплав, могут достигнуть конца зоны концентрационного переохлаждения. При последующем тангенциальном разрастании игл, «проткнувших» область переохлаждения, скопившаяся перед фронтом примесь будет захвачена с эффективным коэффициентом распределения порядка единицы, и процесс начнется сначала. Образуется полосчатая структура, в которой расстояние между зонами отложения примеси тем больше, чем выше анизотропия и меньше концентрация примеси. При таком механизме образования полосчатой структуры образец останется монокристалльным.

Скелетная, антискелетная и дендритная формы, т. е. формы, в которых отсутствуют дискретные элементы ограничения (грани, ребра, вершины), часто называют недоразвитыми. Они очень распространены и в природе, и среди синтетических кристаллов.

Давно известно, что литые слитки и быстро затвердевшие в условиях сильного переохлаждения металлы имеют дендритную структуру, т. е. состоят из первичных дендритных ветвей, обычно параллельных направлению роста, и вторичных, которые растут под определенными углами, зависящими от структуры кристалла,

к первичным ветвям (см. рис. 99, 100). Иглы дендрита разрастаются параллельно тем граням, над которыми они располагаются. Наиболее часто скорость двух соседних граней с общим ребром неодинакова, что приводит к искривлению пути перемещения ребра. Это можно наблюдать на морозных оконных узорах.

Дендритному росту кристалла способствуют анизотропия формы кристалла, низкая его теплопроводность, высокое значение скрытой теплоты кристаллизации, большая скорость отложения вещества, легкость самопроизвольного зарождения, вязкость и примеси.

Скорость роста дендрита определяется степенью переохлаждения у верхушки дендрита, но главным образом градиентом переохлаждения. Она максимальна для дендрита, ось которого ориентирована перпендикулярно плоскости холодильника (параллельно направлению теплового потока). Такой дендрит растет быстрее своих менее удачно ориентированных соседей, подавляя их рост. Это обстоятельство используется в ряде случаев для

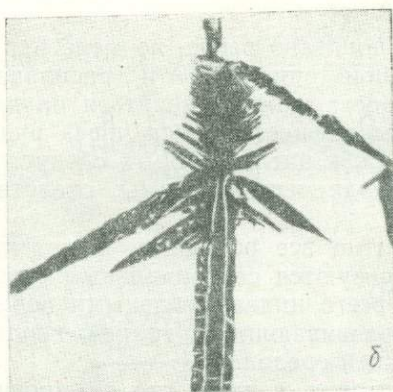
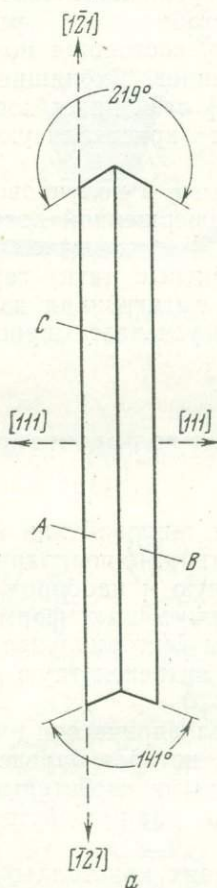


Рис. 101. Ленточный дендрит германия:
а — кристаллографическая схема; б — фотоснимок

обеспечения преимущественной ориентации. Так, при определенных условиях из расплава получают дендриты германия вдоль одного кристаллографического направления. Такие кристаллы нельзя считать настоящими дендритами в обычном смысле, потому что ветви их представляют собой тонкие пластинки, ограниченные

кристаллографическими плоскостями $\{111\}$ —«дендритные ленты». Для лент характерны одна или несколько когерентных двойниковых плоскостей, параллельных внешним поверхностям. На рис. 101 показано кристаллическое строение ленточного дендрита с единственной плоскостью двойникования. Оба индивида А и В, разделенные плоскостью двойникования С, имеют общее направление $[\bar{1}2\bar{1}]$. Обычно такой дендрит растет вертикально вниз в виде одной ветви. Из переохлажденного (метастабильного) расплава может непрерывно расти дендритная лента, состоящая по меньшей мере из трех кристаллических индивидов. Входящие углы между пересекающимися плоскостями $\{111\}$ становятся постоянно действующим местом прикрепления частиц кристаллизующегося вещества.

Дендритные ленты германия, используемые в полупроводниковой технике, имеют преимущество более совершенной поверхности по сравнению с обработанной.

На практике удается получить и дендритные нити германия за счет того, что в условиях ускоренного вытягивания из менее переохлажденного расплава дендрит не успевает приобрести огранку.

Переходные формы роста кристаллов от полиэдрической к дендритной

Как показано выше, по мере нарушения тепловой или концентрационной однородности расплава (раствора) полиэдрическая форма роста может смениться на дендритную и наоборот. Такие переходы осуществляются через ряд промежуточных форм роста кристалла, к числу которых следует отнести секториальное строение полиэдрической формы, скелетную и антискелетную формы роста.

Вероятно все реальные кристаллы полиэдрической формы характеризуются секториальным строением, которое определяется прежде всего индивидуальными поверхностными свойствами каждой из развивающихся граней, неодинаково взаимодействующих с питающей средой.

Если иметь в виду, что во многих случаях кристаллы растут путем тангенциального развития ступенек от вершин и ребер к середине граней, то не кажется удивительным скопление неоднородностей на центральных участках пирамид роста. Когда эти неоднородности или другие факторы становятся препятствием для полного образования граней, в центре которых возникают воронкообразные углубления, возникает скелетная форма роста. Те же причины могут привести к образованию дендритных форм роста кристаллов, развивающихся только на угловых участках поверхности кристалла. И все же многочисленные наблюдения указывают, что образование слоев может начинаться не только

с углов или ребер, но и в различных местах на середине грани, которые в этих случаях получаются выпуклыми, образуя антискелетные формы.

Спирали, возникающие на винтовых дислокациях, нужно считать примером антискелетного роста кристаллов. Скелетные формы при своем дальнейшем развитии переходят в «стандарт-

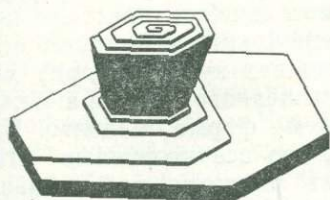


Рис. 102. Нарост, образовавшийся на винтовой дислокации

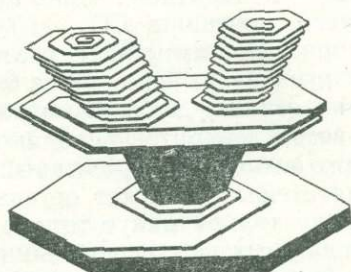


Рис. 103. Образование слоистого дендрита

ные» дендритные. Антискелетный рост (рис. 102) может сопровождаться образованием чешуйчатых и слоистых дендритов (рис. 103, 104).

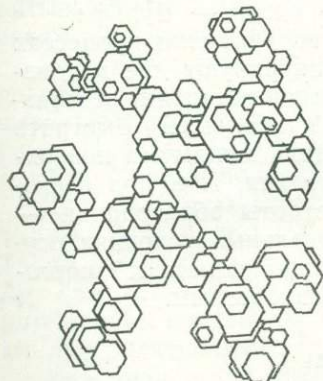


Рис. 104. Чешуйчатый дендрит

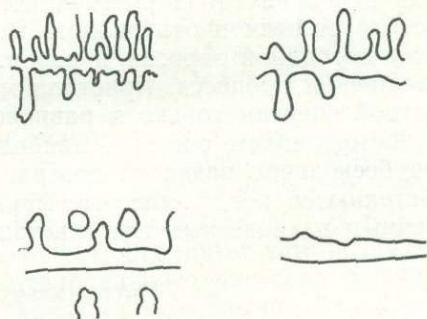


Рис. 105. Переход от неравновесной к равновесной форме кристаллов хлористого аммония

Поскольку нет строгой границы между секторальным строением и таким, которое переходит в дендритное, нет и определенной границы степени переохлаждения (пересыщения), массового содержания примеси и скорости роста, которые определяли бы переход от кристаллов в виде полиэдров к дендритам.

Некоторые формы кристаллов всегда будут промежуточными, как бы скрупулезно мы ни отделяли скелетные формы от дендритных. Сюда прежде всего относятся снежинки. Часть их имеет типичную шестиугольную форму без следа каких бы то ни было ветвей, у других — сильно развитые отростки. Кристаллизация хлористого аммония из водного раствора — весьма характерный пример дендритной кристаллизации. При добавке в раствор примеси мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, дающей комплексное соединение с хлористым аммонием, соотношение скоростей роста граней куба и октаэдра изменяется в пользу последней, и кристалл принимает огранку куба. В случае дендритной кристаллизации иглы или ветви дендритов появляются в вершинах куба. Дендрит хлористого аммония, выращенный из пересыщенного раствора между двумя стеклами, может оставаться в этой форме недолго. Уже через несколько минут можно увидеть, что все вторичные иглы потеряли связь с первичными: дендрит распался на отдельные иглы (рис. 105), ничем не связанные друг с другом. Постепенное полное распадение дендрита имеет очень простое объяснение. Дендрит называется неравновесной формой кристалла именно потому, что он не находится в равновесии с раствором, а растет в нем. В процессе роста наиболее выгодной формой кристалла оказывается такая, при которой поверхность его будет максимальной, поскольку при этом условии облегчается отложение вещества на кристалл. Так как поверхностная энергия пропорциональна суммарной поверхности, то, значит, к растущему дендриту нельзя применять принцип Гиббса — Кюри — Вульфа.

Как и во многих других протекающих во времени процессах природы, в явлениях роста кристаллов конкурируют две до известной степени противоположные тенденции: стремление к минимуму свободной энергии и стремление к наибольшей скорости завершения процесса. Кристалл может достичь минимума поверхностной энергии только в равновесных условиях, т. е. при бесконечно медленном росте, а наибольшей скорости образования — при бесконечно развитой поверхности. В реальных условиях осуществляются компромиссные формы, приближающиеся к многогранному равновесным или к ветвистым неравновесным.

Нитевидные кристаллы

Одна из форм роста кристаллов — нитевидная. Нитевидными (вискесами, усами, волокнами) называются кристаллы с диаметром до 20 мкм, у которых отношение длины к диаметру не менее 10^3 .

Изучение свойств нитевидных кристаллов и их роста стало предметом многочисленных исследований главным образом физиков, металлургов и кристаллографов. Свойства их оказались необычными: а) совершенное, почти бездефектное монокристаллическое строение; б) гладкая поверхность граней; в) прочность,

близкая к рассчитанной теоретически на основе сил межатомного взаимодействия (превосходящая в десятки, а иногда и в сотни раз прочность массивных кристаллов тех же веществ); г) способность после деформации полностью восстанавливать свою форму и размеры при нагреве; д) малая скорость растворения, окисления и испарения; е) высокая электропроводность при низких температурах и др.

Нитевидные кристаллы выращиваются из расплавов, растворов, гелей, при конденсации паров и из твердой фазы.

Общей предпосылкой для роста нитевидных кристаллов в природе нужно считать пористое основание (подложку), на котором они нарастают. В лабораторных условиях чаще всего их получают при конденсации паров на пористом основании, а также из расплавов методом Чохральского.

Рост нитевидного кристалла на пористом основании хорошо объясняется действием кристаллизационной силы. Нитевидный кристалл округлого сечения диаметром 0,02 мм и длиной до 805 мм может развивать давление роста, достаточное для выталкивания своего собственного веса.

Нитевидные кристаллы могут разрастаться и от основания и от вершины. Так, волокнистые кристаллы железного купороса растут на пористом кирпиче, погруженном в водный раствор сульфата железа, при этом питающий раствор поднимается по порам капиллярными силами и испаряется у вершины. Получены волокнистые кристаллы при медленном испарении раствора, пропитывающего пористую черепицу. Окрасив вершины волокон фукином, можно обеспечить рост нитей от основания.

Рост кристаллических усов из расплава можно продемонстрировать на примере льда, пучки параллельных волокон которого вырастают из почвы, когда обильные дожди сменяются заморозками. Иногда ледяные кристаллы при своем росте способны поднимать обломки породы.

Для некоторых веществ, получающихся конденсацией из паров (Sb_2O_3 , SeS_2 и др.), нитевидная форма — наиболее обычная. Таким же образом получены нитевидные кристаллы Hg, Zn, Cd, Ag, ZnS, CdS. Г. В. Бережковой получены осаждением из паров нитевидные кристаллы сапфира Al_2O_3 . Серебряные усы возникают при электролизе сильно концентрированного раствора $AgNO_3$.

Механизм роста нитевидных кристаллов выяснен недостаточно. Сначала представления о росте нитевидных кристаллов основывались на идее Франка о росте кристаллов путем осаждения вещества около выхода винтовой дислокации на грань растущего кристалла. Однако скорость роста нитевидного кристалла почти в тысячу раз превышает рассчитанную на основе указанных предположений. Это расхождение было устранено Г. Сирсом, предположившим, что рост происходит также и за счет частиц, поступающих на боковую поверхность растущего уса и мигрирующих затем по поверхности к его концу, где они и встраиваются.

в структуру. Утолщение нитевидного кристалла происходит лишь от тех новых слоев, которые зарождаются у его основания.

Однако отсутствие винтовых дислокаций в нитевидных кристаллах свидетельствует о несоответствии теории Сирса действительности.

VLS-механизм роста нитевидных кристаллов был обнаружен В. Вагнером и В. Эллисом в процессе наблюдений за ростом усов кремния, осаждаемого из паров галогенидов восстановлением водородом, с непременным участием определенных примесей. Идеализированная схема VLS-механизма приведена на рис. 106.

Рост уса происходит в две стадии: быстрое первоначальное удлинение (см. рис. 106, б) и последующее медленное утолщение за счет слоевого разрастания

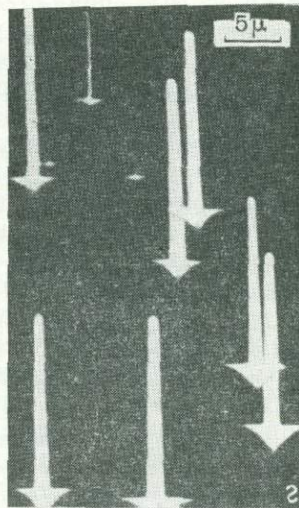
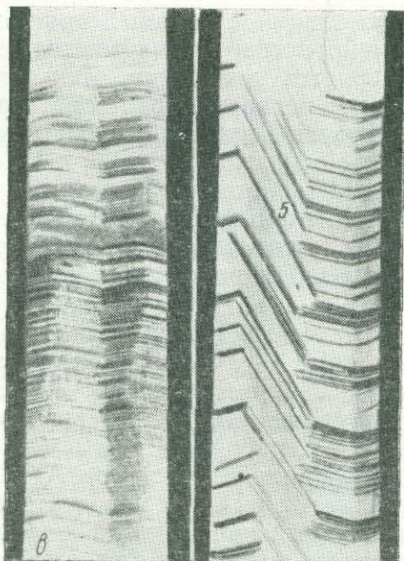
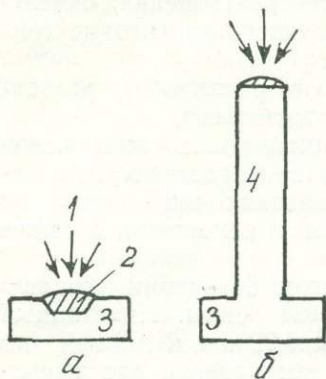


Рис. 106. Схема VLS — механизма роста нитевидных кристаллов:

а — конденсация пара (1) на каплю сплава (2), образующую на подложке (3); б — первоначальное удлинение уса (4); в — слоевой рост боковой поверхности (5); г — ориентированные нитевидные кристаллы кремния на подложке (111) кремния

боковой поверхности (см. рис. 106, в). Слои зарождаются на поверхности подложки и постепенно выклиниваются.

Управление VLS-механизмом возможно при условии, если жидкий слой сохраняется устойчивым в процессе роста, т. е. не разбивается на капли. Эта оговорка налагает ограничение на максимальный диаметр кристалла, полученного таким путем. В свою очередь, устойчивость жидкой капли зависит от величины радиуса ее кривизны r в собственном паре и от степени пересыщения γ . Минимальный критический радиус при данной величине σ определяется уравнением (III.3)

$$r_{\text{мин}} = \frac{2\sigma_{LV} V_0}{RT \ln \gamma}$$

Для большинства материалов минимальный критический радиус $r_{\text{мин}} \sim 10^{-5}$ см при $\gamma = 1,02$. Для усов субмикронных размеров устойчивость жидкой капельки можно обеспечить соответствующим увеличением пересыщения.

Примесь, используемая в VLS-механизме, должна отвечать определенным требованиям:

1. Образовывать с кристаллизующимся веществом жидкий раствор при температуре кристаллизации.
2. Коэффициент распределения примеси при температуре кристаллизации должен быть меньше 1. В отсутствие притока примеси из газовой фазы коэффициент K определяет длину кристалла, выращенного по VLS-механизму. Для роста усов $K \approx 10^{-4}$ или меньше, для кристаллов больших сечений допустимы значения $K \sim 0,1$.
3. Примесь должна быть инертной к продуктам химической реакции.
4. Важную роль играют поверхностные энергии межфазовых границ: пар — кристалл, пар — жидкость, жидкость — кристалл; к росту усов ведет большой краевой угол.
5. Термин «примесь» используется в широком смысле. При выращивании кристаллов определенных соединений уже избыток одного из его компонентов может играть роль растворобразующей примеси (например, Ga для GaAs и GaP). В некоторых случаях хорошие результаты дает комбинация двух или более примесей.

Процессу выращивания усов предшествует приготовление подложки. Она должна быть кристаллографически ориентирована, отшлифована и отполирована. Так, для выращивания усов GaAs диаметром 0,5 мкм используются металлические примеси Au, Ga, In, которые наносятся на подложку в виде отдельных мелких частиц (крупинки или капель), тонких фольг (сусальное золото), а также напыляются сплошным слоем или через маску. Толщина напыленного слоя — 1—2 мкм. Кристаллизация производится в вакууме.

Природные нитевидные кристаллы в виде призм или конусов могут быть прямыми, искривленными или скрученными. Форма

кристалла определяется как его структурой, так и условием роста (а также симметрией среды). Роль структуры вещества отчетливо проявляется в совпадении удлинения нитевидного кристалла с осями важнейших кристаллографических зон, которые соответствуют направлениям наиболее интенсивных сил связей в структуре. Весьма интересно поведение слоистой структуры в среде с симметрией, вызывающей нитевидный рост. Предполагается, что именно в результате взаимодействия слоистой структуры со средой слои закручиваются в спиральные трубки (галлуазит, хризотил и др.).

Нитевидные кристаллы могут образовывать агрегаты, принимающие разнообразную внешнюю форму, определяемую различными соотношениями в пространстве скоростей роста отдельных участков агрегата. И в данном случае внешняя симметрия агрегата соответствует симметрии окружающей питающей среды. Эта тенденция используется в практике при получении ориентированных текстур — электретов, пьезоэлектрических текстур и т. п.

Сферолиты и другие формы роста кристаллов

Своеобразные формы возникают в результате расщепления кристаллов в процессе роста, когда на низкоиндексных гранях кристалла образуются субиндивиды (рис. 107) и последовательно

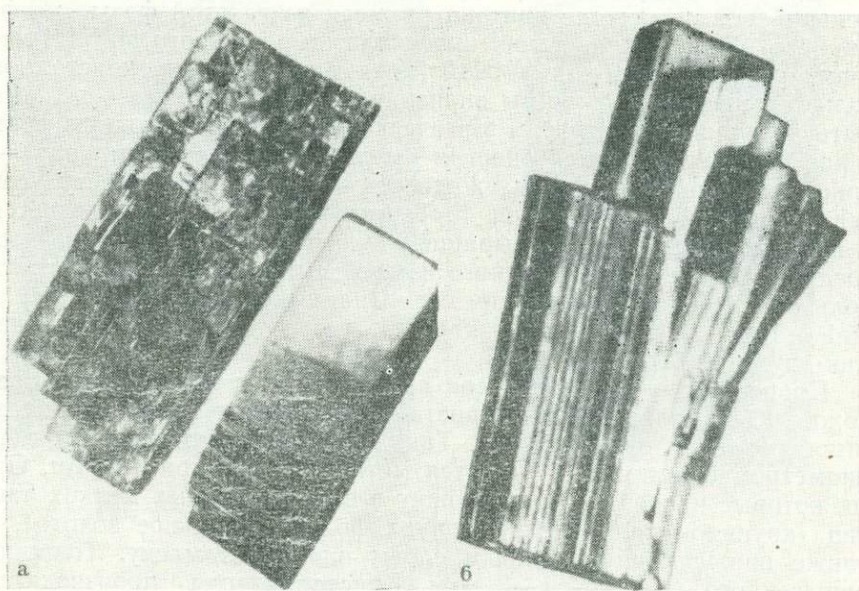


Рис. 107. Субиндивиды на кристалле бихромата калия (а) и его расщепление (б)

отклоняются от исходного кристалла. Субиндивидами называются выросты (или углубления), покрытые теми же гранями, что и основной кристалл. Нередко это результат оседания малого кристаллика на основном, более часто субиндивиды возникают и растут на краях трещины формирующегося кристалла.

Расщепление кристаллов подробно изучено О. Леманном. Ему благоприятствуют примеси к раствору или расплаву, быстрый рост, крупные размеры, значительные колебания температуры, механические повреждения кристалла и т. д. Расщеплению подвергаются в соответствующих условиях многие кристаллические вещества.

Количественная интерпретация явления расщепления кристалла, по Бернауэру, такова. Предположим, что выросший в определенных условиях кристалл АВ (рис. 108) имеет удлиненную форму и может расти далее с постоянной скоростью

$\frac{dS}{dt}$ только в направлении своей

длины, не утолщаясь или утолщаясь незначительно в поперечном направлении. С некоторого момента концы иглы начинают расщепляться в стороны на ветки с постоянной скоростью расщепления

$\frac{d\alpha}{dt}$. Из рисунка видно, что

$dS = r d\alpha$, r — радиус окружности. Отсюда следует, что расщепляющийся в процессе роста иглообразный кристалл примет со временем форму, которая в сечении представляет собой сочетание четырех равных между собой окружностей и четырех соответствующих эвольвент. В данном примере эвольвентой окружности АС будет кривая СД.

Расщепление, начавшееся с образования расщелин у двух противоположных концов кристалла, может привести к образованию сферолита с двулистником более или менее правильной формы в зависимости от толщины волокон расщепленного кристалла (рис. 109).

Другой тип сферолитов — сферокристаллы — составлен из молекулярных тонких волокон, радиально исходящих из одного центра; поверхность сферокристалла гладка и часто строго сферична. При рассмотрении сферокристаллов в поляризованном свете при скрещенных николях виден черный крест, исчезающий при наблюдении в обыкновенном свете.

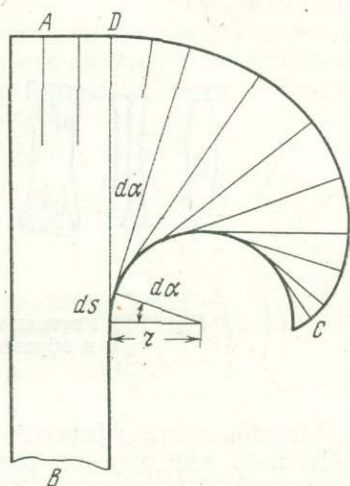


Рис. 108. Последовательность расщепления. (по А. В. Шубникову)

Образование сферокристаллов с молекулярно-тонкими волокнами можно также объяснить разветвлением одного зародыша, однако это предположение не было развито и не получило подтверждения.

Возникновение сферолита тесно связано и с явлением ортотропизма и с принципом «выживания» зародышей. Так, третий тип сферолитов — обыкновенный сферолит — возникает в вязкой переохлажденной жидкости из сгруппировавшихся обломков кристаллов.

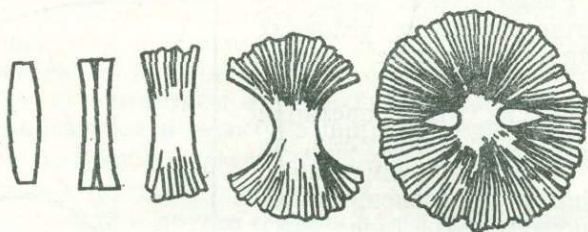


Рис. 109. Расщепление кристалла во время роста и образование «двулистника»

Обыкновенный сферолит состоит из отдельных удлиненных кристаллов или хорошо различимых монокристалльных волокон, выходящих радиально от одного центра. По внешней форме этот кристаллический агрегат приближается к шару, но поверхность его неровна и покрыта множеством граней составляющих кристаллов. Некоторые авторы склонны считать сферокристаллы особым видом твердых тел, отличающихся как от кристаллов, так и от кристаллических агрегатов. На кристаллы они похожи тем, что образуются из одного зародыша, а на кристаллические агрегаты — своей неоднородной структурой.

Появление скрученных кристаллов можно объяснить, например, расщеплением или трещиноватостью, обусловленной гетерометрией. Так, если в призматическом кристалле пирамиды роста граней призмы в результате вхождения примесей имеют меньшие параметры решетки, они смогут разрывать и разворачивать веером головки кристалла. Параллельная удлинению спайность в кристалле, очевидно, способствует этому явлению.

В пластинчатых короткопризматических кристаллах вызванное примесями сокращение параметров решетки пинакоидальных граней поведет к отслаиванию нарастающих слоев и образованию форм, аналогичных железной розе гематита, «обезьяньего седла» доломита и т. д. Морфологическая особенность кристаллов доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ определяется избыточным содержанием Mg, размер катиона которого меньше катиона Ca.

§ 3. ФОРМЫ РАСТВОРЕНИЯ

Растворение кристаллов подобно росту определяется адсорбционными и диффузионными процессами и зависит от ряда факторов, влияющих на эти процессы.

Формы растворения представляют особый интерес и как один из источников сведений об условиях образования кристаллов. При растворении особенно четко выявляются дефекты строения кристаллов.

Вывод возможных форм растворения до некоторой степени аналогичен выводу форм роста. Минимумы скоростей растворения, так же как и скоростей роста, связываются с направлениями, перпендикулярными к плоским сеткам с небольшими индексами.

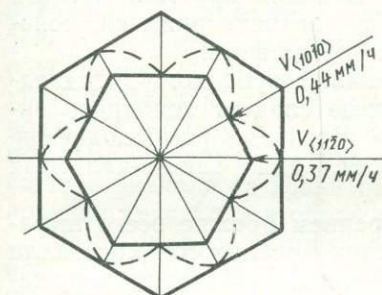


Рис. 110. Полярная диаграмма растворения в плоскости базиса лейкосапфира Al_2O_3

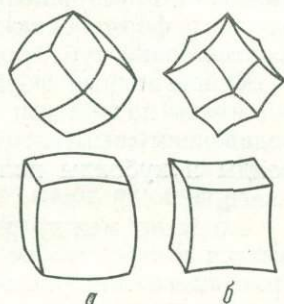


Рис. 111. Формы растворения кристаллов:
a — выпуклые (кубоид и ромбододекаэдр);
б — вогнутые (кубоид и ромбододекаэдр)

Минимуму скорости растворения соответствует вершина на форме растворения, в то время как минимуму скорости роста отвечает плоскость — грань кристалла. Иначе говоря, поскольку растворение начинается с вершин и ребер ограненного кристалла, то главные грани исходной формы кристалла при растворении выклиниваются вплоть до вершин, а на местах зон роста возникают ребра. Нетрудно видеть, что на полярной диаграмме скоростей роста (см. рис. 15) внешняя огибающая представляет собой стационарную форму растворения.

Для получения сведений о скоростях растворения служит монокристалльный шарик, который растворяется в соответствующих условиях. На рис. 110 приведена полярная диаграмма растворения в плоскости базиса лейкосапфира. При построении диаграммы от произвольной окружности к ее центру вдоль радиусов-векторов откладывались отрезки, пропорциональные скоростям растворения в направлениях $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ и $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Внутренняя огибающая этой полярной диаграммы представляет стационар-

ную форму растворения, а внешняя огибающая — стационарную форму роста для плоскости базиса.

Задавая положение минимумов скоростей растворения относительно элементов симметрии, В. А. Мокиевский получил 47 выпуклых форм растворения (рис. 111, а), 47 вогнутых (рис. 111, б) кривогранных форм, а также 47 плоскогранных форм, совпадающих с известными простыми формами.

Выпуклые кривогранные формы достаточно распространены и неоднократно наблюдались на алюмо-калиевых квасцах, шпинели и других кристаллических образованиях как природных, так и искусственно полученных. Изучение диаметральных срезов на природных кристаллах алмаза кривогранных выпуклых форм, считавшихся формами растворения, показало, что округление вызывается усложнением их огранки. Вначале кристалл алмаза растет в форме октаэдра, затем, по мере захвата примеси, появляются грани куба, ромбододекаэдра и других форм.

Кривогранные формы иногда обозначают кубоидом, додекаэдром и подобными терминами, которые следует дополнять определением «выпуклый» или «вогнутый». Вогнутые ромбододекаэдровиды и кубоиды получены, в частности, для алюмо-калиевых квасцов.

Сходство между ростом и растворением прежде всего выражается в том, что во внешней симметрии реального кристалла (растущего или растворяющегося) участвует симметрия окружающей среды, в которой растет или растворяется кристалл. Конечно, эта зависимость в случае растворения кристалла менее наглядна, чем в случае роста. Сходство между ростом и растворением проявляется, если ростовые формы выпуклых многогранников сравнить с формами отрицательных кристаллов. Примером последних могут служить фигуры травления в виде микроскопических многогранных углублений. Аналогию между ростом и растворением можно провести и дальше. При росте образуются скелетные формы, но их можно наблюдать и при растворении или плавлении кристаллов. Так, при воздействии солнечных лучей на кристаллы льда, в результате внутреннего местного оплавления образуются отрицательные кристаллы, так называемые «водяные цветы», повторяющие форму снежинок.

Весьма существенная и даже принципиальная разница между ростом и растворением выпуклых многогранников заключается в том, что при росте кристалла на нем остаются медленно растущие грани, а при растворении кристалл оказывается покрытым гранями, которые имеют наибольшие скорости растворения.

При растворении, особенно в начале его, на гранях кристалла образуются фигуры травления. Если при росте шаров, выточенных из кристалла, появляются грани с минимальными скоростями роста, гладкие и блестящие, то при растворении области с минимальными скоростями растворения остаются матовыми.

Факторы, влияющие на растворение кристаллов

На растворение кристаллов и на возникающую форму растворения их оказывают влияние не только такие основные факторы, как недосыщение и температура растворения, но и примеси, и форма растворяющегося кристалла. Роль каждого наиболее полно выступает при рассмотрении механизма растворения кристалла.

Молекулярно-кинетические представления о механизме процесса растворения получили развитие в теоретических работах Д. Хирса и Г. Паунда. Согласно их теории, подтверждаемой экспериментом, выпуклые полиэдroids образуются за счет ступеней растворения от ребер кристалла. Наряду с ребрами источниками ступеней растворения должны быть дефекты кристалла: винтовые и краевые дислокации, точечные дефекты. При растворении на дефектах образуются ямки травления. Грубые несовершенства поверхности кристалла (трещины и пр.) ведут себя так же, как и края кристалла, т. е. служат источником ступеней. Выпуклые полиэдры образуются, когда ребра кристалла являются более мощным источником ступеней растворения, чем дефекты, и возникающие вначале на грани ямки травления исчезают по мере растворения кристалла и образования полиэдроида.

Немалая роль в процессах растворения отводится недосыщению. Из теории Хирса и Паунда следует, что при малых недосыщениях наиболее мощным источником ступеней растворения остаются ребра (кристалл приобретает форму округлого полиэдроида). При больших недосыщениях значительную роль в качестве источника слоев роста должны играть дефекты при условии, что их плотность достаточно велика. Кристалл в последнем случае будет приобретать форму, целиком отвечающую особенностям распределения в кристалле плотности, сравнительной мощности в качестве источников слоев растворения и т. д. Скопление ямок травления над затравкой свидетельствует об образовании большого количества дислокаций в период регенерации затравки.

Таким образом, с увеличением недосыщения форма кристалла изменяется от округлой через промежуточную, на которой соседствуют плоские и округлые участки, до приблизительно плоской или вогнутой, а далее — до грубоячейстой. Границы участков зависят от дефектности исходного кристалла. Образование вогнутых участков связано, по-видимому, с неравномерной плотностью дефектов, их преимущественным расположением в центре грани.

Изучение округлых природных кристаллов алмаза (протравленных диаметральными срезов) показало, что их округление происходит в процессе роста и определяется усложнением простыми формами под воздействием примесей. На первых этапах кристаллы алмаза росли в форме октаэдра, затем вследствие захвата примесей появляются грани куба, ромбододекаэдра (срезающие соответственно вершины и ребра октаэдра) и т. п.

На основании экспериментального исследования кинетики растворения монокристаллов $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Е. Б. Трейвус установил, что в диффузионно контролируемых условиях кристалл приобретает форму, отвечающую гидродинамическим особенностям растворения. Грани кристалла, перпендикулярные к движению кристалла в растворе, округляются больше, чем грани, расположенные параллельно движению кристалла. Автор делает предположение, что именно для последних граней зависимость морфологических особенностей растворения от недосыщения проявляется более четко, чем для граней, перпендикулярных движению кристалла. При одном и том же недосыщении формы растворения оказываются неодинаковыми, если кристаллы выращены из различных растворов или даже в разное время.

Несомненная при растворении кристалла большая роль примесей, их природы и характера распределения в кристалле. Особое внимание уделяется изучению влияния примесей при растворении металлов. Различная способность металлов (основного и примеси) растворяться в электролите приводит к возникновению местных гальванических элементов, паразитных токов. Для того чтобы сделать поверхность грани электропроводящего кристалла однородной и уничтожить местные паразитные токи, их покрывают другими веществами: цинк амальгамируют ртутью и т. п. Учитывая дополнительные обстоятельства, результаты скорости растворения граней кристаллов следует рассматривать с известной осторожностью. Изучение скорости растворения граней кристаллов в их маточном растворе посвящено небольшое число работ с разноречивыми результатами. Наряду с обычным утверждением, что различные грани кристаллов растворяются с неодинаковыми скоростями, существует другое (его защищал Г. В. Вульф), согласно которому скорость растворения различных граней в маточном растворе одинакова.

Растворение кристаллов кварца в плавиковой кислоте по фигурам травления на различных гранях и по скоростям растворения этих граней изучал А. В. Шубников. Опыты с травлением шлифованных плоскостей монокристалльного кварца крепкой плавиковой кислотой при $20^\circ C$ показали, что скорость растворения очень сильно зависит от ориентации среза пластинки. По опытам ряда авторов, скорость растворения плоскости пинакоида {0001} кварца более чем в сто раз превышает скорость растворения грани призм {1010}.

А. В. Шубников растворял в плавиковой кислоте приготовленный из кристалла кварца шар диаметром около 10 мм. Для выявления фигур растворения его поверхность затушевывалась карандашом, который должен сильнее покрывать шероховатые участки. Весьма скоро эти шероховатые участки поверхности появились по концам главной оси в виде правильных треугольников, продемонстрировавших ось симметрии третьего порядка. При растворении полированного монокристалльного кварцевого шарика

диаметром около 25 мм в концентрированной плавиковой кислоте его форма становилась близкой к форме эллипсоида.

По наблюдениям многих авторов, грань призмы известкового шпата в концентрированной азотной кислоте имеет в семь раз большую скорость растворения, чем грань базиса. Шар, выточенный из кристалла известкового шпата, под действием кислоты превращается в гексагональную квазибипирамиду.

ГЛАВА VIII

ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

§ 1. КЛАССИФИКАЦИЯ ДЕФЕКТОВ

В процессе образования реального кристалла множество факторов, о которых будет сказано ниже, приводит к нарушению строгой правильности расположения частиц. Отклонения от закона построения идеального кристалла порождают дефекты. Качество и количество дефектов зависят от природы кристалла, от условий, при которых происходит его рост.

Начиная с 30-х годов XX века стал быстро возрастать интерес к природе и свойствам дефектов в кристаллах. Интерес этот определяется, прежде всего, возрастающими требованиями к чистоте и совершенству кристаллов, используемых в науке и технике. Чтобы предупредить возможность возникновения дефектов в кристалле в процессе его выращивания и последующей обработки, необходимо изучить эти дефекты. С другой стороны, давно стало очевидным, что теория совершенных кристаллов не в состоянии дать удовлетворительное объяснение так называемым структурно чувствительным свойствам кристаллов: их поведению (в особенности металлов) под нагрузкой, особенностям их роста и рекристаллизации, диэлектрическим свойствам, фотопроводимости, люминисценции и многим другим механическим, оптическим и электрическим свойствам. Структурная чувствительность оказалась максимально связанной именно с несовершенствами (дефектами) кристалла или кристаллической решетки. Эти дефекты часто бывают чрезвычайно сложны и многообразны.

По Ван-Бюрену, возможные дефекты классифицируются следующим образом: 1) нульмерные, или точечные, дефекты: вакансии, межузельные атомы, сочетания этих дефектов, центры окраски и т. п.; 2) одномерные, или линейные, дефекты — дислокации; 3) двумерные, или поверхностные, дефекты: границы зерен и двойников, межфазные границы, сама поверхность кристалла; 4) трехмерные, или объемные, дефекты: лакуны (пустоты), включения второй фазы и т. д.

Точечные дефекты, находящиеся в тепловом равновесии со структурой, рассматриваются как равновесные, энергия образования которых составляет доли или первые единицы электрон вольт.

К неравновесным дефектам с более крупными областями нерегулярности относятся дислокации, границы тонкой структуры, межзеренные и двойниковые границы, поверхность кристалла. Эти области нерегулярности характеризуются высокой энергией образования, так, энергия образования дислокаций составляет величину от 10 до 100 эВ. Такие дефекты уже не могут находиться в равновесии со структурой, но они способны к взаимодействию с равновесными дефектами. Дислокации, например, поглощают вакансии и вновь их создают, кроме того, они могут служить ловушками межузельных атомов. Сейчас приходится считаться с тенденцией объяснять все возможные типы неравновесных дефектов дислокациями.

Формирование неравновесных дефектов самым непосредственным образом зависит от условий кристаллизации.

Будем называть субструктурой тип и распределение дефектов в кристалле.

§ 2. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Наиболее распространенный тип дефектов в кристалле — вакансия, т. е. узел решетки, в котором отсутствует атом или ион. В чисто ионных кристаллах условие нейтральности кристалла, если рядом нет дефектов других типов, требует равного количества анионных и катионных вакансий. Пара вакансий разных знаков получила название дефекта Шоттки. Часто равнозначно разноименных зарядов обеспечивается в значительной мере дефектами других типов, например двухвалентными примесными ионами в кристалле, содержащем нормально одновалентные ионы.

Нередко встречается в кристаллах межузельный атом (внедренный атом). Такой дефект возникает при смещении атома или иона в положение, которое не будет узлом основной решетки. Нейтральность решетки и здесь обеспечивается добавочным электроном, вакансией на месте иона того же знака или примесным ионом. Если вакансии возможны в любых структурах, то межузельные атомы возникают легче в кристаллах со значительными межатомными расстояниями, ибо речь идет о таких «мелких» атомах, как бор, углерод и азот.

Во всех минералах существуют линейно ориентированные скопления точечных дефектов, возникших на пути движения осколков ядер радиоактивных элементов, называемых треками.

Точечные дефекты в кристалле возникают в процессе его роста, остывания, а также при пластической деформации и облучении кристалла быстрыми частицами. Сочетание вакансии и межузельного атома называют дефектом Френкеля.

В процессе роста кристалла на границе раздела, например твердой фазы и расплава, равновесная концентрация вакансий составляет около 0,1 атом. %. При остывании твердого тела концентрация вакансий становится выше равновесной. В металлax с плотнейшей упаковкой концентрация вакансий после закалки от температуры, близкой к T_0 , достигает 10^{18} см⁻³. Если вакансии достаточно подвижны, то они смещаются к положениям с минимальной энергией, где они могут рекомбинировать с межузельными атомами, либо диффундировать к имеющимся дислокациям, или к поверхности кристалла, или к границе раздела и там участвовать в равновесной концентрации; некоторые из них, объединяясь, образуют «полудиски». Если размеры последних превышают критическую величину, то они разрушаются, образуя пару дислокаций на границе. Возникновение дислокаций при слиянии вакансий делает концентрацию вакансий ниже равновесной, вследствие чего в кристалле создаются новые вакансии, которые способствуют непрерывному образованию дислокаций в растущем кристалле.

Оптимальные условия образования кристалла, обеспечивающие минимальное содержание вакансий, сводятся к низкой температуре и медленной равномерной скорости роста, а также к созданию плоской поверхности раздела.

Концентрация вакансий зависит от температуры образования кристалла экспоненциально. Для борьбы с ними кристалл вблизи границы раздела следует поддерживать при температуре, обеспечивающей смещение вакансий к этой границе или к свободной поверхности. Аналогичные соображения распространяются и на межузельные атомы. Малая скорость роста обеспечивает низкую концентрацию вакансий и в то же время облегчает их движение к свободной поверхности кристалла или к границе раздела.

Кристалл с плоской поверхностью раздела (изотермой кристаллизации) меньше задерживает вакансий, которые либо оттесняются в расплав, либо диффундируют через кристалл с более низкой температурой и выходят на его поверхность. При наличии плоской изотермы сокращается площадь поверхности раздела, т. е. вблизи температуры плавления объем твердого тела становится минимальным.

На образование неравновесных концентраций точечных дефектов влияют примеси. Так, даже наиболее тщательно приготовленные кристаллы NaCl обычно содержат от 0,01 до 0,1% ионов Ca, которые, очевидно, должны спариваться с вакансиями положительных ионов. Примеси могут и устранять возможность образования дефектов в растущем кристалле.

Точечные дефекты в кристаллах, как правило, распределены неравномерно (см. § 13 гл. V).

Дефекты, создаваемые электронами с их способностью переходить из зоны проводимости и обратно, получили название тонких дефектов. Согласно квантовой механике, локализо-

ванные положения отдельных электронов могут возникать только вследствие нарушения периодичности кристалла. Узловые положения электронов называются F -центрами. Например, в щелочных галогенидах F -центром называют электрон, заместивший ион галогена в узле решетки. Появление F -центров порождает окраску кристалла и новую полосу поглощения. Исследуя поляризованную люминесценцию, обнаруженную при изучении окрашенных кристаллов синтезированного флюорита, П. П. Феофилов отождествил центры видимой окраски с F_2 -центрами, т. е. парами

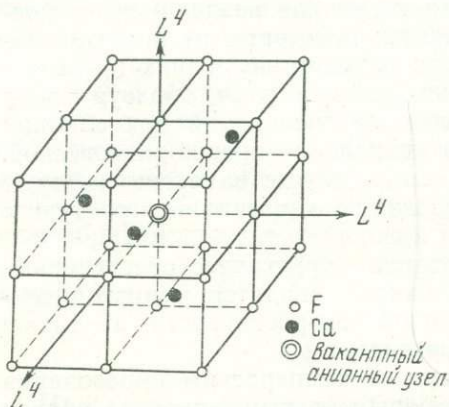


Рис. 112. Дефектная структура CaF₂

электронов, локализовавшихся в соседних вакантных анионных узлах. Во флюорите CaF₂ имеются три взаимно перпендикулярных направления, в которых могут ориентироваться F_2 -центры, а именно вдоль осей симметрии четвертого порядка (рис. 112). Коротковолновая полоса поглощения (в ультрафиолетовой части спектра) приписывается обычным F -центрам.

Существование дефектных структур с F -, F_2 -центрами в кристаллах синтезированного флюорита приписывается получению их в условиях высо-

ких температур (1350°C) и больших скоростей роста кристаллов из расплава (8 мм/ч). Более того, бесцветный и фотохимически нечувствительный природный кристалл флюорита, нагретый выше 600°C, становится после этого фотохимически чувствительным, т. е. окрашивается при жестком облучении (γ -облучении). Показана возможность отвода электронов из вакантных узлов с помощью так называемых акцепторов, роль которых могут выполнять гетеровалентные элементы. Такими для структуры CaF₂ служат редкоземельные: Sm, Eu, Gd и т. д. Некоторые трехвалентные ионы редкоземельных элементов, изоморфно замещающие ион кальция в структуре флюорита, захватывают электроны и переходят в двухвалентное состояние. Свои электронно-акцепторные свойства эти редкоземельные ионы могут проявлять только в сильно восстановительной среде, препятствующей изоморфному замещению фтора кислородом.

Таким образом, трехвалентные редкоземельные элементы создают «потенциальные ямы», куда устремляются лишние электроны в кристалле CaF₂, их места занимают ионы фтора, благодаря чему кристаллы растут неокрашенными и фотохимически нечувствительными.

Способность некоторых кристаллов люминесцировать под

влиянием различных энергетических воздействий (трение, нагревание, удар, радиоактивное излучение, ультрафиолетовые, катодные и другие лучи) приписывается веществам с нарушенной периодичностью структуры, если только атомы или комплексные ионы, входящие в структуру, сами не являются фосфогенами (например, редкоземельные); такие кристаллы также приобретают люминесцентные свойства.

Поглощение, например, ультрафиолетовых лучей при возбуждении фотолюминесценции происходит по всей кристаллической системе. Приобретенная энергия передается по энергетическим уровням через всю решетку, но излучают только те участки, где атомы или группы нарушают правильность и кристаллическую непрерывность структуры. Понятно, что спектральный состав люминесценции одной и той же структуры может быть неодинаков, если атомы, вызывающие нарушение, качественно различны.

Нарушение периодичности структуры обычно вызывается внедрением в структуру определенных посторонних атомов (или ионов, обычно катионов). Характер внедрения избыточных атомов или ионов может быть различным в соответствии с тем, будет ли избыточным атом, строящий структуру основного вещества (например, Zn в ZnS , Na в $NaCl$), но занимающий в структуре межузловую позицию, или же избыточным будет атом-примесь (например, Cu , Ag в ZnS , TR в шеелите, флюорите и т. д.).

Атом-примесь в структуре основного вещества может занимать либо межузельное положение, либо изоморфно замещать основной атом. Возможность первого рода нарушения (изоморфизма внедрения) наиболее вероятна в кристаллах с малой плотностью структуры каркасного, кольцевого типа и т. п.

Вторая возможность нарушения кристаллической непрерывности структуры (изоморфное замещение) более часта, чем первая.

Интересно отметить, что при изоморфизме внедрения у ряда соединений (например, Al_2O_3 , активированной Pt и Mn) возникает фосфоресценция (долгосвечение), тогда как активация изоморфными примесями (Al_2O_3 хром, ванадием) вызывает флюоресценцию.

Существует еще изоморфизм доменного происхождения, когда имеет место вхождение неосновных элементов в отдельные области (домены) структуры основного элемента. Примером доменного изоморфизма служит вхождение трехвалентного железа в рутил TiO_2 , с чем связано образование колеччатых двойников рутила.

§ 3. ДИСЛОКАЦИИ, ИХ СВОЙСТВА И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

В § 4 гл. V дано определение дислокации, отмечены их разновидности: винтовые, краевые и криволинейные.

Дислокации в кристаллах впервые были открыты с помощью рентгенографии. В идеально совершенном кристалле каждая

грань должна отражать монохроматический рентгеновский луч по определенному закону под строго определенным углом. Однако в реальных кристаллах такое отражение обычно происходит в некотором определенном интервале углов, который изменяется от

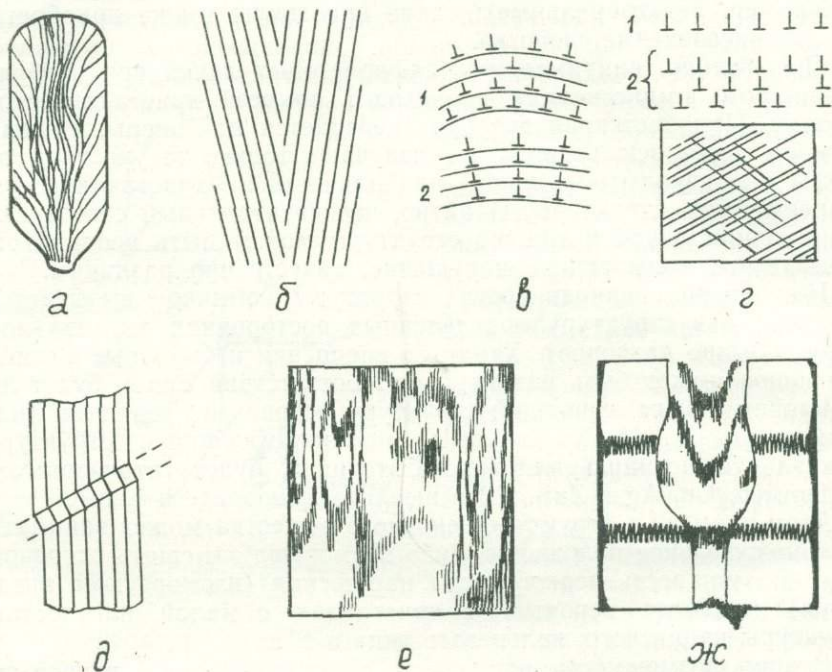


Рис. 113. Нарушения строения кристалла:

a — разрез мозаичного кристалла; *б* — граница зерен с малой (утрированной) угловой разориентацией; *в* — расположение краевых дислокаций в изогнутом кристалле (1) и перестройка дислокаций при полигонизации (2); *г* — краевые дислокации, образующие линию скольжения (1) и образующие пачку линий скольжения (2); следы скольжения по двум плоскостям призмы в кристалле корунда, наблюдаемые вдоль оптической оси (3) — прямые пересекающиеся линии; *д* — плоскопараллельная двойниковая прослойка; *е* — оптические аномалии в пластинке корунда, перпендикулярной оптической оси; *ж* — изменение знака напряжений при переходе от стержневой затравки к бульке корунда

долей минуты до нескольких минут. При этом интенсивность отраженного рентгеновского луча оказывается во много раз увеличенной по сравнению с вычисленной для идеального кристалла. Эта особенность реального кристалла была объяснена мозаичностью, т. е. строением из отдельных блоков, меньших 0,5 мкм и несколько дезориентированных относительно друг друга (рис. 113, *a*).

Позднее, когда было введено понятие о дислокациях и доказана способность цепочки дислокаций образовывать границу тонкой структуры в кристаллах, мозаичная структура стала сводиться к карте распределений дислокаций. На рис. 113, б показана граница зерен с малой угловой разориентацией, состоящая из последовательных краевых дислокаций. Описано множество других границ более сложного вида.

Квадратичная зависимость энергии дислокации от вектора Бюргера делает невыгодным дислокации с большими (много большими параметрами элементарной ячейки кристалла) векторами Бюргера и поэтому дислокация с большим b во время роста обычно расщепляется на группу дислокаций, суммарная энергия которых меньше энергии исходной дислокации.

Взаимодействие между упругими полями дислокаций одного знака приводит к взаимному отталкиванию. Дислокации с противоположными векторами Бюргера притягиваются друг к другу. Противодействие внешних и внутренних напряжений в кристаллах заставляет дислокации перемещаться, и нередко беспорядочно расположенные дислокации перегруппировываются в правильные шеренги (ряды или стенки). Перемещения дислокаций с образованием полосчатой тонкой структуры, снижающей качество кристалла, называется полигонизацией (рис. 113, в, г).

Взаимодействуя, дислокации в кристалле образуют более или менее сложную пространственную дислокационную сетку. Вообще же пространственная ориентировка дислокаций зависит от их типа и структурного типа кристалла, т. е. от разной прочности связей в разных направлениях в структуре кристалла.

Дислокации характеризуются плотностью — числом дислокаций, пересекающих 1 см^2 данной поверхности. Эта плотность обычно порядка 10^4 — 10^5 см^{-2} . Деформированные кристаллы содержат 10^6 — 10^{12} см^{-2} дислокаций. Концентрацию дислокаций можно снизить повышением температуры кристалла, помогающим перераспределению дислокаций и уменьшению их числа. Такой прием снятия напряжений в кристаллах в практике получил название «отжиг» кристалла. Однако присутствующие в кристалле примеси, взаимодействуя с дислокациями, закрепляют последние, вследствие чего подвижность их снижается. Количество примесей в кристаллах вблизи ядра дислокации обычно повышено, и это скопление примесей называют «облаком Коттрелла».

Одной из разновидностей дислокаций является дефект упаковки — нарушение последовательности слоев плотнейшей упаковки шаров. Так, для кубической плотнейшей упаковки ABCABCABC... обычный дефект слоистости — ABCABABABC...,

1

где 1 — дефект упаковки. Дефект упаковки можно рассматривать как сочетание двойниковых плоскостей. Это связано с тем, что дислокация имеет вектор Бюргера меньший, чем параметр ре-

шетки. Дефект упаковки представляет собой частичную дислокацию.

Дефекты упаковки — наиболее распространенный вид дефектов в эпитаксиальных пленках, выращиваемых из газовой фазы. Зарождение дефектов связывают с несовершенствами или чужеродными частицами на поверхности подложки. Дефекты упаковки имеют вид треугольников на плоскости (111), квадратов — (100), прямоугольников — на (110) (рис. 114). На срезах (111) дефекты упаковки, взаимодействуя друг с другом, могут создавать

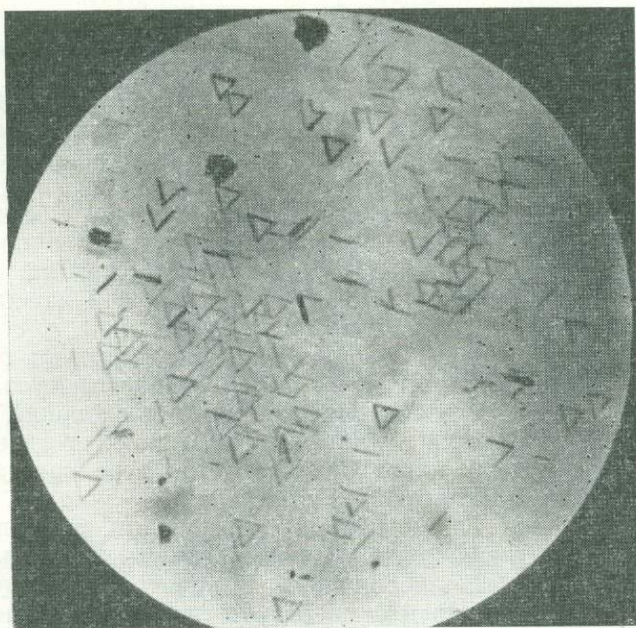


Рис. 114. Дефекты упаковки на грани (111) германия

сложные фигуры. Треугольники дефектов упаковки — это грани тетраэдров в кристаллических пленках, например, Ge и Si, отношение стороны l к высоте h равно $1,224 : 1$, где $h = 2000 - 3000 \text{ \AA}$. Они зарождаются на границе между подложкой и осадком, их h соответствует толщине пленки.

Механизм образования дефектов упаковки сводится к следующему. При создании нового атомного слоя возникновение центров зарождения может идти в неправильной последовательности, в результате на подложке параллельно поверхности формируется дефект упаковки. Возникают небольшие участки, кристаллогра-

фически несогласованные с окружающим материалом. В процессе кристаллизации при соединении всех областей дефектный участок оказывается ограниченным кристаллографическими плоскостями. Таким образом выявляется граница рассогласования, вид которой определяет геометрическую форму дефекта.

Вообще в кристаллах возникают дислокации и напряжения ростовые и деформационные. Первые возникают в процессе роста и распределены по всему объему кристалла. Эти так называемые остаточные напряжения снимаются отжигом кристалла. Эюра остаточных напряжений (см. рис. 113, е) характеризуется сжатием периферийного слоя и растяжением центральной части кристалла.

Деформационные, энергетически более выгодные, чем ростовые, представляют собой «сдвиговые» дислокации, связанные со скольжением в кристаллах (пластическая деформация по определенным кристаллографическим плоскостям). Пластическая деформация создается за фронтом роста под действием термоупругих напряжений.

Причины образования дислокаций весьма разнообразны. В § 4 гл. V показано возникновение дислокаций при встрече двух слоев, распространяющихся по поверхности кристалла.

Плотность дислокаций в значительной мере определяется примесями в кристалле. Впервые М. И. Козловским показано образование винтовых дислокаций при захвате растущим кристаллом посторонних частиц. При росте кристаллов кварца в гидротермальных условиях наблюдалось возникновение дислокаций на поверхности, под которой фиксировались первичные включения.

Неравномерное вхождение примесей в кристалл вызывает напряжения между соседними пирамидами и в пределах одной пирамиды роста. Концентрационные напряжения часто разрешаются дислокациями. При массовом содержании примеси $\sim 10^{-3}$ атомн. % может генерироваться от 10 до 10^6 см⁻² дислокаций. Большое значение при этом имеет характер неоднородности (геометрические размеры примесных флуктуаций, природа примеси, определяющей изменение параметра решетки). Таким образом, причины, влияющие на захват примеси кристаллом, так или иначе влияют и на образование в нем дислокаций.

Причины возникновения дислокаций следует искать в самой природе кристаллизации (имеется в виду механизм роста, кристаллизационное давление и т. п.). Так, дислокации уже возникают в результате присоединения к поверхности кристалла целых комплексов с некоторым несопадением, а также путем накопления дислокационных межузельных атомов и вакансий. При этом атомы дают дислокации одного знака, в вакансии — противоположного.

Согласно данным И. В. Салли и др. (1970) в процессе выращивания Ge и Si на границе кристалл — расплав образуется несколько двумерных зародышей, при срастании которых в не-

сколько разориентированном положении возникают малоугловые границы. При вогнутой изотерме малоугловые границы образуются благодаря периферийным зародышам. Механические напряжения и вслед за ними дислокации возникают при захвате включения раствора (расплава). Одной из причин сдвига может быть кристаллизационное давление, стремившееся оттеснить частицу, которая уже заросла более, чем на половину.

