

АКАДЕМИЯ НАУК
СССР

Я. М. НЮССИК

**ПРИНЦИПЫ СЛЕЖЕНИЯ
ЗА РОСТОМ КРИСТАЛЛОВ**

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
КОМИ ФИЛИАЛ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ

548.5

Я. М. НЮССИК

ПРИНЦИПЫ СЛЕЖЕНИЯ ЗА РОСТОМ КРИСТАЛЛОВ



ЛЕНИНГРАД
«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1979



Принципы слежения за ростом кристаллов. Н ю с с и к Я.М. Л., „Наука”, 1979. 56 с.

В работе сформулированы общие методические принципы слежения за ростом и растворением кристаллов, рекомендованы методы измерения динамических величин, характеризующих процесс кристаллизации. Рассматриваются оптические, акустические, механические, электрические, тепловые и химические методы слежения, показаны возможные перспективы применения различных методов в научных исследованиях и в управлении синтезом монокристаллов. Лит. - 69 назв., ил. - 15, табл. - 2.

О т в е т с т в е н н ы й р е д а к т о р
доктор геолого-минералогических наук
Н.П. ЮШКИН

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия проблема кристаллосинтеза благодаря исключительно широкому применению монокристаллов в оптике, радиоэлектронике, пьезотехнике, квантовой электронике и других областях стала одной из важнейших научных и технологических проблем. Возросшие требования промышленности к ассортименту и качеству кристаллосырья стимулируют не только технологические разработки, но и развитие общей теории роста монокристаллов, достигшей в настоящее время высокого уровня. В появившихся недавно работах [1-6] наиболее существенные стороны процесса кристаллизации рассматриваются главным образом в рамках термодинамики. Такой термодинамический подход особенно полезен с практической точки зрения, так как в технологических процессах рост монокристаллов регулируется изменением термодинамических параметров (P, T, V) кристаллизующихся систем в технологических реакторах (автоклавы, экзоклавы, кристаллизаторы и т.д.) и с помощью регистрирующих и управляющих приборов (измерители температуры и давления, терморегуляторы и т.п.).

Рост монокристалла представляет собой сложный процесс физико-химического превращения жидкой фазы (раствора или расплава) в твердую кристаллическую фазу или в полифазовую систему с кристаллической фазой. Механизм роста кристаллов из растворов по сравнению с кристаллизацией расплава имеет ряд отличительных особенностей. Так, скорость роста кристаллов из растворов на три-четыре порядка ниже, чем из расплавов. Рост кристаллов из расплавов определяется взаимодействием однородных частиц, а рост кристаллов в растворе — прежде всего диффузией растворенного вещества к поверхности раздела фаз. Выращивание кристаллов из растворов требует более трудоемкой технологии и высокого искусства, поэтому в дальнейшем вопросы управления кристаллосинтезом мы будем рассматривать на примере сложного роста кристалла из растворов, хотя различие между раствором и расплавом, как известно [7], весьма условное.

Процесс кристаллизации из растворов характеризуется двумя величинами: скоростью образования кристаллических зародышей и скоростью роста кристаллов. При выращивании монокристалла необходимо процесс роста регулировать таким образом, чтобы рос

только монокристалл и не образовывалось лишних кристаллических зародышей-паразитов. Кинетика роста кристалла из растворов определяется многими факторами. Важнейшие из них следующие: степень пересыщения, температура, скорость относительного перемещения границы „кристалл-раствор“, концентрация примесей и т.д. Действие этих факторов выражается через материальный и тепловой балансы, т.е. скорость растворения кристалла, протекающего с поглощением тепла, увеличивается с повышением температуры и наоборот уменьшается с ее понижением. Управление искусственным выращиванием кристаллов обеспечивается регуляцией этих факторов с помощью различных технических средств. Однако крупным недостатком существующих систем регулирования является то, что они управляют выращиванием кристаллов по заранее заданным программам, не получая оперативной информации об идущих в кристаллизаторе процессах и не учитывая особенностей реально развивающегося роста монокристалла. Методы слежения за процессами роста разработаны очень слабо и используются эпизодически. Так, для наблюдения зародышеобразования в пересыщенных растворах применяются иногда нефелометрические и термометрические методы, а также метод измерения скорости распространения ультразвука. Наблюдение за процессом роста монокристалла ограничивается в основном оптическими методами [7].

В предлагаемой работе дается анализ широкого спектра физико-химических явлений, сопровождающих процессы роста и растворения монокристаллов, и делаются попытки сформулировать основные принципы слежения за ростом кристаллов на макро- и микроуровнях, базирующиеся на этих явлениях. Проблема слежения имеет исключительно большое значение как для развития кристаллогенетических представлений, так и для совершенствования технологии. Рассмотренные в книге принципы составляют теоретическую и методическую основу для разработки систем управления кристаллосинтезом, оптимизирующих условия роста кристаллов с учетом разнообразной информации, получаемой непосредственно из кристаллизатора. Только на такой основе с прямой и обратной связью могут быть созданы эффективные самопрограммирующиеся автоматические комплексы, отвечающие всем требованиям современной индустрии монокристаллов.

К ВОПРОСУ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ИНФОРМАЦИОННО-ДИНАМИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ ПРИ РОСТЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Многообразие различных методологических подходов к проблеме зародышеобразования и роста кристаллов является причиной появления и существования большого числа кристаллогенетических теорий, непротиворечивых в своей основе и часто дополняющих друг друга [8]. Попытаемся синтезировать различные подходы [10,12,13,18,19,24,26,27,28,29,30] и на основе такого синтеза, а также результатов экспериментальных исследований разработать представление о росте кристалла как совокупности бесконечного числа микроактов превращений. Целью такого приема является не только раскрытие на микроуровне физико-химической сущности зародышеобразования и роста кристаллов, но и рассмотрение процессов роста как процессов передачи и преобразования структурной информации в ее кибернетическом смысле, что позволяет наилучшим образом связать теоретическую проблему ростовых сигналов с практикой выращивания. Такой „информационный подход