Иногда дислокации в процессе роста кристалла из расплава выклиниваются и наследуются в зависимости от угла между линией дислокации и направлением роста. Другими словами, для каждого кристалла существует направление преимущественного роста, при котором отмечается наименьшая плотность дислокаций, если оно совпадает с направлением темпера-

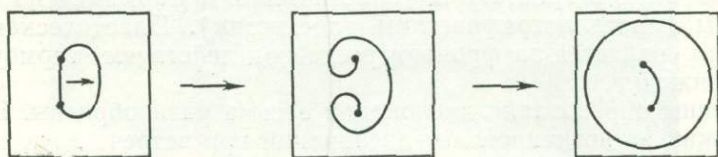


Рис. 115. Источник дислокации Франка—Рида

турного градиента. Поэтому кристаллы корунда, например, растут в направлении, параллельном оптической оси, так как плотность дислокаций на плоскостях призмы во всех случаях выше, чем на плоскостях базиса.

Механизм образования дислокаций при пластической деформации кристалла предложен Ф. Франком и Дж. Ридом. Дислокации возникают при разрастании располагающейся между двумя точками особой дислокации. Под действием приложенного напряжения эта дислокация растягивается, в результате чего образуется непрерывная дислокация с сохранением действующего источника (рис. 115).

Проникновение дислокаций из затравки (см. рис. 113, ж) может рассматриваться как одна из главных причин дислокационной структуры кристаллов высокой степени чистоты. Однако наследование границ от затравочного кристалла наблюдается только в определенном интервале скоростей выращивания, ниже которого оно выражено слабо, а выше спонтанно зарождаются новые границы. Наследование связывается с локальным скоплением продуктов диссоциации и примесей, препятствующих зарастанию этих границ. Субструктура затравки не наследуется растущим кристаллом, если характер субструктуры в затравке не соответствует основному типу субструктуры монокристаллов для данных условий выращивания.

Возможными источниками дислокаций могут служить особен-

ности аппаратного оформления процесса кристаллизации. Несовершенство установки для выращивания кристаллов, допускающей колебания температуры, скорости роста кристалла, механические вибрации, асимметрию теплового поля у фронта кристаллизации в условиях вращения кристалла или тигля в расплаве способствует образованию дислокаций в кристалле.

Флуктуации условий роста вызывают в кристалле термические и механические напряжения. К последним особенно чувствительны кристаллические зародыши. Одно тепловое движение способно деформировать зародыш, благодаря чему возникают дислокации, которые затем переходят в растущий кристалл.

Дислокации в выращиваемом кристалле могут возникнуть за счет термического напряжения, связанного с неодинаковым тепловым расширением кристалла и тигля. Это особенно существенно, когда материал смачивает стенки тигля и прилипает к ним, поэтому предпочтительны тигли с гладкими стенками. Смачивание ослабляют и устраняют, тщательно удаляя из системы все следы кислорода и окислов (смачивание обычно происходит в результате частичного химического взаимодействия с поверхностью тигля); весьма часто тигли защищают прочным графитовым покрытием. Термические напряжения могут быть следствием радиального температурного градиента (сжимающие усилия от краев к центру кристалла).

Существует прямая связь между плотностью дислокаций и ее радиальными или осевыми температурными градиентами у фронта кристаллизации и на значительном удалении от него. Наблюдаемая тенденция роста плотности дислокаций к концу кристалла обусловлена не только накоплением отесненной примеси, но и тем, что по мере выращивания увеличивается теплоотвод от зоны кристаллизации и кристалл растет в условиях большего температурного градиента, приводящего к увеличению плотности дислокации.

При выращивании кристаллов соединений, содержащих летучую компоненту, источником дислокаций может являться отклонение состава соединения от стехиометрии.

Вообще говоря, все неорганические соединения при плавлении становятся нестехиометричными, что обусловлено различием энергии образования катионных и анионных вакансий.

Легирование кристаллов также может оказывать влияние на их дислокационную структуру, что обусловлено взаимодействием дислокаций с примесями.

Если говорить о связи дефектов со средой кристаллизации, то для кристаллов, полученных из расплавов, следует отметить прежде всего блочную структуру, с которой связаны дислокации. Блоки имеют вид лент или столбиков, вытянутых в определенном кристаллографическом направлении (полосчатая и столбчатая структуры). Углы разворота блоков составляют от нескольких минут до нескольких градусов.

Условия роста из раствора, в общем, благоприятствуют образованию малодислокационных кристаллов. Источниками дислокаций являются преимущественно включения раствора, секториальная и зонарная неоднородность.

В гидротермальном кварце на гранях пинакоида со структурой «булыжной мостовой» имеющиеся дислокации обычно связаны преимущественно со впадинами по границам ячеек (см. рис. 96). Эти дислокации не играют заметной роли в процессе роста.

Основные типы образующихся дислокаций при росте из раствора можно видеть на топограмме кристалла калиевого дигидрофосфата (КДР) (рис. 116). Отмечается прямолинейность ростовых дислокаций. Величина отклонения вектора Бюргера от нормали к поверхности раз-

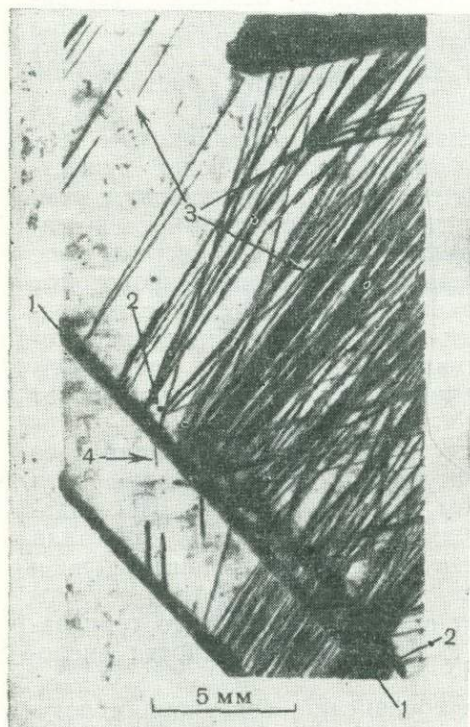


Рис. 116. Топограмма участка продольного среза кристалла $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (КДР), выращенного на пластинке (011) из раствора

Основные источники дислокаций: поверхность затравки (1), содержащая изолированные включения раствора; включения раствора, захваченные кристаллом в процессе роста (2); включения посторонних частиц (3); дислокация затравки, наследуемая кристаллом (4); веера дислокаций (5)

дела фаз определяется двумя факторами: стремлением к минимальной длине и стремлением к винтовой компоненте, энергетически более выгодной, чем краевая. В свою очередь, на упругую энергию дислокации влияет анизотропия кристалла; сохраняется плоский характер веера дислокаций, расхождение увеличивается по мере увеличения концентрации примеси. На границе зонарных слоев дислокационная сетка преломляется.

Наиболее распространенные типы дефектов в кристаллах, растущих из газовой фазы: дефекты упаковки, микродвойники и дислокации несоответствия (рис. 117). Последние возникают вблизи поверхности раздела подложка — кристаллическая пленка из-за различия их параметров.

Дислокации несоответствия на поверхностях раздела гетеропереходов дают высокие поверхностные плотности оборванных связей, которые могут действовать как акцепторные или рекомбинационные центры и, следовательно, могут быть использованы в практике.

Если параметр решетки в подложке a_1 , в прирастающем материале a_2 , какова должна быть длина подложки l , чтобы линии дислокаций слились? Возникает модель дислокационного нониуса:

$$\frac{l}{a_1} = \frac{l}{a_2} + 1.$$

Какое количество дислокаций несоответствия приходится на отрезок?

$$\frac{1}{l} = \frac{a_1 a_2}{\Delta a} \approx \frac{a^2}{\Delta a}.$$

Рассмотренная модель дислокационного нониуса для перехода, например, Ag—Au представляется идеализированной. Дислокации из подложки Ag переходят в пленку Au не сразу, а сначала лежат на границе раздела.

При наращивании, например, $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ на GaP, варьируя состав наращиваемого слоя (концентрацию фосфора), можно изменить картину несоответствия. Изменением концентрации наращиваемого слоя получают бездислокационные пленки или пилообразную зависимость плотности дислокаций от концентрации.

Несомненно, что дислокации далеко не всегда ухудшают свойства монокристаллов. Поскольку с дислокациями связано изменение электрофизических свойств, получение кристаллов с заданной дислокационной структурой позволяет управлять этими свойствами. Благодаря интенсивному взаимодействию с присутствующими примесями и вакансиями дислокации способствуют дополнительной «очистке» основного объема монокристалла от точечных дефектов, при этом необходима оптимальная их плотность

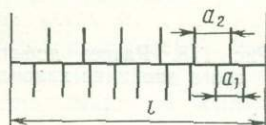


Рис. 117. Модель дислокационного нониуса

§ 4. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Дефектными участками кристалла всегда будут границы раздела фаз кристалл—газ, кристалл—жидкость и кристалл — твердое тело. Но в первую очередь к двумерным дефектам относится сама свободная поверхность кристалла. На рассмотрении ее остановимся особо после краткого анализа двойниковых границ, также относящихся к этому типу дефектов.

Двойник — это кристаллический комплекс, две части которого соединяются либо двойниковой плоскостью, либо двойниковой осью. Иногда одна часть из другой получается путем отражения и поворота. Граница, разделяющая две симметрично связанные части, — двойниковая граница — предполагается регулярной, т. е. образована в кристаллах одинаковыми сетками



Рис. 118. Разрез дофинеи-ского двойника кварца

одной и той же простой формы, если совпадает, например, с плоскостью зеркального отражения и т. п. Если граница отклоняется от кристаллографической плоскости двойниковогоания, она становится нерегулярной и содержит в себе двойникуюющие дислокации (см. рис. 113, д).

Двойникование кристаллов — распространенное явление и часто вызывается теми же причинами, что и образование дислокаций. Более того, в ряде случаев к двойникованию приводит именно скопление дислокаций в кристалле.

Образование двойников могут вызвать термические напряжения, примеси. Колленчатые двойники рутила TiO_2 , по-видимому, обязаны своим происхождением изоморфному трехвалентному железу.

В процессе кристаллизации из расплава двойникование кристалла может произойти, если направление преимущественного роста окажется близким, но не совпадающим с направлением главного температурного градиента.

Возникновению двойников способствует резкое изменение условий роста, вызывающее переход одной кристаллической модификации в другую. Примером могут служить двойники кварца. При температуре выше $573 \pm 2^\circ C$ образуется гексагональный кварц. При температуре ниже $573 \pm 2^\circ C$ этот кварц переходит в тригональные кристаллы. Гексагональная структура при переходе распадается на множество тригональных участков, обычно сдвойникованных между собой. Наиболее распространены дофинеи-ские двойники кварца — сростки двух правых или двух левых кристаллов, где двойниковой осью служит их тройная ось симметрии. На рис. 118 представлен разрез дофинеи-ского двойника кварца, протравленного плавиковой кислотой. Различно протравившиеся (белые и заштрихованные) области соответствуют здесь участкам двух индивидов, сростки их по дофинеи-скому закону.

Дофинеи-ские двойники кварца оказалось возможным подвергнуть раздвойникованию при температуре, близкой к $575^\circ C$, т. е. обычной температуре α -, β -превращения, методом кручения плас-

тинок толщиной 0,8 мм. Весьма интересно, что кристаллы раздвойниковывались значительно легче, если они содержали небольшое количество примесей. Примеси, которые не ощущаются рентгеновскими методами, достаточно четко обнаруживаются во время раздвойниковогоания. Большую роль играют в свойствах кристаллических материалов те двойники, которые образуются в процессе механической деформации кристалла.

В практике выращивания монокристаллов во избежание двойниковогоания кристаллизацию проводят медленно и равномерно в условиях максимальной чистоты.

Свободная поверхность кристалла

Отнесение поверхности к числу дефектов оправдано уже тем, что поверхностные частицы по сравнению с частицами внутри кристалла обладают избытком энергии, т. е. поверхностной энергией, причина которой в искаженном расположении частиц вблизи поверхности. Так, на грани куба щелочных галогенидов плоскость, проходящая через центры наружных анионов, на $0,2 \text{ \AA}$ выше плоскости, проходящей через центры катионов. В глубине кристалла эти плоскости совпадают.

Поверхностная энергия кристалла уменьшается по мере возрастания сил взаимодействия поверхностных частиц с частицами граничащей среды (газа, несмачивающей и смачивающей жидкостей).

Вопрос о поверхностной энергии разработан недостаточно ни теоретически, ни экспериментально. Значения σ , вычисленные и экспериментально определенные разными авторами для одних граней кристалла одного и того же вещества, существенно различаются друг от друга.

Тем не менее тот или иной учет поверхностной энергии остается важной задачей, играющей существенную роль в процессах кристаллизации. Активность поверхностей очень высокая, о чем свидетельствуют многочисленные явления (адсорбция веществ, катализирование химических реакций и др.).

Поверхность способна оказывать влияние на физические (прежде всего электрические) свойства кристаллов. Поэтому перед использованием кристаллического образца для того или иного конкретного назначения поверхность его необходимо подвергнуть специальной обработке, которая часто сводится к удалению поверхностного дефектного слоя разными путями: проще всего последовательным шлифованием все более тонкими порошками вплоть до получения оптически гладкой поверхности. Но даже в этом случае слой искаженной структуры простирается в глубину кристалла на несколько десятков ангстрем. Более совершенную поверхность получают с помощью химического или электрохимического полирования, при котором поверхностные участки удаляются послойно. Недостаток этой методики состоит в возмож-

ности образования хемосорбированного слоя, природа которого зависит от состава травящего или полирующего растворов. Часто поверхностный слой, если это окисел, удаляют обработкой в восстановительной газовой среде. Для травления можно воспользоваться бомбардировкой элементарными частицами, но такая обработка искажает структуру.

После обработки поверхность образца подвергается ряду исследований: электрическим и оптическим измерениям, электронной микроскопии, рентгеновскому сканированию и т. п.

Было отмечено, что различают поверхности трех типов (см. рис. 17): гладкие, ступенчатые и «ячєнстые»; на реальных кристаллах части грани первых двух типов как медленно растущие. Но даже гладкие грани кристалла не остаются идеальными плоскостями и всегда несут на своей поверхности ту или иную скульптуру: субиндивиды, ячєистую и дендритную скульптуры (см. гл. VII, § 2); слои роста (круговые и прямолинейные, спиральные и неспиральные); вицинали (холмики роста); ямки роста (депрессии), выходы границ блоков, двойников; фигуры травления (фигуры испарения, растворения, окисления) и т. п.

Всякое искажение грани кристалла получило название акцессорий роста или растворения. Кристаллографически различные грани характеризуются несхожими скульптурными фигурами, часто отражающими симметрию этих граней. Скульптурированные грани кристалла с давних пор интересовали минералогов с точки зрения диагностики минералов. В настоящее время изучение морфологических особенностей природных и искусственных кристаллов имеет основной целью выяснение условий — истории их образования, а также степени и характера их дефектности. Морфология поверхности граней признается чутким индикатором условий кристаллизации, но характеризует главным образом условия последнего этапа формирования кристалла.

Линии слоев роста. Комбинационная штриховка

Линии слоев роста образуют довольно сложные фигуры на грани и бывают криволинейными, зубчатыми, прямолинейными разной мощности.

Ступени спускаются в направлении падения пересыщения раствора. Более тонкие криволинейные слои обычны на гранях, где слабы силы связей. Такие слои отражают мгновенное изменение пересыщения на поверхности. Если кристалл велик, то новый слой возникает раньше того времени, когда завершится старый слой — грань покрывается «эскалатором» движущихся ступеней (рис. 119).

Зубчатые слои способствуют захвату маточного раствора в большей мере, чем какие-либо другие причины. Обедненный раствор скапливается между зубцами и периодически захватыва-

ется кристаллом. Отдельные включения скапливаются в канале. Образующиеся из параллельных каналов прослойки маточного раствора прослеживаются обычно параллельно граням.

Различают несколько видов штриховок: 1) штриховка роста, связанная со ступенчатостью граней; 2) штриховка скольжения (деформационная) (см. рис. 113, з); 3) двойниковая штриховка, отвечающая следам плоскостей двойникового срастания в полисинтетических двойниках; 4) штриховка, связанная со следами спайности; 5) штриховка индукционная и т. д.

Рассмотрим штриховку роста, получившую название комбинационной. Она отражает симметрию грани, на которой возникает (рис. 120).

Комбинационную штриховку можно рассматривать как штриховку роста, связанную с определенным механизмом роста граней. Параллельная кристаллографическим ребрам, действительным или возможным, комбинационная штриховка представляет собой совокупность ребер, выводящихся друг из друга с помощью элементов симметрии.

По И. И. Шафрановскому (1961), в штриховке сочетаются положительные и отрицательные реберные формы; к первым относятся выпуклые валики, ко вторым — углубленные бороздки. Комбинационная штриховка граней относится к числу хорошо распространенных морфологических особенностей природных и искусственных кристаллов. Еще В. И. Вернадский считал, что комбинационная штриховка на гранях кристаллов может представлять интерес как в диагностическом, так и в генетическом отношениях. Однако в минералогической практике штриховка до сих пор используется почти исключительно с диагностической целью, причины же ее образования трактуются по-разному. О. М. Аншелесу (1943) механизм образования штриховки представлялся результатом послыюного нарастания граней. Возможность образования штриховки за счет полицентрического разрастания слоев от многих точек продемонстрирована Г. Г. Леммлейном (1973) на кристаллах кварца. С. А. Строителев (1961), развивая идею В. И. Вернадского, сопоставляет комбинационную штриховку с теми трансформациями облика кристалла, которые он испытывает по ходу изменения условий кристаллизации.

Взаимоотношение между изменениями формы кристаллов и образованием штриховки показано на рис. 121. Эту картину легко воспроизвести экспериментально, если кубический кристалл кварца

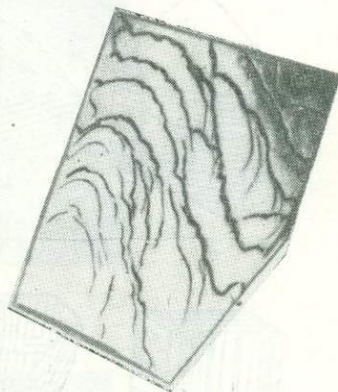


Рис. 119. «Эскалатор» движущихся ступеней в направлении уменьшения пересыщения

цов, выращенный в присутствии примеси буры, поместить в чистый пересыщенный раствор. При дальнейшем росте кристалл приобретает октаэдрическую форму, соответствующую «нормальной» кристаллизации квасцов из чистого раствора. В результате

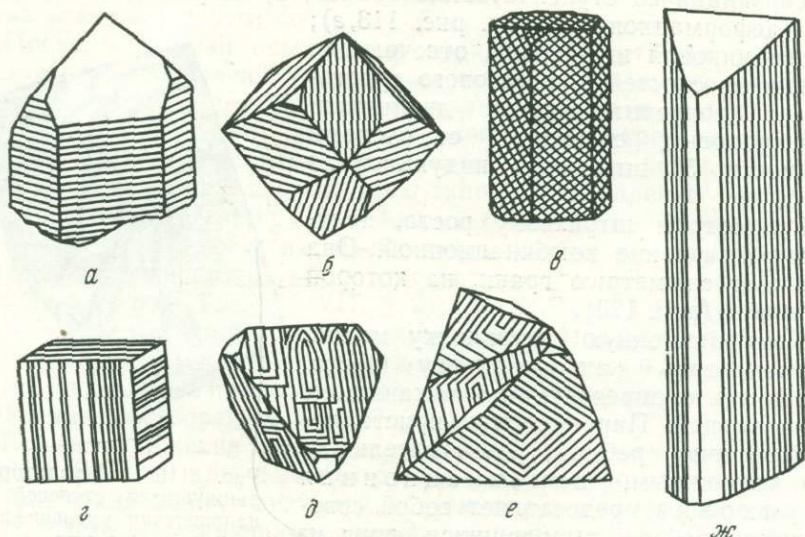


Рис. 120. Характерные штриховки на гранях кристаллов различных минералов:
а — кварца; б — алмаза; в — корунда; г — пирита; д, е — халькопирита; ж — арсенипирита

перехода создается комбинационная штриховка. На рис. 122 виден появившийся рельеф поверхности грани куба, выполненный плоскими фрагментами простых форм куба, октаэдра и ромбододекаэдра. Продолжая выращивание кристалла при высоком пересыщении, можно получить его в октаэдрической форме. Подобное явление наблюдается и в том случае, когда на обломках или пришлифованных поверхностях кристаллов, помещенных в пересыщенный раствор, происходит регенерация кристаллической формы.

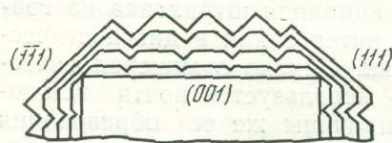


Рис. 121. Схема образования комбинационной штриховки на гранях куба при его ступенчатом перерастании в октаэдр (по С. А. Строителю)

Хорошо известная штриховка кубических кристаллов пирита издавна расшифровывается как усложненная их огранка, выполненная фрагментами граней пентагондodeкаэдра (рис. 123).

Поверхность ромбододекаэдрического облика кристалла граната представлена семейством граней тетрагонтриоктаэдров $\{211\}$. Поверхности глубоких борозд на гранях призмы кварца,

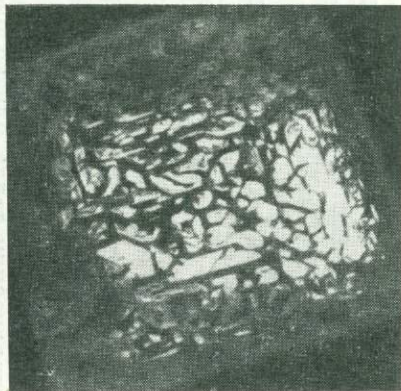


Рис. 122. Скульптура поверхности грани куба в процессе выращивания кристаллов квасцов в чистом растворе



Рис. 123. Штриховка на гранях пирита

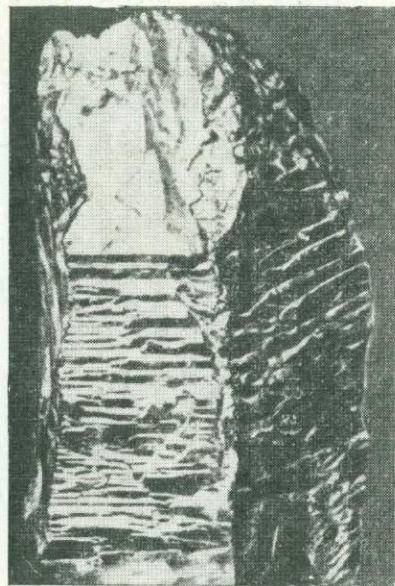


Рис. 124. Штриховка на призматических гранях кристалла кварца

как видно из рис. 124, отражают свет так же, как и грани ромбоэдра головки кристалла, это означает, что поверхность призмы состоит из плоских элементов — фрагментов, соответствующих ромбоэдрам. Наблюдения и опыты показывают, что отчетливо выраженная комбинационная штриховка характерна для кристаллов, претерпевших быструю смену условий кристаллизации, и мало вероятна при постепенном изменении внешних условий.

Вероятно поэтому, пириты, встречающиеся в осадочных и метаморфических породах, не имеют штриховки, а пириты, образующиеся в гидротермальных жилах и контактово-метасоматическим путем, где условия кристаллизации меняются более резко и быстро, всегда бывают четко штрихованы.

Весьма часто приходится иметь дело с кристаллами, образовавшимися в разных условиях и прекращавшими свой рост на различных стадиях. Поэтому отчетливость проявления и морфологический характер комбинационной штриховки у одного и того же минерала могут быть различны. Приведенные рисунки показывают, что начальной стадии кристаллизации соответствовал куб пирита и призматическая форма кристаллов кварца. В конечной стадии кристаллизации формами роста были у пирита пентагон-додекаэдр и у кварца ромбоэдр, но ни тот, ни другой не получили большого развития.

Наблюдаемая на поверхности раздела между расплавом и искусственными кристаллами металлов ступенчатая структура, вероятно, также представляет собой пример комбинационной штриховки. Ступенчатая структура поверхности характерна для кристаллов, например, свинца с ориентацией, близкой к $\langle 111 \rangle$ или $\langle 001 \rangle$, зависит она только от угла между этими направлениями и поверхностью раздела. Когда угол между плотноупакованными плоскостями $\{111\}$ или $\{001\}$ и поверхностью раздела больше некоторого критического размера ($15-20^\circ$), структура исчезает. По мере приближения поверхности раздела к плоскости $\{111\}$ или $\{001\}$ ступени становятся все более плоскими и широкими, пока не превратятся в широкие террасы, совпадающие с одной из этих плоскостей. Размеры ступенек для различных ориентаций изменяются от 0,001 до 0,01 мм в ширину, в высоту не превосходят 0,001 мм.

Если поверхность роста отклоняется от плотноупакованной плоскости незначительно, то на ней образуются ступеньки высотой, равной диаметру атома. Ступеньки располагаются тем теснее, чем больше угол наклона (рис. 125). За счет выделяющегося в процессе кристаллизации тепла близко расположенные ступень-

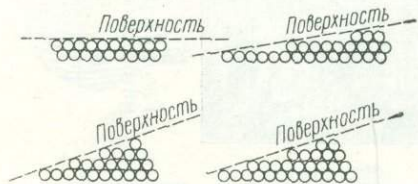


Рис. 125. Моноатомные ступеньки на различных кристаллографических гранях

ки растут медленнее, чем более широкие ступеньки, и последние будут нагонять медленно движущиеся группы более узких ступенек и в дальнейшем замедлять скорость своего роста.

Таким образом, атомные ступеньки стремятся к объединению в группы ступенек, которые равномерно распределяются по всей плоскости поверхности раздела. В результате образуются ступеньки заметной высоты, каждая из которых состоит из группы более мелких.

Вицинали

Вицинали — очень пологие (от нескольких градусов до немногих минут) возвышенные участки над основной гранью. Они представляют собой либо грани с весьма сложными индексами, либо ограничены кривыми поверхностями полностью или частично. На поверхности самих вициналей выходят тонкие слои (см. рис. 19). Последние иногда, если они полигональны, отражают симметрию грани.

Вицинальные образования весьма разнообразны. Часто они выражены очень слабо и их обнаруживают только под микроскопом. В других случаях на гранях кристаллов вицинали настолько выступают, что видимы простым глазом. В частности, грани турмалина иногда сплошь состоят из мелких вициналей, причем соседние слегка наклонены друг к другу, и в целом грань турмалина представляет закругленную поверхность. На гранях прекрасно образованных кристаллов квасцов можно получить вицинали в несколько квадратных сантиметров, если обеспечить постоянными условия роста, а главным образом степень пересыщения. А. В. Шубников показал, что на кристаллах квасцов вицинали образуются только на гранях октаэдра и невозможны на гранях куба. Из этих опытов, между прочим был сделан вывод, что «теоретическая» (идеальная) грань октаэдра может возникнуть на кристалле квасцов только при бесконечно малом пересыщении раствора. Чем выше степень пересыщения, тем больше угол между вициналами. Так, при пересыщении 3% угол между соседними вициналами октаэдрической грани квасцов достигает 30 мин.

При объяснении сущности и происхождения вицинальных граней до недавнего времени конкурировали противоположные группы теорий. В основном немецкие кристаллографы считали вицинали закономерными плоскостями, выражающимися определенными индексами, хотя и довольно сложными, причем относили все простые и вицинальные грани к одной идеальной, нигде не нарушенной пространственной решетке.

Иного мнения придерживалась большая группа наших ученых, к числу которых принадлежали Г. В. Вульф, Е. С. Федоров, О. М. Аншелес и др. Они считали, что кристалл — реальное физическое тело, а не отвлеченный геометрический многогранник. Кристалл никогда не бывает идеально однородным или гомоген-

ным. Можно предполагать, что во время роста кристалла отдельные участки его граней не располагаются в строго параллельном положении. Поэтому и грани кристалла, имеющие простые индексы, не всегда оказываются в идеальном положении, а образуют вицинали. Таким образом, вицинали не нужно считать самостоятельными иррациональными гранями или гранями со сложными индексами, а надо

видеть в них истинные грани простых символов, отклонившиеся целиком или участками от своего идеального положения.

Самые разнообразные причины могут вызвать появление вициналей. Очень трудно, а порой и невозможно разграничить влияние того или иного фактора на их возникновение. Точка зрения советских ученых получила свое подтверждение в опытах Г. Г. Леммлейна (1973), одним из первых установившего спиральное строение вициналей. Известен его опыт с кристаллами квасцов, на

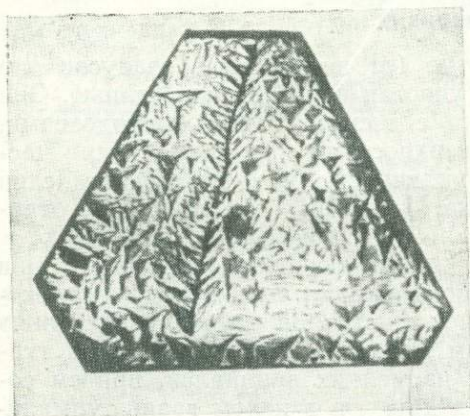


Рис. 126. Шрамовые вицинали на грани октаэдра квасцов

грани октаэдра которых он проводил едва заметную царапину и опускал кристалл в пересыщенный раствор на несколько секунд. Около царапины сначала выросло множество мелких вициналей (рис. 126), затем число их уменьшалось и через 2—3 мин сохранялось лишь несколько крупных вициналей, покрывающих всю грань октаэдра. А. В. Шубников (1935) полагает, что из множества причин, вызывающих возникновение вициналей, следует выделить две главные: расщепление кристалла во время роста и срачивание кристаллов.

Механические примеси часто захватываются в кристалл при его росте. Если какая-либо крупинка, включенная в кристалл, находится недалеко от его поверхности, то при понижении температуры эта крупинка действует как клин, расщепляющий кристалл. Возникающая трещина может или зарости, или остаться свободной. В обоих случаях участки грани по разные стороны от трещины остаются под некоторым углом друг к другу (рис. 127). К каким результатам может привести такое многократно повторяющееся расщепление, видно на рис. 109. Если инородная твердая крупинка не захватывается, а оттесняется, то она оставляет на своем пути включения маточного раствора в виде канала (рис. 128). Эти каналы как слабые места тоже могут стать ис-

точниками трещин. А. В. Шубников подчеркивает, что расщеплению подвергаются на разных этапах своего развития почти все кристаллы.

Вторая причина образования вицинальных граней состоит в сращивании кристаллов. Идеальный рост кристалла предполагает, что на его гранях отлагаются ионы, атомы и молекулы в строго определенном порядке. При росте реального кристалла возможны различные нарушения такого порядка. Степень совершенства кристалла определяется величиной агрегатов из тех частиц, которые строят реальный кристалл. Пусть идеальная грань

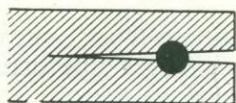


Рис. 127. Расщепление кристалла



Рис. 128. Образование канала в кристалле

АВ кристалла (см. рис. 70) растет путем прилипания к ней молекулярных агрегатов и рост ее происходит слоями. Так как эти агрегаты могут хотя бы незначительно отличаться друг от друга по своим размерам, то как бы плотно они ни стремились расположиться на грани АВ, сохраняя параллельность своих решеток, все же без промежутков им не удастся покрыть плоскость АВ даже в первом слое. В следующих слоях по той же причине кроме пустот будет появляться и непараллельность расположения агрегатов. С уменьшением размеров агрегатов строение кристалла должно приближаться к идеальному. Нарисованная картина роста кристаллов становится правдоподобной, если принять во внимание, что в некоторых случаях кристаллы растут почти исключительно за счет прилипания к ним самопроизвольно возникающих зародышей.

Механизм образования вицинали может быть представлен следующим образом. Для каждой грани существует критическое пересыщение, ниже которого рост практически не наблюдается, за исключением роста акцессорий. По мере увеличения пересыщения отношение тангенциальной скорости роста грани к нормальной сдвигается в сторону последней, вследствие чего возникают вицинали как результат отставания последовательных слоев друг от друга. Крутизна холмика роста увеличивается по мере увеличения пересыщения.

П. С. Вадило (1938) указывает на возможность возникновения вициналей вследствие расслоения раствора по степени пересыщения около различных участков поверхности растущего кристалла.

Спирали роста, депрессии

Если спирали свидетельствуют о дислокационной структуре кристаллов, то изучение их позволяет судить о степени их совершенства. А поскольку форма спиралей, расстояние между витками (ход спирали), высота ступени зависят от пересыщения и температуры кристаллизации, изучение их способствует и выявлению условий роста кристаллов.

Различают три типа спиралей.

1. Элементарные спирали роста, возникшие на простой дислокации. Высота ступеньки такой спирали равна параметру элементарной ячейки.

2. Спирали, берущие начало в укрупненных дислокациях. Высота шага ступеньки такой спирали является кратным числом по отношению к высоте элементарной ячейки.

3. Переплетенные спирали, в которых высота ступеньки составляет часть параметра элементарной ячейки. Эти спирали непосредственно связаны с явлением политипии. Впервые наблюдались и сейчас хорошо изучены такие спирали на кристаллах карборунда SiC. Кристаллы SiC твердостью 9,5 имеют структуру цинковой обманки. Открыто 45 политипических разновидностей SiC, что позволяет раз-

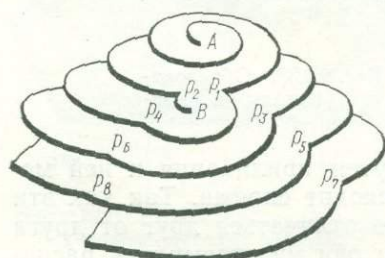


Рис. 129. Взаимодействие спиралей одного знака и одинаковой высоты (p — номер слоя)

нообразно использовать чистые разновидности карборунда как полупроводниковые материалы.

Спирали разнообразны по размерам: высота тонкой спирали составляет несколько десятков ангстрем, крупной — несколько тысяч ангстрем.

Взаимодействие спиралей одинаковой высоты и противоположного знака может привести к образованию замкнутой кривой (см. рис. 50).

Когда возникают равной величины и одного знака две винтовые дислокации, расположенные на расстоянии, меньшем p_k , они соединяются и ведут себя подобно одной дислокации удвоенной величины. По мере увеличения расстояния между ними выступы, образующиеся от одной спирали А, будут пересекаться с выступами, образующимися от другой В (рис. 129).

Аналогично можно объяснить фигуры роста, берущие начало из трех и большего числа дислокаций.

При изучении кристаллов SiC отмечено, что в каждой отдельной области грани преобладают дислокации преимущественно одного знака. Это явление можно объяснить образованием боль-

шой ступеньки. Отгалкиваясь друг от друга, такие единичные дислокации отходят одна от другой по поверхности.

Спиральные депрессии (ямки роста) в отличие от спиральных холмиков характеризуются углом $2-3^\circ$ отклонения контура спирали от кристаллографического направления. Механизм образования таких спиралей изучен недостаточно.

Выходы границ блоков и двойников

За последние годы были весьма детально изучены поверхности выращиваемых из газовой фазы эпитаксиальных пленок германия, кремния и других полупроводниковых материалов. На поверхности (111) часто выступают звездообразные холмики (рис. 130). Эти дефекты имеют сравнительно небольшие размеры: например, при толщине эпитаксиального слоя 100 мк площадь их меньше $7 \cdot 10^3$ мкм². Предполагается, что холмики роста состоят из трех одинаковых монокристаллов, внедренных в тело матричного кристалла. Однако все эти трипирамиды неодинаковы. Наиболее типичные и совершенные из них имеют следующую геометрию. Поверхности роста каждого из трех кристаллов, составляющих звезду, представлены двумя плоскостями $\{211\}$, третья плоскость, более близкая к центру звезды, не имеет кристаллографического индекса. Границы между трипиримидой и окружающим кристаллом представляют собой плоскости $\{2\ 5\ 13\}$ в системах координат пирамиды и окружающего кристалла.

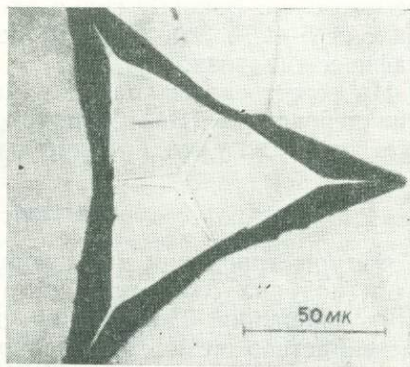


Рис. 130. Трипирамида на грани (111) кремния

Образование трипирамиды происходит, возможно, в результате многократного двойникования в процессе роста пленки, причиной чего могут быть посторонние частицы на поверхности пленки. На грани (111) нарастает в двойниковом положении слой (111), возникает граница по сложной поверхности, индекс которой $\{115\}$. При таком двойниковании сохраняется направление $[110]$. Соприкасаются двойники плоскостями $\{2\ 5\ 13\}$.

В эпитаксиальных слоях кремния и германия, содержащих трипирамиды, обычны дефекты еще одного типа. Они также начинаются на поверхности раздела между подложкой и эпитаксиальным слоем и увеличиваются с утолщением эпитаксиального слоя. Это холмики высотой 300—2000 Å, более пологие имеют

угол наклона $2-5^\circ$ и названные макродвойниковыми ламелями. Ламели лежат в наклонных плоскостях $\{111\}$ и пересекают поверхность слоя вдоль направлений $[110]$.

Ламели — результат двойникования, последнее — результат теплового «удара». Высокотемпературные условия обычно благоприятствуют возникновению всевозможных дефектов, и ламелей в частности.

От ламелей — холмиков следует отличать ламели — ямки роста. Последние возникают на пленках (111) Si и Ge, выращиваемых в низкотемпературной области.

Ямки роста — результат полицентрического роста, когда слои, отставая друг от друга, полностью не зарастают. Полицентрический рост характерен для систем, где пересыщение не достигло критических величин.

Глубина ямок роста составляет $5-10\%$ от толщины наращиваемого слоя. Боковые грани их имеют ступенчатое строение, угол наклона $5-20^\circ$. Эти дефекты не имеют определенной кристаллографической связи.

На естественных гранях и на поверхностях скола кристаллов типа перовскита (BaTiO_3 и др.) можно наблюдать их доменную структуру. Границы раздела доменов прямолинейны.

Фигуры травления

Фигуры травления на гранях кристаллов можно получить путем подбора соответственного растворителя (травителя) и режима травления. Так, при опускании кристалла хлористого натрия в раствор метилового спирта на гранях куба появляются углубления в виде квадратных пирамидок (рис. 131).

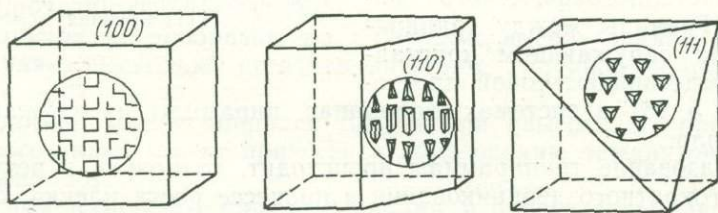


Рис. 131. Фигуры травления на гранях куба $\{100\}$, ромбододекаэдра $\{110\}$ и октаэдра $\{111\}$ кристаллов NaCl

Фигуры травления большей частью представляют «отрицательные кристаллы», ограненные плоскостями, параллельными действительным или возможным граням кристалла.

На рис. 132 показаны фигуры травления на гранях (110) , (120) и (001) топаза, представителя ромбо-бипирамидального класса симметрии. Ромбоэдр исландского шпата, погруженный

на несколько секунд в разбавленную соляную кислоту и обтертый фильтровальной бумагой, покроется многочисленными углублениями с плоскостями симметрии, тем самым подтверждается скаленоэдрический класс симметрии $\bar{3}m$ (рис. 133, а). Для ромбоэдр

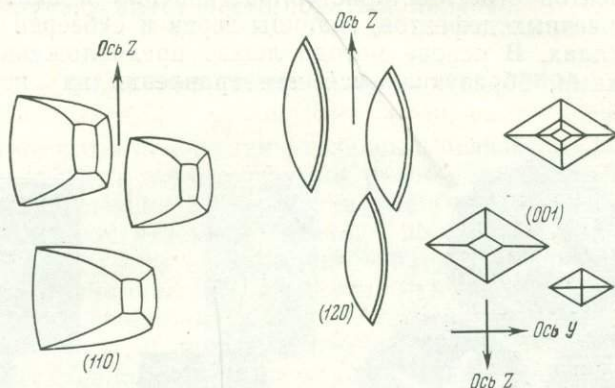


Рис. 132. Фигуры травления на гранях призм $\{110\}$, $\{120\}$ и пинакоида $\{001\}$ топаза

ра доломита получают фигуры травления без плоскости симметрии (рис. 133, б), и, следовательно, кристалл доломита принадлежит к гемиедрическому ромбоэдрическому виду симметрии $\bar{3}$. По форме фигур травления и их ориентации кристаллографы судят о присутствии тех или иных элементов симметрии и о том, представляет ли данное тело монокристалл, поликристалл или двойник. Фигуры травления оказывают большую помощь, в частности, в распознавании двойников кварца.

Иногда фигуры травления настолько малы, что даже под микроскопом трудно фиксируются. В таких случаях о симметрии фигур травления судят по световым фигурам, которые проектируются на экран при отражении света от грани или при прохождении света от точечного источника через пластинку, вырезанную параллельно грани. А. В. Шубников получал фигуры астеризма на пластинках кварца, травленных плавиковой кислотой с одной стороны (рис. 134).

Изучение световых фигур основано на принципе максимального блеска. Соответствующий метод состоит во вращении под микроскопом протравленного шлифа, который освещен косым падающим светом, и в определении угла между двумя максимальными отблесками отдельных кристаллов. Максимальные

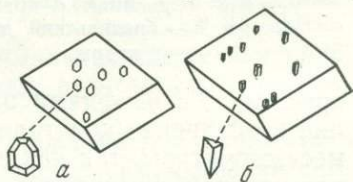


Рис. 133. Фигуры травления на гранях основного ромбоэдра:

а — кальцита; б — доломита

вспышки происходят в те моменты, когда свет будет отражаться от соответствующей грани фигуры травления. По числу вспышек можно определить ориентацию кристалла.

С 1953 г. изучение фигур травления стало методом обнаружения дефектов строения кристаллов: краевых и винтовых дислокаций, точечных дефектов, границы зерен и субзерен в моно- и поликристаллах. В основе метода лежит предположение о связи между ямками, образующимися при травлении на поверхности

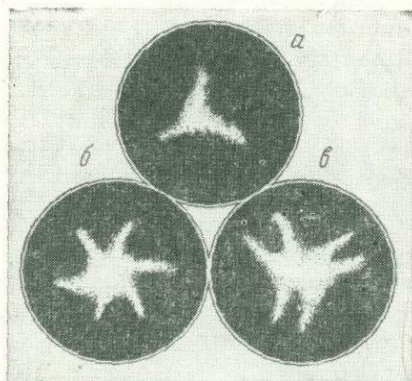


Рис. 134. Астеризм в пластинках кварца, травленных плавиковой кислотой: *а* — правый кварц; *б* — дофинейский двойник правого кварца; *в* — бразильский двойник кварца

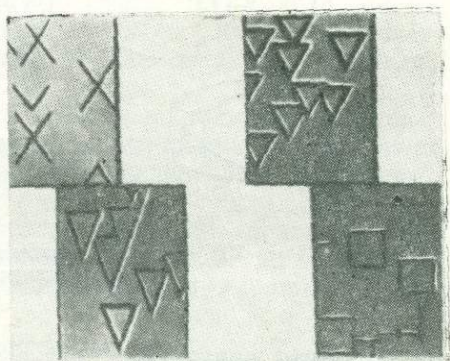


Рис. 135. Фигуры травления, соответствующие следам дефектов упаковки на поверхности эпитаксиальных пленок с различной ориентацией

кристалла, с выходами на эту поверхность дефектов. Растворение и испарение кристалла начинается прежде всего с дефектных мест структуры, так как здесь ионы, атомы и молекулы обладают повышенной химической активностью. Фигуры травления, возникающие на разных дефектах, характеризуются различными формами и расположением. Фигуры на точечных дефектах в форме плоскодонных ямок располагаются на гранях хаотически и существуют кратковременно. Фигуры, возникшие на дислокациях, имеют форму пирамидальных ямок и для них, как правило, характерно секториальное распределение. При травлении многих кристаллов разных веществ обнаружено, что спирали роста быстро стравливаются и оставляют за собой ямки. Расширяясь и углубляясь, они принимают определенные формы и в конечном счете образуют даже сквозные дырки. Ямки меньших размеров образуются также на границах двойников, ступеньках и краях фронта роста кристаллов. На рис. 135 видны фигуры травления, соответствующие дефектам упаковки.

Форма фигур травления зависит от примесей и их распределения в кристалле. Скопление примесей вблизи дислокаций в одних случаях усиливает эффект преимущественного растравливания кристалла в местах выхода дислокаций на поверхность, в других случаях имеет место обратное явление.

§ 5. ТЕОРИИ ВНЕШНЕЙ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ

Известно, что в отношении различных физических свойств один и тот же кристалл характеризуется разной симметрией. Наиболее полное представление о симметрии какого-либо физического явления составляют путем построения поверхности свойств. Для этого из одной точки по различным направлениям откладываются отрезки, пропорциональные измеренным количественным оценкам интересующего свойства. Так, для скорости света в кристаллах каменной соли поверхность имеет форму шара, ибо скорость света во всех направлениях в данном случае — величина постоянная. Сама форма кристаллов есть поверхность скоростей роста кристалла в данных конкретных условиях.

Все виды симметрии разнообразных физических свойств одного и того же кристалла могут быть расположены в ряд таким образом, что каждый предыдущий вид будет подчинен последующему (весь комплекс элементов симметрии младшего члена содержится в старшем).

Принцип Неймана—Шубникова утверждает, что самая низкая симметрия (младший член ряда) выражается в явлениях роста кристаллов, и эта симметрия наиболее характерна для кристалла: обычно ее имеют в виду, когда говорят, что кристалл принадлежит к такому-то виду симметрии. Максимальная симметрия кристалла выражается в оптических явлениях, в частности в скоростях распространения света.

Все же принцип Неймана — Шубникова нельзя понимать в том смысле, что при росте всегда проявляется самая низкая симметрия. На внешнюю форму кристалла влияет симметрия кристаллизационной среды. Этот факт находит свое выражение в универсальном принципе Кюри: «Когда определенные причины порождают известные следствия, элементы симметрии причин должны содержаться в порожденных следствиях».

Принцип Кюри получил развитие в работах А. В. Шубникова и И. И. Шафрановского, указавших на необходимость учета различной симметрии кристаллизационной среды и ее взаимодействия с собственной симметрией кристалла.

Рассматривать симметрию многогранника вне влияния среды можно уверенно только в том случае, когда среда в идеале имеет в каждой своей точке симметрию шара. Реальные среды (раствор, расплав и т. п.) обладают различной симметрией, отличающейся от шаровой. Раствор в поле земного тяготения, в том случае, если

можно констатировать влияние этого поля на изучаемое явление, имеет в каждой своей точке симметрию конуса. У раствора, помещенного в магнитное поле, уже другая симметрия — симметрия вращающегося около своей оси цилиндра. В каждом случае реальный выросший кристалл приобретает соответствующую «наведенную» симметрию.

Симметрия диффузного поля около кристалла, растущего из раствора, зависит от вида движения кристалла и может существенно видоизменить совокупность граней.

Примеры наведенной симметрии многочисленны. Кристалл, растущий из перегретого расплава с многосторонним отводом тепла, приобретает форму, отвечающую симметрии поля температурного градиента. Возможность получения нитевидных кристаллов кубической сингонии нужно считать особо ярким примером эффекта симметрии среды, точнее условий роста, на форму.

Взаимодействие собственной симметрии растущего кристалла и кристаллизационной среды сводится к тому, что во внешней форме кристалла сохраняются только элементы симметрии, общие для среды и для идеального кристаллического многогранника. То обстоятельство, что кристаллы по внешней форме бывают обычно внешне асимметричны, подтверждает это правило и указывает на отсутствие каких-либо элементов симметрии раствора во время роста кристалла.

Заниженная морфологическая симметрия кристаллов по сравнению с симметрией, устанавливаемой рентгеноструктурным анализом, В. Клебером названа гипоморфией. Морфологическая гипосимметрия обычно оказывается энантиоморфной гемиедрией. Ярким примером гипоморфии служит симметрия кристаллов куприта Cu_2O 432 (вместо $m\bar{3}m$), сильвиня KCl 432 ($m\bar{3}m$), алмаза $4\bar{3}m$ ($m\bar{3}m$), серы 222 ($m\bar{3}m$), лопецита $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1(1) и т. д. Гипоморфия вызывается физико-химическими особенностями среды, кристаллизации, в частности, структурой растворов и модификационными в них превращениями, связанными с изменением температуры (Козлова и др., 1977, 1978).

Гиперморфия — проявление высшей морфологической симметрии по сравнению с рентгеновской: $\beta\text{-SiC}$ $4\bar{3}m$ ($m\bar{3}m$), $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $2\left(\frac{2}{m}\right)$ и др. В гиперморфии главную роль играют специфические детали структуры кристалла.

Более интересные случаи взаимодействия симметрий кристалла и раствора дают нам фигуры травления. На фигуре травления выступают только элементы симметрии, общие для кристаллических тел и среды. Если среда вращает плоскость поляризации, на фигурах травления видны только оси, но не плоскости симметрии.

До сих пор остается загадочным тот факт, что введение в раствор примеси одного знака вращения определяет рост энантиоморфных кристаллов только противоположного знака.

Симметрия кристаллизационной среды вызывает возникновение ложных простых форм, которые в отличие от идеальных представляют собой часть истинной простой формы.

Более высокая симметрия мелких кристаллов по сравнению с крупными говорит о том, что последние в большей мере подчинились симметрии внешней среды.

§ 6. ТРЕХМЕРНЫЕ ДЕФЕКТЫ

К трехмерным дефектам в кристаллах в основном относятся включения, описание которых дано в § 2 гл. VII, а также зияющие трещины. В трещину попадают раствор, газ и другие примесные частицы, таким образом, существование трещин сопровождается образованием включений.

Весьма часто причиной образования трещин в кристаллах является анизотропия скоростей роста граней. Ряд авторов считают, что водорастворимые кристаллы, выращенные при комнатной температуре, составлены из отдельных блоков и потому имеют щели и углубления. Кристаллы, выращенные при температуре, близкой к 100°C , не имеют этих дефектов. В высокотемпературных растворах ионы и их комплексы обладают большей подвижностью, благодаря чему создаются благоприятные условия для регулярного расположения в кристаллической структуре. Примером могут служить кристаллы сернокислого лития $\text{LiSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ с их большой склонностью к растрескиванию в процессе роста. Степень дефектности монокристаллов $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ существенно понижается по мере повышения температуры кристаллизации.

Трехмерными дефектами будут не вышедшие наружу выделения какой-либо фазы в кристаллах сложного состава, оказавшихся неустойчивыми при снижении температуры.

Общим выражением трехмерных дефектов служит секториальное и зонарное строение кристаллов.

Анализ причин возникновения тех или иных дефектов показывает их взаимодействие друг с другом. Так, возникновение нульмерных дефектов способствует появлению дислокаций, выход винтовых дислокаций на поверхность сопровождается возникновением двумерных дефектов — спиралей роста. Трехмерные дефекты-включения сопровождаются дислокациями и т. п. Поэтому меры, предупреждающие возможность образования одних дефектов, могут рассматриваться как меры борьбы со многими другими дефектами. Но полное исключение таких дефектов в кристаллах, как вакансии, в обычных условиях кристаллизации (при температуре выше 0°K) не представляется возможным. Однако это обстоятельство не является непреодолимым барьером в практике выращивания бездислокационных кристаллов. Впервые бездислокационные монокристаллы кремния были получены У. Дэшем в 1959 г. путем вытягивания их из расплава.

§ 7. МЕТОДЫ МОРФОЛОГИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Методы исследования несовершенств в кристаллах разработаны в последние 25—30 лет. Все они условно делятся на две группы:

1. Классические методы — микроскопия в проходящем и отраженном свете, двулучевая интерферометрия и профилометрия с поляризационными и биологическими бинокулярами, интерференционными микроскопами, фазово-контрастными микроскопами.

2. Специфические методы для более узких целей исследования одного типа дефектов.

Используемая аппаратура непрерывно совершенствуется в связи со все повышающимися требованиями к совершенству кристаллов. Разработка методов исследования степени несовершенства кристаллов стала неотъемлемой частью работ по росту, аппаратуре, конструированию. Так, 30 лет назад резко возрос интерес к шероховатости поверхности кристалла, и для ее изучения С. Толанский разработал методику многолучевой интерференции. Для изучения дефектов корунда используются, например, поляризационно-теневая методика Долодугиной (установка с малой светящейся точкой) и микроконоскоп последней конструкции Грум—Гржимайло. Для выявления сверхтонкого рельефа большую роль играет метод ретуши, метод «росы» (Леммлейн—Глики).

Велики возможности микрофотографирования. С его помощью определяется плотность дислокаций, характер их распределения, вся топография поверхности. Съемка может производиться в невидимых областях, в дискретных спектральных диапазонах, с различным увеличением и т. д. Микрофотографированию предшествует микроскопический просмотр образца. Хорошо, когда на снимке объект правильно ориентирован.

Методы морфологического исследования кристаллов можно разделить на три больших группы: оптические; химические (травление, декорирование); дифракционные (электронная и рентгеновская дифракции).

Оптические методы

Используются для выявления внешних и, если объект прозрачен, внутренних дефектов. В зависимости от размера исследуемого дефекта применяется та или иная методика, и следует различать: а) макродефекты, б) микродефекты и в) дефекты атомарного порядка. На первом этапе исследования используется бинокляр, затем поляризационный микроскоп, микроскопы с опакиллюминаторами (осветителями для непрозрачных сред), металлографические, затем интерферометры и электронные микроскопы.

В понятие оптической однородности кристаллов входят три признака: 1) однородность показателя преломления,

2) наличие примесей, 3) разности степени дисперсности, вызывающей рассеяние света и напряженное состояние.

Каждый из указанных признаков инициирует развитие соответствующих методов.

Прежде чем приступить к анализу методов исследования внутренних дефектов, остановимся на гониометрии.

Гониометрия

Гониометрия позволяет получать сферические координаты граней (нормалей к граням) и исследовать тонкие скульптурные особенности поверхности: штриховку, вицинали мозаичность, расщепленность кристалла. Исследование скульптуры поверхностей кристалла стало возможным на универсальном фотогониометре, сконструированном В. А. Мокиевским. В комплекте этого прибора предусмотрены кассеты и кристаллизаторы, позволяющие производить фотографирование сигналов во время роста или растворения кристалла. Вертикальная модель фотогониометра может быть использована для определения ориентировки кристаллов и при контроле огранки драгоценных камней. Одним из достоинств фотогониометра нужно считать возможность увидеть и зафиксировать световую картину одновременно от всего кристалла с усложненной поверхностью.

Фотогониометр состоит из гониометрического устройства, цилиндрических кассет, диафрагмы и осветителя. Гониометрическое устройство позволяет юстировать, центрировать и предварительно измерять кристалл. В цилиндрические кассеты закладывается фотопленка или фотобумага. Щелевая диафрагма предназначена для исследования деформированных кристаллов. Прибор комплектуется так, чтобы ось осветителя, горизонтальная ось гониометрического устройства и ось цилиндрической кассеты лежали на одной прямой.

Для расшифровки фотограмм необходимо знать сферические координаты хотя бы одной грани кристалла (опорная грань). Окончательная расшифровка осуществляется с помощью сетки Вульфа с нанесенными на нее данными с фотограмм.

Из-за невысокой точности фотогониометрии (не более $\pm 20-30'$) желательное изучение на фотогониометре небольших кристаллов, расположенных на больших расстояниях от фотопленки.

Метод конометрии

Для исследования кристаллов в сходящемся и проходящем свете используются не только поляризационные микроскопы, но и другие приборы, на которых определяют ориентировку оптических осей в образце и аномальную ость. Это прежде всего конометр, с помощью которого дается характеристика напряжений в кристалле по величине угла оптических осей. Конометр—

прибор, который в отличие от поляризационного микроскопа позволяет в качестве объекта использовать крупные образцы. Обычно для такого исследования готовятся плоскопараллельные пластинки. Однако Н. М. Меланхолин предложил исследовать любой образец, который помещается в иммерсионную жидкость. С. В. Грум-Гржимайло еще более усовершенствовала прибор, на котором можно видеть при боковом освещении благодаря рассеянию света и другие несовершенства: двойники, блочность, следы скольжения. Наблюдения ведутся в направлении оптических осей так, чтобы совершенный кристалл в проходящем свете был погашенным. На конометре с использованием кюветы можно наблюдать с небольшой точностью ($\sim 0,2^\circ$) угол разориентации блоков.

Метод поляризационно-теневой установки

Для качественного исследования дефектов, связанных с неоднородным распределением показателей преломления среды, т. е. неоднородным распределением примесей, используется поляризационно-теневая установка (установка с малой све-

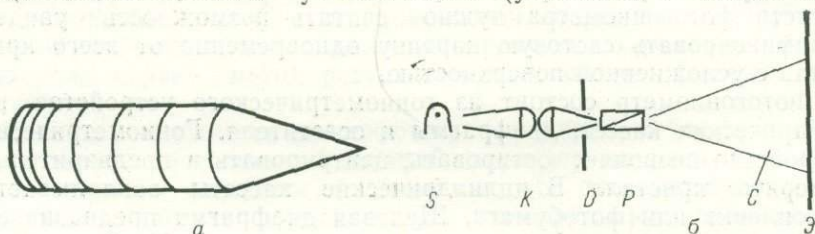


Рис. 136. Схема установки В. С. Долодугиной (а) и изображение на экране плоскопараллельной пластинки рубина, перпендикулярной оптической оси (б): *S* — источник света (мощная ртутная лампа, имеющая малую светящуюся точку); *K* — конденсор; *D* — точечная диафрагма; *P* — поляризатор; *C* — столик с исследуемым объектом; *Э* — экран

тящейся точкой). Метод теневой проекции представляет разновидность метода Теплера. На рис. 136, а показана оптическая схема установки, на которой получают теневые картины. При монтаже установки необходимо соблюдать определенные расстояния от источника света до экрана, от чего зависит чувствительность опыта. Если расстояние от источника света до экрана равно 10 м, то чувствительность опыта достигает 0,004λ. В кристаллах рубина хорошо выступает ритмичность (см. рис. 136, б) в распределении темных областей — примесей хрома, несомненно соответствующая слоям роста, которые таким образом можно просто увидеть. Кристаллы, в которых примесные зоны роста не обнаружены, являются однородными по показателям преломления с точностью до чувствительности указанного метода.

Интерференционная микроскопия и интерферометрия

Количественная оценка неоднородности показателей преломления, а также неровностей на поверхности кристалла осуществляется методами интерферометрии. Наиболее чувствителен (порядка нескольких ангстрем) метод многолучевой интерференции. Метод двулучевой интерференции характеризуется чувствительностью порядка 200Å .

Практическое применение явлений интерференции для исследования неровностей микрорельефа поверхности кристаллов сводится к выявлению непостоянства в изменении разности хода и разности фаз между интерферирующими лучами. Изменения эти возникают из-за неплоской поверхности кристалла. При идеально плоском характере поверхности кристалла интерференционные картины представляют систему параллельных прямых или кривых интерференционных полос (полос равного оптического хода). Микрорельеф на поверхности кристалла вызывает флуктуации, смещения в интерференционной картине. Величина этого смещения количественно характеризует неровности микрорельефа.

В двулучевой интерференции используется пара интерферирующих лучей, проходящих разные пути от источника света до места пересечения, где и происходит интерференция. Если изменяется толщина образца, то мы наблюдаем смещение полос равной толщины (в монохроматическом свете). Легко получить соотношение

$$h = \frac{\lambda}{2} \Delta n,$$

где h — высота или глубина неровности на исследуемой плоской поверхности; λ — длина волны; $\Delta n = \frac{l_1}{l_2}$; l_1 — величина изгиба; l_2 — расстояние между интерференционными полосами. Все промеры ведутся на интерферометре. При двулучевой интерферометрии рельефных поверхностей удобнее проводить измерения в отраженном свете. При этом интерферометр совмещен с микроскопом.

Широко распространен для испытания поверхностей интерференционный микроскоп МИИ-4, разработанный по схеме микроинтерферометра Линника (рис. 137). Для простоты на схеме опущена проекционно-увеличивающая система. Луч от источника света в светоделительном кубике разделяется на два луча. Один, проходящий через светоделительный кубик, попадает на поверхность испытательного зеркала, отражается от него и в светоделительном кубике еще раз отражается в глаз наблюдателя. Второй луч в светоделительном кубике направлен на испытуемую поверхность, отражается от нее и, проходя через светоделительный кубик, поступает в глаз наблюдателя. Лучи, пройдя разные пути

при повторном смещении, в результате возникшей разности фаз интерферируют. Поверхность испытательного зеркала идеально гладкая, и возмущения в интерференционной картине вызывают неровности микрорельефа испытуемой поверхности.

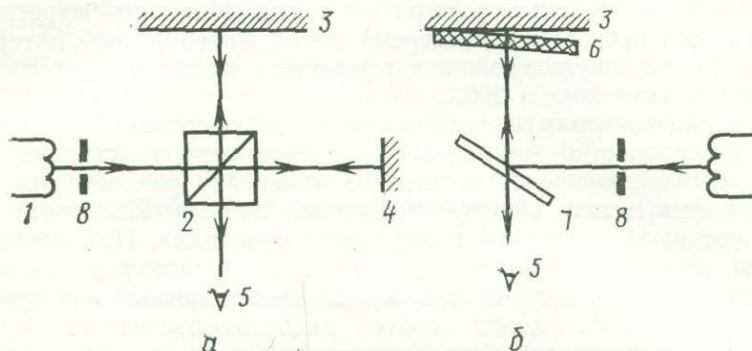


Рис. 137. Принципиальные схемы микроинтерферометров: *а* — двухлучевой микроинтерферометр Линника; *б* — многолучевой микроинтерферометр; 1 — монохроматический источник света; 2 — светоделительный кубик; 3 — отражающая поверхность объекта; 4 — испытательное зеркало; 5 — глаз наблюдателя; 6 — испытательное зеркало; 7 — стеклянная пластинка; 8 — диафрагма

Метод интерференции позволяет видеть изменение напряжения при переходе от затравки к кристаллу (см. рис. 113, *ж*).

На рис. 138 представлена интерференционная картина блокового строения грани пинакоида корунда. Смещение интерференционных полос не превышает 1—0,5 мкм.

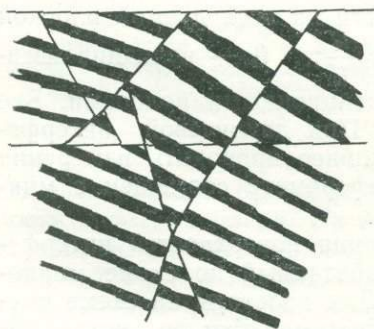


Рис. 138. Интерференционная картина блокового строения грани {0001} корунда

При двухлучевой интерферометрии многократно отраженными лучами пренебрегают из-за их малой интенсивности.

В многолучевой интерферометрии применяются поверхности отражения с очень высокой отражающей способностью, и тогда многократно отраженные лучи, а не только первый луч, существенно влияют на характер интерференционной картины.

Количественная оценка неоднородности показателей преломления может быть проведена с помощью интерферометра Майкельсона. По характеру и величине деформации интерференционных полос можно рассчитать гради-

ент показателя преломления между определенными точками в различных направлениях

$$\Delta n = \frac{N\lambda}{2d},$$

где N — деформация интерференционной полосы в долях длины волны; d — толщина образца. Зонарная структура вызывает искажение интерференционных полос в виде зигзагов, соответствующих расположению зон роста.

Интерференционные полосы, направленные радиально в кристаллах, имеют, как правило, изогнутую форму, указывающую на постепенное повышение показателя преломления растущего кристалла от центра к периферии, что свидетельствует о возрастании в этом же направлении распределения примеси вообще и активатора в частности.

Метод голографии

Голография основана на методах записи и восстановления волновых фронтов излучения. И если в обычной фотографии фиксируется двумерное распределение интенсивностей излучения, то в голографии с помощью источников излучения высокой временной и пространственной когерентности, какими являются оптические квантовые генераторы, удается зафиксировать более полную информацию о волновом поле, включая распределение фаз и в ряде случаев поляризацию.

Голография позволяет изучать объемные изображения кристаллов и интерферограммы кристаллов и раствора, из которого они растут.

Метод голографической интерферометрии, созданный в 1965 г., позволяет наблюдать интерференцию волн, зарегистрированных в разные промежутки времени.

Исследование ведется по следующей схеме (рис. 139). Луч лазера 1 проходит через коллимирующую систему 2 и делится зеркалами 3 и 4 на два плоских волновых фронта. Луч, отраженный зеркалом 5, создает опорный волновой фронт 9; луч, отраженный зеркалом 6, освещает диффузионный рассеиватель (матовое стекло) 7, за которым устанавливается кристаллизатор 11. В плоскости пересечения сигнального 8 и опорного 9 волновых фронтов устанавливается фотопластинка 10, на которой регистрируется голограмма. При освещении голограммы опорным лучом восстанавливается записанный на ней волновой фронт, который

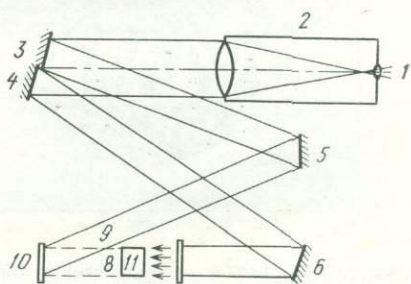


Рис. 139. Оптическая схема голографической интерферометрии

интерферирует с сигнальным волновым фронтом, проходящим через кювету. Интерференционные полосы в интерферограммах раствора — это линии равных концентраций (рис. 140).

Метод голографической интерферометрии перспективен и тем, что позволяет вести наблюдение за распределением неоднород-

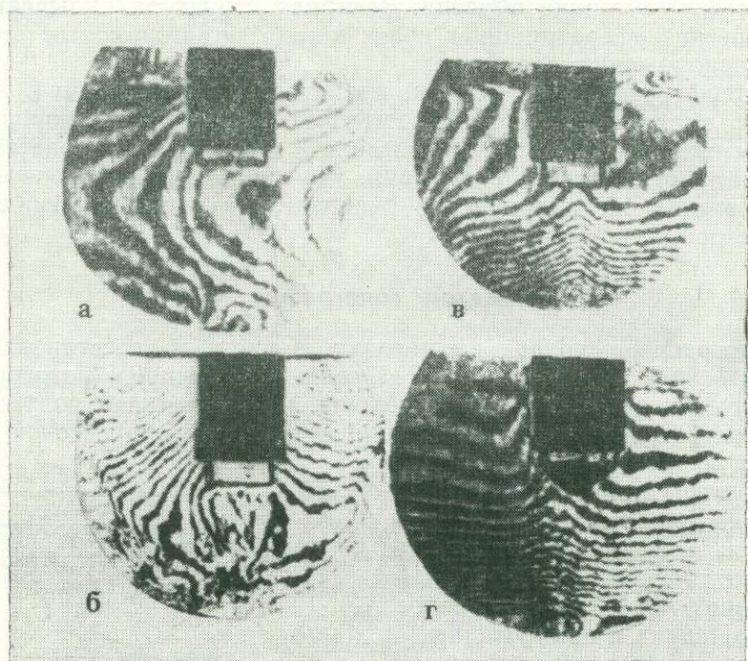


Рис. 140. Голографические интерферограммы раствора вокруг кристалла на последующих стадиях роста

ностей в макрообъеме кристалла и окружающего его раствора, за влиянием симметрии кристалла на раствор, т. е. наблюдать объемный характер поверхностных явлений.

Метод фазового контраста

Используется в тех случаях, когда требуется повысить контрастность изображения, которая недостаточна из-за близости значений показателей преломления примеси и матрицы или ничтожной разницы в высоте деталей исследуемого рельефа. Задача фазово-контрастных устройств — превратить изменения фаз в объекте в изменение освещенности в изображении.

Во всех случаях, когда свет проходит или отражается от участков объекта, отличающихся по высоте, или проходит через участки с неодинаковым показателем преломления, возникает разность фаз (рис. 141), которая характеризует сдвиг колебаний света в лучах 1 и 2 (рис. 142). Синусоида 1 отстаёт от синусоиды 2. Из рисунка следует, что синусоида 3 отвечает колебаниям, дифрагированным только выступом. Колебания света, прошедшего через микровыступ, можно разложить на колебания малой амплитуды и интенсивности, дифрагированные этим выступом, и на прямые колебания, равные по амплитуде и интенсивности колебаниям света, прошедшего через соседние с выступом участки поверхности.

Прямое колебание, как это видно из последнего рисунка, сдвинуто по фазе на $\pi/2$ по отношению к дифрагированному.

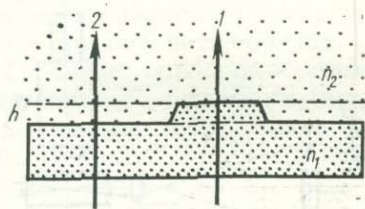


Рис. 141. Возникновение разности фаз между лучами 1 и 2 при прохождении лучом 1 выступа на поверхности кристалла с $n_1 \neq n_2$ среды (воздуха)

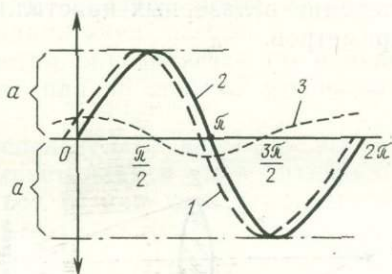


Рис. 142. Сдвиг по фазе между колебаниями света, идущего через выступ (1) и окружающий участок (2), где 3 — результирующая синусоида, а — амплитуда колебаний света

Однако этот сдвиг не может сам по себе создать контраст в изображении объекта при пренебрежительно малой величине квадрата амплитуды синусоиды 3 по сравнению с синусоидами 1 и 2. Дополнительный искусственно создаваемый сдвиг синусоиды 3 еще на величину $\pi/2$ может существенно изменить амплитуду света, прошедшего через окружающие участки. Поэтому участок выступа по поглощению будет на изображении отличаться от остальных участков (возникает фазовый контраст).

Различают положительный и отрицательный фазовые контрасты. При положительном — прямые колебания сдвигаются вперед по отношению к дифрагированным, при отрицательном фазовом контрасте осуществляется противоположный сдвиг. При положительном контрасте выступ будет иметь меньшую яркость, чем соседние участки, при отрицательном — большую.

Практическое осуществление сдвига фаз выполняется при помощи фазово-контрастных устройств к микроскопам или фазово-контрастных микроскопов.

Чувствительность фазово-контрастного метода доводится до нескольких ангстрем, т. е. до порядка размера молекулы.

Ценные сведения по применению фазового контраста для исследования гранного микрорельефа можно найти в книге А. Варма (1958), а по методике исследования — у Франсона Мориса (1960).

Методы исследования рассеяния света в кристаллах

Известно, что в идеальных кристаллах существует когерентный запрет для рассеяния на атомах во всех направлениях, кроме одного — вперед. Любые отклонения периодичности атомной структуры приводят к рассеянию света в других направлениях. Рассеяние же света является причиной расхождимости излучения в оптических кристаллах, в частности повышения порога генерации в лазерных кристаллах и ухудшения их генерационных параметров.

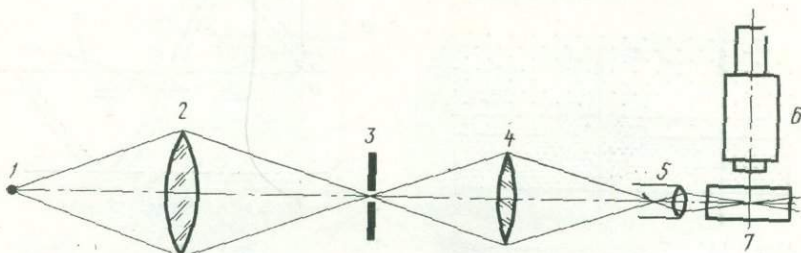


Рис. 143. Схема хода лучей в щелевом ультрамикроскопе

Исследование распределения рассеивающих свет примесей по объему кристалла, выявление типа рассеивающих частиц (коллоидные или микроскопические включения), приблизительная оценка размеров и формы этих частиц осуществляются с помощью щелевого ультрамикроскопа со специальной осветительной системой. Последняя создает в исследуемом образце узкий интенсивный световой поток, направленный перпендикулярно к оптической оси микроскопа (рис. 143). Осветительная система включает лампу 1, линзу 2, горизонтальную раздвижную щель 3, вторую линзу 4, объектив микроскопа 5 ($\times 10$); рассеянный свет наблюдается с помощью микроскопа 6 (МБИ-4); образец 7. Образец может иметь различную форму, но две взаимно перпендикулярные полированные (или шлифованные) грани. На шлифованной поверхности укрепляют стеклянную пластинку, смоченную иммерсионной жидкостью.

Рассеивающие свет микроскопические и субмикроскопические включения в кристалле (твердые, жидкие или газовые) отмечаются в виде светящихся точек. Коллоидное рассеяние делает ви-

димым проходящий сквозь образец световой пучок в виде конуса Тиндаля. Подсчетом числа светящихся точек, видимых на участке, можно определить число микровключений на единицу объема, сравнение же интенсивности конуса Тиндаля в разных образцах позволяет приблизительно сопоставить относительное содержание в них коллоидных включений. При этом нельзя забывать, что интенсивность конуса Тиндаля зависит не только от количества включений, но и от размера и формы частиц, а также от их показателя преломления и коэффициента поглощения.

Размер рассеивающих частиц и их ориентировка измеряются при поляризации конуса Тиндаля, возникающей с помощью поляроида, положенного на окуляр микроскопа или лупу. Поляризация конуса Тиндаля обнаруживается по изменению его интенсивности при вращении поляроида. При полной поляризации конус Тиндаля гаснет полностью, что указывает на малые размеры коллоидных частиц (меньше $0,1\lambda$), с возрастанием их размеров степень поляризации конуса Тиндаля уменьшается.

Ориентировка рассеивающих частиц определяется по изменению интенсивности рассеянного света или по степени его поляризации при повороте образца.

Описание приборов и методик, используемых для исследования интегрального рассеяния света в кристаллах и для измерения рассеяния света под малым углом (от 10 мин до 3 град), можно найти в книге «Рубин и сапфир» (1974).

Электронно-микроскопический метод

Электронная микроскопия появилась в 30-х годах XX века, когда была открыта волновая природа электронов. Предельно высокая разрешающая способность, с которой могут работать электронные микроскопы, лимитируется минимальной длиной электронной волны, составляющей сотые доли ангстрема. По расчетным данным она может быть достигнута при ускоряющем напряжении 400 кВ. В настоящее время электронные микроскопы работают с разрешением до $\sim 5 \text{ \AA}$. Для обеспечения увеличенных от 2000 до 200 000 раз изображений используются электромагнитные линзы. Так как электроны быстро поглощаются молекулами воздуха, то на пути движения их создается вакуум $4 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Преобразование невидимого электронного изображения в видимое достигается с помощью специальных экранов.

Существует несколько типов электронных микроскопов, из которых микроскопы просвечивающего типа составляют абсолютное большинство. Но рассмотрение массивных образцов на просвет вообще невозможно. Выход из положения находят в методе реплик (косвенное наблюдение) — получении с изучаемой рельефной поверхности пленочных отпечатков, которые могут быть отделены от образца и исследованы в микроскопе просвечивающего или отраженного типа.

Для прямых наблюдений лучшими являются сканирующие, или растровые, электронные микроскопы, позволяющие изучать объект в отраженном пучке электронов. Электронный пучок, пробегая по поверхности образца, способного перемещаться в обратнопоступательном направлении, дает изображение на экране от крупных областей кристалла.

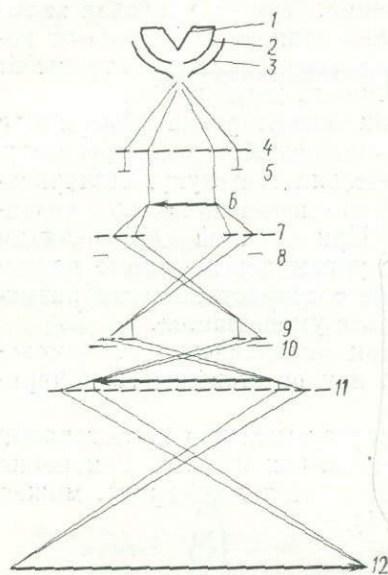


Рис. 144. Принципиальная схема электронного микроскопа

Разрешающая способность растровых электронных микроскопов достигает 12—50 Å. Для отвода электронов с поверхности неметаллического образца ее напыляют золотом. Однако микроскопы последних выпусков работают без напыления образца. У растровых микроскопов большая глубина фокуса. Размер исследуемого кристалла достигает 2 см. Использование катодной люминесценции позволяет получать цветное изображение («Материалы IX Всесоюзной конференции по электронной микроскопии», 1973).

Принципиальная оптическая схема электронного микроскопа (рис. 144) аналогична схеме светового микроскопа, в которой все световые оптические элементы заменены аналогичными электрическими элементами, источник света — источником электронов,

а стеклянные линзы — электромагнитными.

Электронная пушка (см. рис. 144) — источник электронов — состоит из катода 1, управляющего электрода 2 и анода 3. Катодом служит V-образная вольфрамовая проволока ($\phi = 0,08—0,15$ мм), раскаленная до 2800°K. Он перемещается во взаимно перпендикулярных направлениях и вдоль оптической оси микроскопа, последним регулируется интенсивность.

Пучок быстрых электронов с помощью конденсорной линзы 4 формируется и направляется на исследуемый объект б. Конденсорная линза — это панцирная электромагнитная линза, магнитное поле которой создается в зазоре между катушками на оптической оси. На оптическую ось конденсорной линзы ставится диафрагма 5, чаще молибденовая, с диаметром отверстия 57—300 мкм. Фокусное расстояние конденсорной линзы изменяется с помощью реостата.

Электронная пушка вместе с конденсорной линзой составляет осветительную систему, способную с помощью юстировочного устройства перемещаться во взаимно перпендикулярных направлениях и немного вокруг оптической оси. Выпускаемые сейчас

микроскопы имеют гладкие колонки — они отъюстированы и отцентрированы.

В камеру объекта помещается препарат, который может перемещаться во взаимно перпендикулярных направлениях. Диаметр средней видимой площадки 3 мкм. Препарат закреплен на опорной медной сетке, равной 2 мм, которая предохраняет образец от нагрева, поглощая не попавшие на него электроны. Сетка имеет 100 отверстий на 1 мм². Часто препарат непосредственно кладут на бесструктурную, например коллоидную, пленку-подложку.

Пучок электронов, пройдя сквозь объект, попадает в объективную линзу 7, дающую первое увеличенное изображение. Это основной электронно-оптический узел микроскопа, который формирует изображение. Корпус линзы сделан из ферромагнитного материала, линза снабжена полюсными наконечниками из сплава с высокими магнитными свойствами. Полюсы можно поворачивать до возможного совпадения геометрической и магнитной осей. Симметрия аксиально-магнитного поля линзы исправляется с помощью стигматора — устройства из 8 катушек, повернутых на 45° друг относительно друга. Стигматор вводится и в поле конденсорной линзы. В патроне объективной линзы имеются отверстия для ввода апертурной диафрагмы 8.

На втором этапе электроны попадают в промежуточную линзу 9; 10 — диафрагма промежуточной линзы, которая используется для плавного изменения увеличения изображения, а также для наблюдения дифракции с участков исследуемых образцов (электронной микродифракции). Для получения дифракционных картин объект помещается в специальную дифракционную камеру (а не в объективную), в которой производится центрировка и наклон препарата. Исследования ведутся как в проходящем, так и в отраженном свете. Вышерасположенные линзы используются как источник света.

Проекционная линза 11 создает конечное увеличенное электронное изображение объекта на флюоресцирующем экране 12. Увеличение ее от 0 до 10. Устроена она так же, как и предыдущие линзы: имеется диафрагма, ограничивающая дисперсию и дающая контраст.

Изображение наблюдается в камере с тремя смотровыми окнами. Экран представляет собой латунную пластинку, покрытую веществом, превращающим электронные волны в световые. Окна сделаны из толстых свинцовых стекол. Под камерой наблюдения размещается фотокамера и фотозатвор.

Магнитное поле линз характеризуется напряженностью и потенциалом. Напряженность определяет направление движения электронов. От потенциала, подобно показателю преломления оптических сред, зависит скорость движения электронов. При переходе пучка электронов из среды с одним потенциалом в среду с другим его значением пучок претерпевает преломление.

В комплект электронного микроскопа входят: колонна, содержащая оптические узлы, электрическое питающее устройство, стабилизаторы питающих устройств, вакуумные насосы и измерительная аппаратура.

Контрастное изображение в электронном микроскопе получается за счет того, что различные участки образца по-разному рассеивают проходящие через них электроны. На экране получают светлопольное и темнопольное изображения.

Через апертурную диафрагму объективной линзы могут проходить только те электроны, которые при прохождении через объект отклоняются на сравнительно малые углы. На экране соответствующие участки будут светлыми. Непрозрачные для электронов детали изображения на экране будут темными. Полученное таким образом на экране микроскопа изображение называется светлопольным.

В темнопольном изображении наиболее плотные элементы объекта будут светлыми, а прозрачный фон — темным. Это может быть достигнуто небольшим перекосом оси осветительной системы или удалением апертурной диафрагмы с оси объективной линзы. В этом случае электроны, испытывающие рассеяния, не попадают в апертурную диафрагму и, наоборот, рассеянные электроны проходят через апертурную диафрагму, вызывая наибольшее свечение экрана.

Светлопольное изображение дает лучшее разрешение, но меньшую контрастность, чем темнопольное. Поэтому в некоторых случаях для слабоконтрастных объектов имеет смысл пользоваться темнопольным изображением.

Искажение на экране изображения (вытянутость деталей), вызванное конденсорной и объективной линзами, называется астигматизмом. Это главная ошибка электронных линз, которая исправляется с помощью стигматоров.

В зависимости от типа микроскопа, а также от природы образца применяются разные способы препарирования: суспензий, тонких пленок из исследуемого вещества, реплик и декорирования.

Процессы приготовления препаратов для исследования на электронном микроскопе требуют от экспериментатора большого искусства. Препарат должен быть прочным, не разрушающимся в электронном пучке и вакууме, должен давать контрастное изображение, для исследования на просвет препарат должен быть тонким (не более 1000 Å). В металловедении сейчас используются электронные микроскопы с огромной пушкой, способной работать на большом ускоряющем напряжении, благодаря чему электронный пучок может пробивать препарат толщиной в несколько микрометров.

Кристаллографы используют главным образом последние три способа препарирования.

Пленки из самого исследуемого вещества получают путем расщепления массивного образца (например, по спайности), наращивания вещества на подложке, утоньшением химическим травлением, электрополировкой, при помощи ионной бомбардировки, а также с помощью приборов микротомов, дающих тонкие срезы (100 Å).

Реплики (рис. 145) делают из органического материала

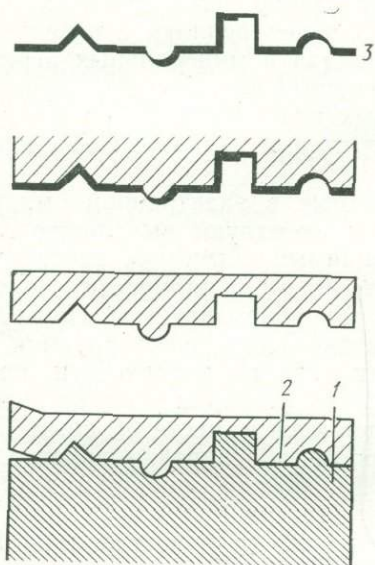


Рис. 145. Приготовление реплик: 1 — исследуемая поверхность вещества, 2 — первая реплика, 3 — вторая реплика

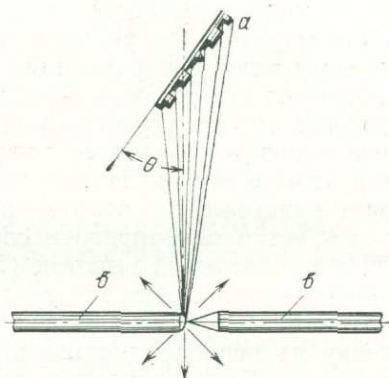


Рис. 146. Оттенивание реплики (а) тяжелым металлом (б)

(пластика, лака, формвара), из угля, глинозема Al_2O_3 , аморфной окиси кремния и других веществ. Тончайшие угольные реплики (пленки толщиной ~ 20 Å) получают путем напыления угля в вакууме. Мишень располагают на расстоянии 10—15 см рядом с индикатором напыления, по степени окрашивания которого судят о толщине пленок. Затем пленка снимается на поверхность воды. Пленки из аморфной SiO_2 менее прочны, чем угольные, и не видны в воде. Очень сложно изготовление пленок из Be, Al, V. Реплики, снятые не с оригинала, а с его отпечатка (двух- или трехступенчатые) называются негативными. Материалом реплик может служить пленка окисления самого исследуемого образца. Для усиления контрастности изображения реплики (чаще коллодиевые) оттеняют путем напыления в вакууме тяжелого металла (Au, Pt, Cr и др.) под некоторым углом (θ) к плоскости пленки (рис. 146). При этом частицы металла оседают на выступающих участках рельефа, а теневые участки остаются чистыми. При просвечивании электронными лучами в напыленных участках лучи

поглощаются и создают на изображении тень. С увеличением атомного номера напыляемого металла увеличивается и тень на изображении. Реплики с оттенением дают возможность выявить детали, размер которых ниже разрешающей способности микроскопа. Кроме того, оттенение делает пленку более прочной.

Реплики получили широкое применение: реплики с отдельных частиц, с естественных сколов минералов и минеральных агрегатов, реплики с поверхностей полированных шлифов, для изучения морфологии газовой-жидких и твердых включений. Особо важную роль играют реплики в изучении гранного микрорельефа кристалла.

Методы декорирования, применяемые в электронной микроскопии, как и в обычной, световой способствуют выявлению элементов сверхтонкого рельефа, не видимых обычными способами. Распространено декорирование путем напыления частиц золота на нагретую поверхность кристалла в высоком вакууме. При этом отдельные мелкие кристаллики эпитаксически ориентируются по краям слоев в результате миграции туда по поверхности кристалла атомов золота. Напыленная затем угольная реплика захватывает кристаллики золота и отделяется вместе с ними. Так удалось четко декорировать слои роста и испарения кристаллов NaCl с моноатомной высотой (2,81 Å), хотя размеры самих кристалликов золота достигали десятков ангстрем.

Другой метод декорирования поверхности кристаллов и выявления ее неоднородностей разработан Г. И. Дистлером с сотрудниками. Кристаллизация декорирующей примеси на поверхности кристалла осуществляется в результате химической реакции. При этом выявляются дефекты поверхности, например активные примесные центры.

Наиболее распространенный и точный способ калибровки увеличений на экранах — реплики с дифракционной решетки (метод тестобъекта) и латекс. Латекс — это шарики из органического материала размером 1880 или 2560 Å. Если такой шарик попадает на экран, становится известным масштаб изображения.

Химические методы

Позволяют обнаружить дефекты атомарной величины (меньше 10 Å). Недостаток методов декорирования и травления в том, что при их использовании нарушается поверхность исследуемого объекта. Химические методы травления сочетаются с оптическими приемами морфологического исследования кристаллов.

Методы декорирования

Один из приемов декорирования — метод «росы». Если на свежую поверхность кристалла «подышать», то видно, как вдоль ступеней конденсируются капли пара, размеры которых чувстви-

тельны к рельефу поверхности. Валик конденсации превышает по толщине величину ступени (рис. 147). Капли быстро испаряются, поэтому картину следует немедленно сфотографировать, но такое декорирование можно многократно повторять.

На результат декорирования влияет ряд факторов: время, влажность, состояние декорируемой поверхности, природа декорирующего материала.

Несовершенства на поверхности кристалла выявляются путем ее посеребрения, в результате чего она приобретает блеск. Иногда после посеребрения действуют на поверхность царской водкой, черный образец погружают в иммерсионную жидкость и изучают в микроскопе.

При декорировании внутренних дефектов в кристалле частицы декорирующей фазы (преципитаты) осаждаются на дислокациях, так как вокруг дислокаций имеются поля напряжений матрицы, которые взаимодействуют с декорирующими частицами. Вдоль линий дислокаций усиливается диффузия, благодаря чему можно видеть в микроскопе расположение дислокаций.

Декорируют обычно при нагревании, когда усиливается миграция частиц вещества. Вводимая примесь (например, в кремний — медь, в германий — литий) должна быть мало растворима при комнатной температуре и хорошо растворяться по мере нагревания.

Декорирующая фаза во многих случаях присаживается непосредственно к расплаву, из которого выращивается кристалл. В расплав NaCl, KCl, KBr добавляются (~0,5% от общей массы расплава) галогениды тяжелых металлов Ag, Cu, Pb. Выращенные кристаллы отжигаются в водородной среде на протяжении 1—2 ч, затем медленно охлаждаются. В восстановительной среде серебро, медь и свинец переходят в атомарное состояние и декорируют дефекты.

В одном из методов декорирования кристалл, например NaCl, раскалывается, помещается в металлический натрий, нагревается и охлаждается. Происходит аддитивное окрашивание. Коллоидные частицы натрия рассматриваются в микроскоп. Все это — примеры необратимой порчи кристаллов примесями. Примесь, выпадая на дислокационных линиях, лишает их подвижности.

Способ обратимого декорирования дефектов в рубине состоит в следующем. Для декорирования кристаллы рубина, выращенные из расплава с примесью (0,5%) ZrO_2 , отжигаются в течение 2—4 ч при температуре 1850°C в печи с графитовым нагревателем, заполненной аргоном. При вторичном отжиге в вакуумной (10^{-4} — 10^{-5} мм рт. ст.) вольфрамовой печи при аналогичном ре-

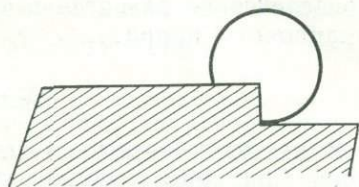


Рис. 147. Принципиальная схема метода «росы»

жиме восстанавливается подвижность дислокаций в результате устранения декорирования. Можно многократно чередовать декорирование и раздекорирование рубина. Применение обратимого декорирования позволяет изучать движение дислокаций в кристаллах.

Если в кристалле при охлаждении выделяется вторая фаза в результате распада пересыщенных твердых растворов, возможно естественное декорирование этими примесями дефектных участков кристалла. С распадом пересыщенных твердых растворов иногда связано развитие в кристалле блочности, имеющей недислокационную природу.

Метод травления

В настоящее время техника травления для выявления дислокаций (рис. 148) хорошо разработана. Для большого числа разнообразных кристаллов подобраны травители, изучено действие травителей на различные кристаллические плоскости.

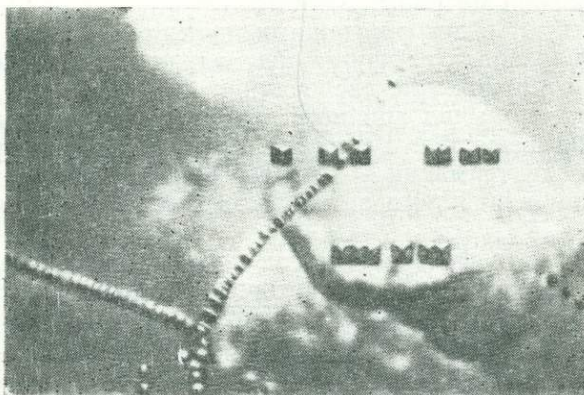


Рис. 148. Фигуры травления, проявляющие два горизонтальных ряда дислокаций и границы зерен ($\times 288$) на грани (100) LiF

Следует отметить, что основные данные об условиях образования ямок травления на дислокациях получены пока экспериментально, а не теоретически.

Дж. Гилман, У. Джонстон и Дж. Сирс (1959) впервые попытались объяснить химическую сторону процесса избирательного травления. Травитель должен удовлетворять ряду требований. Его основа — вещество, слабо растворяющее кристалл (0,07—0,02 г на 100 см³). Так, в случае LiF основой травителя служит вода, а в случае NaCl — ледяная уксусная кислота. К раствори-

телю необходимо добавлять нужное количество хорошо растворяющегося в нем активатора. При этом катион добавки к травителю желательно иметь близким к радиусу катиона кристалла. Для NaCl допускается расхождение в радиусах до 15%. Степень устойчивости комплекса или соли определяется качеством травителя. Эти соединения оседают на ступеньках растворения, экранируя их, и тем самым замедляют дальнейшее продвижение ступеньки вдоль поверхности.

Подбирая оптимальную концентрацию активатора, можно обеспечить определенное соотношение нормальной v_n и тангенциальной v_s скоростей растворения кристалла. При $\frac{v_n}{v_s} \geq 0,1$ образуются наиболее четкие ямки травления на дислокациях. Так, для NaCl оптимальное массовое содержание активной примеси CdCl₂ составляет $2 \cdot 10^{-2}\%$. Дальнейшее повышение концентрации ухудшает картину травления из-за выпадения осадка на травимой поверхности.

Влияние других факторов на эффект травления можно продемонстрировать на примере тех же кристаллов NaCl. При малом времени травления — 1—1,5 мин без помешивания и до 0,5 мин при помешивании — растворов, содержащих оптимальные количества разных солей Cd, одинаково образуются ямки, составленные гранями лейцитоздра — тетрагонтриоктаэдра. При увеличении времени травления выступают еще и грани пирамидального куба. Очень сильное перемешивание приводит к образованию ямок конической формы. Скорость v_n при спокойном травлении уменьшается со временем, тогда как при травлении с перемешиванием она остается постоянной.

Грани различных простых форм травятся по-разному. Небольшие отклонения в составе травителя и режима травления могут иногда существенно изменить результаты травления. Один состав травителя позволяет различать «старые» и «новые» дислокации, поскольку старые дислокации обычно окутаны облаком примесей, другой состав травителя такой способности не проявляет. Если краевые дислокации располагаются, например, вдоль горизонтальной и вертикальной линий, то ряды винтовых наклонены на 45°. Ширина всех ямок одинакова, но краевые дислокации образуют более глубокие и, следовательно, контрастные ямки.

Ориентировка поверхности влияет на травимость. Перед травлением весьма желательно химически или электрически отполировать поверхность.

Фигуры травления могут быть получены при воздействии и других агентов: воздуха или инертных газов при повышенной температуре, электротравления, ионной бомбардировки, осаждения посторонних веществ или выделения примесей, имеющихся в кристалле. Среди них метод химического травления — самый плодотворный и более избирательный по отношению к различным иарушениям.

Для демонстрации однозначной связи ямок травления с выходами дислокаций используются совместно травление и декорирование линий дислокаций.

Широки возможности метода травления, позволяющего определить плотность дислокаций, геометрию в их расположении, наклон дислокаций к поверхности, дислокационные петли — трехмерное распределение дислокаций.

Рентгеновская дифракционная топография

Под рентгеновской дифракционной топографией понимают совокупность методов изучения реальной структуры кристаллов с помощью дифракции рентгеновских лучей. Рентгеновская топография позволяет выявлять различные нарушения периодичности кристаллической структуры: границы субзерен и двойников, выделения примесей, дефекты упаковки, линии скольжения и единичные дислокации. Формирование изображения дефектов на топограммах обусловлено различной интенсивностью рентгеновских лучей, дифрагированных несовершенными и совершенными областями кристалла. Разрешающая способность рентгеновской топографии около $5 \cdot 10^{-3}$ мкм и выше. Помимо линейного отмечается и угловое разрешение, представляющее собой видимый минимальный угол разориентации блоков. Угловая разрешающая способность рентгеновской топографии составляет от нескольких минут до десятых долей секунды. Большое преимущество метода — возможность изучения объектов без их разрушения.

Рентгеновские топографические методы в зависимости от тех возможностей, которыми они располагают, подразделяются на три группы. Первую из них составляют методы, с помощью которых характеризуют блочную структуру: определяют размер блоков, угол разворота соседних блоков друг относительно друга, расположение малоугловой границы.

Съемка топограмм для исследования блочной структуры кристаллов производится либо на просвет, либо на отражение. Методы различаются спектральным составом используемого излучения (белое или характеристическое) и геометрией съемки. Угловое разрешение зависит, в частности, от расстояния образец — пленка.

При анализе дифракционных пятен на топограммах обычно рассматриваются два взаимно перпендикулярных направления: направление в плоскости рассеяния — радиальное направление, и направление, перпендикулярное плоскости рассеяния — азимутальное направление. По радиальному сдвигу характеристических линий или пятен, получаемых в белом излучении, определяется угол разворота блоков вокруг нормали к плоскости рассеяния, а по азимутальному сдвигу — линии пересечения отражающей плоскости и плоскости рассеяния.

Наиболее распространенным методом, в котором используется съемка на просвет, является метод Фудживара. Съемка осуществляется в смешанном белом и характеристическом рентгеновском излучении от точечного источника. Образец устанавливается перпендикулярно центральному лучу падающего пучка, пленка помещается за образцом параллельно его поверхности, либо перед точкой фокусировки отраженных лучей, либо за ней. На рис. 168 показана рентгенограмма, полученная методом Фудживара от кристалла корунда. Размеры блоков определяются путем измерения размера соответствующих рефлексов на поверхность образца. По пятнам, расположенным на двух взаимно перпендикулярных диаметрах пленки, можно определить составляющие разворота блоков относительно трех координатных осей.

Метод Фудживара дает также направление линии пересечения малоугловой границы с поверхностью кристалла. По рентгенограммам, полученным от двух непараллельных срезов, можно определить расположение границы в кристалле. Разрешение метода Фудживара составляет 1—2 мин.

К методам, использующим съемку на отражение, относятся методы Шульца, Берга-Барретта и метод с применением проволочной сетки при исследовании блочной структуры. Метод Берга-Барретта использует схему съемки на отражение в монохроматическом излучении. Условия дифракции выбираются так, чтобы угол рассеяния был близок к $\pi/2$, а падающий пучок почти параллелен поверхности образца. Метод находит применение для изучения тонких порядка $(1-50) \cdot 10^{-3}$ мкм поверхностных слоев монокристаллов.

С помощью проволочной сетки достигается увеличение разрешения при съемке. Сетка помещается на пути отраженного или падающего пучка. На изображениях соседних блоков наблюдается смещение теней от сетки, по величине которого подсчитывается угол разворота блоков. В местах изгиба кристаллической решетки или на неровностях поверхности наблюдается изгиб теней от сетки.

Когда блочная структура отсутствует или блоки велики (каждый составляет несколько миллиметров), а плотность дислокаций внутри блоков не превышает 10^5-10^6 см⁻², возможно прямое наблюдение дефектов в кристалле методами рентгеновской трансмиссионной топографии, наиболее универсальным среди которых является метод Ланга и его разновидности.

Методом Ланга исследуются нарушения в «тонких» кристаллах, t — толщина их обычно составляет от 0,1 до 2—3 мм, а $\mu t < 1$, где μ — линейный коэффициент поглощения в кристалле. Принципиально важным представляется коллимированный пучок рентгеновских лучей от микрофокусной трубки для получения дифракции только одной $K\alpha_1$ составляющей дублета. Прямой

пучок отсекается специальной диафрагмой, а дифрагированный регистрируется на фотоматериале с высокой разрешающей способностью. Для получения изображения от большой области кристалла применяют сканирование (возвратно-поступательное движение жестко скрепленных образца и пленки). «Проекционная» топограмма, получаемая при синхронном перемещении кристалла и пластинки, составляет 30×30 мм² участка кристалла.

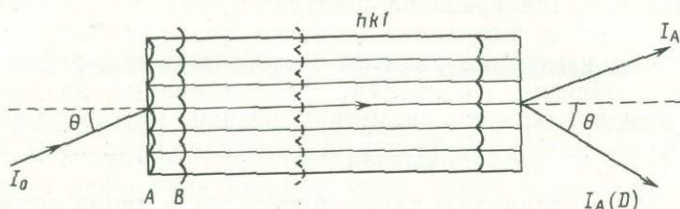


Рис. 149. Аномальное прохождение рентгеновских лучей:
 I_0 — интенсивность падающего пучка, I_A , $I_{A(D)}$ — интенсивность проходящей и дифрагированной волн соответственно;
 A , B — стоячие волны

На топограммах, полученных методами Берга-Барретта и Ланга, деформированные области кристалла дают изображения повышенной интенсивности за счет уменьшения влияния первичной экстинкции. Первичная экстинкция — ослабление интенсивности рентгеновских лучей, происходящее в пределах одного блока.

Метод Ланга позволяет получать также стереопары топограмм, выявляющие объемное расположение дефектов.

К той же группе методов относится метод аномального прохождения (Боррманна), применяемый для изучения дефектов в «толстых» кристаллах ($\mu t > 1$). Геометрия метода аналогична схеме Ланга, однако используется широкий падающий пучок без разделения $K\alpha_1 - \alpha_2$ дублета от трубки с линейчатым фокусом.

Сущность аномального прохождения в аномально малом коэффициенте поглощения рентгеновских лучей в совершенных кристаллах, находящаяся в отражающем положении. Явление лучше всего иллюстрируется моделью волнового поля. Если плоская монохроматическая волна входит в пластинку совершенного кристалла, образуются две стоячие волны (рис. 149). Узловые плоскости одной из волн (A) совпадают с положением семейства плоскостей решетки (hkl), в то время как для другой (B) они находятся на половине расстояния между ними. Полагая атомы точечными центрами поглощения, а кристалл достаточно толстым, можно считать, что волна B вскоре совершенно поглотится благодаря ее сильному взаимодействию с атомами, тогда как волна A пройдет через кристалл, сохраняя полную интенсивность независимо от его толщины. Однако интенсивность очень сильно за-

висит от степени совершенства кристалла. Нарушения периодичности уменьшают интенсивность волны A , на чем и основана регистрация их отображения на топограммах в виде светлых полос.

Идентификация дефектов и, в частности, определение вектора Бюргерса производится, как и в методе Ланга, по правилу фазового контраста.

Максимальная эффективность методов рентгеновской топографии достигается путем визуализации рентгеновской увеличенной картины на телеэкране.

К третьей группе методов относятся наиболее чувствительные методы двухкристальной и муаровой топографии. Картины полос интерференции двух рентгеновских полей, полученных в результате дифракции одновременно от пары кристаллов, называют рентгеновским муаром.

В методе двухкристальной топографии отражающие плоскости обоих кристаллов параллельны. Этим методом в кристалле кремния обнаружены изменения параметров a решетки

$$\frac{\Delta a}{a} = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

В методе муаровой топографии муаровая картина возникает при прохождении поля через исследуемый кристалл, установленный непосредственно за первым. При этом параметры двух решеток либо различны, либо имеют относительный разворот. В другом варианте метода муаровой топографии из исследуемого кристалла изготавливается рентгеновский интерферометр, представляющий собой монолитный блок с тремя отражающими частями (рис. 150).

Топограммы могут быть получены при съемке такого интерферометра в параллельном пучке или по методу Ланга со сканированием. Так была определена неоднородность параметров решетки в гидротермальном кварце $6,8 \cdot 10^{-7}$. Муаровая топография позволяет определять развороты решетки порядка $0,1-1$ с и смещения величиной в несколько ангстрем, что дает возможность прямого определения вектора Бюргерса и знака дислокаций.

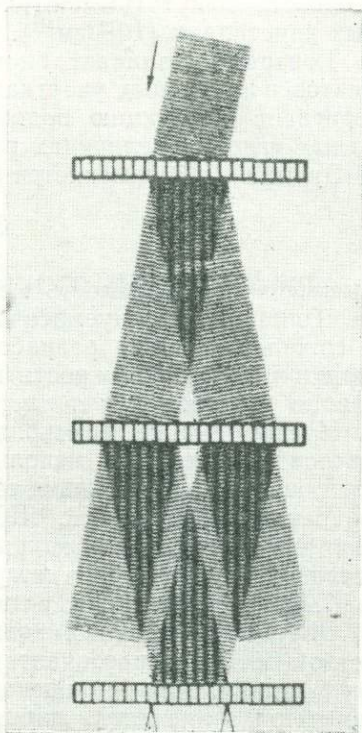


Рис. 150. Схема рентгеновского интерферометра

Дифракционная электронная микроскопия и другие методы

Этот метод — единственный при изучении несовершенств в кристаллах с большой разрешающей способностью дает возможность «ощутить» плотность дислокаций в весьма несовершенных кристаллах (10^{12} см⁻²).

Контраст возникает благодаря разности дифракционных эффектов в локальных участках кристаллов. Электронный пучок претерпевает дифракцию подобно монохроматической волне. При малых угловых величинах рассеяния электронов в формуле Брегга-Вульфа $\sin \theta$ заменяется θ :

$$\theta \approx \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

Высока чувствительность метода к изменению ориентации образца. Толщина исследуемого объекта не должна превышать 6 мк. К сожалению, мало разработанные методы утоньшения объектов ограничивают возможность широкого использования метода дифракции электронов для изучения дефектов в кристаллах.

И еще одна дифракционная методика — нейтронографическая, в которой используются нейтронные амплитуды ядерного рассеяния, зависящие от угла рассеяния.

Методы ЯМР, ЭПР, ЯКР — одни из самых перспективных методов изучения структуры и концентрации дефектов кристаллической решетки. Они могут быть дополнены методами оптической, ультразвуковой и γ -спектроскопии и спинового эха.

Определение типа и концентрации точечных структурных дефектов особенно в соединениях представляет сложную методическую задачу. Для ее решения используются прецизионные методы измерения плотности и параметра решетки кристалла в сочетании с различными электрофизическими методами.

Часть третья

ПРАКТИКА ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

ГЛАВА IX

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ТЕХНИЧЕСКОГО ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Процессу выращивания монокристаллов предшествует большая подготовительная работа: 1) очистка исходного сырья; 2) подбор легирующей примеси; 3) приготовление расплава, раствора и т. п., фиксирование рН среды; 4) подбор состава среды, в которой происходит кристаллизация (вакуумированной, инертной, водородной и т. п.); 5) выращивание или приготовление затравочных кристаллов необходимой формы и достаточной степени совершенства; 6) выбор материала сосуда (в частности, тигля), в котором происходит кристаллизация; 7) монтаж затравочных кристаллов; 8) подготовка и перемешивание раствора или расплава; 9) выбор нагревательного устройства (печи); 10) обеспечение правильного отвода тепла; 11) выбор устройства для равномерного относительного перемещения кристалла в печи; 12) стабилизация и управление температурой кристаллизации; 13) учет и использование закона геометрического отбора; 14) борьба с посторонними кристаллами («паразитами»); 15) обеспечение стерильности на всех этапах подготовки и проведения процесса кристаллизации; 16) извлечение выращенных монокристаллов.

Вышеперечисленные пункты должны быть умело учтены для успешного решения задачи получения кристаллов, отвечающих определенным требованиям. В этих же целях уже выращенный кристалл подвергается последующей обработке: отжигу, контролю дефектов, обработке его объема и поверхности.

Совершенно ясно, что успешное решение задачи получения монокристаллов очень часто может оказаться под силу лишь большому коллективу научных и технических сотрудников ряда смежных специальностей.

К настоящему времени разработано много различных методов выращивания кристаллов из расплавов в условиях изменения температуры при неподвижном тигле (метод Киро-

пулоса, метод Штебера и Стронга и др.); перемещения кристалла в температурном градиенте (метод Чохральского); перемещения тигля или печи в температурном градиенте (метод Обренмова—Шубникова—Бриджмена — Стокбаргера — Степанова); бестигельные методы (метод Вернейля) и, наконец, методы зонной кристаллизации как тигельные, так и бестигельные.

В основе классификации методов выращивания кристаллов из растворов всегда лежит способ задания пересыщения, в связи с чем различают метод кристаллизации путем изменения температуры раствора в динамическом и статическом режимах, метод испарения растворителя, кристаллизацию при тепловой конвекции раствора, в частности гидротермальный метод, электрокристаллизацию и др.

Кристаллизацией из парообразного состояния получают сравнительно совершенные кристаллы, но чаще эпитаксиальные пленки. Известно несколько приемов получения кристаллов из газовой фазы: путем сублимации данного вещества, методом химических реакций в газе и химических транспортных реакций.

Кристаллизацией вещества из твердого состояния пользуются значительно реже, чем кристаллизацией из жидкого состояния; отчасти поэтому методы перекристаллизации вещества менее разработаны. Выгодное исключение составляет метод собирательной рекристаллизации и метод рекристаллизации обработки, т. е. рекристаллизации предварительно деформированного поликристаллического образца.

В последнее время особым вниманием пользуются способы получения кристаллов из паров, жидкостей и твердого вещества путем химических реакций. Обыкновенно кристаллический осадок выпадает в виде порошка из очень мелких кристаллов. Однако если замедлить реакцию, то последующие порции выделяющегося вещества осаждаются на уже готовые кристаллики, и последние будут расти.

Различные процессы кристаллизации имеют больше общего, чем это может показаться на первый взгляд. Кристаллы, выращенные из водных растворов, из высокотемпературных растворов в расплавах, из газовой фазы и с помощью электролиза, обладают сходными особенностями роста.

Благодаря общим чертам процессов кристаллизации современным методам придается характер большой универсальности, которая достигается путем комбинации различных методик выращивания. Например, существенное развитие получила комбинация метода Чохральского и раствор-расплавной кристаллизации; использование метода Стокбаргера при кристаллизации из газовой фазы; применение идеи зонной плавки в раствор-расплавной кристаллизации, предложено много вариантов метода Вернейля и т. п.

Для этих методов характерно стремление создать прецизионные и высокостабильные условия с тенденцией к непрерывным процессам, поддающимся автоматизации. Так, Харьковский завод химических реактивов полностью автоматизировал процесс кристаллизации.

Работа по автоматизации процессов кристаллизации ведется, в сущности, вокруг ограниченного числа веществ, кристаллы которых наилучшим образом зарекомендовали себя в соответствующих областях науки и техники. Это прежде всего тугоплавкие материалы, кристаллизующиеся при высоких температурах: ниобаты и танталаты Li (для нелинейной оптики); совершенные подложки из лейкосапфира (для эпитаксиального наращивания кремния) из Gd—Ga-граната (для пленок магнитной памяти); сверхтвердые материалы (95% $Al_2O_3 + WC + TaC$); Y-Al-гранат (для лазерной техники); $GdMoO_4$ для оптических затворов; многие полупроводниковые материалы.

В совершенстве разработана технология выращивания гидротермальным методом монокристаллов кварца. Большую остроту приобрела проблема получения высококачественных кристаллов алмаза.

§ 1. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА И ЛЕГИРОВАНИЕ

Кристаллы, выращенные для любых целей, должны быть в достаточной степени чисты. Требования эти возрастают с каждым годом в связи с расширением и уточнением области применения кристаллов в науке и технике.

В предыдущих главах разбирались роль примесей в процессах зарождения и формирования кристалла, совершенствовании его строения и сообщения ему определенных физических и химических свойств. Но теория и практика показывают, что «истинные» свойства твердых тел нельзя изучить, не создав их в виде чистых и совершенных монокристаллов.

Так, высокая механическая прочность нитевидных монокристаллов («усов»), близкая к теоретической, несомненно определяется их высокой чистотой. Только чистые кристаллы, используемые в оптической аппаратуре, работающей в коротковолновой области спектра, не имеют фотохимической чувствительности. Присутствие железа в тысячных долях процента в кристаллах — фосфорах оказывает тушащее действие на люминесценцию. Чистыми должны быть кристаллы, необходимые для исследования сверхпроводимости, ядерного и электронного резонанса. Самые высокие требования предъявляются к полупроводниковым монокристаллам. Ничтожные примеси, даже в концентрации одной миллионной, оказывают заметное влияние на полупроводниковые свойства материалов. В таких материалах массовое содержание примеси $10^{-7}\%$ уже считается высокой.

Разработано большое число методов очистки вещества. Одни из них не сопряжены с изменением химического состояния ве-

щества. Сюда обычно относятся процессы перегонки, возгонки (сублимация), испарения и фильтрации. К этой группе методов очистки относятся и метод зонной плавки, подробно описанный ниже. Все они используются для очистки как простых веществ, так и неорганических и органических соединений.

Вторая группа включает методы очистки растворов. Хорошо растворимые в жидкостях твердые тела очищают путем многократного растворения с последующей кристаллизацией. К этой группе относятся метод адсорбционного соосаждения из раствора, хроматографические методы, метод экстракции несмешивающимся растворителем.

Третью группу составляют «химические» методы, основанные на различной химической активности примесей.

Часто элементы или соединения, которые нельзя очистить непосредственно, переводят в какое-то промежуточное соединение. Последнее подвергают очистке и в дальнейшем восстанавливают до исходного элемента. Промежуточное соединение может оказаться менее тугоплавким, химически не столь активным, как исходные элементы. Очень часто в качестве промежуточных соединений используются галогениды.

Перегонка и возгонка. В методах перегонки и возгонки используются разности давления паров примеси и основного вещества. Для практического осуществления их («Фракционной перегонки») служат фракционные колонки. Пары кипящей жидкости поступают в колонку, где происходит их конденсация с последующим многократным испарением. В результате чистое вещество с наивысшим давлением пара доходит до вершины колонки, где оно конденсируется и отбирается.

Эффективность перегонной колонки высока, в ней можно разделять жидкости с разностью температур кипения менее 1°C .

Более тугоплавкие вещества очищают путем многократной возгонки или испарения в специальном устройстве. При выборе надлежащего положения и температуры нагревателя возгоняемое или испаряемое вещество перемещается вдоль трубки. Процесс ведут в токе инертного газа при атмосферном давлении, иногда в вакууме.

Фильтрация. Вещество плавится в воронкообразном тигле с очень маленьким донным отверстием. Шлак собирается на поверхности, а расплав вытекает через спусковое отверстие. Фильтрацию лучше проводить в атмосфере водорода или инертного газа, повторяя ее несколько раз. Такой процесс фильтрации предшествует введению вещества в трубки для зонной плавки.

Очистка растворением. Элемент или соединение растворяют в подходящем растворителе, после чего раствор очищают от примесей. Простейший способ очистки — перекристаллизация. Образующиеся кристаллы исходного вещества отделяют от раствора фильтрованием.

Часто перед кристаллизацией элементы переводят в раствори-

мое соединение. Из раствора их можно извлечь электроосаждением или с помощью химической реакции.

Перекристаллизация широко используется для очистки как неорганических, так и органических веществ. В основе перекристаллизации лежит способность растущего кристалла вытеснять примеси. Путем многократной перекристаллизации можно довести вещество до высокой степени чистоты. Наибольшее значение приобрел разработанный Пфанном метод зонной плавки. Изложение этого метода можно найти в разделе «Выращивание монокристаллов из расплавов».

Хроматография. Применяются несколько видов хроматографии: адсорбционная, распределительная, ионообменная, газовая и др.

Адсорбционная хроматография основана на использовании селективного взаимодействия основного вещества с какими-либо другими веществами. Это взаимодействие позволяет проводить разделение с использованием подобранных растворителей. Растворитель должен обеспечивать «распределение» или относительную адсорбцию растворенного вещества между неподвижной твердой фазой и самим растворителем.

В распределительной хроматографии распределение растворенного вещества происходит между двумя жидкостями, а не между твердой и жидкой фазами, как в адсорбционной хроматографии.

В ионообменной хроматографии в качестве неподвижной фазы применяются ионообменные смолы, которые составлены из крупных полимерных молекул, синтезируемых из органических молекул с кислотными и основными боковыми группами. Простой пример использования ионообменных смол — получение дистиллированной воды.

В методе газовой или парофазной хроматографии основную роль играет распределение между подвижной газовой или паровой фазой и неподвижной жидкостью. Последняя удерживается в колонке на подходящем адсорбенте, а исходное вещество поступает в колонку в виде пара и обычно в смеси с инертным газом.

Адсорбционное осаждение. В методе используется большая адсорбционная способность поверхности свежееобразованного осадка. Осадок адсорбирует ионы на своей поверхности и тем самым выделяет их из раствора. Природа адсорбированных ионов определяется природой осадка и состоянием раствора.

Жидкостная экстракция. Смесь двух веществ, находящихся в одном растворителе, часто можно разделить, экстрагируя одно из них другим растворителем, не смешивающимся с первым. Так, если смесь хлоридов железа и алюминия в 6 н. HCl встряхивать с этиловым эфиром, насыщенным этой же кислотой, то хлорное железо переходит в слой эфира, а алюминиевый хлорид остается в слое воды. Отделяя водный слой и повторяя несколько раз экстракцию, можно добиться почти полного разделения.

Электролитические методы. Принцип этих методов разделения или очистки главным образом металлов хорошо известен. В электролит опускаются два электрода: катод-пластинка чистого металла и анод-неочищенный металл. Электролитом служит раствор с ионами того же металла. При пропускании тока происходит растворение анода и эквивалентное осаждение металла на катоде. Вещества с более высоким потенциалом выделения остаются в растворе.

Электролитические методы пригодны и для очистки растворов от следов примесей. Примеси собирают либо на платиновой фольге, либо на поверхности жидкой ртути, используемых в качестве катода.

Химические методы — выщелачивание химическими реагентами, реакции замещения. В последнем случае происходит вытеснение одного элемента другим, регулируемое электроотрицательностью и другими показателями.

Химическими можно назвать диффузионные методы, в которых удаление примесей осуществляется нанесением на поверхность твердого тела или приведением в тесный контакт с ним такого вещества, которое при нагревании взаимодействует с диффундирующими на поверхность примесями, образуя с ними химические соединения.

Специальные методы. Один из наиболее сложных процессов — разделение изотопов. Чаще всего для этого пользуются масс-сепаратором. Заряженные частицы разделяются в электрическом и магнитном полях путем отклонения — разветвления их путей, которое строго следует отношению e/m .

Разделение изотопов осуществляется также с помощью термодиффузии и центрифугирования.

Очистка обычных газов. По возможности очистку потока газа лучше вести с помощью не химических, а физических процессов во избежание его загрязнения.

Следует иметь в виду, что методы очистки становятся «уверенными», когда их эффективность надежно контролируется аналитическими методами. Определение примесей, концентрация которых требует порядка 10^{-10} атомных долей, производится специальными методами: методом меченых атомов, чувствительность которого достигает $10^{-11}\%$, масс-спектрометрическим ($10^{-8}\%$). Для этой цели улучшены давно существующие методы определения концентрации примесных атомов.

После того как получен чистый материал, если это необходимо, его подвергают легированию, которое осуществляется двумя способами. Первый — это легирование заранее подготовленного монокристалла, т. е. сначала из чистого материала выращивают монокристалл, затем вводят примесные элементы.

Второй способ заключается в выращивании кристаллов непосредственно из среды, содержащей необходимое количество нужных примесных элементов. При легировании кристаллов в процес-

се их выращивания важно получить кристаллы с однородным распределением примесей, т. е. предотвратить сегрегацию. Способы решения такой проблемы зависят от методов выращивания кристаллов.

Введение примесных атомов в готовый кристалл осуществляется тремя способами. Наиболее часто кристалл приводят в контакт с другой фазой (твердой, жидкой или газообразной), содержащей необходимые примеси, которые затем проникают в кристалл благодаря диффузии. Этот метод применяется для тонких монокристаллов. Так, медь в монокристаллы германия вводится нагреванием их в контакте с жидким сплавом, содержащим медь. Медь и никель для введения их в сульфид свинца электролитически осаждаются на поверхности кристаллов PbS, которые затем в течение нескольких часов прогреваются при 500°C. Легирование фосфором осуществляется путем нагревания кристаллов в парах фосфора.

Второй способ введения примесных атомов в тонкий поверхностный слой готового кристалла состоит в том, что последний подвергают бомбардировке соответствующими ионами.

Третий способ легирования готового кристалла — ядерные реакции. Кристалл облучается α -частицами или нейтронами.

§ 2. АППАРАТУРА ДЛЯ НАГРЕВА, ИЗМЕРЕНИЯ И ПОДДЕРЖАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Источниками нагрева в аппаратуре для выращивания монокристаллов служат разнообразные печи сопротивления. Наиболее широкое распространение получили трубчатые печи, которые выпускаются промышленностью, но их легко смонтировать и самим.

Огнеупорную трубу с намотанным на нее нагревательным элементом в виде проволоки или ленты засыпают слоем теплоизолирующего материала соответствующей толщины. Таким образом, печь представляет собой многослойный цилиндр (рис. 151).

При расчете простой печи ее тепло Q суммируется из полезного тепла и вспомогательного за вычетом потерь тепла за время t :

$$Q_{\text{печи}} = Q_{\text{пол}} + Q_{\text{вспом}} - Q_{\text{потерь}}, t, \quad (\text{IX.1})$$

где

$$Q_{\text{пол}} = \Sigma g C (T_2 - T_1);$$

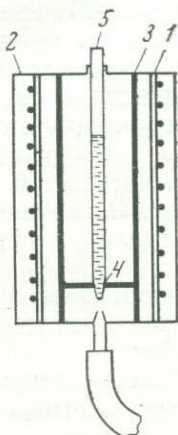
$$Q_{\text{вспом}} = \Sigma g_i C_i (T_2 - T_1);$$

g — вес нагревателя; C — теплоемкость материала нагревателя; g_i — вес футеровки (металлического вкладыша); C_i — теплоемкость материала; T — температура.

$$Q_{\text{потерь}} = \frac{\pi (T_2 - T_1) L}{\frac{1}{2\lambda_1} \ln \frac{D_2}{D_1} + \frac{1}{2\lambda_2} \ln \frac{D_3}{D_2} + \frac{1}{2\lambda_3} \ln \frac{D_4}{D_3}}, \quad (\text{IX.2})$$

где L — длина печи (трубы); D_1, D_2, D_3, D_4 — соответственно диаметры печи, обмотки, слоя тепловой изоляции, рубашки; $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — коэффициенты теплопроводности материала футеровки, обмотки и изолятора.

По достижении необходимой температуры T_2 подвод мощности P к печи должен быть отрегулирован так, чтобы потери тепла в точности возмещались подводимой мощностью. Практически мощность, потребляемая печью, определяется именно через $Q_{\text{потерь}}$:



$$P = \frac{1}{K} Q_{\text{потерь}}, \quad (\text{IX.3})$$

где K — переводной коэффициент.

Потребляемая мощность тем меньше, чем медленнее разогрев и чем лучше термоизоляция печи. Тепловой поток, идущий от нагревателя внутрь печи, меньше обратного. Величина его Q^* равна

$$Q^* = \frac{2\pi\lambda L (T_2 - T_1)}{\ln \frac{D_2}{D_1}}$$

Рис. 151. Схема печи И. В. Обреимова и Л. В. Шубникова: 1 — внутренний фарфоровый цилиндр, обмотанный нихромовой проволокой; 2 — слой теплоизолирующей инфузорной земли; 3 — толстая медная трубка (вкладыш); 4 — медный диск; 5 — пробирка

Удельная поверхностная мощность нагревателя W (мощность, рассчитанная на 1 см^2) определяется формулой

$$W = \frac{2,32 \cdot 10^{-2} \lambda}{D_1 \ln \frac{D_2}{D_1}} \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}. \quad (\text{IX.4})$$

Для проволочного нагревателя

$$W = \frac{2,32 \cdot 10^{-2} \lambda h}{\pi D_2 \ln \frac{D_2}{D_1} d}, \quad (\text{IX.5})$$

где d — диаметр проволоки; h — шаг намотки. Имеются таблицы рассчитанных поправок $\frac{h}{d}$.

Чем больше W , тем в более жестких условиях способна работать печь.

Далее можно приступить к расчету всех других параметров:

$$P = \frac{U^2}{R} \text{ кВт}, \quad (\text{IX.6})$$

где U — напряжение, поступающее из трансформатора; R — сопротивление;

$$d = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^5 \rho P^2}{\pi^2 U^2 W}} \text{ мм}, \quad (\text{IX.7})$$

где d — диаметр обмотки; ρ — удельное сопротивление;

$$l = \sqrt[3]{\frac{10PU^2}{4\pi\rho W^2}} \text{ м,} \quad (\text{IX.8})$$

где l — длина проволоки.

Обычно, определив мощность печи, выбирают материал для нагревательного элемента. Этот выбор определяется температурой, необходимой для эксперимента. Для температур до 1250°C можно пользоваться нихромом, до 1500°C — платиной, а до 2500°C — молибденом или вольфрамом. Однако работать на максимальных режимах не рекомендуется. Поскольку молибден и вольфрам при нагреве легко окисляются, то их можно использовать только в инертной атмосфере или вакууме. Питание для них подается через мощный понижающий трансформатор.

Трубы, приготовленные из кварца, годятся для нагрева до 1100°C ; до 1500°C можно применять алюмосиликатные трубы; до 1900°C служат трубы из чистого глинозема, а до 2200°C — из двуокиси циркония и двуокиси тория.

Наматывается лента на трубу либо вручную, либо на токарно-винторезном станке. После укрепления обмотки ее обмазывают огнеупорной смесью, предохраняющей витки от напоздания друг на друга в процессе нагрева. При изготовлении временных печей для крепления и изоляции обмотки можно ограничиться асбестовой лентой или асбестовым шнуром. Чтобы облегчить процесс намотки на поверхности огнеупорной трубы, предварительно прорезают винтовой желоб.

Для наблюдения за процессом можно воспользоваться прозрачной кварцевой трубой, и тогда нагревательный элемент вставляют в оболочку из стеклянного или кварцевого волокна. Выпускаемые промышленностью стеклянные печи пригодны для использования в температурном интервале до 350°C , а кварцевые — до 650°C .

Чтобы избежать неравномерный нагрев печи, шаг обмотки должен быть небольшим, а обмотка — равномерной.

Существуют трубчатые печи сопротивления других типов: силитовые, графитовые. В них нагревательным элементом служит сама труба. Силитовые печи могут работать на воздухе до температуры 1350°C . Графитовые печи в бескислородной среде выдерживают нагрев до 2600°C . Питание к таким печам подводят через водоохлаждаемые латунные или стальные наконечники.

В другом типе печей нагревательный элемент представляет собой огнеупорный стержень с намотанной проволокой или лентой. Такими элементами, собранными в обоймы, обкладываются разогретый объем. В качестве объема для стержней наиболее пригоден пирофиллит. В зависимости от обстоятельств нагревательные элементы можно располагать внутри или вне печной камеры.

Теплоизоляция печей обеспечивается материалами с ячеистой

структурой (здесь используется низкая теплопроводность неподвижного воздуха); огнеупорные кирпичи, брикеты и гранулы из асбестовой ваты или мелкой огнеупорной щебенки.

Роль теплоизоляторов играют также отражатели тепла в виде металлических поверхностей, полированных или покрытых алюминиевой фольгой.

В ряде случаев используют вакуумные рубашки, особенно полезные там, где требуется обеспечить быстрый нагрев и устойчивое поддержание высоких температур.

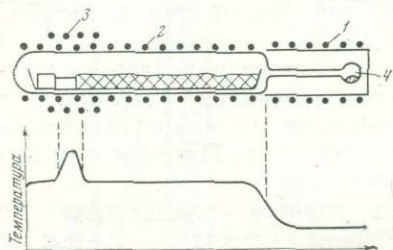


Рис. 152. Зонная плавка соединений с летучей компонентой:
1 — нагреватель источника; 2 — нагреватель слитка; 3 — зонный нагреватель; 4 — источник летучей компоненты

Естественное распределение температуры в трубчатых печах таково, что в центральной части она наибольшая, на концах — наименьшая. Чтобы подравнять температуру, вводят дополнительный нагрев на концах печи или делают неравномерный шаг намотки вдоль длины печи, иногда вводят местную дополнительную экранировку. В этих целях готовят секционированные печи. На рис. 152 дана схема секционированной трубчатой печи с дополнительным зонным нагревателем, а также ее температурный профиль.

На рис. 153 показаны типы дополнительных (зонных) нагревателей. Иногда в целях выравнивания температуры используют металлический вкладыш с высокой теплопроводностью (см. рис. 151).

Печи сопротивления получили широкое распространение из-за их надежности, простоты оформления и широкого диапазона температур от комнатной до 3000°C . Недостатком печей накала является большая инерционность (для их охлаждения требуется около двух часов), опасность загрязнения кристалла со стенок печей и их плохая воспроизводимость.

Для более высокого нагрева пользуются радиационной печью. Ее можно сделать в виде цилиндра (в идеальном случае в виде сферы), полированные стенки которого хорошо отражают падающее на них излучение. Разогрев обеспечивают нагревательным элементом в виде кольцеобразной обоймы из кварцевых или пиррофиллитовых стержней, на которые натянута проволока. Образец и термопару размещают вблизи центра цилиндра. Для такой печи характерна низкая теплоемкость и высокая чувствительность к изменению мощности.

Существует много разнообразных промышленных печей для высокого нагрева в вакууме. Одна из таких печей, используемая для выращивания монокристаллов флюорита, описана в настоящей главе.

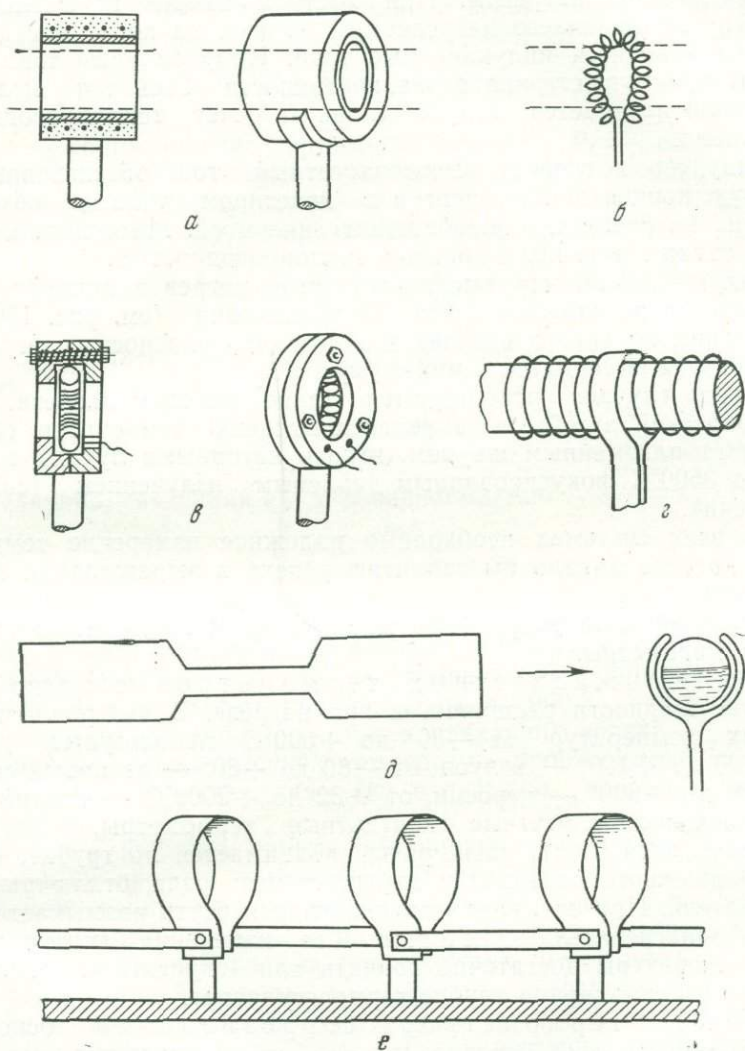


Рис. 153. Типы зонных нагревателей:
a — трубчатая печь; *б* — спираль из упругой проволоки; *в* — спиральный нагреватель в пирожилитовом или асбестовом патроне; *г* — наружный нагреватель с отражателем для создания зоны; *д* — ленточный нагреватель; *е* — никромовые ленточные нагреватели жесткой формы, последовательно соединенные

В последние годы все чаще (в методах зонной плавки и др.) используется аппаратура с индукционным, или высокочастотным, нагревом. При быстром изменении магнитного поля, пронизывающего нагреваемый объект, на поверхности последнего наводятся индукционные токи. Индукционные токи протекают преимущественно вдоль поверхности объекта и выделяемое тепло передается вглубь лишь за счет теплопроводности материала.

Индуктор получает высокочастотный ток, обеспечивающий высокую концентрацию энергии в некотором участке объекта. Стенки нагревателя не обладают инерцией. Материалом для тигля служат металлы с хорошей теплопроводностью.

Индукционный, или высокочастотный, нагрев в аппаратурном оформлении не сложнее печей сопротивления (см. рис. 159, б). Преимущество такого нагрева и в том, что опасность загрязнения материала сводится к минимуму.

В ряде случаев используются такие способы нагрева, как электрической дугой, создание сверхвысоких температур (более 15 000°C) плазменным шнуром, нагрев катодными лучами и нагрев до 3500°C фокусированным тепловым излучением (солнечные печи).

Во всех системах необходимо надежное измерение температуры, которое давало бы гарантию успеха в выращивании монокристаллов.

Для этой цели разработан ряд приборов: жидкостные термометры, пирометры.

Действие жидкостных термометров основано на свойстве жидкости расширяться при нагреве. В интервале измеряемых температур от -30° до $+600^{\circ}\text{C}$ используется ртуть, от -300 до $+100^{\circ}$ — толуол, от -80 до $+80^{\circ}$ — этиловый спирт, от -80 до $+300^{\circ}$ — керосин, от $+32$ до $+2000^{\circ}\text{C}$ — галлий.

Общезвестны ртутные контактные термометры, в которых нагреваемая ртуть, расширяясь, поднимается по трубке, касается подвижного контакта и замыкает цепь реле, отключающего нагреватель. При остывании опускающаяся ртуть размыкает реле и электронагреватель включается. Для изменения контролируемой температуры достаточно поднять или опустить подвижный контакт в капиллярной трубке терморегулятора.

Действие термометров сопротивления основано на зависимости электросопротивления от температуры. Эти термометры определяют температуру с большой точностью и используются с измерительными устройствами типа моста Уитстона. Используемые металлы должны иметь высокий температурный коэффициент удельного сопротивления $\alpha = \frac{\Delta R}{R \Delta t}$. Для большинства металлов $\alpha = 4 \cdot 10^{-3}$ 1/град, но на величину α влияют примеси. Желательно, чтобы зависимость сопротивления от температуры выражалась монотонной кривой (лучше — линейной). Металл

должен быть химически стойким и сохранять свои характеристики неизменными. Лучшим остается платина, но она дорога и, кроме того, не может быть использована в восстановительной среде (платина становится хрупкой). В интервале от -40 до $+600^{\circ}\text{C}$

$$R_t = R_0 (1 + At + Bt^2), \quad (\text{IX.9})$$

где R_0 — сопротивление термометра при 0°C ; R_t — сопротивление при соответствующей температуре t ; A , B — постоянные, фиксируемые при градуировке.

Искомая температура определяется по формуле

$$t = t_p + \delta \frac{t}{100} \left(\frac{t}{100} - 1 \right), \quad (\text{IX.10})$$

где t_p — «платиновая» температура, определяемая по соотношению

$$t_p = \frac{R_t - R_0}{R_{100} - R_0};$$

δ — величина, связанная с A и B зависимостью

$$\delta = \frac{10^4 B}{A + 100B}.$$

Градуировка термометров (и термопар) производится по реперным точкам, основными из которых приняты: 1) 0°C — точка плавления льда, 2) 100° — температура кипения воды, 3) $444,6^{\circ}$ — температура кипения серы, 4) $960,8^{\circ}$ — точка плавления серебра, 5) 1063°C — точка плавления золота.

Измерение более высоких температур производится с помощью оптического пирометра (по излучению идеально черного тела).

Наиболее широкое применение получили термопары. Они механически прочнее и просты в работе. Действие их основано на возникновении э.д.с. в местах контакта (спая) двух проводников различного состава и э.д.с. в проводнике, концы которого поддерживаются при разных температурах. Величина э.д.с. определяется природой металла и разностью температур между холодным и горячим спаями и не зависит от длины проводов. Для отсчета температур существуют градуированные таблицы или кривые. Необходимо, чтобы температура свободных концов была равна той, при которой производится градуировка термопар. При градуировке холодный спай должен поддерживаться при температуре 0°C .

Вообще говоря, для измерения температуры можно воспользоваться любой парой металлов, однако практически важным условиям — неизменности показаний во времени и воспроизводимости — удовлетворяют лишь немногие из них. Желательно

также, чтобы величина возбуждаемой э.д.с. зависела от температуры линейно.

Широко используются термопары хромель-алюмелевые (ХА), пригодные для измерения температур не выше 1100°C . Хромель-сплав состоит из 90% никеля и 10% хрома; в состав алюминия входит: 90% никеля, 2 алюминия, 1 кремния и 2% марганца. Хромель-алюмелевые термопары характеризуются высокой механической прочностью, но малой химической стойкостью. Чувствительность их составляет 4 мВ на 100°C . Хромель-капельные термопары (ХК) используются при температуре не выше 700°C (капель — медь с добавкой большого количества никеля). Они характеризуются большой термической э.д.с. и, следовательно, большой чувствительностью (7 мВ на 100°C).

Сочетание благородных металлов представляет собой более устойчивый материал в работе, благодаря чему ими чаще пользуются при точных измерениях. Платину применяют в паре с платино-родиевыми сплавами, содержащими от 1 до 20% родия. Платино-платино-родиевой термопарой (ПП) пользуются в интервале температур от 600 до 1600°C . У термопар чувствительность (1 мВ на 100°C), и с ними нельзя работать в восстановительной среде.

При температурах свыше 1600° пригодны лишь сплавы вольфрама, молибдена, титана и тантала. При точных измерениях температуру холодного спая следует тщательно контролировать.

Концы проводов термопар должны быть изолированы друг от друга керамиковой или кварцевой трубочкой во избежание паразитных токов. В таких же чехлах они обычно вводятся в печи. Для ввода термопар в стеклянные камеры в стенки последних ввариваются часто коварные трубки (коэффициенты термического расширения ковара и стекла равны).

Для приближенного измерения возбуждаемой э.д.с. пользуются чувствительным гальванометром. Термопару соединяют последовательно с сопротивлением и микроамперметром. Стандартным термопарам обычно придается градуированный гальванометр со шкалой, дающей непосредственно температуру. Таким прибором может также служить любой достаточно чувствительный микроамперметр, последовательно с которым включено соответствующее сопротивление.

Для более точного измерения э.д.с. следует пользоваться потенциометрами, специально приспособленными для совместной работы с термопарами и дающими отсчет непосредственно в температурной шкале. Можно проводить измерения и с помощью любого другого потенциометра, переводя его показания в температурные значения на основании градуировочной кривой, построенной по стандартным таблицам. Показания приборов можно также подавать на записывающее устройство и таким образом непрерывно регистрировать изменение температуры во времени.

Термопарные спай легко изготовить в лабораторных условиях. С этой целью зачищенные концы проводов скручивают вместе и, окунув предварительно в паяльный флюс, сплавляют в пламени. Платиновые проволоки сплавляются без флюса. Следует иметь в виду, что в термопарной цепи по возможности должны быть исключены соединения разнородных металлов.

Для высокотемпературных измерений можно воспользоваться оптическим пирометром. Действие его основано на изменении цвета излучения в зависимости от температуры. Ниже 500°C излучение находится за пределами видимости; тусклый красный цвет соответствует 600°C ; красный — 700 ; светло-красный — 800 ; вишнево-красный — 900 ; оранжево-красный — 1000 ; оранжевый — 1100 ; белое свечение — выше 1600°C . В большинстве случаев цвет исследуемого тела сравнивают с эталоном. Для этой цели изготавливаются специальные пирометры с исчезающей нитью. В последнее время делаются попытки использования в этих целях полупроводников (германия, кремния), сопротивление которых изменяется с температурой.

В практике выращивания кристаллов особое значение придается поддержанию постоянства температуры печи. Стабильность температуры (максимальная $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$) наряду с другими условиями обеспечивает монокристалльный рост, совершенство кристалла и его стехиометрический состав.

Колебания температуры печи могут вызываться непостоянством питающего напряжения, изменениями температуры окружающей среды, повреждениями обмотки или теплоизоляции печи. Если источник питания стабилизирован, то тем самым колебания температуры в печи в зависимости от типа стабилизатора не выходят за пределы $\pm 0,5$ — $\pm 1^{\circ}\text{C}$. В лучших стабилизаторах выходное напряжение второго трансформатора непрерывно и автоматически корректируется посредством специальной схемы.

Для обеспечения высокой точности поддержания температуры применяют следящие системы — устройства, в которых данные о температуре печи передаются питающему элементу. Если температура печи ниже заданной, то автомат усиливает подачу энергии; в обратном случае вся энергия или часть ее снимается. В качестве контролирующего элемента могут быть использованы термопары сопровитвления и термопары. Эффективность регулирования температуры зависит от теплоемкости печи. Печь с очень большой теплоемкостью в малой степени реагирует на изменение температуры окружающей среды и более заметно, но медленно реагирует на изменения силового питания. Лучше всего такая печь работает при относительно низких температурах. Печь с очень малой теплоемкостью подвержена воздействию окружающей среды, но зато обладает быстрой реакцией и более пригодна для высокотемпературных процессов.

Тигли

Сосуды, заключающие расплав, называют тиглями, лодочками, иногда изложницами. В ряде случаев выращиваемый из расплава монокристалл принимает форму заключающего его сосуда.

К материалу тигля предъявляется ряд требований: 1) кристаллизующее вещество не должно при соприкосновении с материалом тигля вступать с ним в химическую реакцию; 2) не должно прилипать к стенкам сосуда; 3) материал тигля не должен размягчаться при температуре, превышающей примерно на 100°C температуру плавления кристаллизующего вещества; 4) теплопроводность тигля желательна по возможности большая, но не должна превышать теплопроводность кристаллизующего вещества; 5) упругость паров материала тигля должна быть в условиях кристаллизации не очень высокой, в противном случае срок службы тигля будет исчисляться немногими часами; 6) чистота тигля не должна уступать чистоте кристаллизующего вещества.

Для изготовления тиглей (изложниц) чаще всего используют плавленный кварц, стекло, платину, графит, окись алюминия, тугоплавкие окислы (окись бериллия, окись магния, двуокись циркония, двуокись тория), сталь, молибден и другие тугоплавкие металлы, огнеупорные материалы. Весьма распространен в качестве тигельного материала плавленный кварц. Он инертен к большей части элементов и соединений. Исключение составляют основные окислы и фториды. Кварц выдерживает нагрев до 1200°C . Чрезвычайно малый коэффициент расширения обеспечивает его хорошую термическую стойкость. Толстостенные кварцевые тигли выдерживают давление до 10 атм. Кварц вообще очень чистый материал: лучшие сорта содержат лишь десятитысячные доли процента натрия, кальция, алюминия, фосфора, мышьяка, бора и иногда железа, меди и кобальта. Поверхность кварца легко сделать чистой и гладкой. Важнейшее преимущество плавного кварца в том, что ему можно придать самую разнообразную форму, обеспечивающую при необходимости полную герметизацию всей системы.

Кварц не взаимодействует со всеми обычными кислотами, за исключением плавиковой, но энергично реагирует с концентрированными щелочами, поэтому в контакте со щелочными веществами его применять не следует. Некоторые расплавленные металлы сильно прилипают к кварцу, однако смачивание металлов можно ослабить, если кварц покрыть слоем сажи. Так, кварцевую лодочку часто покрывают сажой, выдерживая ее в коптящем пламени бензола или парафинового воска. Аналогичные результаты можно получить споласкиванием трубки в ацетоне или спирте с последующим нагреванием до $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$. Органическое вещество, сгорающее при ограниченном доступе воздуха, образует тонкий, но очень стойкий и прочно удерживаемый слой углерода. Для футеровки кварцевых тиглей также применяют

графитовый порошок. Любое расширение передается слою графита, легко деформирующемуся вследствие своей мягкости.

Стекло — тоже широко распространенный тигельный материал. Ему легко придать нужную форму, из него изготавливаются полностью закрытые сосуды. Стекло прочнее кварца, но размягчается при более низкой температуре. Боросиликатные стекла, например пирекс, из которых обычно изготавливают жароустойчивую лабораторную аппаратуру, размягчаются уже при температуре около 600°C . Большой недостаток стекла в его значительной загрязненности, некоторые из его примесей переходят в обрабатываемые вещества. Кроме того, при нагревании стекла из него выделяется вода. Боросиликатное стекло, содержащее 96% двуокиси кремния и почти 4% окиси бора, называется викором. По своей прочности и теплостойкости оно родственно кварцу, но имеет более низкую температуру размягчения.

Из благородных металлов чаще других применяется платина. Ее преимущество в термостойкости и механической прочности. Платину можно нагреть на воздухе до 1500°C без какого-либо разрушения. Она инертна к галогенидам и окислам, но не в восстановительной атмосфере. Платина взаимодействует с большей частью расплавленных металлов, а также с серой, селеном, теллуром, фосфором, мышьяком и сурьмой в расплавленном состоянии.

В качестве тигельного материала очень удобен графит. Он инертен ко всем расплавленным металлам, за исключением алюминия, бора, кремния и германия. В отсутствие кислорода он применим вплоть до 2500°C . Графит очень удобно нагревать индукционно или непосредственно током. Он обладает высокой термостойкостью. Пористость графита зависит от способа производства, однако выпускаемый в настоящее время графит вакуум не удерживает.

Окись алюминия (глинозем) используется для нагрева до 1850°C . Из нее изготавливают вполне вакуумноплотную посуду с очень гладкой поверхностью. По механическим свойствам глинозем уступает кварцу, в частности у него более высокий коэффициент теплового расширения. Чистота сортовой технической окиси алюминия обычно около 99,8%. Глинозем стоек в отношении металлов и может быть использован в контакте со щелочными металлами. Будучи устойчив по отношению ко всем кислотам, окись алюминия легче взаимодействует с едкими щелочами. С окислами металлов она взаимодействует при температурах выше 800°C . Глинозем более порист, чем кварц.

В настоящее время широко применяют в качестве тигельного материала тугоплавкие окислы: окись бериллия, окись магния, двуокись циркония и двуокись тория. Они выдерживают более высокий нагрев, чем окись алюминия (некоторые из них до 2400°C). По сравнению с окисью алюминия они обычно более пористы, особенно окись бериллия. По способу приготовления

изделий, механическим и термическим свойствам и чистоте все они близки к окиси алюминия. Окись бериллия («сладкозем») чрезвычайно ядовита, поэтому с ней следует обращаться осторожно.

В последние годы в качестве тигельных материалов используют карбиды, нитриды и бориды, но эти материалы проходят еще стадию испытаний.

Нитрид бора BN — вещество со структурой графита и свойствами, аналогичными ему. Карбид бора B_4C плавится при $2500^\circ C$, но окисляется ниже $1000^\circ C$ и взаимодействует с расплавленными щелочами и металлами группы железа и платиной. Тиглями из карборунда — карбида кремния SiC — обычно пользуются металловеды, однако стойкость этих тиглей к химическому воздействию невысока.

Контейнеры, приготовленные из металлов Nb, Ta, Zr, W и в особенности из Mo и Ir, все более вытесняют ранее рассмотренные.

ГЛАВА X

МЕТОДЫ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ

В основе современной классификации методов выращивания монокристаллов лежит способ создания оптимальных условий кристаллизации. Условия — это, прежде всего, движущая сила кристаллизации и поведение ее во времени, которое определяет скорость выращивания кристалла и степень ее стабилизации, форму фронта кристаллизации; это исходная шихта, величина и время перегрева расплава (раствора), характер и скорость его перемешивания, природа атмосферы кристаллизации, ориентировка затравочного кристалла.

Под методом понимают ряд отличительных признаков техники выращивания кристаллов: необходимость использования контейнера для удержания расплава (раствора), его конфигурация, тип источника нагрева, положение и направление фронта кристаллизации относительно зеркала расплава и т. п.

§ 1. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВОВ

Кристаллизация из расплавов во многом сходна с кристаллизацией из растворов, если расплавы представляют собой поликомпонентные системы. Такие системы можно рассматривать как растворы, кинетика кристаллизации из которых будет определяться условиями подачи стронтельного материала к растущему кристаллу и условиями отвода тепла от поверхности фазового перехода. Но в случае, когда расплав представляет собой однокомпонентную жидкую систему интересующего нас вещества,

проблемы транспорта материала к растущему кристаллу не возникает, и кинетика кристаллизации целиком определяется условиями теплоотвода.

Все методы выращивания кристаллов из расплавов основываются на выводах из кинетической теории роста кристаллов. Рост же возможен только тогда, когда вблизи поверхности кристалла поддерживается постоянный градиент температуры, что подразумевает наличие в кристаллизационной установке нагревателя и холодильника.

Иначе говоря, после возникновения зародыша скорость роста кристалла определяется лишь скоростью отвода скрытой теплоты кристаллизации от поверхности раздела между твердой фазой и расплавом. Тепло отводится через зародыш к какому-нибудь каналу, уводящему тепло или оно поглощается всем объемом переохлажденного расплава.

Используемое в практике кристаллизации уравнение теплового баланса имеет вид

$$Q_1 = Q_{пл} g - Q_{потерь} = 0, \quad (X.1)$$

где Q_1 — подводимое тепло; g — вес вещества; $Q_{пл} g$ — скрытая теплота кристаллизации.

Методы выращивания кристаллов из расплавов используются для тех веществ, растворимость которых в практически применяемых растворителях мала или имеет нулевой т.к.р., а также для веществ, метастабильная область растворов которых узка. Метод выращивания из расплавов неприменим для веществ с высокотемпературными полиморфными модификациями, а также для веществ, расплавы которых характеризуются узкой метастабильной областью, частично для веществ, плавящихся с разложением.

Наиболее распространенными дефектами кристаллов, выращенных из расплавов, являются напряжения, блочность, возникающие по различным причинам, начиная с появления тепловых конвенционных потоков, которые приводят расплав в движение и нарушают процесс кристаллизации. Правильное встраивание отдельных частиц в кристаллическую структуру затрудняется также из-за увеличивающейся вязкости расплавов вблизи точки затвердевания. Кроме того, при переходе из расплавленного состояния в твердое почти всегда скачкообразно уменьшается объем, в результате чего в растущем кристалле возникают субмикроскопические пустоты, которые из-за отмеченной высокой вязкости расплава не заполняются и вызывают замутненность кристалла.

Скорость, с которой кристалл растет из расплава (от единиц до нескольких десятков мм/ч), весьма велика по сравнению со скоростями роста из растворов (сотые доли мм/ч) или из газов (мк/ч).

Наблюдение с помощью микроскопа процессов роста кристаллов из расплавов

Процессы роста кристаллов из расплавов легко наблюдать с помощью микроскопа, на предметном столике которого помещается препарат небольшого размера с каплями легкоплавких органических веществ: салола, тимола, нафталина и многих других, а также некоторых неорганических солей.

Очень интересны опыты с кристаллизацией салола, многократно демонстрировавшиеся А. В. Шубниковым (1975). На чисто вымытое с мылом, а затем высушенное предметное стекло насыпается небольшая порция салола и расплавляется на пламени спиртовки или газовой горелки (температура плавления 42°C). Площадь получающейся капли должна быть около $0,5\text{ см}^2$. Опыт с кристаллизацией можно проводить многократно с одним и тем же препаратом. Во избежание растрескивания стекла расплавление надо вести осторожно, все время перемещая его над пламенем спиртовки или горелки. Равномерно разогретому до полного расплавления препарату дают несколько остыть. Чтобы не произошла преждевременная кристаллизация в момент установки препарата на столик микроскопа, его кладут на листок бумаги с круглым отверстием в середине или на две спички.

Расплав не действует на поляризованный свет, и поле зрения остается темным. Он способен сильно переохлаждаться и без внесения затравки самопроизвольно не кристаллизуется. Для возбуждения кристаллизации достаточно прикоснуться к поверхности капли иглой, которой предварительно коснулись кристаллов салола. Если капля перегрета и не остыла, то микрозатравки, внесенные иглой, тут же расплавятся и кристаллизация не пойдет. Появившиеся в капле ромбовидные кристаллы сильно двупреломляют, в скрещенных николях они просветляются и имеют интерференционную окраску. С разрастанием кристалла и увеличением его толщины интерференционная окраска повышается. До некоторой степени охлаждения препарата вырастающие кристаллы остаются подобными самим себе. При дальнейшем росте вершины ромбов притупляются новыми гранями. Внося затравки через разные промежутки времени (от 1 до 5 мин) после расплавления, можно видеть, как влияет степень переохлаждения на форму образующихся кристаллов. При малом переохлаждении — это ромбики, а при сильном очертания кристаллов напоминают форму «лодочки». В небольшой капле переохлажденного расплава можно наблюдать, как от выросших более крупных кристаллов отрываются микроскопические зародыши, тут же разрастаясь, поднимаются к поверхности капли и быстро отплывают от первородившегося кристалла в разные стороны.

На практических занятиях по росту кристаллов пользуются особой установкой для микроскопического наблюдения роста кристаллов из расплава. Такая установка может быть смонтирована студентами без особых затруднений. Ее основная часть — печь, изготовленная из фарфорового сосуда цилиндрической формы. Высота сосуда 100 мм, диаметр 90 при толщине стенок 2 мм. В середине печи помещается фарфоровый цилиндр длиной 50 мм, диаметром 20, с толщиной стенок 2 мм. Цилиндр обматывается нихромовой проволокой диаметром 0,6 мм. При пропускании тока проволока раскаляется и создает нужную температуру внутри полого цилиндра. Все пространство между нагревательной частью и корпусом печи наполняется асбестовой крошкой, изолирующей печь от окружающей среды. Полый цилиндр с намотанной нихромовой проволокой обмазан небольшим слоем огнеупорной глины, прикрывающей проволоку. В середине печи помещаются фарфоровый тигель, в котором происходит расплавление солей, и выше нагревательного цилиндра еще один фарфоровый цилиндр приблизительно такого же диаметра во избежание загрязнения тигля. Сверху печь закрывается асбестовым кругом с отверстием, не меньшим диаметра внутреннего цилиндра.

Описываемая печь предназначена для создания высоких температур — до 1000°C . В соответствующей таблице из книги В. С. Веселовского и И. В. Шманенкова «Нагревательные приборы лабораторной практики» (1951) находим, что для обеспечения температуры 1000°C при заданных размерах цилиндра напряжение на 1 м такой проволоки должно быть 26 В. Если исходное напряжение равно, например, 40 В, то необходимая длина нихромовой проволоки — 1,54 м. Чтобы проволока не спадала с цилиндра, в верхней и нижней частях его делаются углубления.

Небольшие кончики (30 мм) нихромовой проволоки выводятся наружу через два отверстия в корпусе и посредством стальной проволоки соединяются с автотрансформатором. Выводы нихромовой проволоки и места соединения со стальной проволокой изолируются с помощью фарфоровых колечек.

Для измерения температуры с целью регулирования процессов кристаллизации служит термопара ПП, которая предварительно градуируется. Градуировка может быть двоякая: путем измерения точек плавления каких-либо веществ (льда, свинца и др.) или путем сравнения показаний милливольтметра образцовой и исходной термопар. Термопара вводится в центр печи через боковое отверстие в корпусе так, чтобы ее спай касался обмотки печи. Во избежание загрязнения спаев и для большей устойчивости термопара вводится внутрь печи через фарфоровую трубку и подключается к милливольтметру МП-28 гр ПП, с помощью которого фиксируется температура.

Основное затруднение в использовании микроскопа для непосредственного наблюдения высокотермальных процессов заклю-

чается в том, что малое фокусное расстояние объективов поляризационных и медицинских микроскопов не позволяет защитить оптику от высоких температур. Поэтому в описанной установке используется бинокулярный микроскоп с фокусным расстоянием 70 мм. Через один тубус производится непосредственное наблюдение за процессом или фотографирование, через другой — пропускается свет от лампы в 20 В, освещающей расплав.

Для предохранения объектива бинокуляра от воздействия температуры и паров солей между объективом и печью вставляется стеклянный диск толщиной 2 мм и диаметром 20 см, он медленно (2 об/мин) и равномерно вращается с помощью мотора, через небольшой шкив, который приклеивается к стеклу клеем БФ-2 при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$.

Включение собранной установки производится в следующем порядке: 1) выводы нихромовой проволоки подключаются к клеммам автотрансформатора; 2) автотрансформатор включается в сеть с напряжением; 3) поворотом ручки автотрансформатора напряжение постепенно доводится до 40 В. Одновременно термопара подключается к милливольтметру.

С помощью этой установки можно произвести пробные опыты, например с бромистым калием. Тигель наполняется на $3/4$ солью и помещается в печь. При достижении точки плавления (730°C) соль плавится, в микроскопе в это время наблюдается однородный расплав. Освещение должно быть не очень сильным (при объективе $\times 7$ и окуляре $\times 6$).

После расплавления всей соли температура медленно снижается. Кристаллизация начинается в верхней части тигля (наиболее холодной) при 700°C . В бинокулярном микроскопе наблюдается кристаллизация дендритов, впоследствии сливающихся и образующих поликристалл ячеистого строения.

Таким образом, собранная установка позволяет непосредственно наблюдать за процессами кристаллизации, с ее помощью прослеживаются зарождение и рост кристаллов, процессы плавления, измеряется скорость роста различных граней.

Изменение температуры при неподвижном тигле

В таких условиях выращиваются монокристаллы из расплавов методами Наккена — Киропулоса и Стронга — Штебера.

Метод Киропулоса характеризуется ростом кристалла под «зеркалом» расплава (рис. 154), при этом кристалл может подниматься и вращаться. Значительная часть растущего кристалла находится под поверхностью расплава, благодаря чему оказывается в «состоянии невесомости». Эта особенность метода Киропулоса благоприятствует получению крупных монокристаллов. Вообще-то при выращивании крупных монокристаллов — диаметром

150 мм — необходимость в подъеме кристалла отпадает, так как по мере роста кристалла уровень расплава опускается за счет сокращения его объема при кристаллизации (для NaCl, KCl на 15—17%).

Вращение кристалла обеспечивает усреднение температуры вокруг него, выделение газовых пузырьков из объема кристалла (вследствие действия центробежных сил). Однако вращение кристалла не должно превышать ~3 об/мин, в противном случае кристалл в силу выравнивания температур прекращает расти. Наконец, вращение благоприятствует поддержанию однородности расплава.

Метод Киропулоса позволяет достаточно легко выращивать кристаллы ряда щелочных галогенидов (NaCl, NaBr, KCl, KBr, KJ, RbCl, LiF). Качество выращиваемого кристалла зависит от ряда условий: стабильности температуры, скорости и равномерности ее снижения, чистоты исходного вещества, качества затравки, характера контакта между холодильником и затравкой, скорости циркуляции воды в холодильнике и т. д. Ряд условий не поддается предварительному учету и выявляется только на практике.

На рис. 155 представлена схема простейшей установки, которая может быть использована в практикуме по росту кристаллов.

Электрическая печь с нихромовым нагревателем рассчитана на температуру 1000°С. Для регулирования температуры, измеряемой хромель-алюмелевой термопарой, используется электронный терморегулятор. Исходное вещество (KBr) плавится в тигле, помещенном на специальной подставке внутри печи. Установка снабжена вращающимся холодильником — полым латунным цилиндром с вмонтированной трубкой, которая охлаждается проточной водой. Холодильник подвешен на тросе и через блок уравновешен грузом, что позволяет очень плавно перемещать указанный холодильник по вертикали. Имеется приспособление для вращения холодильника вместе с растущим кристаллом. Вытягивание вращающейся затравки также происходит плавно.

Так как кристаллы KBr, NaJ вблизи температуры плавления заметно разлагаются с выделением ядовитых паров брома и йода, то кристаллизационная установка работает в вытяжном шкафу. Исходное вещество для опыта берется в различном виде в количествах в 2—3 раза больших, чем вес кристалла, который желательно получить.

Очень часто выращивание кристалла кончается неудачей, если не соблюдаются необходимые условия опыта. Прежде всего разогревание печи не должно быть слишком медленным. По достижении температуры плавления пользуются терморегулятором и его режим задается с таким расчетом, чтобы температура

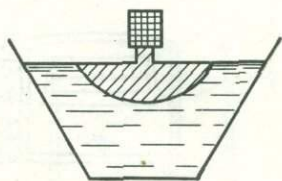


Рис. 154. Рост кристалла под «зеркалом» расплава

на 30—40° превышала температуру плавления кристаллизуемого вещества. Этот перегрев необходим, чтобы устранить случайные центры кристаллизации и оплавить поверхность кристаллической затравки. Далее несколько снижают температуру для того, чтобы начался рост монокристалла. Однако вполне точно указать температурные условия трудно, и в каждом конкретном случае

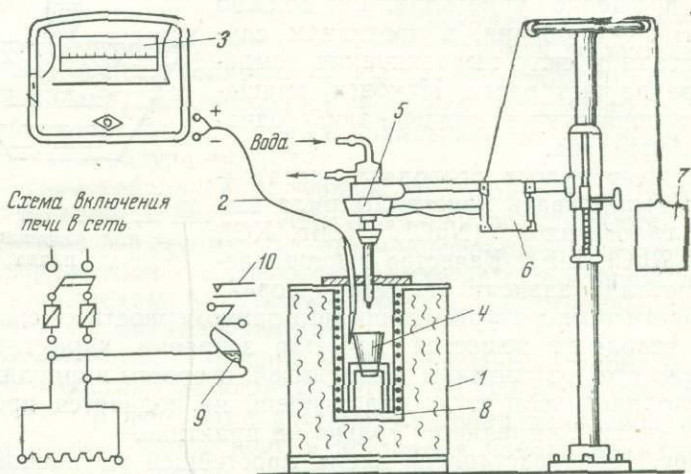


Рис. 155. Схема установки для выращивания кристалла методом Кирпулоса:

1 — электрическая печь; 2 — термопара; 3 — электронный терморегулятор; 4 — тигель; 5 — вращающийся холодильник; 6 — электродвигатель для вращения холодильника; 7 — уравновешивающий груз; 8 — нагревательный элемент печи; 9 — ртутный подвижный контакт; 10 — реле

они устанавливаются опытным путем. Начало роста кристалла можно заметить по появлению вокруг затравки «серебристого кольца». Очень важно для успеха опыта правильное приготовление кристаллической затравки и ее крепление к торцу холодильника (рис. 156). Крепления могут быть проволочные, винтовые или цанговые. В качестве затравки берут спайный осколок готового кристалла небольших размеров. Она плотно прикрепляется к торцу холодильника с помощью проволоки цангового зажима или жидкого стекла. Соприкасающаяся с холодильником поверхность затравки должна быть ровной, чтобы обеспечить плотный контакт с торцом холодильника.

Холодильник вместе с затравкой опускается в печь, но перед погружением в тигель затравку несколько минут держат над расплавом. После того как кристалл примет температуру, близкую к температуре расплава, можно медленно внести в него затравку на глубину 2—3 мм. Нормальный рост кристалла в началь-

ный момент затрудняется, если температура расплава слишком высока или если расплав сильно переохлажден. В первом случае может произойти полное расплавление погруженной в расплав части затравки. Необходимо, передвигая ограничитель терморегулятора, понижать температуру расплава до тех пор, пока затравка перестанет плавиться и начнется процесс кристаллизации. Во втором случае от затравки будет расти поликристалл и необходимо повысить температуру настолько, чтобы расплавить этот поликристалл. Момент начала роста монокристалла, как указывалось, можно заметить по появлению вокруг затравки «серебристого кольца».

При нормальном течении опыта кристалл диаметром около 6 см вырастает за 3—4 ч. Готовый кристалл извлекают из расплава, соблюдая ряд предосторожностей. Прежде всего выключают печь, затем выращенный кристалл медленно поднимают из расплава. Щипцами, обернутыми асбестом, отламывают кристалл от затравки и оставляют на асбестовой сетке в печи, которую плотно закрывают крышкой. Печи вместе с кристаллом дают охладиться до комнатной температуры во избежание растрескивания. Только после этого кристалл вынимают.

Часто при кристаллизации методом Киропулоса затравочным кристаллом не пользуются. Кристаллизация начинается на нижнем конце холодильника, опускающегося в расплав. В качестве холодильника может служить, например, платиновая пробирка, в которую вставлена почти до дна медная трубка для продувания воздуха. После того как на конце пробирки образуется сферолит (рис. 157), охладитель осторожно поднимают так, чтобы сферолит касался расплава. Из множества кристаллов, составляющих сферолит, в таких условиях вырастает тот, который оказался в выгодном геометрическом положении (вертикальный).

Часто используют затравку, состоящую из нескольких кристаллов. Ее погружают в расплав и затем вытягивают обычным приемом. При вытягивании температуру расплава сначала слегка повышают, что приводит к образованию шейки (см. рис. 94). Когда сечение шейки станет достаточно малым (оно должно выдержать вес готового монокристалла), температуру расплава снижают до первоначального уровня, в результате чего диаметр затравки возрастает.

Методом Штебера получают крупные и чистые монокристаллы таких несхожих веществ, как NaNO_3 , металлический висмут.

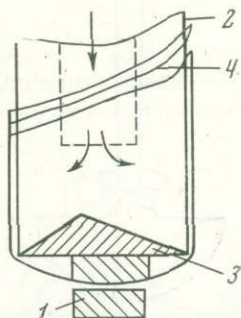


Рис. 156. Способ крепления кристалла — затравки на толрец холодильника: 1 — кристаллическая затравка; 2 — устройство нижней части холодильника (разрез); 3 — металлическая насадка, регулирующая теплообмен; 4 — проволочный держатель кристалла — затравки

и др. Фронт кристаллизации перемещается посредством регулируемого температурного градиента с помощью холодильника в нижней части печи. Скорость перемещения фронта кристаллизации определяется скоростью охлаждения, осуществляемого холодильником. Изотермические поверхности представляют собой горизонтальные плоскости.

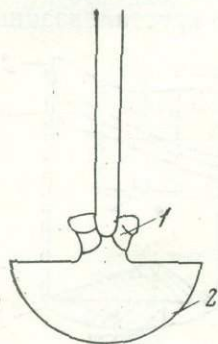


Рис. 157. Форма кристалла, выращиваемого из расплава методом Киропулоса:
1 — сферолит; 2 — монокристалл

Кристалл зарождается на дне чашки благодаря тому, что отвод тепла охлаждающим змеевиком локализует кристаллизацию близ самого доннышка. Дальнейший рост кристалла определяется темпом снижения температуры, которая здесь понижается от верхних слоев к нижним, потому конвекционные токи, нарушающие правильный рост кристалла, отсутствуют. Все примеси, которые содержатся в расплаве, постепенно вытесняются вверх, даже если они по удельному весу больше растущего кристалла.

Путем очень медленного снижения температуры (в интервале $1380-1330^{\circ}$) со скоростью от 0,5 до 5 град/ч выращивают наиболее термостойкую слюду фтор-флогопит. Используется методика кристаллизации из расплава на установке с горизонтальным тепловым полем в силитовой или молибденовой печах. Для создания плоскопараллельного теплового поля с вертикальным температурным градиентом устанавливаются две секции нагревателей.

Брикетированная шихта на основе микроклина ($KAlSi_3O_8$), окиси магния (MgO) и фтористого магния (MgF_2) загружается в платиновые или графитовые тигли в силитовых печах и в железные тигли в молибденовой печи. Емкость платиновых тиглей — от 50 г до 40 кг. Для защиты молибденовых нагревателей от сгорания используется водород.

Важную роль в температурном режиме синтеза слюды играет гомогенизация расплава с температурой очень близкой к точке плавления (не выше, чем на $15-25^{\circ}$) на протяжении нескольких часов. При перегреве расплава с уменьшением вязкости изменяется «ближний порядок»: крупные полимеризованные силикатные радикалы распадаются на более простые, вплоть до элементарных тетраэдров. Одновременно с этим процессом должна понизиться изоморфная смесимость Si—Al, поскольку кристаллохимия констатирует, что чем проще кремнекислородная постройка, тем менее возможна замена кремния на алюминий и последний вынужден переходить в октаэдрическую координацию. Амфотерность алюминия может быть одной из причин вариантов минералообразования в силикатных расплавах.

Кристаллизация слюды проводится без затравок, тогда как на дне тигля спонтанно образуется большое количество пластинчатых кристаллов слюды. В результате геометрического отбора

кристаллы ориентируются плоскостью совершенной спайности (001) по температурному градиенту. Размеры кристаллов (по площади) часто соизмеримы с размерами тигля.

Перемещение кристалла в температурном градиенте

В методе Чохральского и разновидностях этого метода выращивание кристалла начинается с вытягивания расплава в капиллярную трубку. Кристаллизуясь, он служит затравкой для последующего вытягивания расплава (рис. 158). Таким образом, важной характеристикой метода служит кристаллизация над «зеркалом» расплава, который тянется за кристаллом.

Диаметр выращиваемых кристаллов не превышает 40—50 мм (для предотвращения разрыва вес кристалла должен находиться в соответствии с капиллярной силой). Скорость вращения кристалла здесь в 10 раз выше по сравнению с методом Киропулоса (40—60 об/мин). Тигель здесь также приводится во вращение. Скорость вытягивания кристалла в среднем составляет 0,1—4 см/ч и должна быть равна скорости кристаллизации. Отставание скорости подъема может привести к поликристаллическому росту, опережение — к уменьшению диаметра образца (в предельном случае — к разрыву).

При изменении скорости вытягивания изменяются диаметры образца, что приводит к большим температурным напряжениям, особенно на границе раздела. Одновременно изменяется коэффициент распределения примеси, т. е. монокристалл становится «зональным» в отношении лигирующей его примеси. К аналогичным последствиям приводят колебания температур кристаллизации.

Равномерность вытягивания монокристалла и стабильность температуры кристаллизации — важнейшие условия выращивания совершенных монокристаллов методом Чохральского. Желательная стабильность скорости вытягивания должна составлять $\pm 1\%$, допустимые колебания температур — не больше $\pm 0,5^\circ$.

Колебания температуры устраняются точным регулированием степени нагрева или особо тщательной тепловой изоляцией. Температурный перепад и форму фронта кристаллизации можно регулировать посредством вспомогательных нагревателей (рис. 159) или путем охлаждения либо самой затравки, либо ее держателя (холодильника). Последний охлаждают водой или холодным газом.

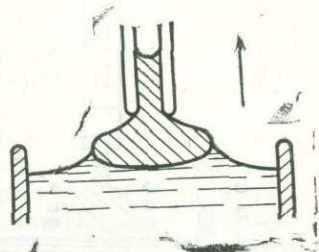


Рис. 158. Приготовление затравки с помощью капиллярной трубки

В аппаратуре, используемой для вытягивания монокристалла, предусматривается устранение механических колебаний, которые способствуют неправильному росту кристалла, с дефектами.

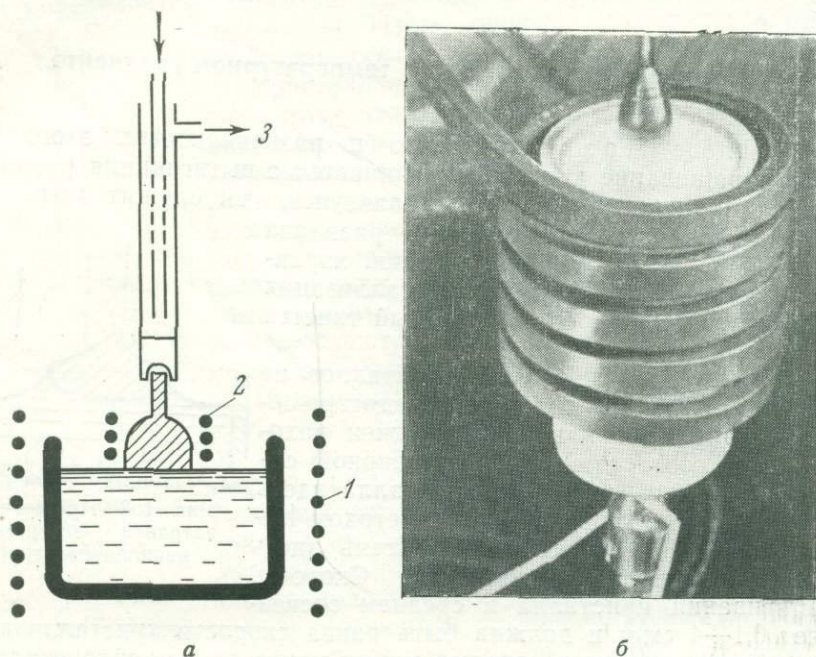


Рис. 159. Приспособление для создания плоского фронта (а):
1 — основной нагреватель; 2 — дополнительный нагреватель; 3 — вода
или холодный газ.

Нагреватель вместе с вытянутым кристаллом (б)

Механические колебания, т. е. неравномерность скорости вращения и вытягивания, устраняются тщательной регулировкой механической системы. Особенно важно, чтобы приводные механизмы для вытягивания и вращения были достаточно мощными и могли преодолевать трение в кольцевом уплотнении. При нагревании держателя, а также при конденсации на нем пара трение возрастает. Установке необходимо придать такое положение, которое исключало бы возможность ее вибрации.

В методе Чохральского поддерживают плоский фронт кристаллизации. Это ослабляет механические напряжения при охлаждении и позволяет избежать деформации монокристаллов в пластическом состоянии. Кроме того, плоский фронт кристаллизации обеспечивает равномерное распределение легирующей примеси в объеме кристалла.

Особое внимание уделяется качеству затравки. Примером того, как выращиваемые кристаллы наследуют субструктуру затравки, может служить кристаллизация двойниковых дендрит-

ных лент и нитей германия (см. рис. 101). Входящие углы тройника становятся предпочтительными местами приложения частиц, благодаря чему дендриты разрастаются с большой скоростью (10 см/мин) при переохлаждении на 5—10°С. Хрупкий германий в форме ленты шириной 3—5 мм и толщиной 100—300 мкм становится гибким. Поверхность ленты, совпадающая с гранью (111), более совершенна по сравнению с обработанной (лучшая механическая полировка дает величину обработанного слоя в 1 мкм).

Германиевая дендритная нить диаметром 25 мкм представляет собой тот же тройник округлой формы.

За последние годы разработка и конструирование установок для выращивания монокристаллов из расплава методом Чохральского, получившим широкое применение особенно для выращивания полупроводниковых и лазерных кристаллов, производились по пути ликвидации таких недостатков, как: 1) взаимодействие расплава и контейнера; 2) осложнение условий кристаллизации в какой-либо среде, отличной от кислородной; 3) термоконвекция, связанная с увеличением объема расплава при наличии температурных градиентов и нарушающей стабильные условия кристаллизации; 4) трудности, связанные с необходимостью управления градиентами температуры в зоне кристаллизации. Эти трудности возрастают по мере увеличения размеров кристаллов.

В совершенствовании метода Чохральского широко используются возможности прецизирования всего процесса кристаллизации. Имеется в виду чистота контролируемой атмосферы, малые температурные градиенты, большая стабилизация источника нагрева и др. Используются малоинерционные печи (чаще индукционный нагрев), позволяющие вести гибкое управление температурой. Материалом рабочей камеры служит нержавеющая сталь. Разработан вариант бестигельного процесса кристаллизации.

При выращивании кристаллов желательны либо вакуум, либо инертная атмосфера, например, лазерных материалов — азот, аргон, слегка (3—4%) подкисленные кислородом.

Растущий спрос на совершенные монокристаллы делает необходимым полную автоматизацию аппаратуры для их выращивания, позволяющую достигнуть высокой стабильности процессов даже при больших объемах расплава (несколько литров). Весовой контроль при выращивании крупных кристаллов рубина диаметром ~10 см и длиной ~0,5 м осуществляется с помощью пьезодатчика. Приращение веса линейно зависит от времени.

Преимущества метода Чохральского таковы, что он позволяет получать: 1) бездислокационные и малодислокационные кристаллы; 2) кристаллы с заданной дислокационной структурой; 3) кристаллы с очень равномерным распределением вводимых легирующих примесей.

Получение бездислокационных и малодислокационных кристаллов

В. Дэш (1960) на примере Si первым показал возможность предотвращения «прорастания» дислокаций из затравки. Достигается это созданием тонкой «перетяжки», т. е. уменьшением диаметра затравочного кристалла перед разрачиванием, тем самым присутствующие в затравке в небольшом количестве дислокации получают возможность выхода за пределы кристалла, заканчиваясь на его поверхности.

Лучше удаляются дислокации из кристалла при выращивании его в направлении, образующем большой угол к плоскостям скольжения, в которых преимущественно расположены дислокации. Для кристаллов с решеткой алмаза такими направлениями роста являются $[100]$ и $[111]$.

Поскольку переползание дислокаций происходит в область кристалла, пересыщенную вакансиями, «перетяжку» выращивают при высоком осевом температурном градиенте и с большой скоростью. На примере же Si показано, как изменение скорости кристаллизации, скорости вращения затравки и тигля, а также уровень расплава в процессе выращивания, по Чохральскому, оказывают значительное влияние на величины осевых и радиальных температурных градиентов в системе расплав — столбик — кристалл. Температурное кри-поле в столбике расплава играет важную роль в формировании фронта кристаллизации.

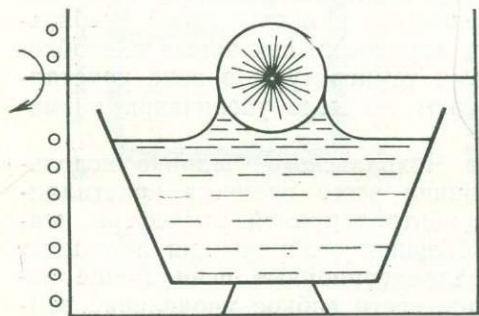


Рис. 160. К методу разрачивания кристаллических дисков

При выращивании тонкой «шейки» создаются условия, благоприятствующие уменьшению напряжений в ней.

С учетом всех факторов, влияющих на формирование дислокационной структуры кристаллов, разрабатываются методы получения малодислокационных кристаллов из расплава, при этом создаются оптимальные температурные поля в системе расплав — кристалл, уменьшаются температурные градиенты в кристалле. В методе Чохральского это достигается в основном созданием специальной конструкции нагревателей и тиглей, а также использованием системы экранов, обеспечивающей радиационную защиту расплава и кристалла. Для этих целей иногда используются активные обогревающие экраны.

Для получения более совершенных кристаллов по сравнению

с крупными используется метод разрачивания кристаллических дисков (рис. 160). Диск диаметром ~ 2 см, зажатый цапговыми зажимами, разрачивается со скоростью 20 (CsI, LiF) и 25—30 мм/ч (нафталин). Так выращивают кристаллы полупроводников определенной толщины и радиуса без дополнительной работы по ориентировке образца. Конструкция установки позволяет получать кристаллы в виде конусов и шаров.

Большие достижения имеются в получении совершенных полупроводниковых кристаллов Ge, Si и GaAs. Выращены бездислокационные кристаллы Si диаметром 76 мм и более, Ge — 35 мм и содержащие $\sim 10^2$ — 10^4 см⁻² дислокаций кристаллы GaAs диаметром 20 мм.

Получение кристаллов с заданной дислокационной структурой

Известно (§ 3 гл. VIII), что дислокации не всегда ухудшают свойства монокристаллов.

Выращивание монокристаллов с заданной дислокационной структурой означает получение кристаллов с заданным распределением дефектов определенного типа. Решение этой задачи связано с большими технологическими трудностями.

Кристаллы с заданной дислокационной структурой получают, в частности, внецентровым вытягиванием, применяемым в методе Чохральского. Выращивание производится не из центральной области, а из области, которая смещена к стенке тигля на определенную величину. Равномерное распределение дислокаций в кристалле здесь обусловлено переползанием дислокаций из полос скольжения.

При выращивании бикристаллов Ge используют вытягивание на две наклонные под определенным углом друг к другу ориентированные в направлении [100] затравки. Вдоль всей длины плоской границы срастания бикристалла отмечают параллельные ряды краевых дислокаций, плотность которых задается углом наклона затравок.

Одним из способов получения монокристаллов с заданной дислокационной структурой является целенаправленная пластическая деформация уже выращенных бездислокационных кристаллов.

Получение кристаллов с равномерным распределением легирующих примесей

Легирование кристаллов существенно влияет на их дислокационную структуру, особенно, если эта примесь неравномерно распределена в объеме кристалла.

Совершенствование методов выращивания кристаллов с легирующими примесями осуществляется по линии устранения (или ослабления) основных причин слоистой примесной неоднородности: колебаний температуры в расплаве, обусловленных характером его перемешивания, и асимметрии теплового поля у фронта кристаллизации в условиях вращения кристалла или тигля с расплавом. Важные меры борьбы со слоистой неоднородностью — наложение на расплав постоянного магнитного поля, увеличивающего кинематическую вязкость расплава, снижающего интенсивность конвективного перемешивания и устраняющего колебания температуры в расплаве. К аналогичным результатам приводит снижение температурных градиентов, а также применение

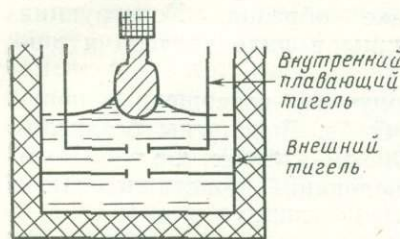


Рис. 161. Метод плавающего тигля

различных вариантов интенсивного принудительного перемешивания; длительный температурный отжиг.

Увеличение скорости выращивания, интенсивности перемешивания расплава и температурных градиентов у границ раздела приводит к ячеистой субструктуре. То же получаем и при нарушении стехиометрии.

Выращенный сильно легируемый монокристалл представляет собой метастабильную систему, в которой с течением времени возможно изменение формы нахождения легирующей примеси, а соответственно — структуры и свойств.

Для выращивания тугоплавких полупроводниковых материалов (Si, Ge и др.), взаимодействующих с материалом тигля, используется бестигельный вариант метода Чохральского, благодаря которому исключается загрязнение кристалла материалом тигля. Кристалл растет вытягиванием расплава, образующегося в брикете из исходного материала, при этом диаметр брикета должен быть в 3—4 раза больше диаметра кристалла.

Возможность бестигельного выращивания кристаллов из расплава становится реальной в условиях невесомости на орбитальных космических станциях. Но в этом направлении существует много нерешенных вопросов, в частности, как будет вести себя жидкий шар, если его коснуться стержнем или другим твердым телом простой геометрической формы.

Методом плавающего тигля (рис. 161), обеспечивающим подпитку расплавом, получают кристаллы с равномерным распределением легирующей примеси в условиях, когда объем расплава больше объема кристалла примерно в 4 раза. Программой изменения скорости роста можно варьировать захват примеси и диаметр кристалла.

В методе получения кристаллов с периодически меняющимся составом примеси предусматривается использование эксцентрика с диском, с помощью которого кристалл совершает возвратно-поступательное движение по вертикали. Периодические структуры, например CsI, получают в целях увеличения КПД квантовых генераторов путем добавления таким образом отражательных слоев из примеси $MnCl_2$ толщиной от микрона до нескольких миллиметров.

Выращивание кристаллов определенной формы

Метод Степанова (1975), представляющий собой разновидность метода Чохральского, позволяет вытягивать кристаллы любой формы и тем самым избежать как огромные потери монокристаллов при их распиловке и обработке, так и вносимые ими структурные нарушения.

Сущность метода получения монокристаллов определенной формы состоит в первоначальном формировании объема жидкости за счет различных эффектов, позволяющих жидкости сохранить форму; затем сформированный объем жидкости кристаллизуется. Рост монокристалла обеспечивается на затравке или подбором режимов кристаллизации (весьма интересно «поедание» одного кристалла другим).

На рис. 162 показаны условия формирования жидкости без участия стенок сосуда, на рис. 163 — использование формообразователя, которому можно придать самый различный вид. В формообразующее устройство можно ввести электрическое поле, дополнительное давление на столб жидкости и т. д.

Большую роль играют капиллярные явления, которые определяют форму столба жидкости, образующегося за вытягиваемым из нее предметом. На принципе капиллярного формообразования основывается получение тонких нитей и пленок для радиоэлектроники.

При кристаллизации учитываются смачивающие свойства формообразователя, температура в зоне кристаллизации, скорость вытягивания; положение расплава по отношению к формообразователю или добавочное давление, подающее жидкость в канал формообразователя; также охлаждение по периметру растущего кристалла. Субструктура (совершенство) монокристалла регулируется соотношением градиентов температур в области жидкого участка и в толщине растущего кристалла.

Только в условиях малого переохлаждения вблизи фронта кристаллизации и большого температурного градиента передается кристаллу та форма, которая задается формирующим устройством. При этом поверхность монокристалла зеркально гладкая по всей периферии монокристалла и не имеет заметных следов граней.

При выращивании монокристаллов методом Степанова можно осуществлять последовательно и непрерывно их термообработку, наносить на их поверхность слои других веществ, получать многослойные структуры с $p-n$ -переходами.

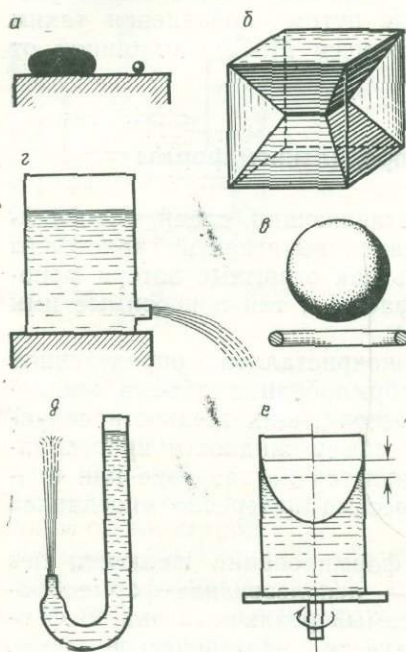


Рис. 162. Определенная форма жидкости за счет различных эффектов: *a* — капли ртути на стекле; *b* — жидкая пленка на металлическом каркасе; *в* — расплавленный металл «подвешен» в высокочастотном электромагнитном поле; *г*, *д* — струи жидкости под напором (фонтаны); *e* — жидкость во вращающемся сосуде

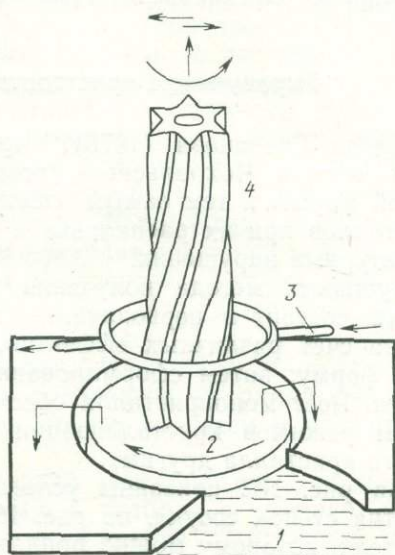


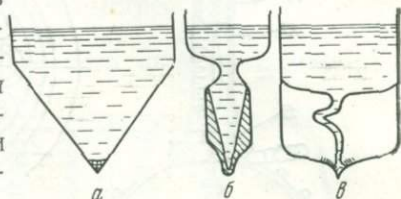
Рис. 163. Схема получения монокристалла в виде литой оребренной трубки: *1* — расплав; *2* — формообразователь; *3* — холодильник; *4* — монокристалл, вытягиваемый из расплава. Стрелки указывают виды движения, которые придается образцу в процессе его вытягивания из расплава

Выращивание монокристаллов определенной формы можно осуществить из различных растворов, в том числе водных, самых различных материалов: металлов, полупроводниковых соединений, интерметаллоидов различных солей, ферритов, окислов, органических веществ и др.

Перемещение тигля или печи в температурном градиенте

Это большая группа методов (точнее, методик), в которой методы Бриджмена и Стокбаргера представляют собой разновидности методов Таммана, Обреимова, Шубникова и др.

Сущность их состоит в том, что расплав помещают в тигель, который медленно опускают из высокотемпературной части печи в низкотемпературную через диафрагму (см. рис. 151). Кристаллизация начинается в суженной донной части тигля в момент прохождения его через диафрагму. Из образовавшихся на дне нескольких затравочных кристаллов выживет один, у которого ось роста параллельна образующей тигля (рис. 164, а). Иногда, чтобы обеспечить выращивание монокристалла, на некотором расстоянии от дна тигля делают еще одно сужение (рис. 164, б).



На рисунке 164, а показан тигель, в котором были выращены крупные монокристаллы органических веществ: нафталина и антрацена.

Рис. 164. Приготовление монокристаллической затравки методом отбора:

а — коническая верхушка для «естественного» отбора; б — отбор с помощью сужения; в — кварцевый тигель с узкой изогнутой трубкой для отбора

Выращиваемые этими методами монокристаллы принимают форму тигля, в результате чего в них неизбежны напряжения, которые иногда приводят к растрескиванию монокристалла. Вторым существенным недостатком этих методов в невозможности контроля ориентации кристалла. Несмотря на это, методы одностороннего охлаждения растущего кристалла широко используются при выращивании монокристаллов различных веществ, так как позволяют путем применения разного рода диафрагм и систем дополнительного нагрева управлять температурными градиентами особенно в зоне кристаллизации.

Методом Обреимова и Шубникова впервые научились выращивать монокристаллы металлов в пробирке с тонко оттянутым запаянным концом, из которой откачивается воздух до давления около $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., чтобы металлу дать возможность заполнить капиллярную часть трубки. Конец капилляра охлаждается холодной струей воздуха. В нем возникает кристаллический зародыш, который при дальнейшем охлаждении растет, постепенно заполняя собой трубку.

В методе Бриджмена предусматривается перемещение с помощью электромотора или часового механизма тигля с расплавом в трубчатой электрической печи. Иногда поднимается печь, а тигель остается неподвижным.

Для получения монокристалла необходима такая скорость опускания, которая обеспечит рассеивание тепла, выделяющегося при кристаллизации. Очевидно, что эта скорость погружения должна быть несколько меньше скорости роста кристалла вдоль трубки, в противном случае верхние части расплава будут кристаллизоваться самостоятельно, вне ориентирующего воздействия

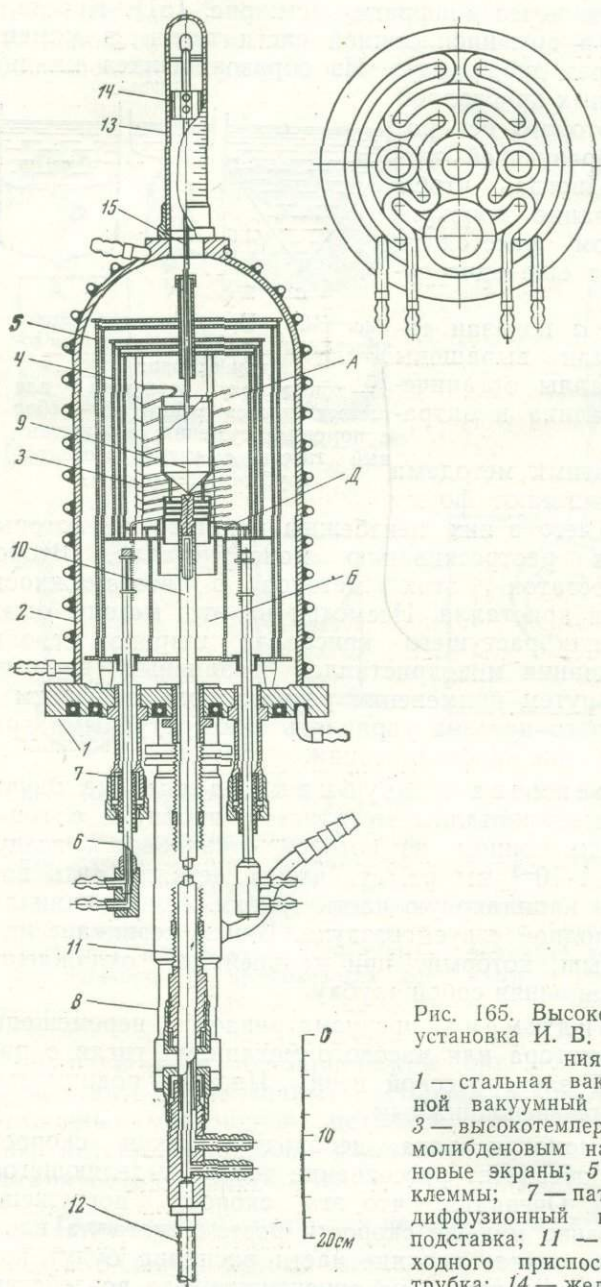


Рис. 165. Высокотемпературная вакуумная установка И. В. Степанова для выращивания кристаллов:

- 1 — стальная вакуумная плита; 2 — стальной вакуумный колпак с холодильником;
- 3 — высокотемпературная электронагреватель с молибденовым нагревателем;
- 4 — молибденовые экраны; 5 — никелевые экраны; 6 — клеммы;
- 7 — патрубки для клемм; 8 — диффузионный насос; 9 — тигель; 10 — подставка; 11 — сифон; 12 — винт самоходного приспособления;
- 13 — стеклянная трубка; 14 — железный якорь; 15 — молибденовый прут

продвигающейся грани монокристалла, и в тигле может появиться несколько кристаллов различной ориентировки.

В отличие от метода Бриджмена в методе Стокбаргера используется металлический опорный стержень, охлаждающий центральный участок дна тигля. Расположенный непосредственно над стержнем, он будет охлаждаться быстрее всего. По-видимому, подставка-стержень, отводя тепло вдоль кристалла, тем самым благоприятствует созданию плоского фронта кристаллизации и поэтому важно обеспечить между тиглем и подставкой хороший тепловой контакт.

Охлаждение расплава в методе Стокбаргера, как и в методе Бриджмена, достигается опусканием тигля с расплавом из одной части печи в другую. Опускание тигля в холодную область обеспечивает, если нужно, и закалку кристалла или, в случае необходимости, последующий отжиг при определенной температуре для снятия напряжений в монокристалле, вызванных в значительной мере большим температурным градиентом.

Опускать тигель можно различными способами, однако удобнее механическая система опускания, которая должна быть достаточно устойчивой и свободной от вибраций и сотрясений.

По методу Стокбаргера, печи можно располагать и горизонтально, что позволяет лучше регулировать состав выращиваемого кристалла.

Оптимальные условия остаются такими же, как и при вытягивании из расплава (термическая и механическая стабильность, плоский фронт кристаллизации).

И. В. Степанов (1957) внес некоторые конструктивные изменения в печи Стокбаргера. Он упразднил нагрев нижней части печи (рис. 165, Б), а в верхней (рис. 165, А) наряду с боковым нагревателем ввел кольцевой нагреватель вокруг диафрагмы (Д). Благодаря этому, во-первых, увеличивается температурный градиент в зоне роста кристалла (рис. 166), во-вторых, можно регулировать форму изотерм кристаллизации. Изменением соотношения мощностей нагрева бокового нагревателя диафрагмы форма изотермы кристаллизации может быть изменена от сильно вогнутой до сильно выпуклой. При больших нагрузках на кольцевой нагреватель (при одной и той же суммарной мощности) изотерма кристаллизации становится выпуклой. Распределение температуры в печи, указанное на рис. 165, обеспечивает, таким образом, выпуклый фронт роста монокристалла.

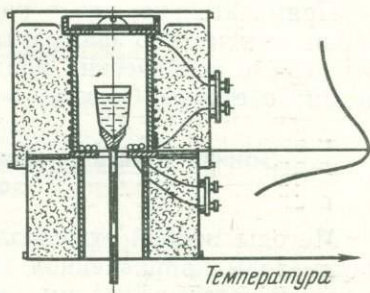


Рис. 166. Печь И. В. Степанова с регулируемой формой изотерм

Обычно на установке Стокбаргера скорость роста монокристалла изменяется в пределах от 10 до 1 мм/ч.

Метод Стокбаргера был впервые использован для получения монокристаллов оптического флюорита и фтористого лития и остается наиболее удобным способом выращивания многих полупроводниковых, щелочно-галогидных кристаллов и сегнетоэлектриков; он не пригоден для выращивания кристаллов веществ, которые при затвердевании расширяются (германий, кремний и т. п.).

Примечательно, что в качестве исходного сырья при выращивании оптического флюорита нашли применение предварительно очищенные технические плавиковые шпаты некоторых месторождений Советского Союза.

Зонная кристаллизация и очистка вещества методом зонной плавки

Методы зонной кристаллизации вещества вошли в практику как методы направленной кристаллизации, при которой примеси отталкиваются растущим кристаллом и сосредотачиваются в жидкой фазе (рис. 167). Если отделить ту часть образца, которая закристаллизовывалась первой, и повторить процесс, то мож-

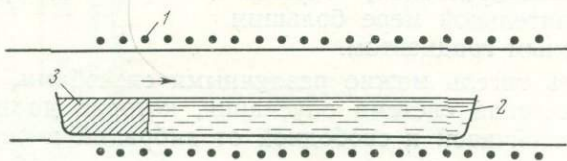


Рис. 167. Направленная кристаллизация:
1 — нагреватель; 2 — жидкая фаза; 3 — твердая фаза

но достичь значительной очистки вещества. Захваченные же кристаллом примеси распределяются при соответствующих условиях равномерно.

Методы Бриджмена, Стокбаргера и Штебера представляют собой примеры методов направленной кристаллизации.

В. Пфани (1960), используя принцип направленной кристаллизации, разработал метод зонной плавки, который считается одним из лучших методов очистки исходных материалов и которым можно выращивать особо чистые кристаллы и получать материалы с равномерным распределением примесей заданной концентрации. Руководствуясь диаграммой состояния системы, этим методом можно получить неустойчивые интерметаллические соединения или перитектические сплавы. С помощью зонной плавки относительно легко создавать в полупроводниках переходы типа $p-n$, $n-p-n$ и т. д.

Сущность метода зонной кристаллизации или зонной плавки состоит в следующем. На одном конце лодочки (рис. 168), загруженной исходным поликристаллическим материалом (слиток), помещают монокристаллическую затравку. Специальным нагревателем его плавят на небольшом участке, в узкой зоне у затравки, до оплавления ее поверхности, далее зона расплавленного материала перемещается с определенной скоростью вдоль слитка от затравки, на поверхности которой начинается кристаллизация.

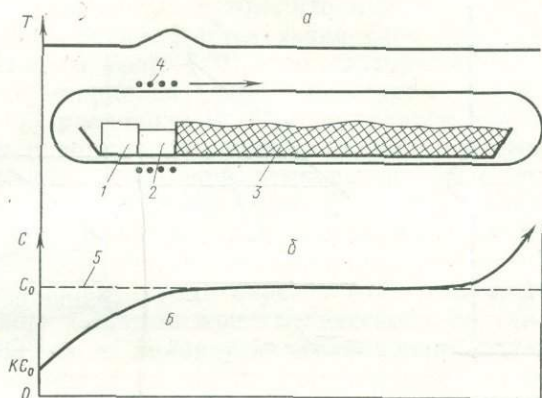


Рис. 168. Выращивание кристаллов методом зонной плавки (а) и примерное распределение (концентрация) примесей до (б) и после однократного прохода расплавленной зоны (б).

Направление движения слева направо: 1 — затравка; 2 — расплав; 3 — поликристаллический слиток; 4 — нагреватель

Перемещение зоны может происходить в результате движения нагревателя вдоль слитка или движения слитка сквозь нагреватель.

Зонную плавку можно вести и без лодочки при расположении поликристаллического образца и затравки на одной вертикали. Расплавленная зона удерживается между затравкой и слитком силами поверхностного натяжения (рис. 169). Затравку и слиток закрепляют в металлических зажимах или иным способом. Бестигельный метод, или метод «плавающей зоны», особенно пригоден для кристаллизации тех веществ, которые подобно кремнию, взаимодействуют с материалом тигля. Этим методом с использованием электронно-лучевого нагрева были выращены монокристаллы наиболее тугоплавких веществ: вольфрама, молибдена и титана.

Иногда используют магнитное подвешивание расплавленной зоны. Поликристаллическому образцу придается форма цилиндрического стержня, закрепленного с обоих концов и лежащего горизонтально. Вдоль стержня пропускают постоянный ток, и в том месте, где должна плавиться зона, создают горизонтальное магнитное поле, перпендикулярное стержню. При определенном соотношении силы тока и напряженности магнитного поля подъемная сила в точности уравнивает силу тяжести.

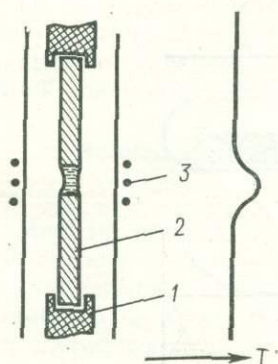


Рис. 169. Бестигельный метод кристаллизации:

1 — держатель; 2 — стержень; 3 — зонный нагреватель

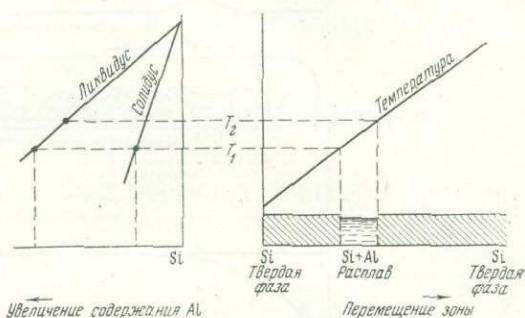


Рис. 170. Выращивание кристаллов по методу зонной плавки с температурным градиентом

Методы зонной кристаллизации многообразны и применимы к широкому классу веществ: металлам и неметаллам, неорганическим и органическим соединениям. Исключение составляют вещества, особенно органические, с крупными размерами молекул, определяющими высокую вязкость и слабое образование центров кристаллизации.

Методами зонной кристаллизации получают кристаллы из паров, растворов, расплавов и твердого состояния. Часто зонную плавку применяют для кристаллизации соединений, обладающих при температуре плавления высокой упругостью паров. Состав расплава, а следовательно, и кристалла в любой момент определяется скоростью реакции пара с жидкостью, а также осаждением его на кристалл и растворением по мере движения зоны. Выращиванию соединений с летучими веществами способствует «подкормка» летучей компонентой, чем регулируется стехиометрия материала. Подкормку ведут с помощью дополнительной обмотки, окружающей источник летучей компоненты (см. рис. 152). Так выращивают кристаллы PbS, BiTe, PbSe, PbTe, а также ряда интерметаллических соединений.

Упругость пара летучих компонентов можно «подавить» с помощью газовой рубашки, понижающей скорость испарения из расплава. Доказано, например, что упругость пара мышьяка в атмосфере водорода приблизительно в 100 раз меньше, чем в вакууме.

Для выращивания монокристаллов из растворов в расплавах металлов Пфанн предложил метод зонной плавки с температурным градиентом. Преимущество его состоит в том, что через слиток перемещается зона малой ширины.

Принцип этого метода в том, что между двумя слитками, например кремния, располагается узкий слой жидкого сплава алюминия с кремнием (рис. 170), температурный градиент ($T_2 - T_1$) в этом случае направлен перпендикулярно слою сплава. При температуре T_1 расположенный слева слиток кремния находится в равновесии с жидким сплавом, т. е. сплав насыщен кремнием. У правой границы зоны при температуре T_2 сплав кремния не насыщен — слиток кремния здесь будет растворяться в жидкой зоне. Благодаря этому расплав становится пересыщенным для температуры T_1 , в результате чего кремний кристаллизуется у левой границы зоны. Зона через слиток перемещается к более горячему концу. Состав кристаллического слитка определяется кривыми солидуса и ликвидуса. Приближение линии солидуса к вертикали указывает на малую растворимость алюминия в кремнии, что дает возможность получать этим методом достаточно чистые монокристаллы. Как видно из рис. 170, скорость движения зоны тем выше, чем больше температурный градиент и коэффициент диффузии в жидкости и чем меньше линия ликвидуса отклоняется от горизонтального направления. Скорость перемещения зоны может зависеть также от дефектов монокристаллической затравки.

Одно из преимуществ метода зонной плавки в простоте его исполнения. Аппаратура состоит из печи, поддерживающей температуру всего слитка; нагревателя, создающего расплавленную зону длиной не более $1/10$ длины слитка; приспособления для поддержания слитка и устройства для перемещения зоны вдоль слитка.

Зонным нагревателем может служить трубчатая печь, заключенная в кварцевый, алундовый, пирофиллитовый или асбестовый кожух (см. рис. 153). Перемещение нагревателя обеспечивается с помощью вала электропередачи или червячного привода.

Дополнительный нагрев зоны иногда осуществляется индукционными токами.

Для нагрета пользуются концентрацией лучистой энергии на слитке с помощью зеркал. Ширину зоны и температурный градиент можно регулировать соответствующим фокусирующим устройством.

Для зонной плавки тугоплавких материалов, таких, как вольфрам, молибден и тантал, используется нагрев путем электронной бомбардировки. Под действием высокого напряжения (несколько киловольт) испускаемые катодом электроны ускоряются и бомбардируют слиток в области анода, обеспечивая сильный местный нагрев иногда до 3500°C . Этим способом осуществляется зонная плавка окиси алюминия.

В методе Ричардса зона создается за счет тепловой изоляции. Зонный изолятор тепла проходит вдоль равномерно нагретой трубки и обеспечивает плавление исходного материала на данном участке. Выросшие в таких условиях кристаллы менее дефектны.

Оптимальные условия кристаллизации методом зонной плавки сводятся к плоской изотерме кристаллизации, небольшому температурному градиенту, т. е. малой скорости роста и малым механическим и температурным колебаниям. Увеличенный температурный градиент способствует равномерному распределению примесей в выращиваемом кристалле. Регулировка фронта кристаллизации и температурного градиента осуществляется с помощью зонного нагревателя, а также путем охлаждения затравки. Оптимальная скорость перемещения зоны для разных материалов изменяется в пределах от 1 до 20 см/ч.

В целях очистки вещества проход зоны вдоль слитка (образца) повторяется многократно, причем всякий раз концы слитка, где скапливаются примеси, отрезают и зонной плавке подвергают срединную часть. Процесс этот можно полностью автоматизировать. При этом вдоль образца с помощью нескольких расположенных в ряд нагревателей непрерывно поддерживается несколько расплавленных зон. Такой процесс непрерывной зонной плавки позволяет достигнуть максимальной степени очистки материалов за короткие сроки.

Разработка методов зонной плавки, теоретическая и экспериментальная, связана с именем Пфанна, показавшего, как результаты очистки вещества этим методом зависят от условий опыта: протяженности зоны, длины слитка, числа проходов, скорости перемещения зоны и степени перемешивания расплава, а также от такой характеристики материала, как коэффициент распределения K .

Поскольку зонной плавкой очищают вещества, с массовым содержанием примесей меньше $10^{-3}\%$, обычные диаграммы состояния оказываются пригодными лишь на первом этапе изучения для качественной оценки K и для ее сравнения с единицей. Для точного определения величины K нужны специальные исследования. Прежде всего используют выведенное Пфанном уравнение концентрационного профиля для идеализированного случая: в двухфазной системе расплав в любой момент времени однороден, диффузия примесей в твердой фазе пренебрежительно мала, а величина K постоянна. Допущения эти оправдываются, когда

монокристалл выращивают из хорошо перемешиваемого расплава.

Выражение для концентрационного профиля имеет вид

$$C = KC_0(1 - g)^{(K-1)}, \quad (X.2)$$

где C — количество примесей в единице объема кристалла; C_0 — исходная концентрация растворенного вещества; g — закристаллизовавшаяся доля первоначального объема.

Рассчитанное по этому уравнению распределение примеси для различных значений величины K показано на рис. 171. Подобное распределение примеси характерно для случая кристаллизации по методу Стокбаргера и вытягивания кристаллов из расплава.

Из формулы (X.2) при известных C и C_0 можно рассчитать K .

Но коэффициент распределения не остается строго постоянным.

Значение K зависит от температуры, а поскольку примесь влияет на температуру затвердевания (концентрационное переохлаждение), то численное значение K зависит также и от концентрации примеси. Главная же причина непостоянства K заключается в том, что в процессе кристаллизации может не

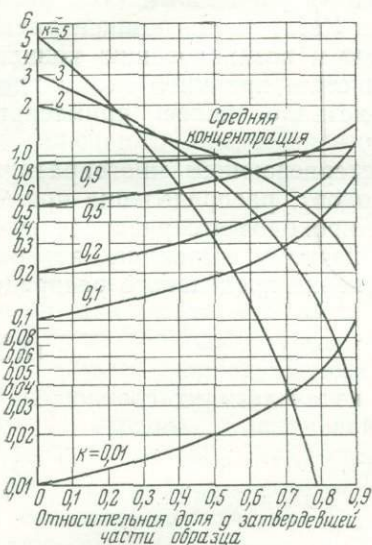


Рис. 171. Кривые направленной кристаллизации (по В. Панну)

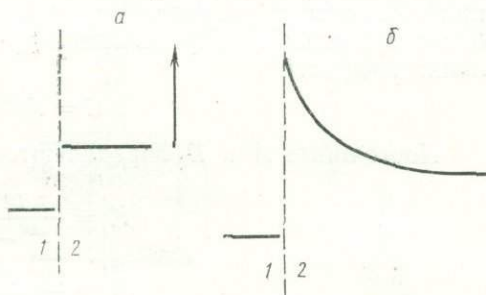


Рис. 172. Распределение примесей вблизи поверхности раздела между жидкой (2) и твердой (1) фазами ($K < 1$): а — равновесный случай; б — кристаллизация с конечной скоростью. Стрелка показывает концентрацию примеси

хватить времени для достижения полного равновесия между жидкой и твердой фазами. Концентрация примеси в расплаве непосредственно перед фронтом кристаллизации выше, чем в остальной части расплава, если $K < 1$ (рис. 172), и ниже, если $K > 1$. Диффузия в жидком слое вблизи поверхности раздела жидкой и твердой фаз, даже если жидкость перемешивается механически,

всегда остается определяющим фактором. Концентрационное распределение соответствует значениям эффективного $K_{эф}$, лежащим в пределах $K \leq K_{эф} \leq 1$. В общем случае толщина слоя δ (V.47), в котором диффузия играет решающую роль, зависит от скорости перемешивания

$$K_{эф} = \frac{K}{K + (1 - K_0) e^{-\frac{\delta}{D} \lambda}}$$

Если расплав не перемешивается и, следовательно, δ увеличивается, то такое же значение $K_{эф}$ будет наблюдаться при меньших скоростях роста.

Перемешивание и скорость движения зоны наиболее важны в условиях зонной плавки. Чем больше скорость кристаллизации, тем меньше время диффузии примесей в расплав и тем резче скачок на концентрационном профиле. Увеличенная концентрация примеси в обогащенном слое приводит к возникновению концентрационного переохлаждения и может стать причиной аномальной скорости роста и образования в кристалле полос примесного захвата.

Пфанн показал, что в слитке, претерпевающим многократную зонную плавку (большое число проходов), распределение примесей изменяется. Однако после многих проходов это распределение приближается к равновесному или конечному состоянию, которое будет предельным. Пфанн вывел уравнение предельного распределения примесей

$$C = Ae^{Bx}. \quad (X.3)$$

Постоянные A и B определяются из следующих соотношений:

$$K = \frac{Bl}{e^{Bl} - 1},$$

$$A = \frac{C_0 BL}{e^{BL} - 1},$$

где l — длина жидкой зоны; L — общая длина слитка; x — длина пройденного зоной участка.

Для ряда веществ получены кривые предельного распределения примеси, рассчитанные на различные значения K .

Очистка вещества методом зонной плавки дает высококачественную продукцию — массовое содержание примесей может быть доведено до $10^{-8}\%$.

Наилучшую очистку способен дать двухстадийный процесс. В предварительной стадии используют длинный слиток, резкий температурный перепад, возвратно-поступательное движение с максимальным числом зон, перемещающихся со скоростью 10—20 см/ч, при постоянном перемешивании расплава.

На второй стадии концы длинного слитка отрезают и плавят его срединную часть. Условия здесь должны в большей мере подходить для выращивания монокристаллов: малая скорость перемещения зон (0,5 см/ч), плоский фронт кристаллизации со слабым температурным перепадом, минимальные механические и температурные колебания в системе. Вторую стадию очистки желательно проводить на монокристаллическом образце.

Метод Вернейля

Метод Вернейля — бестигельный метод кристаллизации. Конструкция горелки позволяет изменять термические условия и влиять на размеры кристалла. Температура регулируется изменением соотношения O_2 и H_2 , измеряемого ротаметрами. В других методах для этого требуются печи сложных конструкций. Решающий фактор для успешного выращивания кристаллов — максимальная измельченность исходного материала (размер порошка составляет 1—2 мкм).

Метод Вернейля, разработанный для получения монокристаллов корунда, становится все более универсальным. Им получают кристаллы ферритов группы шпинелей $M_2^{III} [M^{II}O_4]$, часть которых встречается в природе, гранаты, сегнетоэлектрические кристаллы, окислы (в том числе рутил). Если вместо горелки Вернейля использовать плазменный шнур, т. е. струю очень горячего, частично ионизированного газа, то можно вырастить кристаллы таких тугоплавких веществ, как ZrO_2 , Nb, MgO. Сущность метода Вернейля и техническое оформление состоят в следующем.

Латунная трубка (рис. 173) соединена с бункером, снабженным боковым отверстием

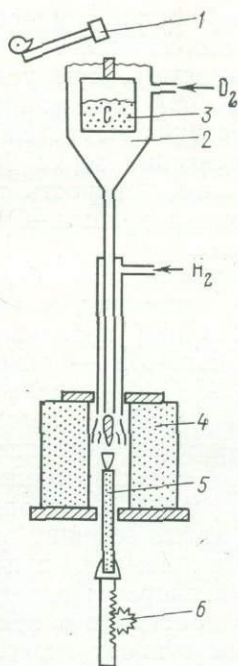


Рис. 173. Установка Вернейля:
1 — молоточек;
2 — бункер; 3 — сосуд с сетчатым дном; 4 — муфель; 5 — керамический штифт; 6 — часовой механизм

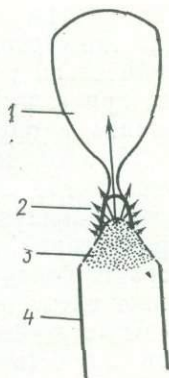


Рис. 174. Геометрический отбор зародыша:
1 — кристаллическая буля; 2 — затравочный кристалл; 3 — спеченный материал; 4 — керамический штифт

для подачи кислорода. Эта трубка вставлена в более широкую латунную трубку также с боковым отверстием для поступающего водорода. Нижние концы концентрических трубок открываются в муфель из огнеупорной глины, внутри которого имеется «свеча» из огнеупорного материала или керамический штифт. Эта «свеча» может перемещаться вертикально с помощью механизма. Внутри бункера помещен сосуд с сетчатым дном. Небольшой молоточек периодически отклоняется зубчаткой и, слегка ударяя о воронку, заставляет порошок окиси алюминия небольшими порциями просыпаться через сетчатое дно сосуда и падать на свечу, конец которой омывается пламенем гремучего газа. Падающая пудра частично расплавляется пламенем газа и на конце свечи спекается в конический шарик. Когда шарик достигает определенной величины, включают спуск и далее регулируют температуру пламени в вершине конуса так, чтобы расплавленные пылинки, попадая на затравку, могли к ней прирастать. Эти условия обеспечивают выживание одного кристалла, ориентированного по градиенту температур (рис. 174). Ориентация нарастающей «бульки» будет соответствовать такой ориентации зерна шейки, при которой осуществляется максимальная скорость роста. Необходимы соосность горелки и затравки и вращение затравки для обеспечения однородности ее питания.

Шихтой для выращивания бесцветного монокристалла корунда служит окись алюминия, к которой при выращивании красного рубина добавляют небольшое количество окиси хрома, а для получения сапфира — окись кобальта. Порошок Al_2O_3 (кубическая γ — Al_2O_3 в отличие от выращиваемых гексагональных кристаллов α — Al_2O_3) изготавливается обычно путем прокаливания в определенных условиях алюмо-аммиачных квасцов.

Для получения ориентированных монокристаллов корунда в конструкции аппарата С. К. Попова разработана точно регулируемая подача шихты, вершину монокристалла держат в строго ограниченной зоне пламени, причем можно увеличить диаметр стержня подачей кислорода; определено и стабилизировано положение растущего кристалла в зоне пламени гремучего газа.

Автоматический суппорт позволяет просто и точно регулировать скорость опускания кристалла по мере его роста.

Аппарат системы Попова дает возможность получать стержневые затравочные кристаллы диаметром 2—3 мм со скоростью роста 6—18 мм/ч при 2050°С. Соотношение подаваемых водорода и кислорода на заданном режиме роста равно три к одному ($H_2 \sim 2700$ л/ч, $O_2 \sim 700$ л/ч). При таком режиме размеры выращенного кристалла зависят от времени.

Корундовые стержни, диаметр которых по длине нестрого постоянен, также обладают значительными внутренними напряжениями. Выращенные кристаллы отжигают в течение нескольких часов до температуры 1980°С в вакууме.

Для метода Вернейля характерны следующие недостатки: 1) сложная взаимозависимость переменных факторов (скорость кристаллизации, подача шихты, расход газов, температурные параметры печи и др.), затрудняющая их учет; 2) химически нечистые условия кристаллизации из-за большого потока рабочих газов (H_2 и O_2) и возможного попадания примесей из воздушной атмосферы; 3) высокие температурные градиенты. В связи с этим разработано несколько разновидностей метода, позволяющих выращивать в иных средах при температурном перепаде, в 20 раз меньшем по сравнению с перепадом в пламени гремучего газа. В одном из вариантов метода Вернейля предусматривается использование индукционного нагревателя, замкнутой среды; плавнению подвергается не шихта, а брикет. Так выращивают кристаллы LiF , CsI , а также периклаз MgO .

Отжиг кристаллов

Кристаллы, выращенные из расплава, особенно при высоких температурах, как правило, подвергаются последующему отжигу — температурному воздействию при соответствующих условиях, в процессе которого происходит перераспределение некоторых частиц основного вещества, дислокаций, примесных атомов и вакансий. В результате такого упорядочения вызванные большими скоростями роста кристалла напряжения частично или полностью снимаются (рис. 175).

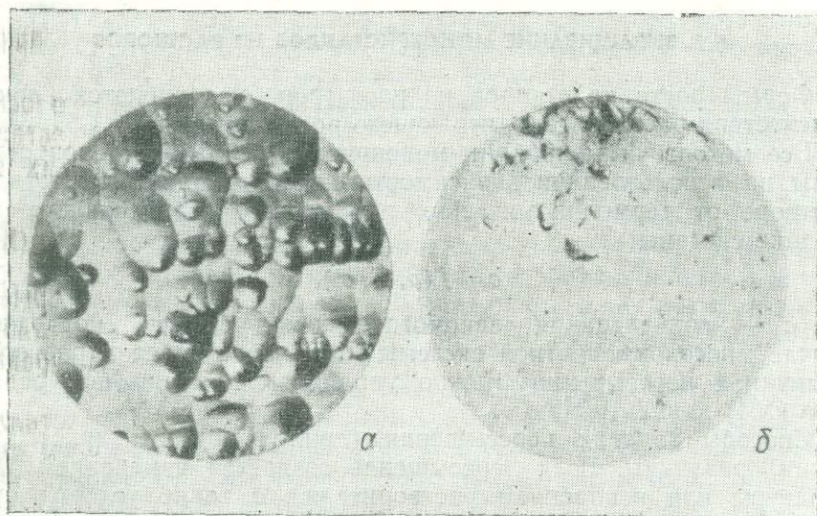


Рис. 175. Влияние отжига на распределение и плотность дислокаций на поверхности монокристалла германия:
а — до отжига; б — после отжига

Температура отжига определяется экспериментально, при этом она всегда остается ниже температуры образования кристалла. В идеальном случае любой процесс отжига должен идти при такой низкой температуре, чтобы обеспечивалась незначительная равновесная концентрация дефектов (межузельных атомов и вакансий). И все же температура отжига должна быть достаточно высокой для диффузии дефектов из кристалла.

Переход от температуры кристаллизации к температуре отжига можно осуществить двумя способами. Кристаллы охлаждают быстро до комнатной температуры, затем постепенно нагревают до температуры отжига. Быстрое охлаждение ведет к замораживанию примесей внедрения и вакансий, которые далее рекомбинируют при повышении температуры до температуры отжига.

Вторым способом кристаллы охлаждаются медленно от температуры образования до комнатной, а затем постепенно нагреваются до температуры отжига. При отсутствии закалки и постепенном охлаждении до температуры отжига весьма подвижные примеси внедрения успеют диффундировать из кристалла.

Эти два процесса различаются еще и тем, что в способе с быстрым охлаждением при последующем приближении к температуре отжига наружные области кристалла горячее, чем внутренние. При втором способе характерна обратная картина. Отжигом в парах одного из компонентов можно обеспечить стехиометрический состав кристалла или максимально к нему приблизиться.

§ 2. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

Формы роста кристаллов из растворов усложняются ввиду присутствия растворителя, играющего роль примеси.

Все методы выращивания монокристаллов из растворов основаны на использовании зависимости концентрации c вещества в растворе от термодинамических параметров, определяющих состояние системы:

$$c = f(p, T, c'), \quad (X.4)$$

где c' — концентрация «вспомогательных» веществ, которые в случае многокомпонентной системы могут находиться в растворе. Величиной пересыщения можно управлять, изменяя по уравнению (X.4) концентрацию c .

Способы задания пересыщения (движущей силы кристаллизации) различны. Если пересыщение создается изменением температуры или испарением растворителя, то такие условия кристаллизации называют нестационарными. Кривые растворимости (см. рис. 12) позволяют сделать выбор целесообразного метода выращивания монокристаллов данного вещества. Поэтому, приступая к выращиванию кристаллов какого-либо вещества,

необходимо иметь кривую его растворимости и на ней основывать технические расчеты кристаллизации.

Если пересыщение создается тепловой или концентрационной конвекцией раствора, а также вынужденной конвекцией или путем химической реакции в условиях встречной диффузии вещества, то такие условия кристаллизации называются стационарными. Гидротермальный метод представляет собой пример кристаллизации в стационарных условиях.

У растворов метастабильная область значительно уже, чем у расплавов; она еще более сужается при хорошем перемешивании растворов. Вероятность возникновения зародышей возрастает, эта возможность зависит и от количества пересыщенного раствора за счет спонтанного образования флуктуациями энтропии. Поэтому большое количество раствора в метастабильном состоянии для выращивания больших монокристаллов можно сохранить при малом пересыщении, которое восполняется по мере надобности непрерывной подачей небольших количеств пересыщенного раствора (подпиткой).

Типичными дефектами для кристаллов, полученных из растворов, всегда будут включения маточной среды, но в них ниже плотность дислокаций (получены бездислокационные кристаллы кварца площадью до 300 мм²), угол разориентации блоков не превышает первые единицы минут.

Построение кривой растворимости

Под растворимостью принято понимать максимальное количество вещества (предельная концентрация), способное раствориться при данных условиях в определенном количестве растворителя. Растворимость зависит от природы растворителя и растворенного вещества и от термодинамических условий растворения. Графическое представление уравнения (X.4) является простейшей фазовой диаграммой.

Способы выражения концентрации — величины, характеризующей количество данного вещества в растворе, — различны. Наиболее распространено и принято в большинстве справочников по растворимости солей выражение в весовых процентах (вес. %), т. е. число граммов растворимого вещества в 100 г раствора.

Концентрацию раствора обычно определяют косвенными методами, например измерением удельного веса или показателя преломления раствора. Пересчитав результаты по соответствующим таблицам, далее, по графику или по таблице растворимости находят, при какой температуре раствор данной концентрации становится насыщенным. Но такое определение неточно. Для прямого установления температуры насыщения используется явление концентрационных потоков, которое позволяет определить температуру насыщения раствора с точностью иногда до 0,1°С.

Сущность метода концентрационных потоков, предложенного А. Н. Ковалевским (1957), заключается в том, что о состоянии раствора судят по направлению концентрационных потоков, возникающих благодаря изменению плотности среды вокруг кристалла, который помещен в собственный раствор. Нисходящие от кристалла концентрационные потоки указывают на его растворение. Восходящие от кристалла потоки характерны для пересыщенного раствора (метастабильная область), когда кристалл растет. В насыщенном растворе, отвечающем, например, точке *D* на кривой растворимости (см. рис. 2), устанавливается динамическое равновесие, исключающее концентрационные потоки.

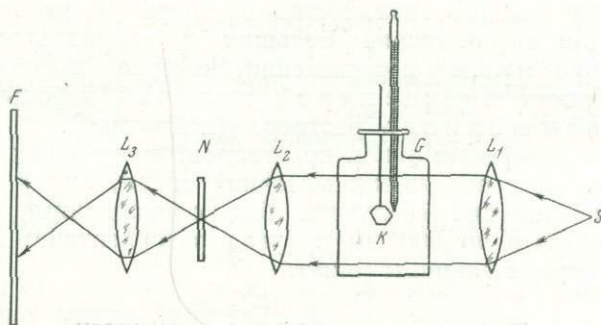


Рис. 176. Схема установки для наблюдения концентрационных потоков и диффузионного пограничного слоя (дворика кристаллизации)

Для определения t_n раствора данной концентрации нагревают (охлаждают) раствор до ненасыщенного состояния и, далее, поместив в него кристаллик соли, растворимость которой исследуется, медленно охлаждают (нагревают), отмечая температуру t_1 , при которой исчезают нисходящие потоки растворения кристалла. Продолжая постепенно охлаждать раствор, находят температуру появления потоков роста t_2 . Среднее арифметическое $\frac{t_1 + t_2}{2} = t_n$ представляет собой температуру, в значительной мере приближающуюся к истинной температуре насыщения раствора. Наблюдение за концентрационными потоками лучше вести с помощью установки, схема которой приведена на рис. 176. Лучи света от точечного источника *S*, переходя через линзу *L₁*, образуют однородный пучок, на пути которого располагается плоскопараллельная кювета *G* с исследуемым раствором, и в него погружается кристалл соли *K*, растворимость которой определяется. Линза *L₂* дает изображение нити лампы в плоскости щели *N*. При этом условии любые неоднородности в исследуемом растворе, в частности концентрационные потоки вокруг помещен-

ного в раствор кристалла, вызывают искривление лучей света, которые фокусируются линзой L_3 на экране F , т. е. на нем получается изображение как кристалла K , так и возникших около него неоднородностей среды.

Более точно температура насыщения определяется по погасанию кристаллизационного дворика, который также представляет собой оптическую неоднородность и четко виден на экране F . При температуре t_n разность концентраций на внутренней и внешней поверхностях дворика кристаллизации равна нулю и он исчезает.

Для построения кривой растворимости $c=f(t)$ необходимо около десятка точек. Фиксация каждой требует приготовления раствора соответствующей концентрации и, следовательно, для снятия всей кривой растворимости необходимо около десятка порций растворов, которые проще всего получить разбавлением исходного концентрированного раствора. Если m вес. % — отношение веса твердого вещества к весу всего раствора, a — вес всего раствора, b — вес твердого вещества, то x — количество растворителя, нужное для получения разбавленного раствора n вес. %, будет

$$x = a \left(\frac{m}{n} - 1 \right).$$

Кристалл-индикатор, который погружают в раствор для наблюдения концентрационных потоков, должен быть приготовлен заранее. Для этого берут небольшую порцию (80—100 г) насыщенного раствора исследуемой соли при температуре на 4—5°С выше комнатной. Профильтрованный раствор помещают в кристаллизатор (чашку Петри) и, когда температура раствора достигает комнатной, в него бросают несколько кристалликов. Через некоторое время на дне кристаллизатора образуются достаточно крупные кристаллы, вполне годные для поставленной цели.

Технический расчет кристаллизации

Кривая растворимости $c=f(t)$ выбранного вещества и уравнение баланса массы

$$\sum_i dm_i = -dc \quad (X.5)$$

лежат в основе технического расчета кристаллизации, предшествующего процессу кристаллизации. В формуле (X.5) $\sum_i dm_i$ — масса вещества, отложившаяся на кристалле; dc — убыль пересыщения раствора. Первая равна

$$\sum_i dm_i = \rho \sum_i \lambda_i \Delta S_i dt,$$

где ρ — плотность вещества; λ_i — нормальная скорость роста i -той грани; S_i — ее поверхность; t — время.

$$-dc = D \frac{dc_i}{dl_i} \Delta S_i dt,$$

где $\frac{dc_i}{dl_i}$ — градиент концентрации у i -той грани; D — коэффициент диффузии; l_i — расстояние, на которое переместилась грань по нормали.

В уравнение баланса массы следует ввести поправки на теплоотвод и торможение, первый особенно велик для вязких сред:

$$\frac{dm}{dt} = D \sum_i \frac{dc_i}{dl_i} S_i + \frac{1}{r} \sum_i K_{ii} \frac{dT}{dl_i} S_i,$$

где $\frac{dT}{dl_i}$ — градиент температуры у i -той грани; r — теплота кристаллизации; K_{ii} — коэффициент теплопроводности, $\lambda_i = \frac{Ddc_i}{\rho dl_i}$.

Направленный поток частиц усваивается кристаллом не полностью, поэтому вводится поправка на торможение:

$$\lambda_i = \frac{K_i dc_i}{\rho dl_i}; \quad \frac{dm}{dt} = \sum_i K_i \frac{dc_i}{dl_i} S_i,$$

где λ_i — наблюдаемая скорость роста i -той грани; она равна теоретической нормальной скорости кристаллизации, умноженной на поправочный коэффициент усвоения γ_i , меньшей единицы; K_i — постоянная, определяемая интенсивностью притока к грани питательного вещества.

Имея кривую растворимости, можно рассчитать: 1) необходимое количество растворителя и соли для получения кристалла желаемого веса, если кристаллизация происходит в интервале изменения температур (t_2-t_1); 2) вес кристалла, который можно получить из данного объема раствора при изменении температуры от t_2 до t_1 ; 3) количество растворенного вещества, переходящего в кристаллическую фазу из данного объема раствора при изменении температуры на доли градуса от заданной. Эти расчеты удобнее производить графически.

Технический расчет кристаллизации возможен, если предварительно экспериментальным путем определено допустимое пересыщение раствора (верхняя граница метастабильной области). Так, для сегнетовой соли экспериментально найдено, что в каждом литре пересыщенного раствора может находиться около одного грамма вещества на каждый квадратный сантиметр растущей поверхности оформленного кристалла. Превышение этого предела (когда $dc > dm$) вызывает появление в растворе

новых центров кристаллизации или помутнение (порчу) выращиваемого кристалла.

Используя уравнение баланса массы, в котором dm определяется по формуле (X.5), можно произвести расчет скорости (программу) изменения температуры для поддержания в растворе постоянного пересыщения. Как только будет исчерпано первоначально заданное пересыщение раствора, т. е. dc станет меньше dm , кристаллизация замедляется или приостанавливается. Такое нарушение баланса масс в растворе может вызвать порчу выращиваемого кристалла. Для того чтобы вырастить крупный кристалл, приходится периодически изменять температуру, доводя пересыщение, допускаемое размерами поверхности. Чтобы кристалл рос достаточно быстро, очередное понижение температуры производят, когда пересыщение уменьшится до половины первоначального. В ряде случаев приходится также вносить поправки на изменение концентрации вследствие испарения раствора или выпадения паразитических центров кристаллизации.

Для того чтобы судить о спаде пересыщения со временем, можно применить разнообразные методы контроля некоторых величин (плотности, электропроводности, показателя преломления), непосредственно зависящих от пересыщения раствора. Однако для использования этих методов нужны предварительные трудоемкие градуированные измерения названных зависимостей.

В. А. Копчик (1957) предложил метод непрерывного контроля линейных скоростей роста кристалла, через которые можно выразить полную поверхность, объем и массу кристалла в любой момент времени. Эти величины размерности длины снимаются с кристаллов, прошедших начальный период регенерации, когда они начинают разрастаться в неизменной форме выпуклого многогранника со сравнительно небольшим количеством граней. При этом используются кристаллографические данные, опирающиеся на закон постоянства углов.

Кристаллизация при изменении температуры в водных растворах

В этом методе пересыщение достигается путем непрерывного изменения температуры во всем объеме кристаллизатора.

Подавляющее большинство веществ характеризуется прямой зависимостью растворимости от температуры. Для них пересыщение создается снижением температуры.

Любая кристаллизационная установка, используемая для выращивания кристаллов из водных растворов в динамическом режиме, состоит из следующих основных узлов (рис. 177): кристаллизатора с платформой для крепления кристалла — кристаллоносителем, блока питания всей установки и регулирования температуры, мешалки с электрическим приводом.

В изображенной установке нагревателем служит безынерционная электропечь с нихромовой обмоткой, холодильником-помещением, в котором производится кристаллизация. Блок терморегулировки состоит из реле, на которое поступают сигналы от контролирующего температуру контактного термометра. При замыкании и размыкании цепи контактного термометра реле соответственно включает или выключает нагреватель, поддерживая тем самым температуру кристаллизации вблизи заданного уровня. Изме-

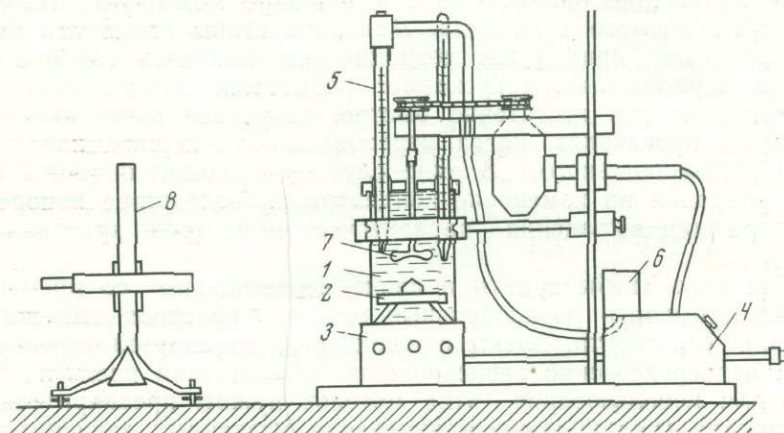


Рис. 177. Схема кристаллизационной установки для выращивания кристаллов из раствора:
 1 — кристаллизатор; 2 — кристаллоносец; 3 — нагреватель; 4 — блок питания установки и регулирования температуры; 5 — контактный термометр; 6 — реле; 7 — мешалка; 8 — катетометр

ние температуры в процессе роста кристалла производится подвижным контактом терморегулятора. Моторчик с мешалкой обеспечивает необходимое перемешивание раствора. Температура раствора измеряется обычным термометром.

В учебных лабораторных условиях полезно использовать катетометр с вертикальной и горизонтальной шкалами и точностью отсчета по обоим нониусам 0,02 мм. Катетометр позволяет измерять линейные скорости роста кристалла без нарушения режима кристаллизации.

Затравкой может служить маленький (3—5 мм) огранный кристаллик того вещества, раствор которого заполняет кристаллизатор. До начала кристаллизации производят микрометрический замер линейных размеров кристаллической затравки и рассчитывают ее активную поверхность и массу. Контролем правильности проведенного расчета служит взвешивание затравки. Затравка приклеивается парафином к платформе и помещается в пустой кристаллизатор. Приготовление насыщенного при зада-

ваемой температуре раствора и определение его точки насыщения производятся в отдельной посуде по правилам, изложенным выше. Для расчета необходимого количества соли, насыщающего раствор, используется кривая растворимости данного вещества. Приготовленный раствор перегревается на несколько градусов выше точки насыщения и после получасовой выдержки остужено, без разбрызгивания переливается в кристаллизатор, крышка которого, мешалка, контактный и ртутный термометры перед этим пропариваются для устранения возможных случайных центров кристаллизации. На герметической крышке затем устанавливаются термометры. Перемешивание раствора до полной регенерации затравочного кристалла не допускается.

Так как кристаллизатор, заполненный раствором, имеет цилиндрическую форму, то следует определить коэффициент искажения линейных размеров растущего кристалла, измеряя катетометром кажущийся диаметр стержня мешалки и относя полученную величину к известному действительному размеру диаметра стержня.

За температурой раствора непрерывно ведется наблюдение.

Отмечают начало роста кристалла, наблюдая первые признаки регенерации кристаллической затравки (появление «шероховатостей», острых углов и плоских граней на ее поверхности). Установив начало роста, прекращают понижение температуры, включая терморегулятор. После полной регенерации затравки (восстановления ее первоначальных размеров) соответствующим понижением температуры создают необходимое пересыщение раствора, допускаемое размерами поверхности кристалла и включают мотор перемешивающего механизма со скоростью 60 об/мин. Далее, через каждые 15—20 мин измеряют температуру и размеры кристалла. Очередное понижение температуры производят с учетом количества вещества, перешедшего в кристаллическую фазу, когда пересыщение раствора достигает половины от первоначальной величины.

Во время работы необходимо вести журнал наблюдений, в котором записываются все данные, относящиеся к подготовке и проведению кристаллизации. Отмечаются время заливки кристаллизатора раствором, время очередного понижения температуры, моменты начала и конца регенерации затравки и время очередных замеров линейных параметров кристалла. Проверить правильность произведенных расчетов можно путем взвешивания кристалла по окончании кристаллизации.

Закончив кристаллизацию, вынимают платформу-кристаллоносец из раствора. Неиспользованный раствор переливают в чистый сосуд и герметически закрывают. Кристаллизатор и все детали установки, соприкасающейся с раствором, тщательно промывают теплой водой.

Пересыщенный раствор, из которого ведется выращивание, представляет собой неустойчивую систему, в которой велики

шансы возникновения добавочных кристаллов-паразитов. Процесс образования их носит иногда лавинообразный характер: при трении их о дно и стенки сосуда и столкновении между собой возникают новые центры кристаллизации.

Вредность «паразитов» в том, что, питаясь за счет основного кристалла, они нарушают режим снижения температуры и образуют с основным кристаллом всевозможные сростки.

На практике все же можно создать условия, исключаящие источники «паразитов». Прежде всего следует предохранить раствор от попадания зародыша извне, для чего на всех стадиях процесса подготовки к кристаллизации и ее проведения необходима полная чистота, а также герметичность загруженного кристаллизатора. Источником «паразитов» может стать сама затравка, вводимая в раствор. Чтобы избежать этого, затравочный кристалл предварительно обрабатывают, обтирают мокрой тряпочкой неровные участки граней, его углы и ребра. Возникшая в результате такой обработки на поверхности кристалла тонкая кристаллическая пыль удаляется путем кратковременного опускания кристалла в теплую воду.

Облегчает образование «паразитов» наличие острых краев и выступов во всех предметах, соприкасающихся с раствором. Во избежание «паразитов» не следует допускать соприкосновения кристалла с предметами, имеющими весьма отличающиеся коэффициенты температурного расширения. Слишком быстрое движение кристалла при высоко пересыщении также приводит к возникновению «паразитов». Этому же всегда способствуют также сильная вибрация и местные переохлаждения. В целях исключения источников «паразитов» следует пользоваться чистой солью и дистиллированной водой.

Выращивание больших и совершенных монокристаллов из растворов в исследовательских лабораториях и заводских цехах осуществляется в более сложных и вместе с тем автоматизированных условиях.

Особое внимание уделяется движению раствора и кристалла, необходимому для выравнивания разности пересыщения во весь период роста кристалла. Недаром динамические приемы выращивания кристаллов из растворов получили название скоростных методов выращивания сравнительно однородных кристаллов.

Известно, что монокристаллы растут по-разному при разных движениях кристалла или раствора. Так, нельзя вырастить однородный кристалл класса $42m$ однозамещенного фосфата аммония в условиях вращения его в одном направлении, когда фронтально обмываемые грани растут быстрее, а грани той же простой формы, находящиеся в «тени» и испытывающие недостаток в питании, растут дефектно. Поэтому для выращивания монокристаллов $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, как и многих других, применяется реверсивное вращательное движение.

Впервые Г. В. Вульф пользовался вращающимися кристаллизаторами и приспособлениями с часовым механизмом, которые все время поворачивали кристалл и ставили тем самым различные его грани в одинаковые условия. Впоследствии О. М. Аншелес, А. А. Штернбер и В. Б. Татарский (1945) разработали метод скоростного вращения однородных кристаллов сегнетовой соли и других водорастворимых веществ растущего кристалла. В. Б. Татарским был впервые предложен способ планетарного движения самого кристалла.

На успешный рост кристаллов оказывает влияние также и скорость вращения. Последняя, в свою очередь, определяется формой кристаллоносца, вязкостью и количеством раствора, а также формой и размером вращаемых кристаллов. Очень важна правильно выбранная продолжительность перерыва между сменами направлений вращения оси, во время которого движущийся раствор медленно останавливается. Необходимо, чтобы при повторном разбеге мотора не происходило резких движений. Для этого иногда используют сложный электронный переключатель.

Важнейшее значение в практике выращивания совершенных монокристаллов придается поддержанию и программному понижению температуры. При выращивании высококачественных кристаллов колебания температуры раствора должны быть минимальны. Такое сохранение температуры в данных пределах зависит от чувствительности применяемых регулировочных элементов, количества раствора и общего устройства кристаллизатора. Задача поддержания и программного понижения температуры успешно решается путем использования термостатов, куда помещаются кристаллизаторы с раствором и контактные термометры. Устройство и размер термостатов бывают самые разнообразные. Для заводского выращивания кристаллов сегнетовой соли применяется большой воздушный термостат — комната, вмещающая до нескольких десятков кристаллизаторов. Нагрев осуществляется сопротивлениями, расположенными в полу термостата. Температура регулируется автоматически системой контактных магнитных термометров. Движения руководящих магнитов контактных термометров управляются электронным импульсным датчиком при помощи шагового механизма. Этим путем достигается равномерное падение температуры на десятые доли градуса в сутки.

Хорошие результаты дает способ достаточно быстрого выращивания, главным образом, затравочных кристаллов в статическом режиме. При нагревании приготавливается насыщенный раствор соли, который переливается в предварительно прогретый горячей водой цилиндрический сосуд Дьюара. В горячем растворе подвешивается кристалл. Сосуд плотно закрывают картонной крышкой с глубокими краями и помещают в бочонок или деревянный ящик, наполненный ватой или сухими древесными опилками (рис. 178). Чем лучше изолирован сосуд, тем медленнее

охлаждение и тем более совершенным вырастает кристалл. Вскрывают ящик через несколько суток, когда температура раствора снизилась до температуры помещения.

Промышленное выращивание кристаллов сегнетовой соли $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и фосфата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ осуществляется в динамическом режиме с вращением кристалла в сильно пересыщенном водном растворе. Для ряда веществ, получивших применение в технике благодаря своим пьезоэлектрическим свойствам,

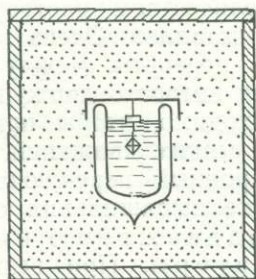


Рис. 178. Выращивание кристаллов в сосуде Дьюара при охлаждении

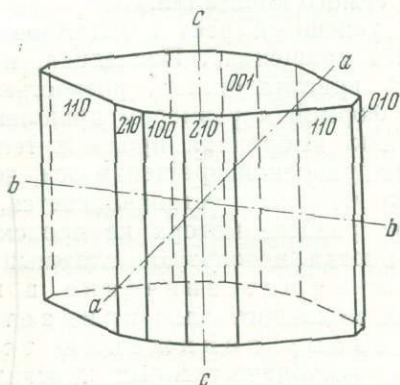


Рис. 179. Кристалл сегнетовой соли

стали обычными сокращенные обозначения: сегнетова соль, или калий-натрий-тарtrat (винно-калиево-натриевая соль) КНТ, дигидрофосфат аммония — АДР, дигидрофосфат калия — КДР, этилен-диаминтарtrat $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ — ЕДТ, тарtrat калия — ДКТ, сорбитолгексаацетат $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{COCH}_3)_6$ — ШНА. Кристаллы их выращиваются из водных растворов методами понижения температуры.

Процесс получения монокристаллов сегнетовой соли производится на основании эмпирической кривой растворимости и расчетных данных. Первая имеет вид параболы:

$$c = 420 + 1,2t^2.$$

Периоду выращивания предшествует стадия приготовления раствора и монтаж затравок.

При температуре $65-56^\circ\text{C}$ получают насыщенный раствор из трех частей сегнетовой соли на одну часть воды. После перемешивания в течение двух-трех суток раствор еще 5—6 ч отстаивается и отфильтровывается в растворный бак.

Для получения кристаллов КНТ нужного габитуса раствор слегка подщелачивается едким натром или едким кали (1—3 г

на 1 л раствора в пересчете на КОН) и перемешивается в баке 20—24 ч при 55—56° С.

Перед загрузкой термостата необходимо плотность раствора довести прибавлением воды до 1,442 г/см³.

Затравка длиной примерно 1 см вырезается в плоскости *ab* (рис. 179). КНТ кристаллизуется в ромбической системе, и затравка вырезается из монокристалла в виде столбика (или целого кристаллика подходящих размеров), удлинённого по оси *c*. Его вставляют в углубление так, чтобы выступающий конец был длиной 1—2 мм. Обычно заготовки для зародышей (затравок) вырезают из отходов большого кристалла в форме прямоугольного параллелепипеда с ребрами, параллельными осям кристалла. Примерные их размеры: $a=0,4-0,5$ см; $b=0,6$ см; $c=1,2-1,0$ см. Ребра заготовки закругляются.

После приготовления затравок стеклянные банки заполняют раствором, пропущенным через фильтр при 54—55° С. При этом соблюдаются все меры предосторожности, в том числе исключение попадания брызг на стенки банок. На банки надевают крышки с резиновым кольцом, кристаллоносец, на котором с помощью воска закреплена затравка, прикрепляется резиновой трубкой к ведущему шпинделю, и температура снижается до 43° С. После появления на затравке следов регенерации включается вращение, температура поднимается до 45° С и поддерживается постоянной в течение 2—5 сут. Снижение температуры следует вести точно по разработанному графику до комнатной. Линейная скорость роста по мере увеличения кристалла замедляется, а суточный весовой прирост кристалла имеет некоторый предел.

Кристалл весом 5—6 кг вырастает в одной стеклянной банке (а их может быть в термостате до сотни) в течение 23—27 сут. Для того чтобы сохранить прозрачную поверхность выросшего кристалла, его переносят из кристаллизатора в термостат с керосином при одинаковой температуре.

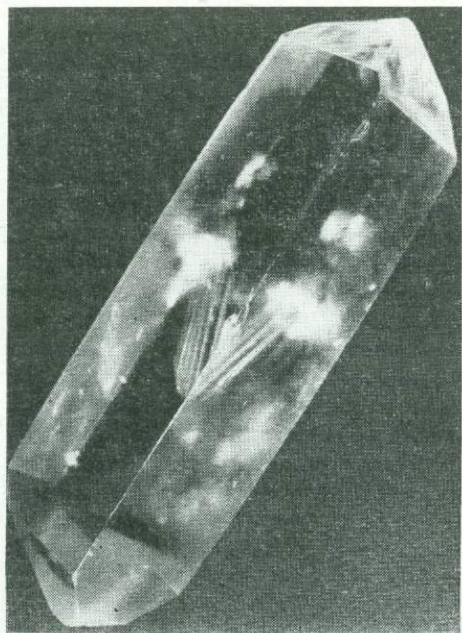


Рис. 180. Кристалл фосфата аммония со стержневой затравкой внутри

При выращивании кристаллов однозамещенного фосфата аммония особый интерес представляет приготовление затравок и их монтаж. Наибольшей скоростью роста у кристаллов фосфата аммония характеризуются грани тетрагональных тетраэдров, минимальной — грани призмы. Поэтому затравка вырезается в форме стержня, параллельного ребру [101] бипирамиды (рис. 180). Этим достигается большая экономичность и меньшее влияние затравки на кристалл. Затравка закрепляется на кристаллоносце таким образом, чтобы длина ее совпадала с направлением скоса на конце кристаллоносца. Стержень затравки с кристаллоносцем располагается в горизонтальной плоскости и реверсивно вращается вокруг вертикальной оси кристаллоносца. Кристаллы, насаженные на ось и несущие затравочные стержни, помещаются в баки с раствором однозамещенного фосфата аммония, слегка подщелачиваемого солью двузамещенного фосфата аммония.

Кристаллизация при испарении растворителя

Если вещество обладает малым т.к.р., то пересыщенные его растворы целесообразно получать путем испарения растворителя при постоянной температуре раствора. Испарение растворителя можно регулировать током сухого воздуха, который проходит над поверхностью раствора, увлажняется и удаляется через отверстие в крышке кристаллизатора. При выращивании кристаллов сернистого лития $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ испарение регулируется с помощью охлаждаемой крышки, на которой испаряющаяся вода конденсируется и тут же отводится из системы. Выращивание кристаллов $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, относящихся к сфероидальному классу моноклинной системы, производится при высокой температуре (порядка 95—100°C) из слабокислых растворов (рН 4,5—5,0). При этом используются термостатированные стеклянные кристаллизаторы емкостью около 9 л, схематически изображенные на рис. 181. Отвод конденсата осуществляется сифоном. Кристаллы сульфата лития выращивают с подпиткой — по мере слива конденсата добавляется свежий раствор. Для этого кристаллизатор соединяют с сосудом, из которого по принципу сообщающихся сосудов раствор непрерывно поступает в кристаллизатор. Подачу раствора необходимо вести плавно и в количествах, равных количеству сливаемого конденсата. Кристаллоносцем служит вертикальная ось из титана с ввинчивающимися в нее горизонтальными отростками, которая заканчивается цанговыми зажимами для укрепления стержневых затравок. Ось кристаллоносца проходит через укрепленный на крышке кристаллизатора стеклянный шариковый холодильник, служащий для возврата конденсата.

В кристаллизаторе на высоте 2—3 см укреплено ложное дно, в центре которого имеется отверстие диаметром около 5 см.

Паразитические кристаллы отбрасываются движением раствора под ложное дно, где возможность их роста ограничена и они не мешают развитию основных кристаллов.

Удлинение затравки (4—5 см) совпадает с осью Z кристалла (рис. 182), а ее сечение для облегчения регенерации берется минимальным, обычно около 3 мм.

В собранный и нагретый примерно до 70°C кристаллизатор заливают подогретый раствор сульфата лития (марки «хч» или «чда») в дистиллированной воде, подкисленной 0,5—1,5 г серной кислоты на 1 л раствора. Температура насыщения раствора ($97\text{—}100^{\circ}\text{C}$) определяется по плотности ($1,213\text{—}1,214\text{ г/см}^3$). Температура начала роста уточняется визуальным наблюдением за регенерацией затравок и поддерживается постоянной ($\pm 0,2^{\circ}\text{C}$) в течение всего цикла выращивания.

Исходя из размеров установленных затравок, габитуса кристаллов и заданной скорости их роста рассчитывается суточный график слива конденсата на весь цикл выращивания.

Выращивание производится со скоростью 3 мм/сут по оси u в обоих направлениях. По окончании выращивания раствор сливается и кристаллизатор медленно охлаждается до комнатной температуры, после чего снимают кристаллы. Таким образом, за 40—60 сут получают кристаллы весом до 400 г. Выращиваемые динамическим методом ограниченные кристаллы сульфата лития редко свободны от трещин, что нужно отчасти отнести за счет анизотропии скоростей роста различных граней.

Крупные, визуально однородные кристаллы сульфата лития без трещин возможно выращивать в форме ориентированных блоков (рис. 183). Получение таких кристаллов в вынужденной

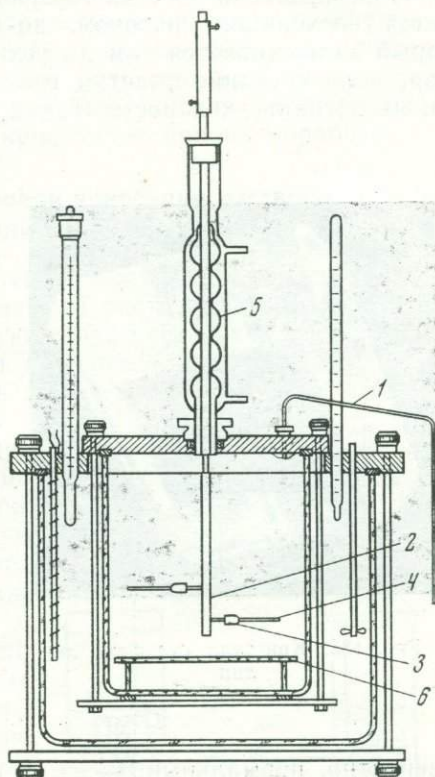


Рис. 181. Схема термостатированного кристаллизатора:

- 1 — сифон; 2 — ось из металлического титана; 3 — цапговые зажимы; 4 — стержневые затравки; 5 — стеклянный шариковый холодильник; 6 — ложное дно.

форме производится уже в статическом режиме. В качестве затравки используется пластинка, вырезанная параллельно одной из медленно растущих граней (100) кристалла. Она укладывается строго горизонтально на дно круглого стеклянного стакана и целиком его покрывает. «В неподвижном растворе конвекционные потоки устремляются вверх от любой точки горизонтальной поверхности кристалла, непрерывно перемешиваясь по ней. В случае возникновения микровозвышений рост их тормозится восходящим потоком, который задерживается там до тех пор, пока соседние участки грани не догонят их в росте. Такой

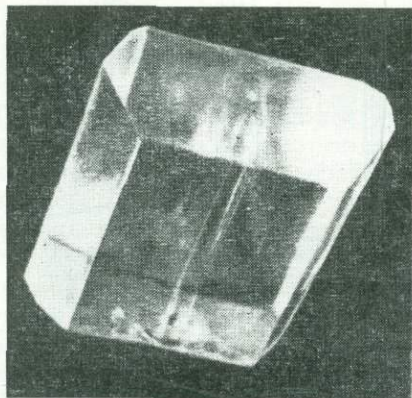


Рис. 182. Кристалл сульфата лития

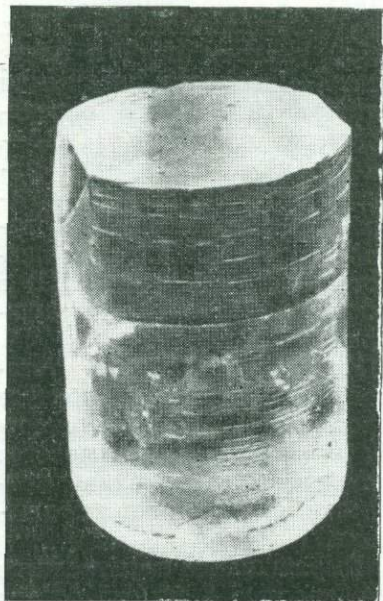


Рис. 183. Кристалл сульфата лития в вынужденной (блочной) форме

(вероятно, нормальный. — *О. К.*) механизм роста позволяет получить визуально однородные кристаллы достаточно большого сечения и нужной формы из неперемешиваемых сильно пересыщенных растворов (Штенберг и др., 1961).

Скорость выращивания кристаллов регулируется количеством сливаемого конденсата. После завершения периода регенерации затравок слив конденсата остается постоянным, так как площадь растущих поверхностей не меняется в продолжении всего цикла выращивания. Скорость его ($\sim 1,5\text{--}2$ мм/сут) рассчитывается по формуле

$$Q = \frac{S \lambda d \cdot 100}{c},$$

где Q — количество конденсата, сливаемого за сутки (в см^3); S — суммарная площадь форм (в см^2); λ — скорость роста кристаллов по нормали к растущей грани (в см); d — удельный вес кристалла; c — растворимость сульфата лития (в г/л) при температуре выращивания. По окончании процесса раствор не сливают, а отключают обогрев кристаллизатора. В результате медленного охлаждения раствора и кристаллов $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ последние не растворяются, а только слегка подтравливаются.

В практике выращивания совершенных монокристаллов исключительно важно качество затравочных кристаллов, с уменьшением размера которых ослабевает их влияние на качество выращиваемых кристаллов. Главную роль при этом играет слой регенерирующей поверхности затравки. Плохая регенерация — одна из причин растрескивания кристаллов при их обработке.

Кристаллизация при тепловой конвекции раствора. Гидротермальный метод

Пересыщение раствора задается разностью температур между зонами растворения исходной шихты и роста кристалла. Вещество, помещенное в более нагретую зону, растворяется и конвекционными потоками переносится в менее нагретую область раствора. Здесь раствор, становясь пересыщенным, отдает избыток вещества растущему кристаллу и возвращается в зону растворения.

Этим методом выращивают монокристаллы в водных растворах как при умеренных, так и при высоких температурах и давлениях (гидротермальный метод), а также в растворах в расплаве.

Одна из разновидностей метода температурного перепада — метод, основанный на использовании постоянного пересыщения в питающем растворе не за счет конвекционных потоков, а циркуляцией всей массы раствора. Два сообщающихся сосуда A и B соединены между собой двумя горизонтальными трубками (рис. 184). Каждый сосуд помещен в собственный водяной термостат, при этом температура левого термостата T_2 выше температуры правого T_1 . В сосуде A подвешен мешочек с растворяемым веществом. Раствор, протекая через сосуд с этим твердым веществом при температуре T_2 , становится насыщенным, проходя же через сосуд с более низкой температу-

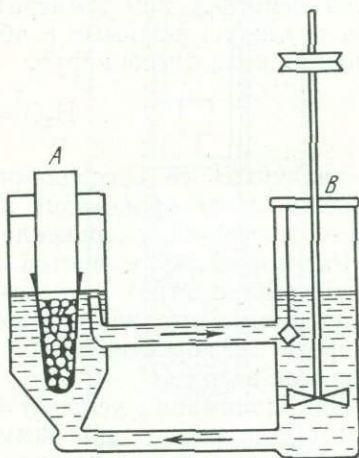


Рис. 184. Выращивание кристалла из циркулирующего раствора

рой T_1 , в котором находится выращиваемый кристалл, — пересыщенным. Затраченное на рост кристалла количество вещества при повторном протекании восполняется за счет запасов вещества и т. д. Раствор приводится в движение турбинной мешалкой. Если необходимо вырастить большой однородный кристалл без правильной

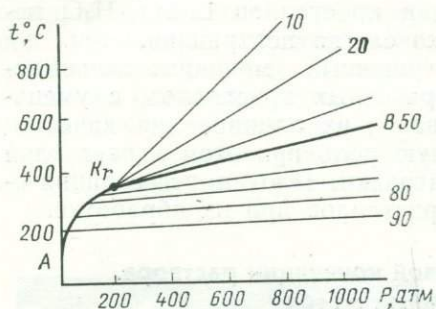


Рис. 185. Диаграмма состояния воды

и выращивания кристаллов, непрерывно развивающийся с момента своего возникновения для получения кварца.

Гидротермальный метод основан на способности водных растворов, находящихся под давлением в несколько сот и даже тысяч атмосфер при температуре 150—500° С, интенсивно растворять труднорастворимые в обычных условиях соединения. В этих условиях вода диссоциирует



и «продукты» ее диссоциации энергично участвуют в реакциях: в кислой среде происходит атака со стороны водорода, в щелочной — со стороны гидроксила.

Растворимость в чистой воде большинства соединений при высоких параметрах остается низкой (~0,2%), поэтому кристаллизация осуществляется в тройной системе с участием минерализаторов: легкорастворимых неорганических кислот, щелочей, фторидов и др.

Для понимания условий создающихся высоких давлений следует обратиться к диаграмме состояния воды (рис. 185). Кривая AB , проходящая от температуры 374,15° С, разделяет область существования жидкой и газообразной фаз и отвечает равновесию между жидкостью и паром, т. е. в замкнутом объеме давление пара зависит только от температуры.

От кривой равновесия AB расходятся изохоры, характеризующие температурную зависимость давления при данном проценте заполнения сосуда водой. Если, например, заполнение составляет 80%, то, судя по равновесной кривой, при 245° С наступает полное заполнение объема. Дальнейшее повышение

внешней огранки, всегда выгоднее поместить заправку на дно кристаллизатора (неоднородность будет наблюдаться у одной грани). Таким образом удалось вырастить очень крупные кристаллы (весом 18 кг) однозамещенного фосфата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ приблизительно за 4 месяца.

В настоящее время становится универсальным гидротермальный метод синтеза

температуры сопровождается увеличением давления, которое при 300° С достигает 2000 атм.

Диаграммы состояния разбавленных водных растворов, находящихся в замкнутом сосуде, имеют примерно такой же вид, как и рассмотренная диаграмма состояния воды. Отличие заключается лишь в том, что данной температуре соответствует меньшее давление (рис. 186).

Кристаллизацию проводят в герметически закрытых стальных сосудах (автоклавах), способных выдержать длительное время высокие температуры и давления.

Растворы химически активны и для предохранения стенок от разъедания автоклавы футеруют титаном, серебром, платиной, тефлоном, медью, никелем и другими материалами.

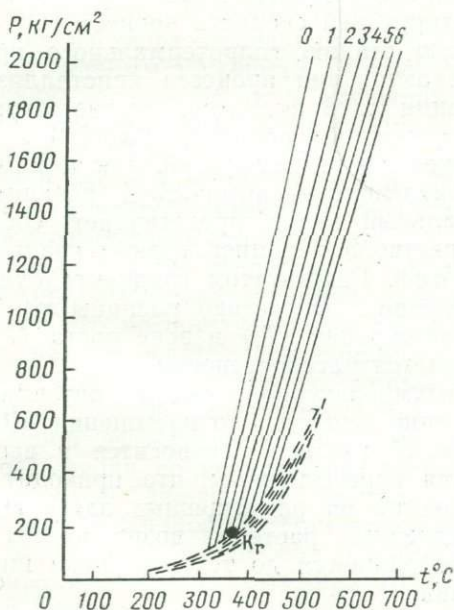


Рис. 186. Изохоры растворов $H_2O-NaCl$ при 70%-ном заполнении автоклава. Цифры у кривых указывают моляльную концентрацию

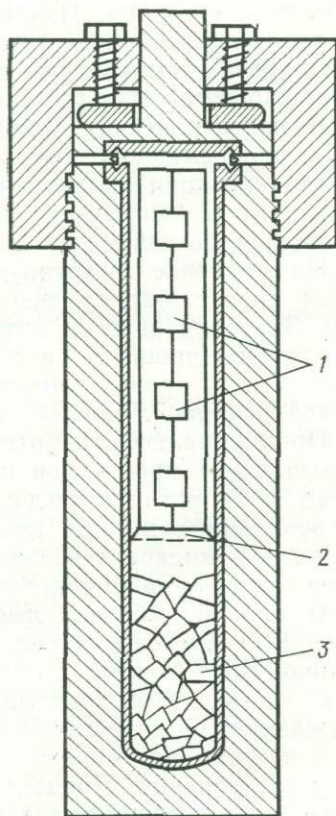


Рис. 187. Схема установки для гидротермальной кристаллизации:
1 — затравка; 2 — перегородка; 3 — исходный материал

Гидротермальный синтез кристаллов происходит в изотермическом режиме ($\Delta T=0$) без конвекционного массопереноса. Исходные компоненты шихты растворяются и одновременно всту-

пают в реакцию с образованием труднорастворимых соединений на месте (*in situ*). Пересыщение, необходимое для кристаллизации тех или иных соединений, возникает за счет химических реакций. Большинство реакций состоит из двух или более элементарных стадий, во время которых образуются стабильные вещества или неустойчивые комплексы. Самая простая и быстро протекающая реакция — реакция нейтрализации с образованием труднорастворимых соединений.

Если параллельно основной реакции идет побочная реакция, следует обращать особое внимание на соотношение исходных компонентов шихты. Изменяя это отношение компонентов, можно регулировать скорость основной и побочной реакций. Подбором рабочей температуры можно также изменить отношение констант скоростей этих реакций.

В изотермических условиях процесс растворения, протекающий одновременно с химическим превращением, состоит из двух стадий: реакции растворения (реакции образования новых соединений) и диффузии компонентов шихты в раствор. Самая медленная стадия будет лимитирующей скоростью процесса.

На практике лимитирующую стадию гидротермального процесса определяют по энергии активации процесса кристаллизации. Значения энергии активации до 3 ккал/моль соответствуют протеканию процесса в диффузионной области, выше 3 и до 5 ккал/моль процесс лимитируется как диффузией, так и химической реакцией, больше 5 ккал/моль — химической реакцией.

Принципиально гидротермальный метод представляет собой выращивание кристаллов из раствора в температурном градиенте ($\Delta T > 0$), рост с подпиткой. Результатом градиента будут конвекционные потоки, возникающие вследствие разницы удельных весов жидкости в зоне растворения (T_2) и зоне роста (T_1). Конвекция раствора сопровождается массопереносом.

В нижней, более высокотемпературной части автоклава (рис. 187) происходит растворение вещества до насыщения. Конвекционными токами насыщенный раствор переносится в верхнюю часть, где он оказывается пересыщенным, что приводит к осаждению растворенного вещества на размещенных здесь кристаллических затравках; обедненный раствор возвращается в зону растворения. Процесс продолжается до тех пор, пока шихта не будет перекристаллизована.

Конвекция раствора в автоклаве во многом определяется и тем, что обычно в нем выращиваются такие труднорастворимые вещества, как силикаты, сульфиды, вольфраматы и т. д. При нагреве в силу большого температурного коэффициента расширения воды и малой концентрации насыщения раствор остается сравнительно легким и без затруднений поднимается вверх.

Таким образом, процесс роста кристаллов в гидротермальных условиях распадается не во времени, но в пространстве на несколько стадий: растворение вещества в нижней зоне автокла-

ва, перенос его в растворенном состоянии в зону роста, диффузия в растворе и поверхностные процессы. Роль этих стадий при кристаллизации определяется условиями эксперимента.

Растворение зависит не только от химического состава растворителя, но и от F -коэффициента заполнения автоклава (рис. 188), температуры и отношения поверхности шихты к поверхности заправки. Коэффициент заполнения обычно лежит в пределах от 0,6 до 0,9; при выращивании кварца чаще всего составляет 0,7—0,8. Экспериментальные данные показывают, что растворение шихты тормозит скорость роста кристаллов лишь при очень низком отношении поверхности шихты к поверхности заправки (менее ~ 20 в корунде и менее ~ 5 в кварце). Скорость роста кварца остается постоянной в отношениях, превышающих ~ 5 .

Перенос растворенного вещества обеспечивает пересыщение раствора в зоне роста. Для простоты пересыщение раствора условно принято считать равным разности температур между зонами роста и растворения. Эта разность достигается путем соответствующего изменения слоя изоляции в верхней части автоклава. Температура нижней, средней и верхней частей автоклава контролируется с помощью термопар и измерительной аппаратуры.

Величину температурного градиента внутри автоклава невозможно регулировать одним изменением температурного градиента на его внешних стенках, так как по мере увеличения его на стенках ускоряется конвекционное движение раствора и тем самым уменьшается температурный градиент во внутренней полости автоклава. Достаточный температурный градиент, способствующий эффективному переносу растворенного вещества, получают, вводя во внутреннюю часть автоклава специальные перегородки — диафрагмы, которые ограничивают конвекционное движение жидкости. При этом суммарная площадь отверстий в перегородке не должна превышать определенную для каждого вещества долю (для кварца 10%) от площади внутренней полости автоклава.

Скорость роста граней кристаллов линейно возрастает с пересыщением (ΔT):

$$v = K \cdot \frac{\Delta c m}{S}, \quad (\text{X.6})$$

Δc — пересыщение, m — массообмен между зонами T_1 и T_2 , т. е. скорость движения раствора; S — площадь растущих граней; K — коэффициент пропорциональности; $\frac{1}{K} = \frac{1}{K_D} + \frac{1}{K_p}$, K_D — коэф-

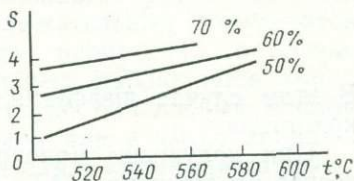


Рис. 188. Растворимость корунда в 10%-ном растворе Na_2CO_3 при различных коэффициентах заполнения, F (50, 60, 70%)

коэффициент диффузии, K_p — коэффициент скорости акта кристаллизации.

Если $K_D \gg K_p$, то уравнение (X.6) примет вид

$$v = K_p \frac{\Delta cm}{S}. \quad (X.7)$$

Скорость роста кристалла в зоне T_1 будет лимитироваться скоростью поверхностных процессов (или химической реакции на границе кристалл — раствор).

Если $K_D \ll K_p$, то уравнение (X.6) примет вид

$$v = K_D \frac{\Delta cm}{S}. \quad (X.8)$$

В этом случае диффузия будет лимитировать скорость роста кристалла.

При получении монокристаллов цинкита установлено критическое пересыщение ($\Delta T_{кр} \sim 4^\circ$), ниже которого рост грани (0001) не происходит. Грань (0001) кварца быстро растет при любом предельно малом пересыщении.

Средние значения скоростей роста кристаллов в гидротермальном процессе лежат в пределах 0,1—1,0 мм/сут. Вычисленные значения энергии активации роста кварца, а также цинкита составляют несколько десятков килокалорий на моль, тогда как энергии активации их растворения и диффузии в растворах обычно составляют лишь единицы килокалорий на моль. Экспериментальные данные по кристаллизации кварца, цинкита и корунда позволяют заключить, что растворение шихты, перенос и диффузия вещества к кристаллическим граням — в общем случае не лимитирующие стадии гидротермального процесса. Скорости роста граней определяются только кинетикой поверхностных процессов. Наличием на поверхности граней хемисорбированного слоя воды объясняется существование критических пересыщений, изменение абсолютной и относительной, скорости роста граней в разных растворах и т. д.

В случае отсутствия переноса из зоны T_2 в зону T_1 функция конвекционных потоков в основном сводится к роли «мешалки», ускоряющей процесс синтеза *in situ*.

В последнее десятилетие гидротермальным методом синтезированы почти все природные минералы, для многих из них найдены условия перекристаллизации и табулированы данные по растворимости в широком диапазоне температур и давлений в различных растворах. Но хорошо разработана методика выращивания кристаллов только кварца и его структурного аналога фосфорнокислого алюминия.

История совершенствования метода выращивания кварца весьма поучительна в том отношении, что растворитель, а также рабочие температуры кристаллизации были найдены на основа-

нии изучения природных кристаллов кварца и в особенности его газовой-жидких включений. Эти данные определили направление работ по поискам путей получения синтетического пьезокварца.

В качестве исходной шихты используется природный жильный кварц. Известно более девяти кристаллических модификаций двуокиси кремния и одна аморфная, называемая плавненным кремнеземом. Все разновидности SiO_2 в той или иной степени растворяются в воде, лучше — в водно-щелочных растворах. Эта растворимость, вообще очень малая, возрастает при повышении температуры. Легче всего растворяется плавненный кремнезем и тяжелее всего кварц. Применение плавненного кремнезема в качестве питающей среды не дает положительных результатов. Максимальный рост кристалла кварца происходит в течение первых двух суток или меньше, после чего наблюдается замедление роста и даже растворение кристалла. Плавненный кремнезем расстекловывается, переходя в кварц или в смесь кварца и кристобалита, и в этом состоянии они сами «заинтересованы» в своем росте, а не растворении.

В верхней части автоклава подвешивают монокристалльные затравки, представляющие собой пластинки, вырезанные параллельно быстрорастущим граням кварца: пинакоиду и малому ромбоэдру. Кристаллы кварца обладают резкой анизотропией скоростей роста и практически растут вдоль оси третьего порядка, даже в этом направлении рост ограничен поверхностями большого ромбоэдра. Существенно, что в этих условиях спонтанно зарождающиеся кристаллы не могут расти, так как сразу же покрываются комплексом практически не растущих граней, благодаря чему избыточно растворенное вещество отлагается только на затравочные пластины — быстрорастущие грани. Конфигурация затравочной пластинки определяет не только размер и форму будущего кристалла, но и его пьезоэлектрические свойства. Для пластинок из пирамиды роста грани пинакоида характерна и большая скорость нарастания и меньший захват примесей. Такая пластинка значительно лучше отталкивает примеси при больших пересыщениях. На пластинках $\langle 0001 \rangle$ оказалось возможным выращивать бездислокационные кристаллы кварца, рельеф поверхности которых не отличается от обычных дислокационных кристаллов (см. рис. 69).

Условия роста кристаллов кварца таковы. В качестве растворителей используют водные растворы различных гидроокисей щелочных металлов (NaOH , KOH , RbOH , CsOH), а также некоторых карбонатов (Na_2CO_3 , K_2CO_3) с концентрациями от 3 до 15%. Разработан также способ выращивания кристаллов кварца во фторидных системах — в водных растворах преимущественно NH_4F . Кристаллизация производится в широком интервале температур (190—650°С) и давлений (50—3000 атм). Температурный перепад между зоной роста и растворения варьируется от нескольких до десятков градусов в зависимости от необходи-

мого пересыщения. Применяемая футеровка автоклавов из платины, серебра для щелочных систем и фторопласта (до 300°С) или меди — для фторидных.

Особенность водных щелочносиликатных систем — ликвиация с выделением тяжелой силикатной жидкости (50% SiO₂, 25% Na₂O и H₂O в натриевой системе), зависящая от параметров системы, но приуроченная к низким температурам и высоким концентрациям щелочей.

Выращенные кристаллы обычно содержат неструктурные примеси (включений частиц коллоидно-дисперсной фазы, идентичной тяжелой воде), захват которой происходит для каждой при своей пороговой скорости. Распределение ее по различным пирамидам роста характеризуется последовательно: $K_{\langle 11\bar{2}0 \rangle} > K_{\langle \bar{1}\bar{1}2\bar{1} \rangle} > K_{\langle 01\bar{1} \rangle} > K_{\langle 0001 \rangle}$.

Газово-жидкие включения («вакуоли»), обычно веретенообразной формы, располагаются чаще всего на границе с затравкой.

Твердые включения — микрочастицы (0,05—0,5 мм) основного вещества и продуктов его взаимодействия с электролитом переносятся конвекционными потоками и оседают преимущественно на обращенных вверх гранях («присыпка»). С увеличением дисперсности шихты ускоряется ее растворение и увеличивается количество мелких частиц, переносимых конвекционными потоками в зону кристаллизации.

Кристаллы содержат в небольших количествах неконтролируемую примесь (Al, Fe, Mg и др.), попадающую в раствор из шихты или за счет растворения стенок автоклава, а также щелочные металлы, водород и фтор из используемых растворов.

Ростовые дислокации зарождаются на поверхностях, прикасающихся к затравкам и механическим включениям и, возможно, способствуют устранению здесь напряжений.

Структурная примесь Al³⁺ в кварце сочетается с ионами — компенсаторами в межузлиях: Li⁺, Na⁺, H⁺, поэтому она распределяется неравномерно.

Метод гравитации

В этом методе в отличие от предыдущего высокотемпературная зона растворения (T₂), а вместе с тем и исходная шихта располагаются выше выращиваемого кристалла. Движение раствора в область с меньшей температурой (T₁) осуществляется благодаря разнице концентраций в среде (рис. 189). Такой способ создания пересыщения использован для выращивания кристаллов из водных растворов при комнатной температуре. Метод удобен при поисковых работах для получения небольших кристаллов. В качестве кристаллизатора используют стеклянные сосуды, сужающиеся книзу для затруднения роста попавших туда

паразитических кристаллов. Обычно выточенная из органического стекла камера с веществом имеет в стенках отверстия диаметром 1—2 мм. Разность температур между зоной роста и растворения может создаваться простым погружением кристаллизатора в сосуд с водой. Испарение воды приводит к снижению температуры воды на 0,1—0,2°С по сравнению с окружающим воздухом. Вода в термостате служит одновременно для стабилизации температуры в кристаллизаторе.

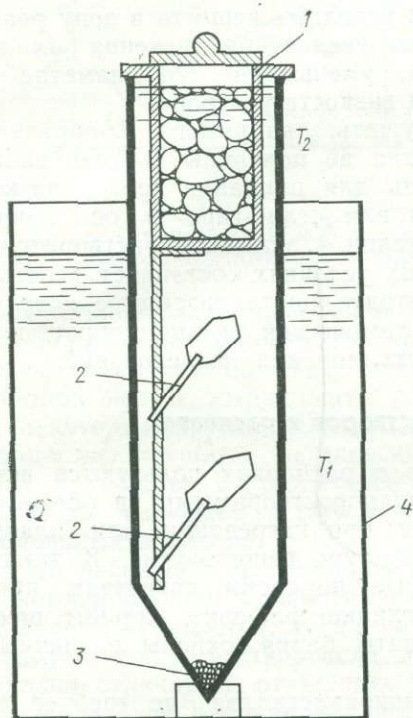


Рис. 189. Схема установки для выращивания по методу гравитации:

- 1 — камера растворения с исходной шихтой; 2 — кристаллоносец; 3 — паразитические кристаллы; 4 — водяной термостат

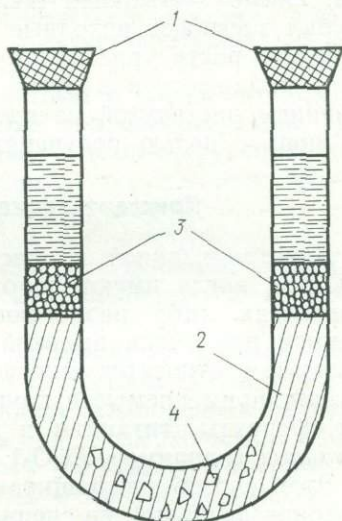
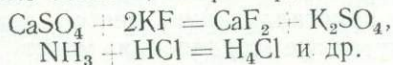


Рис. 190. Кристаллизатор для выращивания кристаллов при химической реакции:

- 1 — резиновые пробки; 2 — раствор с гелем; 3 — исходные взаимодействующие вещества; 4 — кристаллические продукты реакции

Кристаллизация в условиях встречной диффузии

Пересыщение создается за счет химической реакции в условиях встречной диффузии веществ, если растворимость образующегося вещества меньше растворимости исходных веществ. К таким реакциям можно отнести, например,



Обычно скорости подобных реакций велики, что приводит к резкому пересыщению раствора и появлению мелкокристаллического осадка. По закону молекулярной диффузии скорость диффузии прямо пропорциональна градиенту концентраций $\frac{dc}{dx}$.

Уменьшение скорости поступления исходных веществ в зону реакции может быть достигнуто путем увеличения значения dx за счет удлинения кристаллизатора, уменьшения его диаметра и, наконец, эффективного увеличения вязкости раствора.

Кристаллизатором может служить, например, U-образная трубка (рис. 190), которую сначала до половины высоты заливают раствором, содержащим гель для придания среде вязкости. После застывания желатины или агар-агара в оба конца трубки засыпают исходные химикалии и заливают растворитель. Скорость роста кристаллов в таких условиях составляет десятые доли миллиметров в сутки. К методу кристаллизации с использованием растянутой во времени химической реакции обращаются лишь с целью получения кристаллов для исследований.

Кристаллизация из растворов в расплавах

Кристаллизацией из растворов в расплавах пользуются всякий раз, когда имеют дело с труднорастворимыми в обычных жидкостях, либо разлагающимися при нагревании или плавящимися при очень высокой температуре веществами. К таким веществам относятся многие ценные по своим свойствам кристаллы, применяемые в науке и технике: флюорит, кальцит, шеелит, ферриты, титанаты и цирконаты бария, окислы различных металлов (например, Al_2O_3) и др.

Этот способ выращивания монокристаллов не требует ни создания давления, ни специальной атмосферы.

Кристаллизация из растворов в расплавах происходит из двухкомпонентной системы, где растворителем служит расплав какой-либо более легкоплавкой подвижной соли. Поэтому работу по выращиванию кристаллов данным способом всегда начинают с детального изучения диаграмм состояния N-компонентных систем.

В литературе дается указание на ряд общих требований, которыми следует руководствоваться при подборе растворителя.

Во-первых, растворитель и растворимое вещество в жидком состоянии должны смешиваться неограниченно, но в твердом состоянии не образовывать твердых растворов (рис. 191, а). В таком случае кристаллизация чистой компоненты В будет происходить на всей кривой В'Е. Нежелательно, чтобы при этом образовывались какие-либо соединения (см. рис. 191, б), очевидно, затрудняющие кристаллизацию чистой компоненты В. Возникающие промежуточные соединения могут портить растущие кристаллы, образуя в них различные включения. Выгоднее ис-

пользовать тот растворитель, который образует с растворимым веществом наиболее низкотемпературную и близкую к ординате растворителя на фазовой диаграмме эвтектику. В этом случае растворимость B в A будет наибольшей.

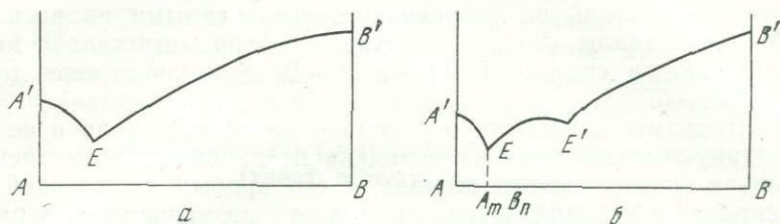


Рис. 191. Фазовые диаграммы двухкомпонентной системы: a — компоненты A и B не образуют химические соединения; b — образуют химические соединения $A_m B_n$ с двумя эвтектиками E и E'

Растворитель должен быть таким, чтобы в случае вхождения его в растущий кристалл он не повлиял на интересующие нас свойства кристалла. Так, большинство люминесцирующих кристаллов нельзя выращивать в растворах, содержащих железо и некоторые другие тяжелые металлы, которые обладают способностью «тушить» люминесценцию. В соответствующих системах в качестве растворителей следует использовать хлориды, фториды, сульфаты и другие соединения щелочных и щелочно-земельных металлов.

Во избежание посторонних ионов растворитель должен иметь одноименный ион с кристаллизующимся веществом. Если это осуществить не удастся, тогда во избежание изоморфных захватов радиусы ионов растворителя должны по возможности максимально отличаться от ионных радиусов растворенного вещества.

Желателен расплав — растворитель с малой вязкостью, и весьма существенно, что расплавленные хлориды щелочных металлов имеют вязкость примерно такую же, как вода или даже меньше. Упругость паров расплава растворителя также должна быть возможно более низкой, чтобы избежать интенсивного испарения растворителя в процессе кристаллизации и, следовательно, изменения состава раствора, а также чтобы избежать возможность кристаллизации с поверхности. Наиболее просто это обеспечивается подбором растворителя, температуры плавления и кипения которого сильно различаются. Для того чтобы по окончании кристаллизации можно было легко отделить синтезированные кристаллы от соли растворителя, последняя должна растворяться в воде или в других доступных растворителях.

Так, учитывая вышеотмеченные соображения, в качестве растворителя при выращивании шеелита (CaWO_4), флюорита (CaF_2) и кальцита (CaCO_3) выбирают хлористый литий, с минимальной температурой плавления. Растворимость шеелита в хлористом литии весьма велика — 250 г CaWO_4 в 100 г LiCl при 600°C ,

эвтектика при 480°C . Для шпинели MgAl_2O_4 , корунда Al_2O_3 , железо-иттриевого граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ подобран растворитель — расплав фтористого свинца. Кристаллы корунда здесь обладают более тонкой структурой, в частности на порядок меньшей плотностью дислокаций по сравнению с выращенными из расплава.

Монокристаллы одного из лучших ферромагнетиков FeVO_3 выращивают в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Bi}_2\text{O}_3$ в диапазоне температур $860\text{—}670^{\circ}\text{C}$.

Растворимость веществ в расплаве какой-либо соли и ее температурную зависимость устанавливают, например, качественным анализом исследуемого расплава и его пробы, закаленной при фиксированной температуре, а также визуально-политермическим методом.

Кристаллизацию из растворов в расплавах можно осуществить: 1) медленным охлаждением насыщенного раствора при «самопроизвольном» зарождении отдельных кристаллов; 2) на затравке при снижении температуры в установленном режиме; охлаждение производится быстрее, чем в обычных растворах, — $0,5\text{—}3^{\circ}/\text{ч}$; 3) на затравке путем испарения растворителя при постоянной температуре; 4) за счет переноса питательного материала со дна кристаллизатора к подвешенной в верхней его части затравке при определенном температурном градиенте. Еще один способ получения монокристаллов из растворов в расплавах состоит в том, что зарождение и рост кристаллов фиксируют в участках с искусственным отводом тепла.

Кристаллизация из растворов в расплавах, именуемая жидкостной эпитаксией, получила широкое применение для получения полупроводниковых эпитаксиальных пленок. Признание методов жидкостной эпитаксии объясняется рядом преимуществ их перед методами выращивания из газовой фазы:

1. Низкотемпературные условия роста; при низких температурах отмечается наименьшая взаимная диффузия подложки и пленки (коэффициент диффузии экспоненциально зависит от температуры).

2. Более высокая скорость роста. Работа флуктуационного образования зародышей находится в прямой кубической зависимости от поверхностной энергии σ (III.6). На границе кристалл—раствор σ мала, вероятность образования зародышей экспоненциально возрастает, увеличивается скорость образования зародышей. Зародыши стыкуются, образуются пленки. В условиях такого ускоренного выращивания методами жидкостной эпитаксии в статическом и динамическом режимах получены эпитаксиальные слои сложных полупроводниковых соединений из раствора в металлах в точных температурных условиях.

3. В условиях жидкостной эпитаксии получают резкие планарные переходы подложка—пленка. Поверхностный слой, растворяясь, очищается. Плоскости срастания совпадают с кристаллографическими.

4. Хорошее легирование осуществляется благодаря тому, что в раствор вводится примесь.

5. Обеспечивается получение слоев с предельной концентрацией примесей.

6. Раствор может быть многократно использован.

7. Пренумощество заключается и в простоте методов.

К жидкостной эпитаксии можно отнести кристаллизацию пленок (например, сегнетоэлектриков) из водных растворов.

Кристаллизация металлов при электролизе (электрокристаллизация)

Если в раствор какой-либо соли поместить два электрода, причем анод непременно должен быть из того металла, который входит в состав соли, то при пропускании тока на катоде при определенных условиях оседает крупнокристаллический металлический осадок, из которого можно выделить хорошо ограниченные кристаллы.

Электрохимическое выделение кристаллов иногда осуществляется без внешней электродвижущей силы. Так, столбик из куска железного колчедана и свинцового блеска, погруженный в раствор медного купороса, сам создает короткий гальванический элемент и на стержне выделяется медь. Если палочка меди до половины погружена в раствор азотнокислой меди, а другая половина находится в воде, то часть меди, находящаяся в растворе, покрывается кристаллами красной закиси меди.

Методами электрокристаллизации чаще пользуются для получения кристаллов металлов. Различают «упорядоченное» и «неупорядоченное» отложение металлов. При упорядоченном — атом металла, становящийся таким после разрядки иона, выделяется в один из узлов решетки уже имеющегося на катоде кристалла, при неупорядоченном — такой атом выделяется в какое-нибудь случайное положение. От того, какой тип отложения преобладает, зависит структура осадка.

Рассмотрим следующую схему механизма отложений металлов при электролизе, по В. А. Кистяковскому. В процессе отложения металла на катоде играет роль не только электролит, но и состояние металлической поверхности катода. Согласно теории Тейлора, поверхность металла покрыта бесчисленными субмикроскопическими выступами, на которых при электролизе сосредотачиваются электроны. При приближении положительных ионов на расстояние «ионного выстрела» электроны срываются с катода, и подошедшие ионы теряют свои заряды по закону Фарадея. Лишенные заряда, уже не ионы, а атомы оседают на поверхность, кристаллической структуры катода. Под действием каких-либо физических факторов атомы металла иногда не успевают осесть на поверхность растущего кристалла и подвергаются агрегации. Эти агрегаты могут стать центрами образования новых кристаллов.

Изучение структуры металлов, полученных электролизом, показывает, что непосредственно у поверхности катода образуется большое количество мелких кристаллов, укрупняющихся по мере удаления от поверхности катода. При этом часть кристаллов растет как в направлении, перпендикулярном к катоду, так и в направлениях, параллельных его поверхности. Такие кристаллы имеют форму пирамид, обращенных вершинами к катоду, а основаниями в сторону электролита. Другая часть кристаллов, достигнув некоторой величины, продолжает потом расти только в направлении, перпендикулярном катоду. Эти кристаллы представляют собой пирамиды с обратным расположением вершин и оснований по сравнению с первой частью кристалла. Они со временем «вырождаются». Все кристаллы не являются геометрически правильными телами, они сильно деформированы по всем направлениям.

Согласно схеме Кистяковского при нормально идущем электролизе меди новых самостоятельных кристаллических центров фактически не наблюдается. В случае вырождения новые кристаллы начинают расти от вершин старых. Эта схема связывается с представлением Тейлора о состоянии поверхности металла. Обычно разрастаются те кристаллы, у которых поверхность слегка выпуклая.

Наряду с металлами электрокристаллизацией получают окислы. Из работ К. М. Горбуновой (1969) следует, что при электрокристаллизации имеют место два процесса: разряд и рост. После разряда происходит частичная диффузия к месту роста. При невысоких пересыщениях существенна поверхностная диффузия, при высоких — объемная. На кристаллах наблюдается спиральная морфология.

Однако рост кристаллов при электролизе может существенно отличаться от нормального роста, так как в этом случае на силы решетки накладывается еще электрическое поле. Соответствующие силы особенно велики на субмикроскопических остриях и ребрах. В этих местах происходит наиболее интенсивный рост и часто получаются иглообразные и нитевидные кристаллы.

§ 3. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Механизм роста кристаллов из паров хорошо изучен, что нашло свое отражение в современных теориях роста, и в этом заключается еще одно из преимуществ кристаллизации из паров. Кроме того, рост может идти при низких температурах, т. е. с малым содержанием дефектов (малой плотностью дислокаций, сниженной концентрацией вакансий). Весьма существенно также, что воздействие тигля на процесс кристаллизации становится, как правило, наименьшим. При выращивании кристаллов из паров с помощью необходимой аппаратуры легко регулировать стехиометрический состав соединения. Наконец, при таком выра-

щивании нетрудно получить совершенные кристаллы с правильной огранкой и почти идеальными поверхностями граней.

Из газовой фазы выращивают относительно небольшие кристаллы. Но при уверенной стабилизации условий роста на длительное время можно выращивать и более крупные кристаллы.

Сильнейшим толчком к развитию методов выращивания кристаллов из паров послужил особый интерес к тонким монокристалльным эпитаксиальным пленкам и нитевидным кристаллам.

Недостаточно чистые реактивы и невысокое качество подложки затравки могут послужить причиной образования типичных для эпитаксиальных пленок дефектов: микродвойников и дефектов упаковки.

Кристаллизация вещества из собственного пара особенно удобна для тех веществ, которые в обычных условиях сразу переходят из твердого состояния в парообразное, минуя жидкую фазу. Однако сублимационные методы пригодны лишь для материалов с подходящим давлением паров. Слишком малая упругость пара исходного вещества или компонентов делает сублимационные методы выращивания кристаллов из паров невозможными, и тогда выращивание кристаллов из газовой фазы осуществляется с помощью химических реакций («Кристаллизация из газовой фазы», 1965).

Выращивание по методу сублимации

Аппаратурное оформление метода разнообразно. Различают проточные методы с использованием инертного газа-носителя; замкнутые системы (часто это отпаянные кварцевые трубки) как вакуумированные, так и заполненные газом.

В левой зоне трубки (рис. 192) происходит испарение, в правой — конденсация. Сначала нагреваются обе части трубки до одинаковой температуры и устанавливается давление насыщенных паров, соответствующее этой температуре. Затем понижают температуру в правой части трубки до значения T_1 , благодаря чему давление пересыщенного пара здесь становится выше давления только насыщенных паров при температуре T_2 . Медленным понижением температуры увеличивают пересыщение до тех пор, пока не возникнут зародыши кристаллов. Рост на поверхности зародыша осуществляется при меньшем пересыщении, чтобы избежать образования новых зародышей.

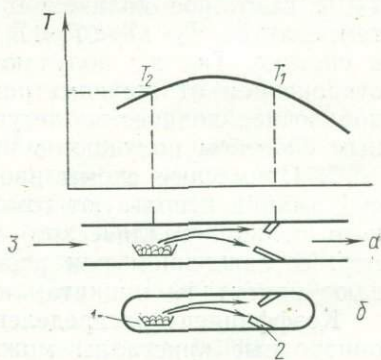


Рис. 192. Схема выращивания кристаллов методом сублимации в проточной (а) и закрытой (б) системах:

1 — исходный материал; 2 — растущие кристаллы; 3 — газ-носитель

Недостаток метода в том, что самые крупные кристаллы в процессе роста попадают в горячую зону и дальнейшее их увеличение прекращается. Чтобы избежать этого, контейнер с растущим кристаллом перемещают относительно печи со скоростью, приблизительно равной скорости роста кристалла. Такой прием называют «вытягиванием из паровой фазы».

В замкнутых системах получают кристаллы йода, фосфора, нафталина и других веществ величиной 3 мм. Для их зарождения требуется разность температур порядка 2° . При этом из нескольких образовавшихся кристаллов остается один, остальные испаряются. Для дальнейшего роста сохранившегося кристалла устанавливается разность температур меньше $0,1^\circ$.

Сублимацию используют для выращивания кристаллов сульфата кадмия, окиси цинка (в проточных и замкнутых системах) и карбида кремния (проточные системы). При получении кристаллов цинкита и карборунда сублимацию проводят в контейнерах из спеченных блоков или поликристаллических гранул тех же материалов. Для нагрева вещество помещают или в обычную печь сопротивления, или в электропроводящий тигель.

Для выращивания легированных кристаллов или кристаллов с заданным отклонением от стехиометрии используют два метода.

1. Примеси вводят через газовую фазу. В проточных системах примесные элементы добавляют к газу-носителю. Так выращивают кристаллы карбида кремния, легированные азотом, фосфором, бором. В замкнутой системе постоянное парциальное давление примесной компоненты поддерживают, используя аппаратуру с тремя температурными зонами: вещество испаряется в зоне с температурой T_1 , кристаллизуется в зоне с температурой T_2 , а некоторое количество примесного элемента находится при температуре T_3 ($T_3 < T_2 < T_1$) в резервуаре, подсоединяющемся к системе. Так же получают кристаллы соединений с заданным отклонением от стехиометрии. Для этого в резервуар помещают добавочное количество летучей компоненты. В частности, подобным способом получают монокристаллы селенида свинца.

2. Примесные атомы вводят в исходный материал, т. е. для сублимации используют гомогенную шихту из заранее легированного поликристаллического материала, приготовленного, например, сосаждением или реакцией в твердой фазе. Так выращивают кристаллы цинкита, легированные медью или индием.

Коэффициент распределения зависит от температуры, поэтому однородные кристаллы можно получить только при постоянной температуре. Для того чтобы добиться постоянства температуры и состава пара в замкнутых системах, трубку с поликристаллическим материалом перемещают относительно печи таким образом, чтобы количество поликристаллического материала, поступающего в горячую зону, соответствовало количеству монокристалльного вещества, выходящего из него. Метод аналогичен зон-

ной плавке и называется «зонной сублимацией». Его применяют для выращивания легированных кристаллов сульфида кадмия и ряда интерметаллических соединений.

Высокое давление собственных паров при сублимации позволяет получать кристаллы металлов: Zn, Cd, Mg и др. Выращивание производится в замкнутых сосудах при большом температурном градиенте, порядка 100 град/см. Присутствие постороннего газа оказывает существенное влияние на форму растущего кристалла. Так, при конденсации паров магния в присутствии водорода образуются монокристаллы, тогда как в высоком вакууме Mg осаждается в виде тонкой пленки. Можно полагать, что в присутствии инертного газа пересыщение вблизи поверхностей кристаллов уменьшается и, следовательно, снижается скорость образования зародышей новых кристаллов.

Анизотропный рост металлических кристаллов в примесных средах нашел свое «крайнее» выражение в нитевидных формах, возникающих при VLS-механизме их роста.

Лучшим для получения эпитаксиальных пленок до последнего времени остается метод испарения металла в вакууме, или метод молекулярного пучка (метод Векшинского). Этот пучок создается путем нагревания испаряемого вещества в вакууме. При этом сначала вещество плавится, а затем образуется пар. Процессы, происходящие при испарении, определяются в первую очередь степенью вакуума в системе (не выше 10^{-6} мм рт. ст.). Молекулярный пучок — это поток испаренных атомов или молекул, который не претерпевает на своем пути столкновений и рассеяний и движется вследствие этого прямолинейно. Если на пути молекулярного потока испаренного вещества поместить подложку, то на ее поверхности образуется пленка сконденсированного вещества. В качестве подложек обычно используются пластины стекла, кварца, корунда, флюорита, магнетита, монокристаллов NaCl и других металлов.

Монокристалльные пленки германия толщиной 1500 Å получены на подложке из CaF₂ в температурном интервале от 450 до 700° С. Кристаллическая структура, пористость, сложность несовершенств и прилипание пленки к подложке зависят от скорости и температуры осаждения. Германиевые пленки получают в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. с гладкой блестящей поверхностью и высокой степенью ориентации на нагретой до 600° С подложке п-ного типа, при скорости роста 1 мкм/мин. При этом обычно германий легируется галлием.

Эпитаксиальные (часто поликристаллические) пленки, выращенные из газовой фазы методом молекулярных пучков, дефектны, если даже они выращиваются в условиях глубокого вакуума ($1 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст.). Возникновение дефектов объясняют ростом слоев при значительных пересыщениях. Процесс роста в случае кристаллизации из паров в вакууме протекает в крайне неравновесных условиях, так как плотность молекулярных пучков соот-

ветствует многократно пересыщенному пару вещества. Улучшение структуры и свойств конденсатов может быть достигнуто путем уменьшения интенсивности пучка (снижения пересыщения) и увеличения температуры подложки.

Химические реакции в газовой фазе

Химические реакции, которые можно использовать для кристаллизации из газовой фазы, подразделяются на два класса: реакции восстановления и транспортные реакции, включающие реакции разложения (Шефер, 1964).

Восстановление исходных продуктов реакции, обычно галогенидов, лучше проводить в потоке водорода. Редко используемые в качестве восстановителя пары металлов обычно загрязняют кристаллы. Свойство водорода, очень сильного восстановителя, позволяет предупредить преждевременное восстановление в газовой фазе, что обычно приводит к осаждению в порошкообразном виде.

Положительным следствием добавления нового реагента является понижение температуры реакций.

Аппаратура для химического осаждения состоит из следующих основных узлов: 1) источника паров химических реагентов и системы контролируемой их подачи; 2) коммуникации для подачи этих паров к реакционной зоне, т. е. к месту кристаллизации основного вещества; 3) зоны кристаллизации; 4) системы отвода продуктов реакции.

Различают замкнутые и открытые, или проточные, системы.

Источниками паров могут служить вещества в любом агрегатном состоянии: газообразном (например, HCl), жидком (GeCl_4 и др.) и твердом (I_2). Поскольку к чистоте исходного материала предъявляются высокие требования, кристаллизационная установка имеет специальную систему очистки. Аналогично, газоноситель (водород или инертный газ) также требует специальной очистки.

Все коммуникации должны быть выполнены из материалов, химически инертных по отношению к используемым химическим веществам: кварца, фторопласта и др. Регулировка газовых потоков осуществляется вентилями различной конструкции в зависимости от величины необходимых газовых потоков и необходимой плавности регулировки. Материал вентиля зависит от используемых веществ. Обычно это нержавеющая сталь, фторопласт или химически стойкие резины. Для измерения потоков используются ротаметры.

Важное преимущество методов химических реакций, как уже отмечалось, — легкость, с которой можно управлять составом среды; особенно это относится к проточным методам. Примесь можно ввести в газовый поток на короткое время, можно заменить непосредственно в процессе роста одни примеси на другие,

произвольно менять концентрацию примеси. В результате в эпитаксиальных пленках можно получить любое заданное распределение примеси, что очень важно для полупроводниковой техники. Но в процессе роста в уже осажденной пленке будет происходить диффузия примесей между отдельными слоями с разной концентрацией примеси. Кроме того, возможны диффузионные процессы между подложкой и пленкой. Все это искажает первоначальный профиль примеси. Однако чем ниже температура наращивания, тем меньше сказываются эти процессы. Отсюда стремление к снижению температуры наращивания пленок.

Вычисление скорости роста пленок осуществляется исходя из общих представлений: суммарная скорость процесса определяется самой медленной стадией этого процесса. Здесь, как и в ранее рассматриваемых методах, выделяются две основные стадии: массоперенос и поверхностные процессы, включающие в себя и гетерогенные химические реакции. Массоперенос может осуществляться путем диффузии и конвекции в замкнутой системе или газовым потоком и последующей диффузией вблизи поверхности кристалла в открытой системе.

Если процесс определяется массопереносом, и, следовательно, поверхностные процессы идут достаточно быстро, то химические реакции успевают дойти до равновесия и у поверхности кристалла имеется равновесный состав газовой фазы. В этом случае для расчета процесса можно применять термодинамические формулы (I. 23).

При очень больших скоростях газового потока можно достичь кинетической области, где скорость роста определяется скоростью поверхностных процессов. Исследуя зависимость скорости роста от различных параметров процесса в этой области, можно изучить кинетику поверхностных процессов.

Рассмотрим два примера кристаллизации путем реакции восстановления.

Монокристалльные пленки вольфрама получают за счет восстановления его галоидов:



Восстановление осуществляется на нитевидных кристаллах вольфрама, нагретых приблизительно до 1000°C в потоке водорода, насыщенного гексахлоридом вольфрама при 120°C . Давление в системе равно 12 мм рт. ст. По мере увеличения парциального давления WCl_6 образуется поликристаллический слой вольфрама.

При восстановлении галоидных солей металлов (вольфрама, никеля, кобальта, серебра, железа, циркония, тантала, титана и др.) легко образуются нитевидные кристаллы металлов. Аппарат для выращивания металлических усов прост (рис. 193). Лодочка, заполненная галоидной солью металла, помещается в горячую печь, через которую пропускают водород или другой восста-

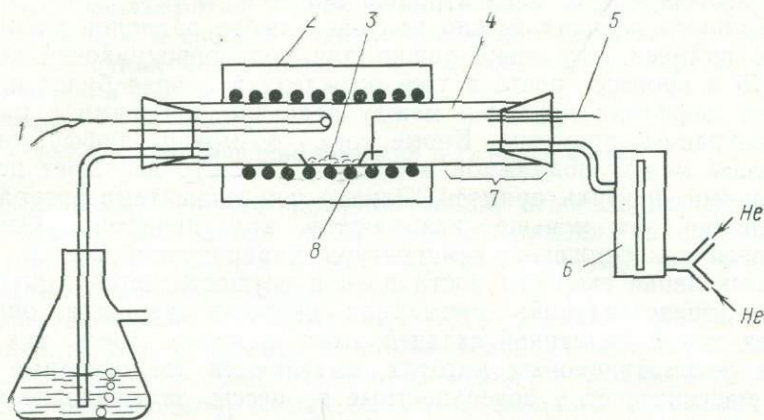
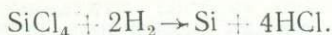


Рис. 193. Аппарат для выращивания нитевидных кристаллов галогенидных солей:

1 — термопара; 2 — печь; 3 — лодочка с галогенидной солью; 4 — кварцевая или муллитовая трубка; 5 — пруток вольфрама; 6 — измеритель расхода газа; 7 — охлаждающая камера; 8 — нагреватель печи

новительный газ. Печь должна быть достаточно мощной, чтобы быстро нагреть соль до температуры выращивания. В противном случае основная доля кристаллизующего вещества успевает выделиться при низкой температуре. Для обеспечения высоких скоростей осевого роста нитевидных кристаллов (несколько десятков мкм/с) необходимо также высокое давление паров (пересыщение $\gamma = 1-100$).

Реакцию восстановления используют также для наращивания ориентированных слоев кремния:



Четыреххлористый кремний при комнатной температуре представляет собой жидкость. Изменяя температуру нагрева, можно регулировать скорость подачи паров четыреххлористого кремния в вертикально или горизонтально расположенную кварцевую трубку, в которой происходит восстановительная реакция. Подложка, в данном случае кремниевая, может нагреваться печью сопротивления или индукционным током высокой частоты. На определенном участке трубки газовая смесь, состоящая из паров четыреххлористого кремния и водорода, реагирует и отлагает на подложке кремний в виде поли- или монокристаллической пленки. При температуре, близкой к 1200°C , содержание газообразного SiCl_4 колеблется в пределах 0,01—1%. С увеличением концентрации SiCl_4 увеличивается скорость роста пленки, но вместе с тем ухудшается ее качество. Необходимые полезные

примеси вводятся в среду в виде хлоридов. Предметы, соприкасающиеся со средой (чехол термопары и др.), изготавливаются из стойких к действию соляной кислоты материалов: кварца, фторопласта, хлорвинила. Для измерения температуры удобен пирометр Курнакова. Стабильность температуры, близкой к 1200° С, поддерживается в интервале 2—3°.

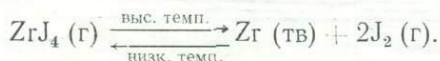
Методы химической реакции получили широкое применение, в частности, при составлении исходных шихт и для их очистки.

Химические транспортные реакции

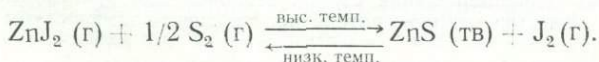
Методы химических транспортных реакций (1.22) получили наиболее широкое применение для выращивания эпитаксиальных полупроводниковых пленок германия, кремния, карбида кремния, интерметаллических соединений типа $A^{III}B^V$, соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ и более сложных, а также монокристаллов тугоплавких металлов.

При использовании уравнений (1.22), (1.23) и выборе системы следует руководствоваться основным правилом: равновесие системы не должно резко смещаться ни вправо, ни влево.

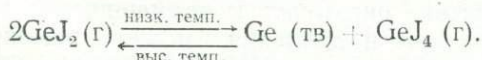
Направление транспорта вещества определяется знаком энтальпии реакции ΔH . Если газообразное соединение при высоких температурах проявляет тенденцию к разложению, то нагревание пара до такой температуры приводит к выделению компонентов кристалла и тем самым делает возможным выращивание кристалла при экзотермических реакциях. Транспорт происходит в направлениях $T_1 \rightarrow T_2$, где $T_2 > T_1$. С использованием термического разложения получают кристаллы металлического циркония:



Кристаллы сульфида цинка выращивают, используя термическое разложение в трехкомпонентной системе:



При эндотермических реакциях транспорт осуществляется в направлении $T_2 \rightarrow T_1$, т. е. кристаллы растут при охлаждении, как например при реакциях диспропорционирования:



В транспортном переносе вещества различают следующие ступени: 1) гетерогенная реакция с участием исходного твердого вещества; 2) перемещение газа MX_n и 3) обратная гетерогенная

реакция в месте выделения кристаллической фазы А. В преобладающем большинстве транспортных реакций скорость транспорта определяется скоростью перемещения газов как более медленной, чем скорость реакции. Но при переходе к более низким температурам приходится считаться и с возможностью замедленного течения самих реакций.

Различают методы, в которых перемещение газа происходит посредством диффузии, конвекции или же в потоке. В первых двух методах кристаллизации осуществляется в замкнутых системах.

Применение метода потока целесообразно в тех случаях, когда реакция протекает с большой скоростью и приводит к достаточно полному выделению транспортируемого вещества. В методе потока используются сравнительно несложные установки, предусматривающие зоны прямой и обратной реакций в зону транспорта вещества при градиенте температуры. В зону прямой реакции вносят мелкогранулированное вещество исходной — первичной твердой фазы для обеспечения полного с ней взаимодействия газа-транспортера. Скорость газового потока в зависимости от температуры кристаллизации и давления газа в трубке поддерживают, как правило, 2—10 л/ч. Если же скорость реакции между газом-носителем и исходным веществом мала или же если приходится работать при повышенной скорости газового потока, то нужны большие количества первичной твердой фазы и более длинные реакционные зоны (рис. 194).

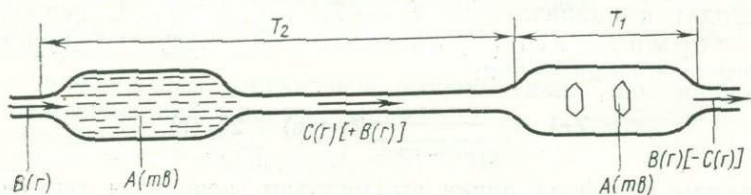


Рис. 194. Принципиальная схема установки для транспортировки вещества методом потока при градиенте температуры

Менее часты методы потока в условиях перепада давления. Для этого газообразные продукты реакции пропускают через сопло, при выходе из которого равновесие смещается в направлении, способствующем обратному выделению вещества А. Аналогичное воздействие оказывает и примешивание инертного газа. Перепад температуры и давления может применяться одновременно.

Транспорт вещества в потоке рассчитывается на основе данных по общему давлению системы $\Sigma p = p_{B(\text{исх})}$, а также констант равновесия $K_{p(1)}$ и $K_{p(2)}$; прежде всего устанавливаются равно-

весные парциальные давления $p_{c(1)}$ и $p_{c(2)}$ и затем количество перенесенного вещества n_A , выделяющегося при температуре T_1 :

$$n_A = \frac{i}{j} \frac{\Delta p_c}{p_{B(\text{исх})}} n_{B(\text{исх})}, \quad (\text{X.9})$$

где i, j — коэффициенты в уравнениях реакций; Δp_c — разница между равновесными парциальными давлениями; $n_{B(\text{исх})}$ — мольное количество исходного вещества.

Диффузионные методы применяются особенно часто. Для этого используются ампулы из стекла или кварца или установки с четко разграниченными зонами (рис. 195). Наполнение ампулы

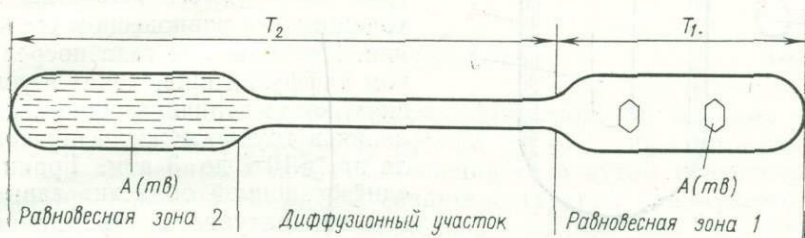


Рис. 195. Схема установки для транспортировки вещества при движении газа посредством диффузии

веществами требует большой аккуратности, ибо даже ничтожные количества загрязнений (микрограммы) могут повлиять на процесс транспорта. Ампулы из кварца и транспортируемое вещество тщательно обезгаживают в глубоком вакууме. Легколетучие вещества (HCl , Cl_2 , Br_2 , I_2) предварительно конденсируют в капиллярах, а затем помещают в специальные ампулы, припаянные к установке. После отпайки ампулы от вакуумной системы капилляры вскрывают с помощью «магнитного молотка».

Предложено много вариантов наполнения ампул. В некоторых случаях кварц во время работы необходимо защищать от воздействия на него веществ, участвующих в транспортной реакции. Это достигается с помощью прикрытых крышками цилиндрических тиглей из спеченной окиси алюминия. Тигли помещают внутрь ампулы и в них проводят транспортную реакцию. При работе с высокими температурами реакционными сосудами служат тигли керамические, молибденовые, вольфрамовые, платиновые. Металлическую фольгу можно свернуть в гильзу и, поместив ее в трубку, нагревать электрическим током, пропуская его непосредственно через гильзу. Помещенное в гильзу твердое вещество подвергают процессу транспортировки вдоль нагретого участка трубки за счет температурного градиента. При темпера-

турах выше 1300°С часто применяются установки с раскаленной проволокой. При транспортировке металлов на раскаленную проволоку (рис. 196) перемещение газа определяется главным образом диффузией. Для таких металлов, как хром, ниобий и тантал, йодиды которых разлагаются при относительно низких

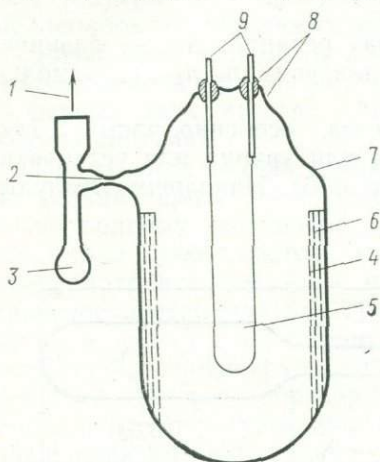


Рис. 196. Установка для транспорта циркония термическим разложением:

- 1 — к насосу; 2 — место отпаивания; 3 — емкость для I_2 или ZrI_4 ; 4 — молибденовая сетка; 5 — раскаленная проволока; 6 — первичный цирконий; 7 — стеклянный сосуд; 8 — место спая стекло-металл; 9 — вольфрамовые электроды

температурах, раскаленную проволоку можно заменить кварцевой или виковровой гильзой, обогреваемой изнутри.

Диффузия создается градиентом концентраций, который устанавливается между двумя зонами первичной и вторичной фаз транспортируемого вещества, находящимся в равновесном состоянии. Перемещение газа посредством диффузии происходит в условиях, когда величина общего давления в трубке лежит в интервале от $\geq 10^{-3}$ до 3 атм. Границы «диффузионной области» зависят от аппаратного оформления. При меньших, чем 10^{-3} атм, давлениях решающим в транспорте является поток молекул газа, которые в этих условиях имеют большую длину свободного пробега и почти полностью достигают мишени, где большая часть их диссоциирует. Диффузия настолько быстра, что в этих условиях наиболее медленной ступенью

процесса становится гетерогенная реакция.

С увеличением давления диффузия замедляется и тогда наряду с диффузией все большее значение приобретает конвекция.

Диффузионная область заслуживает особого внимания, так как в чрезвычайно большом числе случаев транспорта вещества именно диффузия определяет скорость транспорта.

Для газовых двухкомпонентных систем количество молей перенесенного вещества A

$$n_A = \frac{i}{j} \frac{\Delta p_c}{\Sigma p} \frac{D_0 \Sigma p_0 T_0^{0,8} q t}{T_0^{1,8} L R}, \quad (X.10)$$

где D_0 — значение коэффициента диффузии при $\Sigma p_0 = 1$ атм и $T_0 = 273^\circ \text{K}$; T — средняя температура диффузионного участка, $^\circ \text{K}$; q — сечение диффузионного участка, см^2 ; t — продолжительность опыта, ч; L — длина диффузионного участка, см.

Зная объем диффузионного участка, рассчитывают количества веществ, которые необходимо загрузить в реакционную трубку.

В тех случаях, когда наряду с диффузией имеет место и конвекция, количество перенесенного вещества может быть значительно увеличено. Это происходит, например, если ампулы (диаметром более 20 мм) расположены в температурном градиенте наклонно так, что более горячий конец ампулы обращен книзу; при этом суммарное давление газовой фазы внутри ампулы достигает нескольких атмосфер. Эта коррекция оказалась эффективной для транспорта более значительных количеств кремния в виде дигалогенида.

Мольное количество вещества A , перенесенное за счет конвекции, равно

$$n_A = \frac{i}{j} \Delta p_c p_{B(\text{исх})} n_B. \quad (\text{X.11})$$

Интересно заметить, что выход транспортной реакции при движении газа посредством диффузии (X.10) обратно пропорционален давлению, а при перемещении газа путем конвекции — прямо пропорционален p , что свидетельствует о преимущественном транспорте при малых давлениях посредством диффузии газа, при больших — за счет конвекции.

Остановимся на нескольких примерах получения кристаллического материала с использованием газотранспортных реакций.

Германиевые эпитаксиальные пленки кристаллизуются на подложке в результате реакции диспропорционирования из паров дийодида германия в запаянной ампуле. Для протекания реакции

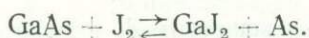


слева направо необходимы пониженные температуры ($\sim 400^\circ\text{C}$), при более высоких — течение реакции обратное. Увеличивающаяся с концентрацией йода скорость роста и вид наращенных слоев зависят также от ориентации подложки, причем на плоскостях (111) слои имеют лучшую структуру.

Процесс роста эпитаксиальных слоев германия осуществляется не только на германиевой подложке (автоэпитаксия), но и на кремниевой, а также на подложке из арсенида галлия и др. Выращивание германия на кремниевых подложках, вырезанных по плоскостям (111), (100), (110), производится сначала при 1100°C . На чисто кремниевой поверхности германий в этих условиях осаждается легко, причем появляется тонкая жидкая пленка сплава германий — кремний. Затем температура опускается до 970°C и наращивается еще около $7 \cdot 10^{-3}$ мкм германия. Выращивание пленки производится в открытой трубке, которая

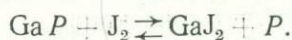
помещается в цилиндрическую печь с тремя зонами нагрева. Температура каждой зоны поддерживается и регулируется. Осаждение производится в токе водорода. В первой зоне (по току водорода) помещается лодочка с навеской йода, во второй — германий — источник, который взаимодействует с парами йода, образуя GeJ_2 , в третьей — располагаются подложки, на которые осаждается германий. Для переноса паров GeJ_2 можно использовать также ток инертного газа. На кремниевой подложке получают германиевую пленку с переходами типа $n-p-n$.

Выращивание пленок арсенида галлия GaAs осуществляется в открытой трубке с использованием реакции



В левом конце трубки при $\approx 100^\circ\text{C}$ помещают кристаллический йод, в правом — подложку (лучше всего германиевую) при температуре $\approx 750^\circ\text{C}$. Эти зоны разделяет так называемый объемный изолятор, содержащий GaAs при температуре 800°C .

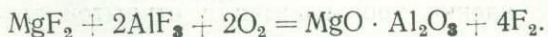
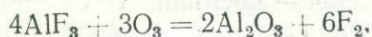
Если в среднюю зону трубки ввести дополнительно фосфид галлия, то можно получить твердый раствор $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ с использованием обратимой реакции



В рассматриваемых методах с химически обратимой реакцией рост кристаллов приобретает черты саморегулирующего процесса: при изменении параметров автоматически поддерживаются условия, близкие к равновесным. При химическом процессе в газовой среде чем выше эквивалентная концентрация вещества и интенсивнее процесс роста, тем больше образуется продуктов разложения и соответственно интенсивнее происходит процесс растворения прежде всего дефектных участков поверхности кристалла.

Химическими транспортными реакциями можно получить кристаллы шпинели с применением фторидов, причем используется свойство фтора переносить ионы магния и алюминия на подложку или затравку, подвешенную над шихтой. Фториды магния и алюминия, взятые в эквимолекулярных количествах, смешиваются, помещаются в графитовый тигель и неплотно прикрываются графитовой крышкой. Шихта прокаливается в шахтной печи типа ТГ-02 при $1000-1100^\circ\text{C}$ в течение 2,5 ч.

Реакция, очевидно, протекает следующим образом. Ионы магния и алюминия, вынесенные фтором из шихты, взаимодействуют с кислородом воздуха и дают конечные продукты



Диагностика кристаллов, образовавшихся на внутренней поверхности крышки, показала, что наряду со шпинелью $MgO \cdot Al_2O_3$ всегда образуется корунд Al_2O_3 .

§ 4. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Перекристаллизация вещества не получила такого широкого применения, как кристаллизация из жидкого или газообразного состояния. Однако некоторые приемы перекристаллизации вещества — собирательная рекристаллизация и метод рекристаллизации обработки для выращивания монокристаллов — в ряде случаев используются в технике.

Собирательная рекристаллизация

Под собирательной рекристаллизацией понимают то увеличение размеров кристаллических зерен, которое происходит при простом нагревании пластически недеформированного металла. Поликристаллически чистый металл состоит из дискретных кристаллов, отделенных друг от друга дисперснокристаллической прослойкой, которая обладает избыточным запасом энергии. Эта система при благоприятных условиях переходит из поликристаллической в монокристалл. При нагревании металла атомы или молекулы становятся более подвижными и этим облегчают переход металла из менее устойчивого в более устойчивое состояние, от мелких зерен к крупным с постепенным увеличением их размеров. С повышением температуры скорость роста зерен возрастает. Особенно сильный рост наблюдается при температурах, близких к температуре плавления. На результат собирательной рекристаллизации оказывают значительное влияние примеси, которые могут как способствовать росту зерен основного металла, так и, наоборот, препятствовать получению крупнозернистой структуры. Метод собирательной рекристаллизации широко применяется при изготовлении вольфрамовых и молибденовых нитей для ламп накаливания.

В. И. Лихтман и В. М. Масленников (1949) разработали соответствующий метод получения металлических монокристаллов (рис. 197). Рекристаллизация поликристаллической проволоки олова, свинца, цинка или алюминия диаметром до 1 мм осуществляется в тонкостенной кварцевой трубке. Кольцевая электри-

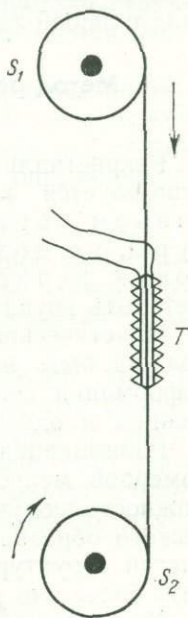


Рис. 197. Схема выращивания монокристаллов:

S_1 — катушка с поликристаллической проволокой, S_2 — катушка с монокристаллической проволокой, T — печь

ческая печь из нихромовой проволоки перемещается вдоль трубки с помощью каретки. Температура в центре кольцевой печи немногим превышает температуру плавления металла. При достаточно медленном перемещении печи успевает проходить собирательная рекристаллизация, которая создает монокристаллическую затравку для следующих порций плавящегося металла. Собирательная рекристаллизация лучше происходит и при медленном охлаждении расплава. Регулируя скорость охлаждения металлического расплава и тем самым ускоряя или замедляя процесс собирательной рекристаллизации, можно получить металл с любой заданной дисперсностью.

Метод рекристаллизации обработки для выращивания монокристаллов

Рекристаллизацией обработки называется процесс, в котором используется возможность в пластически деформированном образце под влиянием высокой температуры, не доходящей до точки плавления, создать новую зернистую структуру. Эта новая структура может быть крупнее или мельче исходной.

Пластическая деформация образца, предшествующая отжигу, должна быть небольшой и равномерной. Всякая пластическая деформация сопровождается возрастающим внутренним напряжением и одновременно увеличением числа зародышей.

Равномерная деформация возможна только в образце с равномерной мелкозернистой структурой. Если представляется возможность получения монокристалла из данного поликристаллического образца, то необходимо добиться равномерной мелкозернистой структуры и далее равномерно деформировать и нагреть более или менее продолжительное время.

Мелкозернистую структуру можно получить, если образец подвергнуть предварительной холодной обработке, например растяжению, а затем нагреву в течение небольшого промежутка времени до сравнительно невысокой температуры. Если металл обладает полиморфизмом, то для возникновения мелкозернистой структуры достаточно нагреть образец выше точки превращения. Требуемая пластическая деформация образца осуществляется растягиванием на 0,5—6% и далее длительным нагревом. Наиболее благоприятная степень деформации находится опытным путем для каждого металла и сплава, но нагревание производится очень осторожно, чтобы по возможности уменьшить число зародышей.

«Генерирующий» отжиг начинают ниже температуры рекристаллизации (когда развивается интенсивная перестройка). Температура постепенно повышается на 20—50°С в сутки, чем обеспечивается рост одного центра кристаллизации и невозможность новых зарождений. С этой же целью полезно создать в образце

некоторый температурный градиент. Отжиг продолжается в течение нескольких дней, причем в конце темп повышения температуры ускоряется.

В самой конечной стадии полезен кратковременный отжиг при более высокой температуре, лишь немного ниже температуры плавления (точки перехода в другую модификацию для чистых металлов, точки солидуса или точки эвтектики для сплавов). Это способствует энергичной собирательной рекристаллизации, уничтожающей сохранившиеся мелкие зерна.

После медленного охлаждения образец травится с поверхности. Травлением, во-первых, уничтожается мелкозернистая структура тонкого поверхностного слоя, во-вторых, намечаются границы выросших монокристаллов.

Метод рекристаллизации для получения монокристаллов обладает тем преимуществом, что будущему монокристаллу можно заранее придать желаемую форму. Существенный его недостаток в том, что монокристаллу невозможно придать определенную ориентацию.

Деформация и температура отжига, при которых в мелкозернистом металле происходит весьма интенсивный рост зерен, называются критической деформацией и критической температурой. Их значения можно определить из рекристаллизационной диаграммы.

Следует заметить, что рекристаллизация протекает хорошо лишь в очень чистых металлах. Примеси даже в малых количествах сильно влияют на ее ход. Более того, их наличие может повысить или понизить температуру рекристаллизации. Рост зерен часто и настолько тормозится примесями, что структура после рекристаллизации не будет существенно отличаться от структуры до рекристаллизации.

Химическая реакция в твердой фазе

Один из методов получения кристаллов SiC (β -кубического и α -гексагонального) состоит в облучении кристаллической пластинки (111) кремния ионами углерода, вступающими в химическую реакцию с веществом мишени и вызывающими рост новой фазы. Пластика Si подвергается обычной механической шлифовке и химическому травлению. Энергия бомбардирующих ионов углерода составляет 40 кэВ. Среднее содержание атомов углерода в облученном слое $1-2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, т. е. 20—40 атомных процентов. Плотность ионного тока 12—25 мка/см².

Если во время бомбардировки образцы не подогревались, а после облучения отжигались при 750°С в течение 15 мин, то получались поликристаллы низкотемпературной модификации карбида кремния (β -SiC). Во втором варианте, когда производится подогрев (600—850°С) во время облучения, получают α -SiC.

Описанный метод фазообразования страдает тем недостатком, что кристаллографические особенности роста синтезируемых фаз не исследованы.

Кристаллизация алмазов

Более ста лет продолжались безуспешные попытки получить синтетические кристаллы алмаза. В начале XX века, после того, как Г. Тамман установил термодинамические условия фазового равновесия системы в области сверхвысоких температур (более 2300°C) и сверхвысоких давлений (порядка 100 000 атм), работы по синтезу алмаза приняли определенное направление.

Впервые синтетические алмазы удалось получить в 1954 г. в лаборатории американской фирмы «Дженерал электрик» Ф. П. Банди и др. Позднее алмазы были синтезированы и советскими исследователями под руководством Л. Ф. Верещагина.

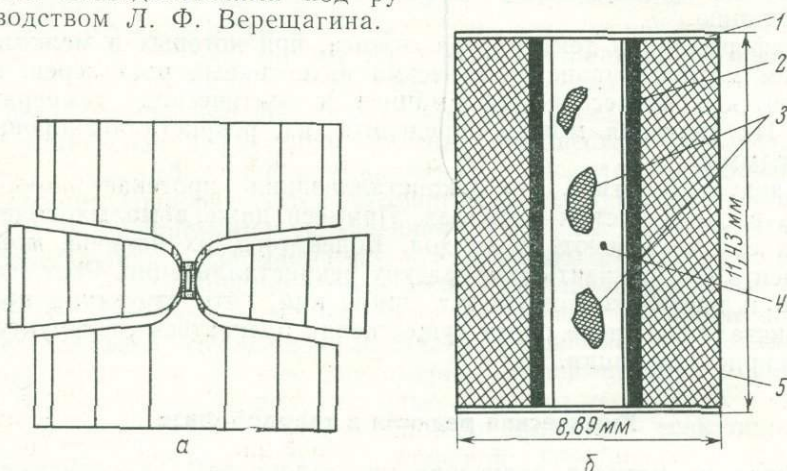


Рис. 198. Схема пресс-формы с ячейкой (а) и отдельно ячейка (б) для синтеза при высоком давлении и высокой температуре: 1 — титановый или танталовый торцевой диск; 2 — трубчатый нагреватель из графита, тантала, титана и др.; 3 — куски катализатора; 4 — гексагональный нитрид бора; 5 — изолирующий каменный материал

Синтетические алмазы образуются из графита и высокоуглеродистых соединений в широком интервале давлений (от 3500 до 100 000 атм) и температур ($1200\text{—}2600^{\circ}\text{C}$) с обязательным присутствием в качестве растворителя «переходных» металлов: железа, никеля, кобальта, марганца, хрома, тантала, платины и др.

Техническая сущность экспериментов заключается в следую-

щем. Между плитами гидравлического пресса достаточной мощности помещается пресс-форма (рис. 198, а), состоящая из верхнего и нижнего уплотняющих колец и наружного пояса (поддержки), в котором находится ячейка, или реакционная камера (рис. 198, б). Нагревателем служит графитовая (танталовая, титановая) трубочка. В центральную часть нагревателя помещается графит в смеси с металлом-растворителем. Реакционная камера изолируется от металлических частей пресс-формы каким-либо керамическим материалом.

Вся камера под прессом уплотняется. После создания рассчитанного давления включается электронагрев до требуемой температуры. Необходимые для проведения опыта интервалы давления и температуры определяются предварительно.

В области сравнительно низких температур синтеза ($\sim 1050^\circ\text{C}$) при $p = \text{const}$ преобладает кубическая форма алмаза, в более высокой ($\sim 1100^\circ\text{C}$) — октаэдрическая. Вместе с тем отмечается косвенное влияние температуры на морфологию кристаллов алмаза. Так, при увеличении содержания Mn в сплаве Ni—Mn превращение графита в алмаз замедляется, возрастает количество кристаллов кубической формы; октаэдрические кристаллы образуются при пониженной температуре, если плотный графит заменяется порошком. Скорость роста граней куба и октаэдра (катализатор — смесь Ni и Mn) равна соответственно $0,4 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}$ мм/с и $1,4 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ мм/с. Константа скорости при температуре $1100 - 1200^\circ\text{C}$ и $p = 45000$ атм равны в среднем $1,1 \cdot 10^{-4} - 3,5 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$. Кажущаяся энергия активации процесса ~ 18 ккал/моль. Время синтеза 30—120 с.

Выдвинуто несколько гипотез о кинетике фазового перехода графит — алмаз в присутствии металлических катализаторов, среди которых особую роль играет комбинация атомов углерода и никеля: 1) кристаллизация обусловлена процессом растворения углерода в металле-катализаторе до состояния пересыщения; 2) металлы в сфере реакции оказывают каталитическое действие на графит путем образования промежуточных химических соединений с углеродом (карбидов), неустойчивых в условиях синтеза алмазов и распадающихся с выделением углерода, питающего кристаллы алмаза; 3) металл-катализатор, диффундируя в графит, деформирует его структуру, в результате чего между атомами углерода возникает «алмазная» связь; 4) в условиях высоких температур и сверхвысоких давлений сначала происходит разрыв валентных связей в структуре графита и из атомарного углерода выкристаллизовывается алмаз и т. д.

Существующая технология синтеза алмазов пока не позволяет управлять процессом зарождения и роста кристаллов. В связи с этим деятельно разрабатываются другие пути кристаллизации алмазов: 1) непосредственно из графита при мгновенном действии чрезвычайно высоких давлений и температур; 2) путем наращивания эпитаксиальных пленок или нитевидных

кристаллов алмаза на гранях октаэдра природного алмаза в среде углеродсодержащего газа при давлении ниже атмосферного в условиях метастабильного состояния алмаза; 3) из минералов кимберлитов, кальцита и др. в широком интервале температур в зависимости от исходного сырья. Эти три метода не вышли еще из стадии лабораторных исследований.

По своему качеству природные алмазы остаются намного лучше синтетических, полученных в настоящее время. По-видимому, в природных условиях алмазы образуются иным путем. Поэтому исследование генезиса природных алмазов не теряет своей актуальности и после получения синтетических кристаллов.

В отношении генезиса природных алмазов до сих пор нет единого мнения. После открытия в Южной Америке, а позднее у нас в Якутии коренных алмазоносных пород — кимберлитов еще раз столкнулись гипотезы и предложения, которые можно разбить на три основные группы.

Сторонники наиболее распространенной точки зрения считают, что основная масса алмазов образовалась в магматическом очаге, и при извержении ультраосновной магмы кристаллы были подняты на поверхность. В период инъецирования магмы в карбонатные вмещающие толщи происходила частная ассимиляция углерода, который под воздействием высоких давлений и температур кристаллизовался в добавочном количестве алмаза. Основоположником этой гипотезы был А. Ф. Вильямс, в настоящее же время ее придерживаются акад. В. С. Соболев и др.

В. И. Вернадский был сторонником гипотезы, по которой алмазы образовались в кимберлитах в результате взрывов, сопровождавших становление кимберлитовых трубок при воздействии на углеродистый материал сверхвысоких давлений и высоких температур. Эти идеи были горячо поддержаны П. Л. Капицей.

Третья гипотеза предполагает, что алмазы возникли в кимберлитовых телах после их формирования в условиях относительно низких давлений и температур в результате окислительно-восстановительных процессов, эти процессы привели к выделению из карбонатных минералов, содержащихся в кимберлитах, свободного углерода, который при благоприятных условиях кристаллизуется в алмаз. Возможность такой кристаллизации алмаза предполагает В. С. Петров, показывающий, что из всех известных ультраосновных пород кимберлиты являются наиболее окисленными за счет ассимилированных ими из вмещающих пород больших количеств карбонатов. Восстановителями карбонатов становятся железосодержащие компоненты кимберлитов, главным образом железистый оливин и ильменит. Железо в них находится, в основном, в форме закиси, которая карбонатами переводится в окисную форму.

К сожалению, до сих пор в достаточной мере не изучены те термодинамические условия, при которых в кимберлитах может существовать свободный углерод с магнезиальными силикатами.

ЗАКОНОМЕРНО ПОСТРОЕННЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ АГРЕГАТЫ

Закономерно построенные кристаллические агрегаты характеризуются некоторыми особенностями физических свойств, отражающих способы их формирования. В образовании этих агрегатов играет роль ряд явлений, с которыми следует предварительно познакомиться.

§ 1. ОРТОТРОПИЗМ

Под «ортотропизмом» понимают рост кристаллов в направлении, перпендикулярном к плоскости или линии зарождения кристаллов. Он характеризует кристаллизацию как в природных условиях (например, в жеодах, жилах и т. п.), так и при приготовлении искусственного льда в формах, получении пьезоэлектрических текстур. Орто-

тропизм легко демонстрировать на предметном стекле. На каплю расплавленного салола кладут круглое или квадратное покровное стекло. Препарат зажимают между предметным и покровным стеклами, после чего быстро обводят зараженной иглой окружность или квадрат. Структура, которая получается под круглым по-

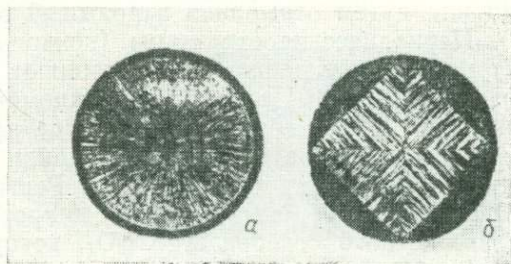


Рис. 199. Ортотропический рост:
а — круглой формы; б — в форме конверта

кровным стеклом, напоминает природные жеоде или секреции (рис. 199, а). Под квадратным стеклом получается фигура, напоминающая конверт (рис. 199, б). В результате столкновения кристаллов, растущих перпендикулярно к сторонам квадрата, на его диагоналях образуются швы.

Были попытки объяснить явление ортотропизма ориентирующим действием направленной отдачи тепла. А. В. Шубников убедительно показывает, что причина в данном случае имеет чисто геометрический характер. Возникшие на поверхности или на линии центры кристаллизации могут расти в стороны только до момента соприкосновения друг с другом. Дальнейший рост кристалла будет возможен только вперед, т. е. по перпендикуляру к линии или поверхности, на которой возникли центры кристаллизации.

§ 2. РИТМИЧЕСКИЙ РОСТ

Ритмический рост представляет собой, вероятно, общее явление. Ритмические явления многообразны.

Если на поверхности предметного стекла в тонком слое переохлажденного расплава салола вызвать кристаллизацию в одной точке, то образуется агрегат многочисленных кристаллов. Периодичности при кристаллизации салола А. В. Шубников дает следующее объяснение: «При росте кристаллов из одной точки поверхностное натяжение тонкого слоя жидкости уменьшается, вследствие чего жидкость начинает отступать от растущих кристаллов; верхняя поверхность кристаллов при этом оголяется и начинается рост за счет капиллярного поднятия жидкости. В результате оттока жидкости к центру и от центра в кольцеобразном пространстве, окружающем растущие кристаллы, вся или почти вся жидкость оказывается израсходованной».

Дальнейший рост, очевидно, возможен только за этой «опустошенной» полосой в области, где еще держится низкая температура и куда кристаллизация может быть передана по тонкому слою вещества через истощенную полосу или непосредственно или путем отрывания зародышей от растущих кристаллов.

Периодические структуры (кольца Лизеганга) обычно демонстрируют в желатине. Приготавливают смесь определенных количеств растворов желатины, двухромового калия и лимонной кислоты. Эту смесь в горячем виде наливают на стекло и после ее застывания на середину пластинки помещают каплю раствора азотнокислого серебра (AgNO_3): Реагируя с двухромовым калием ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), оно образует микроскопические кристаллы двухромового калия $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, которые отлагаются концентрическими кольцами. Лимонную кислоту добавляют для увеличения растворимости двухромового калия; с возрастанием концентрации кислоты расстояния между кольцами увеличиваются. Опыт лучше удается в темноте и при низкой температуре.

Можно предполагать, что два любых вещества при подходящих условиях могут образовать кольца Лизеганга, если только при реакции этих веществ возникает нерастворимый осадок. На форму структуры влияют многие факторы. Температура увеличивает скорость реакции и скорость диффузии растворов и, наоборот, уменьшает вязкость желатины, тем самым оказывая действие на характер колец. Сама среда, в которой происходит реакция, принимает участие в образовании периодических структур. Так, кольца двухромового калия не удается получить, если заменить желатину агар-агаром, но хромат свинца дает кольца в агар-агаре. С другой стороны, нет уверенности в активном участии среды в самой реакции, так как кольца могут возникать и в среде, не содержащей геля, в капиллярных трубках или в тонком слое между покровным и предметным стек-

лами. Эти факты служат подтверждением волокнистой природы гелей. На структуру колец оказывают влияние примеси, электрическое поле, давление и время, истекшее после приготовления гелей. Периодические структуры могут быть получены также без химических реакций. Например, можно получить в капиллярной трубке периодическую структуру осадка NaCl, заставляя диффундировать в раствор соли соляную кислоту. Это случай периодической кристаллизации, к которому можно прийти от колец Лизеганга.

В зависимости от условий образования периодические структуры могут иметь разнообразный вид (рис. 200).

§ 3. ТЕКСТУРЫ

Текстурами называют поликристаллические образования, обладающие анизотропией, определяемой вынужденной ориентировкой (полной или преимущественной) кристаллических единиц в агрегате.

Примером текстур могут служить медные слитки, в которых в сечении, параллельном поверхности, 6% кристаллов ориентировано нормальными к граням октаэдра, 8% — нормальными к граням ромбического додекаэдра и 86% — нормальными к граням куба. Поверхность слитка железа состоит на 95% из граней куба и на 5% из граней октаэдра. Лед на озерах и реках имеет столбчатую структуру из гексагональных призм, оси которых расположены вертикально.

Для всех текстур характерны оси симметрии бесконечного порядка, совпадающие с направлением ориентации кристаллов, т. е. с осью текстуры. Среды с непараллельными осями симметрии бесконечного порядка изотропны и потому к текстурам относиться не будут. Пять групп симметрии с бесконечными осями легко запоминаются по простейшим фигурам, обладающим соответствующей симметрией:

$$\infty, \infty \cdot m, \frac{\infty}{m}, \frac{\infty}{2}, \frac{\infty}{m} m.$$

По морфологическому признаку выделяют два типа текстур: волокнистые; или игольчатые, и пластинчатые, или чешуйчатые.

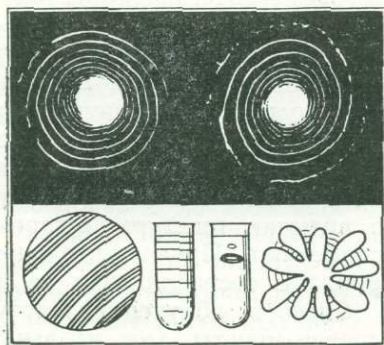


Рис. 200. Форма периодических структур, возникших при ритмической кристаллизации (по А. В. Шубникову)

По характеру ориентировки игольчатых и пластинчатых кристаллов в агрегате различают текстуры I и II родов. В текстурах первого рода игольчатые кристаллы ориентированы параллельно или почти параллельно своими преобладающими ребрами, а пластинчатые — нормальми к преобладающим граням. Следовательно, осью текстуры первого рода служит или преобладающее ребро, или нормаль к преобладающей грани. В текстурах второго рода преобладающее направление или нормаль к преобладающей грани располагаются параллельно или почти параллельно одной плоскости, т. е. разноориентированные иглы все лежат в одной плоскости, а разноориентированные пластинки все составляют подобие кристаллографической зоны, т. е. перпендикулярны (всеми азимутами) одной плоскости и параллельны оси зоны. Осью текстуры в обоих случаях служит нормаль к характерной плоскости.

В зависимости от того, будет ли ось текстуры полярной, выделяют полярные и неполярные текстуры. Различают также энантиоморфные и неэнантиоморфные текстуры. Среди первых существуют правые и левые модификации текстур.

Текстуры с центром симметрии называются центрическими, а не обладающие центром симметрии — ацентрическими. Пиро- и пьезоэлектрические свойства следует искать только среди ацентрических текстур.

Физические свойства текстур так же, как и кристаллов, зависят от их симметрии. Будучи оптически одноосными, все текстуры одноосны в отношении термического расширения, электропроводности и т. п. Вообще же свойства текстур отличаются от аналогичных свойств составляющих кристаллов как количественно, так и качественно. Следует отметить, что по истечении некоторого времени текстуры «стареют», в результате чего их свойства ослабевают. Продолжительность «жизни» текстуры определяется природой составляющих ее элементов и способом изготовления.

Способы получения текстур разнообразны, но в большинстве случаев просты. Так, игольчатые текстуры первого и второго родов легко получаются механическими приемами ориентировки кристаллов во время их образования при затвердевании расплавленных солей.

В науке и технике получили широкое применение текстуры пьезоэлектрические, пьезокерамические, оптические (поляриды), полимерные типа электретов, ферромагнитные. К текстурам с естественной ориентировкой кристаллов в агрегате относятся так называемые жидкие кристаллы.

Пьезоэлектрические и оптические текстуры

Пьезоэлектрические текстуры впервые получены А. В. Шубниковым (1946) из сегнетовой соли элементарным способом. На кипящей водяной бане расплавляют соответствующее количество

сегнетовой соли и доводят температуру расплава до 100° С. В изредка перемешиваемый расплав опускают жесткую цилиндрическую кисть диаметром 10—15 мм или уплощенную кисть шириной 15—20 мм. После того как кисть примет температуру расплава, расплав наносится ею на специально подготовленную поверхность, в качестве которой может быть использована металлическая сетка, сплошная металлическая предварительно очищенная поверхность, натянутая на кольцо марля, и т. д. Расплав наносится прямолинейными штрихами, непрерывно продолжающимися от края и до края поверхности в одном направлении. Начало кристаллизации замечается по изменению блеска поверхности расплава, и тогда до ее завершения расплав наносить прекращают. Затем новая порция расплава наносится на поверхность такими же штрихами, но в противоположном направлении. За каждый прием наращивается слой толщиной 0,1 мм. Так приготавливаются из сегнетовой соли текстуры первого рода. Приготовление игольчатых текстур второго рода отличается тем, что делают штрихи по всевозможным пересекающимся прямым, и игольчатые кристаллы сегнетовой соли располагаются параллельно плоскости, обрабатываемой кистью, под всеми возможными азимутами.

Пьезоэффект в приготовленных таким образом текстурах достигает максимального значения не сразу, а спустя несколько суток. За это время происходит расстекловывание межкристаллической аморфной массы, остающейся после нанесения расплава, наряду с мелкими игольчатыми кристаллами микроскопических размеров, что приводит к возрастанию электропроводности текстуры и ее пьезоэффекта.

А. В. Шубниковым было дано обоснование возможности существования пьезоэлектрических текстур и их классификации. Пьезоэлектрическими свойствами обладают три ацентрических типа текстур, принадлежащих к группам симметрии ∞ ; $\infty \cdot m$; $\infty/2$. Различают полярные и неполярные пьезоэлектрические текстуры.

Оптические текстуры, или поляроиды, — это пленки, представляющие собой текстуру, состоящую из субмикроскопических иглообразных кристаллов, некоторых органических соединений, обычно содержащих йод и ориентированных оптической осью параллельно друг другу. Действие этих пленок основано на неодинаковом поглощении обеих возникающих в результате двойного преломления поляризованных волн. Поляроидные пленки обладают обусловленной сильным плеохронизмом способностью поляризовать свет. Поляризация света поляроидами не бывает полной; пропускаемый ими белый свет выходит слегка окрашенным. В этом поляроиды уступают исландскому шпату, поляризующему свет на 100%.

Важно отметить, что оптические текстуры, подобные поляроидам, принципиально неполярны; это означает, что оптические

свойства текстур будут одинаковыми, если одноименные концы полярных кристаллов направлены в одну сторону или в противоположные стороны.

Способ изготовления поляроидов в принципе аналогичен способу получения пьезоэлектрических текстур.

Ферромагнитные текстуры

Ферромагнитные текстуры представляют собой керамические образцы ферритов. Формула простых ферритов имеет вид $M(FeO_2)_2$, где M — любой двухвалентный металл.

Ферромагнитные текстуры широко применяются, в частности, в технике сверхвысоких частот.

Современный способ получения ферромагнитных текстур, разработанный К. Г. Хомяковым, называется бездиффузионным. Он полностью вытеснил прежний метод, по которому окислы различных металлов перемалывают в шаровых мельницах, смешивают и обжигают. Многие операции повторяют по нескольку раз для лучшего перемешивания окислов друг с другом.

Согласно новой методике из водных растворов сульфатов тех металлов, которые должны входить в состав феррита, путем химической реакции получают изоморфный твердый раствор солей, из которого под воздействием высокой температуры удаляются летучие примеси. Такой полуфабрикат спрессовывают и спекают в электропечах. Полезный выход продукции составляет почти 100%, тогда как керамический метод давал в лучшем случае лишь 25%.

Электреты

Электрет представляет собой текстуру из дипольных элементов, размеры которых имеют порядок нескольких ангстрем. Электрические оси диполей расположены в пространстве параллельно друг другу, т. е. одноименными концами в одну сторону. Благодаря этому электрет обладает постоянным электрическим моментом подобно магниту — среде, обладающей постоянным магнитным моментом.

Электреты получают при затвердевании расплавленного воска и различных смол в сильном постоянном электрическом поле. Ось электретной текстуры, т. е. ось симметрии бесконечного порядка, совпадает по направлению с ориентирующим электрическим полем.

Электреты обладают пиро- и пьезоэлектрическими свойствами. В отличие от пьезоэлектрической текстуры ось электрета характеризуется полярным направлением.

Жидкие кристаллы

Жидкие кристаллы, будучи типичными жидкостями, обладают рядом свойств, характерных для кристаллов. Так, при нагревании они «плавятся» в обыкновенную изотропную жидкость при строго определенной температуре, обладают двойным лучепреломлением, иногда могут иметь особую форму, отличающуюся от форм капель жидкости, с настоящими кристаллами дают закономерные сростки, ориентируются в магнитном и электрическом полях и т. д. Но жидкие кристаллы имеют и существенные отличия от типичных кристаллов. Главное — отсутствие решетчатой структуры, и поэтому к ним не применимы геометрические законы кристаллографии, и второе — для них характерна одномерная или двумерная симметрия.

Жидкие кристаллы, представляющие собой промежуточные фазы между истинными жидкостями и истинными кристаллами, обладают низкой симметрией молекул. В нематическом жидком кристалле молекулы ориентированы какой-либо из своих осей параллельно друг другу, образуя нити с одномерной симметрией; в смектическом — молекулы образуют пластинки двумерной симметрии; эти пластинки толщиной в одну или две молекулы могут легко скользить друг относительно друга; в холестерическом жидком кристалле нематические (несимметричные) пластинки из молекул скользят параллельно друг относительно друга.

В смектической, как и в нематической, фазе при определенных условиях может возникать доменная структура, которая имеет ряд специфических для нее свойств.

Жидкие кристаллы богато представлены красителями, полимерами, мылами. В последние годы было показано, что миелиновая оболочка нервов обладает свойствами смектически-жидкого кристалла.

Исследование жидкокристаллического состояния позволяет составить конкретное представление о динамике перехода жидкости в кристалл для большой группы органических соединений (около 3000 известных к настоящему времени).

ЛИТЕРАТУРА

Глава I

Ахумов Е. И. Исследование пересыщенных водных растворов солей. М., Госхимиздат, 1960.

Багдасаров Х. С. Проблемы синтеза крупных тугоплавких оптических монокристаллов — В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван, 1975.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М., Недра, 1976.

Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкости. Киев, 1956.

Егоров В. М., Икорникова Н. Ю. Парциальные мольные объемы водных хлоридных растворов при высоких температурах и давлениях. — «ЗВМО», 1973, т. 102, № 3.

Захарьевский М. С. Кинетика и катализ. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1963.

Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика, М., Наука, 1964.

Михайлов И. Г., Сырников Ю. П. О влиянии ионов на структуру воды. — «ЖСХ», 1960, т. 1, № 1.

Мищенко К. П. Термодинамические свойства воды в растворах электролитов. — В кн.: Термодинамика и строение растворов. М., Изд-во АН СССР, 1959.

Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957.

Сипягин В. В., Чернов А. А. Аномалии температурной зависимости скоростей роста граней кристаллов KNO_3 , $NaNO_2$, $NaNO_3$, $NaClO_4$ и сегнетовой соли из водных растворов. «Кристаллография», т. 17, № 5, 1972.

Уразовский С. С. Молекулярный полиморфизм. Киев, 1956.

Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М., Изд-во АН СССР, 1945.

Хаймов-Мальков В. Я. К термодинамике кристаллизационного давления. — В кн.: Рост кристаллов, т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1959.

Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов, т. 1 и 2. М., Металлургиздат, 1962.

Шахпаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. М., Гостехиздат, 1956.

Шефер Г. Химические транспортные реакции. М., «Мир», 1964.

Nielsen I. W., Monchamp R. P. The use of phase diagrams in ceramic glass and metal technology, vol. 3. N. Y., 1970.

Swalin R. A. Thermodynamics of Solids Wiley. N. Y., 1962.

Глава II

Базарон У. Б., Дерягин Б. В., Булгадаев А. В. Исследования в области поверхностных сил. М., «Наука», 1967.

Бартон В., Кабрера Н. Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии. — В кн.: Рост кристаллов. МИЛ, 1950.

Бартон В., Кабрера Н., Франк Ф. Рост кристаллов и равновесная структура их поверхностей. — В кн.: Элементарные процессы роста кристаллов. М., ИЛ, 1959.

Вульф Ю. В. Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. М.—Л., Госиздат, технико-теоретической литературы, 1952.

Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. М., ИЛ, 1962.

Де Бур Я. Явления адсорбции.—В кн.: Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций. М., ИЛ, 1959.

Кан Дж. Теория роста кристаллов и движения границы раздела фаз в кристаллических материалах. УФН, 1967, т. 91, вып. 4.

Кузнецов В. А. Исследование кристаллизации корунда в гидротермальных условиях. Канд. дис. М., 1966.

Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М., «Мир», 1974.

Сипягин В. В. Кинетика роста кристаллов из водных растворов и исследование приповерхностных слоев раствора методом ЯМР. Канд. дис. М., 1975.

Темкин Д. Е. О равновесной молекулярной структуре кристаллической грани.—В кн.: Рост кристаллов, т. 5. М., «Наука», 1965.

Чернов А. А. Структура поверхности и рост кристаллов.—В кн.: Физико-химические проблемы кристаллизации. Алма-Ата, 1969.

Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. М., ИЛ, 1966.

Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. М., ИЛ, 1961.

Cabrera N., Vermilyea D. A. The growth of crystals from solution.—In. Growth and perfection of crystals. N. Y., 1958.

Hartman P., Perdok W. G. On the relations between structure and morphology of crystals.—«Acta crystallogr.», 1955, vol. 8, N 49.

Herring C. Some theorems on the free energies of crystal surfaces.—«Phys. Rev.», 1951, vol. 82, N 1.

Глава III

Беляев Л. М. и др. Влияние постоянного магнитного поля и электромагнитного воздействия на кристаллизацию из водных растворов.—В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван, 1975.

Белюстин А. В. О возможности определения поверхностной энергии кристаллов из равновесных состояний. — В кн.: Рост кристаллов, т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1959.

Близнаков Г. О кинетической теории эпитаксии.—В кн.: Рост кристаллов, т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Близнаков Г. Некоторые вопросы теории эпитаксии.—В кн.: Рост кристаллов, т. 5. М., «Наука», 1965.

Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.—Л., Гостехиздат, 1950.

Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкостей. Киев, 1956.

Данков П. Д. Кристаллохимический механизм взаимодействия поверхности кристалла с чужеродными элементарными частицами. ЖФХ, 1946, т. 20, вып. 8.

Дистлер Г. И. Кристаллизация как матричный репликационный процесс.—В сб.: Рост кристаллов. Ереван, 1975.

Зельдович Я. Б. К теории образования новой фазы. Кавитация.—ЖЭТФ, 1942, т. 12. № 525.

Зацеяпин А. М. и др. Конденсация и аккомодация молекулярного пучка (система: хлорид натрия на тантале).—В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван, 1975.

Капустин А. П. Влияние ультразвука на кинетику кристаллизации. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Козловский М. И. К вопросу о влиянии электрического поля на зарождение центров кристаллизации. «Кристаллография», 1962, т. 7, № 2.

Комник Ю. Ф., Пилипенко В. В. Кинетические характеристики тонких пленок.—В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван, 1975.

Коробов О. Е., Маслов В. Н., Нечаев В. В. Некоторые особенности эпитаксиального роста арсенида галлия в постоянном электрическом поле.—В сб.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван, 1975.

Овсиенко Д. Е. О гомогенном зарождении центров кристаллизации в жидких металлах.—В сб.: Рост кристаллов. Ереван, 1975.

Палатник Л. С., Папилов И. И. Ориентированная кристаллизация. М., «Металлургия», 1964.

Скрипов В. П., Каверда В. П., Буторин Г. Т. Гомогенное зародышеобразование при кристаллизации переохлажденного олова.—«Кристаллография», 1970, т. 15, вып. 6.

Странский И. Н., Каишев Р. К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей.—«УФН», 1939, т. 21.

Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей, т. 3. М., «Наука», 1959.

Хамский Е. В. Кристаллизация из растворов. Л., «Наука», 1967.

Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. М., «Металлургия», 1966.

Шредник В. Н. Исследования поверхностных процессов, связанных с ростом кристаллов, методами электронного и ионного проекторов (обзор).— В сб.: Рост кристаллов. Ереван, 1975.

Шубников А. В. Кристаллы в науке и технике. М., Изд-во АН СССР, 1956.

Christian I. W. The theory of transformations in metals and Alloys. Oxford, 1955.

Masson A., Metois J. J. et Kern R. Migration brownienne de cristaux sur une surface et relation avec l'épitaxie.—«Surface science», 1971, vol. 27.

Pashley D. W. The nucleation, growth, structure and epitaxy of thin surface films.—«Advances in Physics», 1965, vol. 14, N 55.

Turnbull D. Kinetics of Solidification of Supercooled Liquid Mercury Droplets.—«J. Chem. Phys.», 1952, vol. 20.

Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. Dresden und Leipzig, 1939.

Глава IV

Аншелес О. М. Вывод формы кристаллов алмаза на основе их атомного строения.—«ДАН», 1955, т. 101, № 6.

Артемьев Д. Н. Метод кристаллизации шаров и его применение при изучении формы и строения кристаллического вещества. Пг., 1914.

Бакли Г. Рост кристаллов. М., ИЛ, 1954.

Бокий Г. Б. Число физических различных простых форм кристаллов.—«Труды Лаборатории кристаллографии АН СССР», 1940, № 2.

Вульф Ю. В. Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. М.—Л., Гостехиздат, 1952.

Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.—Л., Гостехиздат, 1950.

Каишев Р. О дальнейшем развитии молекулярно-кинетической теории роста кристаллов.— В кн.: Рост кристаллов, т. 5. М., «Наука», 1965.

Каишев Р. О некоторых вопросах молекулярно-кинетической теории образования и роста кристаллов.— В кн.: Рост кристаллов, т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Клия М. О. Получение равновесной капельной системы кристалл—раствор.—«ДАН», 1955, т. 100, № 2.

Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., «Наука», 1964.

Ниггли П. Стереохимия. М., ИЛ, 1949.

Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Львов, 1949.

Странский И. Н., Каишев Р. К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей.—«УФН», 1939, vol. 21.

Хартман П. Структурная морфология корунда.—«ЗВМО», 1962, т. 91.

Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. М., ИЛ, 1961.

Donnay D. H., Harker D. A new law of crystal morphology extending the law of Bravais.—«Am. Min.», 1937, vol. 22.

Hartman P. and Perdok W. On the relation between crystal structure and crystal morphology.—«Acta cryst.», 1955, vol. 8.

Herring C. Some theorems on the free energies of crystal surfaces.—«Phys. Rev.», 1951, vol. 82, N 1.

Алфинцев Г. А., Овсиенко Д. Е. Исследование механизма роста кристаллов галлия из расплава.— «ДАН», 1964, т. 156, № 4.

Алфинцев Г. А., Овсиенко Д. Е. Исследование механизма роста кристаллов галлия из расплава.— В кн.: Рост кристаллов, т. 5. М., «Наука», 1965.

Багдасаров Х. С. Проблемы синтеза крупных тугоплавких оптических монокристаллов.— В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван, 1975.

Баки Г. Рост кристаллов. М., ИЛ, 1954.

Бартон В., Кабрера Н., Франк Ф. Рост кристаллов и равновесная структура их поверхности.— В кн.: Элементарные процессы роста кристаллов. М., ИЛ, 1959.

Белов Н. В. и др. Силификация, силикоз, полимеризация, алюминоз в геокристаллохимии силикатов и алюмосиликатов.— «Вестн. Моск. ун-та. Сер. геол.», 1970, № 4, 8.

Белов Н. В., Белова Е. Н. О реакционных особенностях кремнезема.— В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван, 1975.

Белова Е. Н. и др. Гидротермальный синтез силикатов в свете их кристаллохимии.— В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван, 1975.

Борисов В. Т., Духин А. И., Матвеев Ю. Е. Некоторые вопросы теории роста кристаллов в металлических системах.— В кн.: Проблемы металловедения и физики металлов. М., «Металлургия», 1964.

Борисов В. Т., Духин А. И. К вопросу о механизме роста металлических кристаллов.— В кн.: Проблемы металловедения и физики металлов, т. 7. М., «Металлургия», 1962.

Варма А. Рост кристаллов и дислокации. М., ИЛ, 1958.

Воронков В. В. Коэффициент захвата примеси как функция примеси роста и угла наклона ступенчатой поверхности.— В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван, 1975.

Германий. М., ИЛ, 1955.

Гидротермальный синтез кристаллов. М., «Наука», 1968.

Джексон К. А. Механизм роста кристаллов.— В кн.: Жидкие металлы и их затвердевание. М., Metallurgizdat, 1962.

Дистлер Г. И. Реальная структура как фактор, определяющий процессы зародышеобразования кристаллов.— В сб.: Физико-химические проблемы кристаллов. Алма-Ата, 1969.

Дистлер Г. И., Дарюсина С. А., Герасимов Ю. М. Ранние стадии кристаллизации как метод установления неоднородности кристаллических поверхностей.— «ДАН», 1964, т. 154, № 6.

Дукова Е. Д. Наблюдения зависимости формы ступеней на поверхности кристалла от пересыщения.— «Кристаллография», 1960, т. 5, вып. 5.

Дукова Е. Д., Гавриленко Е. В. Морфология и поверхностная кинетика роста β -метилнафталина из спиртового раствора; промежуточная адсорбционная пленка расплава.— «Кристаллография», 1969, т. 14, вып. 5.

Дукова Е. Д. Участие капель жидкой фазы в процессе роста и испарения кристалла.— «Кристаллография», 1958, т. 3, вып. 5.

Жмурова З. И., Хаимов-Мальков В. Я. Распределение изоморфных примесей при кристаллизации из водных растворов.— «Кристаллизация», 1970, т. 15, вып. 1.

Исследования процессов кристаллизации в гидротермальных условиях. М., «Наука», 1970.

Кан Дж. Теория роста кристаллов и движения границы раздела фаз в кристаллических материалах.— «УФН», 1967, т. 91, вып. 4.

Каишев Р. Образование зародышей и распространение слоев на бездислокационных кристаллах серебра.— В кн.: Тез. VII Международного конгресса кристаллографов. М., «Наука», 1966.

Каишев Р. О некоторых вопросах молекулярно-кинетической теории образования и роста кристаллов.— В кн.: Рост кристаллов. М., «Наука», т. 3, 1961.

Касаткин А. П. Кинематика роста кристаллов бромноватокислого натрия.— «Кристаллография», 1965, т. 10, вып. 4.

Квлидззе В. И., Киселев В. Ф., Ушакова Л. А. О существовании квазижидкой пленки на поверхности льда.— «ДАН», 1970, т. 191, № 5.

Козлова О. Г. К вопросу о росте кристаллов.— «Вестн. Моск. ун-та. Сер. геол.», 1976, № 5.

Козлова О. Г., Гераскина Г. П., Белов Н. В. О морфологии кристаллов бихромата калия.— «ДАН», 1977, т. 236, № 2.

Козлова О. Г., Гераскина Г. П., Белов Н. В. О роли метастабильной β -фазы в росте кристаллов бихромата калия.— «ДАН», 1978, т. 240, № 3.

Козлова О. Г., Белов Н. В. О кристаллохимическом аспекте объяснения роста и морфологии кристаллов.— «Вестн. Моск. ун-та. Сер. геол.», 1978, № 4.

Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. М., Гостехиздат, 1953.

Левич В. Г. Физико-химическая термодинамика. М., Физматгиз, 1959.

Леммлейн Г. Г. Морфология и генезис кристаллов. М., «Наука», 1973.

Леммлейн Г. Г., Дукова Е. Д., Чернов А. А. Исследование динамики некоторых элементарных процессов роста и испарения кристаллов.— «Кристаллография», 1957, т. 2, № 3.

Леммлейн Г. Г., Дукова Е. Д. Образование винтовых дислокаций в процессе роста кристалла.— «Кристаллография», 1956, т. 1, № 3.

Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М., «Мир», 1974.

Любов Б. Я. Об оценке величины переохлаждения на границе раздела фаз при кристаллизации.— В кн.: Рост кристаллов, т. 5. М., «Наука», 1965.

Овсиенко Д. Е., Алфинцев Г. А. О механизме роста кристаллов сапфира из расплава.— «Кристаллография», 1963, т. 8, № 5.

Рид В. Теория дислокаций. М., «Металлургиздат», 1957.

Сирс Д. Роль ребер кристалла в процессе испарения.— В кн.: Элементарные процессы роста кристаллов, М., ИЛ, 1959.

Соловьев В. В., Борисов В. Т. Изучение атомной структуры грани растущего кристалла.— «Кристаллография», 1972, т. 17, № 5.

Странский И. Н., Каишев Р. К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей.— «УФН», 1939, т. 21, № 5.

Темкин Д. Е. Феноменологическая кинетика движения границы фаз.— «Кристаллография», 1970, т. 15, вып. 5.

Темкин Д. Е. О равновесной молекулярной структуре кристаллической грани.— В кн.: Рост кристаллов, т. 5. М., «Наука», 1965.

Трейбус Е. Б. Вычисление кинетического коэффициента и энергии активации роста.— «Кристаллография», 1969, т. 14, № 2.

Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. М., ИЛ, 1966.

Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. М., ИЛ, 1961.

Чернов А. А. Слоисто-спиральный рост кристаллов.— «УФН», 1961, т. 73, вып. 2.

Чернов А. А. Структура поверхности и рост кристаллов.— В кн.: Физико-химические проблемы кристаллизации. Алма-Ата, 1969.

Чернов А. А., Кузнецов В. А. Кинетика гидротермальной кристаллизации кварца в различных растворах и гипотеза адсорбционной пленки.— «Кристаллография», 1969, т. 14, № 5.

Чернов А. А., Темкин Д. Е., Мельникова А. М. Теория захвата твердых включений при росте кристаллов из расплава.— «Кристаллография», 1976, т. 21, вып. 4.

Чернов А. А. Теория устойчивости граничных форм роста кристаллов.— «Кристаллография», 1971, т. 16, № 842.

Шубников А. В. Как растут кристаллы. М., 1935.

Sabregra N., Vermilyea D. A. The growth of crystals from solution.— In: Growth and perfection of crystals. N. Y., 1958.

Cartier R., Pindzola D., Bruins P. F. Particle integration rate in crystal growth.— «Ind. eng. chem.», 1959, vol. 51, N 11.

Chernov A. A., Khadzhi V. E. Trapping of colloidal inclusions in the growth of quartz crystals.— «J. of Crystal Growth.», 1968, vol. 3, 4.

Fletcher N. H. Surface Structure of Water and Ice.—«Phil. Mag.», 1962, N 74, vol. 7.

Frank F. C. Crystal growth and dislocations.—«Adv. in phys.», 1952, vol. 1, N 1.

Hillig W. B., Turnbull D. Theory of crystal growth in under cooled pure liquids.—«J. Chem. Phys.», 1956, т. 24.

Kobayashi T. Spiral Steps and VLS Growth Observed on Ice Surfaces Treated with AgI—NH₄I.—«J. Phys. and Chem. of Ice», 1973.

Kowarski L. Sur la croissance des cristaux tres minces.—«J. Chem. Phys.», 1935, vol. 2, N 5.

Nepov D., Dukova E. D. Kowarski «protuberances» as an example of two—dimensional growth by the VLS—mechanism.—«Krist. and Technik», 1972, vol. 7, N 7.

Sickafus E. N., Barker D. B. Surface-spike growth on NiBr crystals; a VLS mode of crystal growth.—«J. Cryst. Growth», 1967, vol. 1, N 2.

Volmer M. Kinetik der Rhasen-bildung. Dresden and Leipzig, 1939.

Wagner R. S., Ellis W. C. Vapor—Liquid—Solid mechanism of Single Crystal Growth.—«Appl. Phys. Letters», 1964, vol. 4, N 5.

Глава VI

Бакли Г. Рост кристаллов. М., ИЛ, 1954.

Гинзбург В. М. и др. Применение голографической интерферометрии для наблюдения за состоянием раствора при выращивании монокристаллов.—«Кристаллография», 1972, т. 17, № 5.

Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.

Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М., «Мир», 1974.

Любов Б. Я. Об оценке величины переохлаждения на границе раздела фаз при кристаллизации.—В кн.: Рост кристаллов, т. 5. М., «Наука», 1965.

Мотт Н. Ф. Новые исследования по кристаллохимии, сб. 1. «Рост кристаллов». М., ИЛ, 1950.

Теория и практика выращивания кристаллов. М., «Металлургия», 1968.

Чернов А. А. Слоисто-спиральный рост кристаллов.—«УФН», 1961, т. 73, вып. 2.

Чернов А. А. Теория устойчивости граничных форм роста кристаллов.—«Кристаллография», 1971, т. 16, № 4.

Глава VII

Аншелес О. М., Татарский В. Б., Штернберг А. А. Скоростное выращивание однородных кристаллов из растворов. Лениздат, 1945.

Бакли Г. Рост кристаллов. М., ИЛ, 1954.

Бартон В., Кабрера Н., Франк Ф. Рост кристаллов и равновесная структура их поверхности.—В сб.: Элементарные процессы роста кристаллов. М., ИЛ, 1959.

Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., Изд-во АН СССР, 1947.

Белов Н. В. Кристаллохимия минерализаторов.—«ДАН», 1950, т. 71, № 1.

Белов Н. В. Физические основы геометрической кристаллографии.—В сб.: Структура и формы материи. М., «Наука», 1967.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М., «Недра», 1976.

Белов Н. В. и др. Силификация, силикоз, полимеризация, алюминоз в геокристаллохимии силикатов и алюмосиликатов.—«Вестн. Моск. ун-та. Сер. геол.», 1970, № 4.

Белова Е. Н. и др. Гидротермальный синтез силикатов (германатов) в свете их кристаллохимии.—В кн.: Рост кристаллов. Ереван, 1975.

Бережкова Г. В. Нитевидные кристаллы. М., «Наука», 1969.

Войцеховский В. Н., Мокиевский В. А. Формы растворения кристаллов.—«ЗВМО», 1964, т. 93.

- Вульф Г. В. К вопросу о скорости роста и растворения кристаллических граней.— «Изв. Варшавского ун-та», 1895.
- Гиваргизов Е. И. Управляемый рост нитевидных кристаллов. Автореф. докт. дис. М., 1975.
- Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Львов, 1961.
- Ермаков Н. П. Исследование минералообразующих растворов. Харьков, 1950.
- Земятченский П. А. Этюды по кристаллогенезису. Спб., 1909.
- Икорникова Н. Ю. Гидротермальный синтез кристаллов в хлоридных системах. М., «Наука», 1975.
- Касаткин А. П. Влияние пересыщения на активность центров роста.— «ДАН», 1964, т. 154, № 4.
- Кляя М. О. Преобразование дендрита в сферический кристалл.— «Кристаллография», 1956, т. 1, вып. 5.
- Козлова О. Г., Гераскина Г. П. Выращивание монокристаллов бихромата натрия.— «Вестн. Моск. ун-та. Сер. геол.», 1976, № 2.
- Козлова О. Г. и др. Гипоморфия и гиперморфия. — «ДАН», 1979, т. 247, № 1.
- Кондратьев В. Н. Строение атомов и молекул. М., Физматгиз, 1959.
- Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. М., Гостехиздат, 1953.
- Кухаренко А. А. Об округлых кристаллах алмаза. «Уч. зап. Ленингр. ун-та. Сер. геол. наук», 1954, № 178, вып. 4.
- Леммлейн Г. Г. Секториальное строение кристаллов. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948.
- Леммлейн Г. Г. Морфология и генезис кристаллов. М., «Наука», 1973.
- Маллинз В., Секерка Р. Морфологическая устойчивость частицы, растущей за счет диффузии или теплоотвода.— В сб.: Проблемы роста кристаллов. М., «Мир», 1968.
- Маллинз В., Секерка Р. Устойчивость плоской поверхности раздела фаз при кристаллизации разбавленного бинарного сплава.— В кн.: Проблемы роста кристаллов. М., «Мир», 1968.
- Мокиевский В. А., Шафрановский И. И. Новые опыты растворения кристаллов алюмокалиевых квасцов.— В кн.: «Кристаллография», Л. Изд-во Ленингр. горного ин-та, 1952.
- Петров Т. Г. Влияние среды на рост азотнокислого калия из водных растворов.— «Кристаллография», 1964, т. 2, № 4.
- Пичугин М. С., Харитонов Ю. А., Белов Н. В. Морфологические особенности доломита в свете их кристаллохимии и их литологическое значение.— «ЗВМО», 1969, т. 98, вып. 1.
- Портнов В. Н., Белюстин А. В. Влияние примесей на скорость роста граней алюмокалиевых квасцов из раствора.— «Кристаллография», 1965, т. 10, № 3.
- Ребиндер П. А., Липман Э. С. Физико-химические основы модификации металлов и сплавов малыми поверхностно-активными примесями.— В кн.: Исследования в области поверхностных явлений. ОНТИ, 1936.
- Рогачева Э. Д., Белюстин А. В. О соотношении правых и левых форм кристаллов $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, образующихся из водных растворов.— В кн.: Рост кристаллов, т. 5. М., «Наука», 1965.
- Рубин и сапфир. М., «Наука», 1974.
- Саратовкин Д. Д. Дендритный рост кристаллов.— «Труды комитета по стальной слитку», вып. 4. М., Металлургиздат, 1950.
- Семенченко В. К., Шихобалова А. П. О влиянии примесей на кристаллизацию. «Минеральное сырье», 1936, т. 11, № 6.
- Скворцов И. М. О боковом росте дендритных кристаллов германия.— В сб.: Рост кристаллов, т. 7. М., «Наука», 1967.
- Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Львов, 1949.
- Стронтелев С. А. Энергия гидратации и габитус кристаллов.— «Бюл. ЦНИИОлова», 1961, № 2.
- Тиллер В. А. Основные положения теории затвердевания.— В сб.: Теория и практика выращивания кристаллов. М., «Металлургия», 1968.

- Трейвус Е. Б. О формах растворения кристаллов.— «Кристаллография», 1963, т. 8, № 6.
- Ульянова Т. П., Пунин Ю. О., Петров Т. Г. Основные закономерности расщепления кристаллов при росте.— В сб.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван, 1975.
- Федоров Е. С. Процесс кристаллизации.— «Природа», 1915.
- Ферсман А. Е. Кристаллизация алмаза. М., Изд-во АН СССР, 1955.
- Франк Ф. К. Дискуссия по первой части «Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии», сб. 1. М., ИЛ, 1950.
- Хаймов-Мальков В. Я. К термодинамике кристаллизационного давления.— В кн.: Рост кристаллов, т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Хартман П. Структурная морфология корунда.— «ЗВМО», 1962, т. 91.
- Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. М., ИЛ, 1966.
- Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. М., ИЛ, 1961.
- Цинобер Л. И., Самойлович М. И. Распределение структурных дефектов и аномальная оптическая симметрия в кристаллах кварца.— В кн.: Проблемы современной кристаллографии. М., «Наука», 1975.
- Чернов А. А. Слоисто-спиральный рост кристаллов.— «УФН», 1961, т. 73, вып. 2.
- Чернов А. А. Структура поверхности и рост кристаллов.— В кн.: Физико-химические проблемы кристаллизации. Алма-Ата, 1969.
- Чернов А. А. Теория устойчивости гранных форм роста кристаллов.— «Кристаллография», 1971, т. 16, № 4.
- Чернов А. А. Устойчивость плоского фронта при анизотропной поверхностной кинетике.— В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван, 1975.
- Чернов А. А., Кузнецов В. А. Кинетика гидротермальной кристаллизации кварца в различных растворах и гипотеза адсорбционной пленки.— «Кристаллография», 1969, т. 14, № 5.
- Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955.
- Шафрановский И. И. Лекции по кристалломорфологии минералов. Львов, 1960.
- Шафрановский И. И. Кристаллы минералов. М., Гостеолтехиздат, 1961.
- Шефталъ Н. Н. К вопросу о реальном кристаллообразовании.— В кн.: Рост кристаллов, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1957.
- Штернберг А. А. О связи трещиноватости и морфологии кристаллов с примесями (гетерометрия). — «Кристаллография», 1962, т. 7, вып. 1.
- Шубников А. В. Как растут кристаллы. М., 1935а.
- Шубников А. В. Предварительные опыты измерения так называемой кристаллизационной силы. — «Труды Ломоносовского ин-та АН СССР», 1935б, т. 6.
- Шубников А. В. Кварц и его применение. М., 1940.
- Шубников А. В. Образование кристаллов. М., 1947.
- Шубников А. В., Подиско В. С. О связи между морфологической и физической дисимметрией некоторых кристаллов. «Избранные труды по кристаллографии». М., «Наука», 1975.
- Bernauer F. «Gedrilte» Kristalle. Berlin, 1929.
- Chernov A. A. and Khadzhi. Trapping of colloidal inclusions in the growth of quartz crystals.— «J. of Crystal Growth», 1968, vol. 3, N 4.
- Kleber W. Einführung in die Kristallographie. Berlin, 1961.
- Kleber W. Über flachenspezifische Adsorption und Solvation.— «Z. Phys. Chem.», 1957, Bd. 206, Hf. 5/6.
- Wagner R. S., Ellis W. C. Vapor—Liquid—Solid mechanism of Single Crystal growth.— «Appl. Phys. Letters», 1964, vol. 4, N 5.

Глава VIII

- Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный магнитный резонанс. М., Физматгиз, 1961.
- Альтшулер В. М. и др. Рентгенодифракционное изучение дислокаций поверхности раздела автоэпитаксиальных слоев кремния.— «ФТТ», 1971, т. 13, № 9.

Аншелес О. М. О происхождении штриховки на гранях кристаллов.— «Учен. зап. Ленингр. ун-та. Сер. естеств. наук», 1943, № 88.

Амелинск С. Декорирование дислокационных линий в кристаллах KCl(AgCl).— В кн.: Дислокации и механические свойства кристаллов. М., ИЛ, 1960.

Багдасаров Х. С. Проблемы синтеза крупных тугоплавких оптических монокристаллов.— В кн.: Рост кристаллов, т. II. Ереван, 1975.

Беляцкая Н. С. и др. Структурные особенности монокристаллов арсенида галлия, сильно легированных донорными примесями.— «Кристаллография», 1972, т. 17, № 1.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М., «Недра», 1976.

Бетге Х. Электронно-микроскопическое исследование молекулярных процессов при испарении и росте кристаллов.— В кн.: Проблемы роста кристаллов. М., «Мир», 1968.

Бублик В. Т. и др. О природе точечных структурных дефектов в монокристаллах GaAs.— «Кристаллография», 1972, т. 17, вып. 3.

Вадило П. С. Расслоение раствора около растущего кристалла. «ЖЭТФ», 1938, т. 8.

Варма А. Рост кристаллов и дислокации. М., ИЛ, 1958.

Ван-Бюрен. Дефекты в кристаллах. М., ИЛ, 1962.

Ван-дер-Мерве Дж. Х. Несоответствие кристаллических решеток и силы связи на поверхности раздела между ориентированными пленками и подложками.— В кн.: Монокристаллические пленки. М., «Мир», 1966.

Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М., «Мир», 1969.

Генделев С. Ш. Применение интерференционного микроскопа МИИ-4 к изучению поверхностей кристаллов.— «Кристаллография», 1959, т. 4, вып. 3.

Гинзбург В. М. и др. Применение голографической интерферометрии для наблюдения за состоянием раствора при выращивании монокристаллов.— «Кристаллография», 1972, т. 17, № 5.

Гилман Дж., Джонстон У., Сирс Дж. Образование ямок травления на дислокациях в кристаллах фторида лития.— В кн.: Элементарные процессы роста кристаллов. М., ИЛ, 1959.

Гордиенко Л. А. и др. О выращивании крупных бездислокационных кристаллов кварца гидротермальным методом.— «Кристаллография», 1969, т. 14, № 3.

Грицаенко Г. С., Рудницкая Е. С., Горшков А. И. Электронная микроскопия минералов. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Де Бур Я. Явления адсорбции.— В кн.: Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций. М., ИЛ, 1959.

Дефекты в кристаллах полупроводников. М., «Мир», 1969.

Дислокации в кристаллах. Библиографический указатель. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Дислокации в кристаллах. Библиографический указатель, вып. 2. М., «Наука», 1966.

Дистлер Г. И., Дарюсина С. А. Электронно-микроскопическое исследование образования слоев сернистого свинца. — «Кристаллография», 1962а, т. 7, вып. 1.

Дистлер Г. И., Дарюсина С. А. Новый метод декорирования кристаллической поверхности. — «Кристаллография», 1962б, т. 7, вып. 2.

Долодугина В. С., Березина Е. Е. Исследование однородности корунда с помощью поляризационно-теневой установки.— В кн.: Рост кристаллов, т. 5. М., «Наука», 1965.

Дэш У. Рост бездислокационных кристаллов кремния.— «УФН», 1960, т. 72, вып. 3.

Елистратова А. М., Сорокин Л. М. О природе обратной блочности, образующейся при распаде твердого раствора Cu—Be.— «ФТТ», 1964, т. 6, № 10.

Изюмов Ю. А. Теория рассеяния медленных нейтронов в магнитных кристаллах.— «УФН», 1963, т. 80, № 1.

Иденбом В. Л. К теории образования напряжений и дислокаций при росте кристаллов — «Кристаллография», 1964, т. 9, № 1.

Иденбом В. Л., Никитенко В. И., Милевский Л. С. — В кн.: Напряжение и дислокации в полупроводниках. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Классен-Неклюдова М. В., Багдасаров Х. С. Рубин и сапфир. М., «Наука», 1974.

Клия М. О. Микроскопическое наблюдение движения дислокаций в кристаллах корунда методом декорирования. — «Кристаллография», 1968, т. 13, № 4.

Козловский М. И. К вопросу о спиральном росте и растворении кристаллов. — В кн.: «Рост кристаллов», т. 3. М., «Наука», 1961.

Константинова В. П. Двойники роста в кристалле триглицинульфата. — В кн.: Рост кристаллов, т. 7. М., «Наука», 1967.

Копвиллем У. Х. Исследование структуры и концентрации дефектов кристаллической решетки методами ЯМР, ЯКР, ЭПР, оптической, ультразвуковой и γ -спектроскопии, спинового эха и нейтронографии. — В кн.: Рост кристаллов, т. 5. М., «Наука», 1965.

Костюкова Е. П. Рентгенографическое определение типа малоугловых границ. — «Кристаллография», 1970, т. 15, № 4.

Костюкова Е. П., Пищик Е. Л., Ровинский Б. М. Информация о деформированных кристаллах, получаемая методом широкого расходящегося пучка. — «Кристаллография», 1970, т. 15, № 6.

Коттрелл А. Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. М., Металлургиздат, 1958.

Кралина А. А. и др. Субструктура монокристаллов никеля, выращенных по методу Чохральского. — «ФММ», 1972, т. 33, № 1.

Леммлейн Г. Г. Морфология и генезис кристаллов. М., «Наука», 1973.

Ломмел Дж. М., Кронберт М. Л. Рентгеновская дифракционная микроскопия монокристаллов окиси алюминия. — В кн.: Прямое наблюдение несовершенств в кристаллах. М., «Металлургия», 1964.

Лукьянович В. М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Материалы IX Всесоюзной конференции по электронной микроскопии. М., «Наука», 1973.

Меланхолин Н. М., Гусева И. Н. Рассеяние света в некоторых искусственных кристаллах. — «Кристаллография», 1963, т. 8, № 6.

Миусков В. Ф. Рентгендифракционное топографическое изучение дефектов в кристаллах в широком интервале контрастов. — В кн.: Рост кристаллов, т. 5. М., «Наука», 1965.

Миусков В. Ф. Исследование внутренней морфологии кристаллов и минералов рентгенографическим методом. — В сб.: Проблемы кристаллологии. М., Изд-во Моск. ун-та, 1971.

Мокиевский В. А., Джафаров Ч. Д. Перспективы фотогониометрического исследования кристаллов со сложной поверхностью. — «ЗВМО», 1963, т. 92, вып. 1.

Непомнящая В. Н., Штернберг А. А., Гаврилова И. В. Лабораторная методика выращивания крупных ограненных кристаллов и ориентированных блоков сульфата лития. — В кн.: Рост кристаллов, т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Освенский В. Б., Еремеев В. В. Влияние некоторых факторов на генерацию дислокаций в монокристаллах GaAs под действием термических напряжений. — «Кристаллография», 1970, т. 15, № 5.

Процессы роста и выращивание монокристаллов. М., ИЛ, 1963.

Прямые методы исследования дефектов в кристаллах. М., «Мир», 1965.

Регель В. Р., Урусовская А. А., Коломейчук В. Н. Выявление выходов дислокаций на поверхность кристалла методом травления. — «Кристаллография», 1959, т. 4, вып. 6.

Рид В. Т. Дислокации в кристаллах. М., Металлургиздат, 1957.

Ровинский Б. М., Костюкова Е. П. Количественная оценка субструктуры монокристаллов по лауэграммам высокого разрешения. — «Кристаллография», 1968, т. 13, № 2.

- Салли И. В., Фалькевич Э. С. Производство полупроводникового кремния. М., «Металлургия», 1970.
- Свиридов В. В. Фотохимия и радиационная химия твердых и неорганических веществ. Минск, 1964.
- Степанов И. В., Феофилов П. П. Искусственный флюорит.— В сб.: Рост кристаллов. М., Изд-во АН СССР, 1957.
- Строителев С. А. О причинах образования комбинационной штриховки кристаллов.— «ЗВМО», 1961, т. 90.
- Тиллер У. Образование дислокаций при росте кристалла из расплава.— В сб.: Элементарные процессы роста кристаллов. М., ИЛ, 1959.
- Толанский С. Новые интерферометрические методы и их применение к изучению кристаллов.— «УФН», 1946, т. 30, вып. 1, 2.
- Томас Г. Электронная микроскопия металлов. М., ИЛ, 1963.
- Трейвус Е. Б., Петров Т. Г., Каменцев И. Е. О возникновении дислокации на границах пирамид роста кристаллов.— «Кристаллография», 1965, т. 10, вып. 3.
- Усманский Я. С. Рентгенография металлов. М., «Металлургия», 1967.
- Фекличев В. Г. Микрорентгенографический анализ. М., «Наука», 1966.
- Франк-Каменецкий В. А. Природа структурных примесей в минералах. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1964.
- Франсон Морис. Фазово-контрастный и интерференционный микроскопы. М., Физматгиз, 1960.
- Хаджи В. Е. Образование дислокаций в процессе роста кристаллов кварца.— «Минерал», 1966, сб. 20, вып. 3.
- Халл Д. Введение в дислокацию. М., Атомиздат, 1968.
- Холт Д. Б. Дислокации несоответствия в полупроводниках.— В кн.: Дефекты в кристаллах полупроводников. М., «Мир», 1969.
- Цинзерлинг Е. В. Раздвоивание кварца деформацией кручения.— «Труды Ин-та кристаллографии АН СССР», 1955, вып. 11.
- Цукерман Л. И. Практическое руководство по микрофотографии. М., Металлургиздат, 1953.
- Чернов А. А. Структура поверхности и рост кристаллов.— В кн.: Физико-химические проблемы кристаллизации. Алма-Ата, 1969.
- Чернышева М. А. Обратимое декорирование дефектов синтетического рубина.— «Кристаллография», 1964, т. 9, № 6.
- Шафрановский И. И. Лекции по кристалломологии минералов. Львов, 1960.
- Шафрановский И. И. Кристаллы минералов. М., ГНТИ, 1961.
- Шифрин К. С. Рассеяние света в мутной среде. М., ГИТТЛ, 1951.
- Шубников А. В. Как растут кристаллы. М., 1935.
- Шубников А. В. Образование кристаллов. М., 1947.
- Шубников А. В. Избранные труды по кристаллографии. М., «Наука», 1975.
- Шульпина И. Л. Применение аномального прохождения рентгеновых лучей для обнаружения и исследования дефектов в достаточно совершенных кристаллах.— В кн.: Рост кристаллов, т. 5. М., «Наука», 1965.
- Эльбаум К., Чалмерс Б. Структура фронта кристаллизации при росте металлических кристаллов из расплава.— В кн.: Жидкие металлы и их затвердевание. М., Металлургиздат, 1962.
- Эндрю Э. Ядерный магнитный резонанс. М., ИЛ, 1957.

Глава IX

- Алексеев Н. Г. и др. Современные электронные приборы и схемы в физико-химическом исследовании. М., «Химия», 1971.
- Веселовский В. С., Шманенков И. В., Носачев С. В. Нагревательные приборы в лабораторной практике. М.—Л., Госхимиздат, 1951.
- Вильке К. Т. Методы выращивания кристаллов. Л., «Недра», 1977.
- Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., «Мир», 1969.
- Процессы роста и выращивания монокристаллов. М., ИЛ, 1963.

Свенчанский А. Д. Электрические промышленные печи, ч. 1. М., изд. МЭИ, 1958.

Современная техника сверхвысоких давлений. М., «Мир», 1964.

Сосновский А. Г., Столярова Н. И. Измерение температур. М., Изд-во Комитета стандартов мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР, 1970.

Сухарева Л. И. Электронные устройства для регулирования температуры. М., изд. ВИНТИ по сельскому хозяйству, 1967.

Ярвуд Дж. Техника высокого вакуума. М., Госэнергониздат, 1960.

Reed T. V. Growth of refractory crystals using the induction plasma torch.—«J. Appl. Phys.», 1961, vol. 32, N 12.

Глава X

Агаева И. Г. Выращивание монокристаллов метабората железа $FeBO_3$.— В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван, 1975.

Александров Л. Н., Волховитянов Ю. Б. Исследование начальной стадии эпитаксиального роста пленок арсенида галлия из растворов-расплавов.— В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван, 1975.

Аникин И. Н. Применение микроскопа для изучения высокотемпературных процессов.— «Заводская лаборатория», 1956, № 7.

Аникин И. Н. Методика синтеза нерастворимых в воде тугоплавких кристаллов.— В кн.: Рост кристаллов. М., «Наука», 1957.

Аншелес О. М., Татарский В. Б., Штернберг А. А. Скоростное выращивание однородных кристаллов из растворов. Л., Лениздат, 1945.

Багдасаров Х. С. Проблемы синтеза крупных тугоплавких оптических монокристаллов.— В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван, 1975.

Бакли Г. Рост кристаллов. М., ИЛ, 1954.

Банди Ф. П. и др. Искусственные алмазы.— «Успехи физических наук», 1955, № 4.

Безруков Г. Н., Бутузов В. П., Лаптев В. А. Кинетика роста искусственных кристаллов алмаза различных габитусных типов.— «ДАН», 1971, т. 200, № 5.

Белюстин А. В. Простой метод выращивания кристаллов из растворов.— «Кристаллография», 1961, т. 6, вып. 5.

Белюстин А. В., Степанова Н. С. Метод выращивания кристаллов из растворов в статических условиях.— «Кристаллография», 1965, т. 10, вып. 5.

Беляев Л. М., Добржанский Г. Ф., Багдасаров Х. С. Некоторые изменения в методе выращивания кристаллов из расплава.— В кн.: Рост кристаллов, т. 4. М., «Наука», 1964.

Бутузов В. П. Методы получения искусственных алмазов.— В кн.: Исследования природных и технических минералов. М., «Наука», 1966.

Варшавский А. В. Аномальное двупреломление и внутренняя морфология алмаза. М., «Наука», 1968.

Верещагин Л. Ф. и др. Некоторые вопросы полиморфного перехода графит-алмаз.— В кн.: Современные проблемы физической химии, т. 1. М., Изд-во Моск. ун-та, 1968.

Вильке К. П. Методы выращивания кристаллов. Л., «Недра», 1968.

Витовский Б. В., Добржанский Г. Ф. Метод наращивания на кристалл слоев измененного состава.— «Кристаллография», 1964, т. 9, вып. 4.

Бокий Г. Б., Козлова О. Г. Кристаллографические критерии отбора плавникового шпата для получения из него искусственных кристаллов оптического флюорита.— «Кристаллография», 1957, т. 2, № 1.

Гениш Г. Выращивание кристаллов в гелях. М., «Мир», 1973.

Горбунова К. М. Электрокристаллизация металлов.— В кн.: Физико-химические проблемы кристаллизации. Алма-Ата, 1969.

Грачев В. М., Сабанова Л. С. Методы и аппаратура жидкостной эпитаксии (обзор). М., Изд-во Цветмет информация, 1974.

Дерягин Б. В. и др. О нитевидных кристаллах алмаза.— «ДАН СССР», 1968, т. 181, № 5.

Дерягин Б. В., Федосеева Д. В. Об эпитаксиальном синтезе алмазов. «Природа», 1970, № 1.

Дэш В. Рост бездислокационных кристаллов кремния.— «УФН», 1960, т. 72, вып. 3.

Изергин А. П., Павленко В. С., Строителев С. А. О влиянии вибраций на форму монокристаллов, выращенных по методу Чохральского.— «Изв. вузов. Физика», 1959, т. 1.

Икорникова Н. Ю., Егоров В. М. Экспериментальные диаграммы водных растворов хлоридов Li, Na, K, Cs.— В кн.: Гидротермальный синтез кристаллов. М., «Наука», 1968.

Инденбом В. Л. К теории образования напряжений и дислокаций при росте кристаллов.— «Кристаллография», 1964, т. 9, № 1.

Кистяковский В. А., Баймаков Ю. В., Кротов И. В. К вопросу об электрокристаллизации металлов. Структура электролитических осадков меди.— «Изв. АН СССР», 1929, № 4.

Ковалевский А. Н. Прецизионный метод определения температуры насыщения прозрачных растворов.— В кн.: Рост кристаллов, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1957.

Копчик В. А. Некоторые вопросы кинетики роста кристаллов.— В кн.: Рост кристаллов, т. 1. М., «Наука», 1957.

Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. М., Гостехиздат, 1953.

Кузнецов В. А., Лобачев А. Н. Гидротермальный метод выращивания кристаллов (обзор).— «Кристаллография», 1972, т. 17, № 4.

Лайнер Б. Д., Раков В. В., Мильвидский М. Г. О влиянии стехиометрии расплава на кристаллизацию арсенида галлия.— «Изв. АН СССР. Сер. неорг. мат-лы», 1969, т. 5, № 25.

Лайнер Л. В., Туровский Б. М. К механизму образования и распределения дислокаций в монокристаллах кремния, полученных нецентровым выращиванием по методу Чохральского.— «Изв. АН СССР. Сер. неорг. мат-лы», 1966, т. 2, № 3.

Лихтман В. И., Масленников Б. М. К вопросу о кристаллизации металлического расплава.— «ДАН», 1949, т. 67, вып. 1.

Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М., «Мир», 1974.

Маллин Дж. Кристаллизация. М., «Металлургия», 1965.

Милевский Л. С. Дислокационная структура полупроводников и методы ее исследования.— В кн.: Дислокации и физические свойства полупроводников. Л., «Наука», 1967.

Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Получение совершенных кристаллов.— В кн.: Проблемы современной кристаллографии. М., «Наука», 1975.

Непомнящая В. Н., Штернберг А. А., Гаврилова И. В. Лабораторная методика выращивания крупных ограниченных кристаллов и ориентированных блоков сульфата лития.— В кн.: Рост кристаллов, т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Норман Пар. Зонная очистка и ее техника. М., ИЛ, 1963.

Павлов П. В. Образование и рост фазы SiC при облучении кремния ионами углерода.— В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван, 1975.

Палатник Л. С., Папилов И. И. Ориентированная кристаллизация. М., Металлургиздат, 1964.

Петров В. С. Генетическая связь алмазов с карбонатами кимберлитов. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. геол.», 1959, № 2.

Петров Т. Г., Трейбус Е. Б., Касаткин А. Н. Выращивание кристаллов из растворов. Л., «Недра», 1967.

Покровский Н. Л. Опыт работы студенческого практикума по технике искусственного выращивания кристаллов.— В кн.: Рост кристаллов, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1957.

Поляков К. М., Рашкович Л. Н. О возможности бестигельного выращивания монокристаллов в условиях невесомости.— В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван, 1972.

Процессы роста и выращивание монокристаллов. М., ИЛ, 1963.

Пфанн В. Дж. Зонная плавка. М., Металлургиздат, 1960.

- Рост кристаллов, т. 11. Ереван, 1975.
Рубин и сапфир. М., «Наука», 1974.
Степанов А. В. Выращивание монокристаллов определенной формы.— В кн.: Проблемы современной кристаллографии, М., «Наука», 1975.
Степанов И. В., Феофилов П. П. Искусственный флюорит.— В кн.: Рост кристаллов, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1957.
Теория и практика выращивания кристаллов, М., «Металлургия», 1968.
Туровский Б. М., Черемин К. Д., Кагановский И. П. Об изменении осевых температурных градиентов и радиальных температурных перепадов в системе расплав—столбик—кристалл в процессе выращивания кристаллов кремния методом Чохральского.— «Физика и химия обработки металлов», 1971, т. 2, № 142.
Турчани Д. Зажимная головка для крепления затравки при выращивании кристаллов по методу Киропулоса.— «Кристаллография», 1959, т. 4, № 3.
Цинобер Л. И. и др. Условия роста и реальная структура кварца (обзорная).— В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван, 1975.
Чирвинский П. Н. Искусственное получение минералов в XIX столетии. Киев, 1903, 1906.
Шашков Ю. М., Степанова Г. М. Колебания фронта кристаллизации при выращивании кремния методом Чохральского.— «ДАН», 1968, т. 179, № 4.
Шефер Г. Химические транспортные реакции. М., «Мир», 1964.
Шубников А. В. Избранные труды по кристаллографии. М., «Наука», 1975.

Глава XI

- Вайнштейн Б. К., Чистяков И. Г. Симметрия, структура и свойства жидких кристаллов.— В кн.: Проблемы современной кристаллографии. М., «Наука», 1975.
Гениш Г. Выращивание кристаллов в гелях. М., «Мир», 1973.
Шубников А. В. Как растут кристаллы. М., 1935.
Шубников А. В. Пьезоэлектрические текстуры. М., 1946.
Шубников А. В. Образование кристаллов. М., 1947.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Часть первая	
Зарождение и рост кристаллов	
Глава I. Кристаллизация как фазовое превращение вещества	6
§ 1. Общий случай фазовых превращений	6
§ 2. Термодинамические предпосылки процесса кристаллизации	8
§ 3. Диаграммы состояния и равновесный коэффициент распределения	15
§ 4. Кинетика кристаллизации	18
§ 5. Кристаллизационные среды и их особенности	21
Растворы и расплавы	21
Газовая среда	26
Твердая кристаллическая среда	27
Сравнительная энергетическая характеристика кристаллизации	29
Глава II. Поверхность кристалла	30
§ 1. Поверхностная энергия кристалла и полярная диаграмма Вульфа	30
§ 2. Классификация поверхностей кристалла	33
§ 3. Адсорбция	37
Глава III. Образование зародышей	41
§ 1. Гомогенное зародышеобразование	41
Кинетика гомогенного зародышеобразования	44
Экспериментальные данные по гомогенному зарождению кристаллов	47
§ 2. Гетерогенное образование зародышей	50
Эпитаксия	53
§ 3. Факторы, влияющие на зарождение кристаллов	59
Глава IV. Равновесные формы кристаллов	61
§ 1. Связь равновесной формы кристаллов с их структурой	61
§ 2. Термодинамическая теория Гиббса	64
§ 3. Теорема Вульфа и метод Гиббса—Вульфа определения равновесной формы	65
§ 4. Молекулярно-кинетические теории роста и растворения кристаллов	68
§ 5. Метод средних работ отрыва	73
§ 6. Экспериментальное получение равновесной формы	77
Глава V. Теории роста кристаллов	79
§ 1. Общие положения	79
§ 2. Роль диффузии в процессах роста	80

§ 3.	Механизм роста кристаллов двумерными зародышами	82
§ 4.	Дислокационный механизм роста	89
§ 5.	Феноменологическая теория послыоного роста кристаллов	97
§ 6.	Кинетический коэффициент кристаллизации	100
§ 7.	Связь молекулярно-кинетической теории роста кристаллов с дислокационной теорией	103
§ 8.	Электрическая структура реальных кристаллов и ее влияние на процессы зародышеобразования и роста	105
§ 9.	Теории нормального роста кристаллов из расплавов	107
	Теория Джексона	111
	Теория Кана	113
	Теория Темкина	114
	Теория Борисова	114
§ 10.	Механизм роста кристаллов трехмерными зародышами	118
§ 11.	О кристаллохимическом аспекте объяснения роста кристаллов. Работы Н. В. Белова	119
§ 12.	Влияние примесей на кинетику кристаллизации	123
§ 13.	Захват примесей	127
Глава VI. Тепло- и массоперенос		132
§ 1.	Диффузия в растворе	132
§ 2.	Теплоперенос при кристаллизации из расплава	134
§ 3.	Гидродинамический перенос	138

Часть вторая

Морфология кристаллов

Глава VII. Формы кристаллов		140
§ 1.	Реальные и физически возможные грани	140
§ 2.	Формы роста кристаллов	141
	Влияние примесей на форму роста кристаллов и совершенство граней	141
	Распределение примесей в кристалле	149
	Влияние структуры и химизма среды на последовательность кристаллизации и форму роста кристаллов	153
	Кристаллизационное давление	159
	Влияние температуры, пересыщения (переохлаждения) и движения раствора (расплава) на форму роста кристаллов	161
	Закон геометрического отбора	165
	Морфологическая устойчивость кристаллов	166
	Переходные формы роста кристаллов от полиэдрической к дендритной	172
	Нитевидные кристаллы	174
	Сферолиты и другие формы роста кристаллов	178
§ 3.	Формы растворения	181
	Факторы, влияющие на растворение кристаллов	183
Глава VIII. Дефекты в кристаллах		185
§ 1.	Классификация дефектов	185
§ 2.	Точечные дефекты	186
§ 3.	Дислокации, их свойства и условия образования	189
§ 4.	Поверхностные дефекты	197
	Двойниковые границы	198
	Свободная поверхность кристалла	199
	Линии слоев роста. Комбинационная штриховка	200
	Вицинали	205
	Спирали роста, депрессии	208
	Выходы границ блоков и двойников	209
	Фигуры травления	210

§	5. Теории внешней формы кристаллов	213
	6. Трехмерные дефекты	215
	7. Методы морфологического исследования кристаллов	216
	Оптические методы	217
	Гониометрия	217
	Метод конометрии	218
	Метод поляризационно-теневой установки	219
	Интерференционная микроскопия и интерферометрия	221
	Метод голографии	222
	Метод фазового контраста	224
	Методы исследования рассеяния света в кристаллах	225
	Электронно-микроскопический метод	230
	Химические методы	230
	Методы декорирования	232
	Метод травления	234
	Рентгеновская дифракционная топография	238
	Дифракционная электронная микроскопия и другие методы	238

Часть третья

Практика выращивания кристаллов

Глава IX.	Основные принципы технического выращивания монокристаллов	239
§	1. Методы очистки исходного материала и легирование	241
§	2. Аппаратура для нагрева, измерения и поддержания температуры	245
	Тигли	254
Глава X.	Методы выращивания монокристаллов	256
§	1. Выращивание монокристаллов из расплавов	256
	Наблюдение с помощью микроскопа процессов роста кристаллов из расплавов	258
	Изменение температуры при неподвижном тигле	260
	Перемещение кристалла в температурном градиенте	265
	Получение бездислокационных и малодислокационных кристаллов	268
	Получение кристаллов с заданной дислокационной структурой	269
	Получение кристаллов с равномерным распределением легирующих примесей	269
	Выращивание кристаллов определенной формы	271
	Перемещение тигля или печи в температурном градиенте	272
	Зонная кристаллизация и очистка вещества методом зонной плавки	276
	Метод Вернейля	283
	Отжиг кристаллов	285
§	2. Выращивание монокристаллов из растворов	286
	Построение кривой растворимости	287
	Технический расчет кристаллизации	289
	Кристаллизация при изменении температуры в водных растворах	291
	Кристаллизация при испарении растворителя	298
	Кристаллизация при тепловой конвекции раствора. Гидротермальный метод	301
	Метод гравитации	308
	Кристаллизация в условиях встречной диффузии	309
	Кристаллизация из растворов в расплавах	310
	Кристаллизация металлов при электролизе (электрокристаллизация)	313
§	3. Выращивание монокристаллов из газовой фазы	314

	Выращивание по методу сублимации	315
	Химические реакции в газовой фазе	318
	Химические транспортные реакции	321
§ 4.	Кристаллизация из твердой фазы	327
	Собирательная рекристаллизация	327
	Метод рекристаллизации обработки для выращивания монокристаллов	328
	Химическая реакция в твердой фазе	329
	Кристаллизация алмазов	330
Глава XI.	Закономерно построенные кристаллические агрегаты	333
§ 1.	Ортотропизм	333
§ 2.	Ритмический рост	334
§ 3.	Текстуры	335
	Пьезоэлектрические и оптические текстуры	336
	Ферромагнитные текстуры	338
	Электреты	338
	Жидкие кристаллы	339
Литература	340

Ольга Герасимовна Козлова

РОСТ И МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ

Заведующий редакцией И. И. Шехура
Редактор Р. И. Кривило
Художественный редактор
М. Ф. Евстафиева
Переплет художника Н. С. Филиппова
Технический редактор К. С. Чистякова
Корректор И. А. Большакова

Тематический план 1980 г. № 139

ИБ № 764

Сдано в набор 26.09.79. Подписано к печати
11.04.80. Л-23304. Формат 60×90¹/₁₆.
Бумага тип. № 1. Гарнитура литературная.
Высокая печать. Усл. печ. л. 22,5. Уч.-изд. л.
24,7. Изд. № 159. Зак. 200. Тираж 2320 экз.
Цена 95 коп.

Издательство
Московского университета.
Москва, К-9, ул. Герцена, 5/7.
Типография Изд-ва МГУ.
Москва, Ленинские горы

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ МОСКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

В 1981 ГОДУ

ВЫХОДИТ СЛЕДУЮЩАЯ КНИГА:

Петрография. Т. 2: Учебник/Под ред. А. А. Маракушева.

В учебнике (т. 1 вышел в 1976 г.) дается характеристика горных пород, описываются породообразующие минералы, текстурно-структурные особенности, химизм минералов и горных пород, геологические условия залегания и распространения. Рассматриваются естественные ассоциации горных пород и связи с ними полезных ископаемых.

Для студентов геологических вузов и широкого круга геологов, интересующихся вопросами магматической петрологии.

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ МОСКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

В 1981 ГОДУ

ВЫХОДИТ СЛЕДУЮЩАЯ КНИГА:

Импактиты / Под редакцией А. А. Маракушева.

Монография знакомит с современными представлениями о геологии астроблем — структур, возникающих при соударениях с Землей крупных метеоритов. Рассмотрено строение конкретных структур на территории СССР (Янисъярви, Карской, Шулак и др.); приведены их геологические, петрографические, минералогические и геохимические особенности; проанализированы специфика формирования и отличия от эндогенных образований Земли; описаны экспериментальные исследования ударного метаморфизма, проведено сравнение с кольцевыми структурами Марса.

Для специалистов — геологов, географов, физиков, работающих в области сравнительной планетологии, геологического картирования, петрографии, минералогии и геохимии.

Цена 95 коп.

3260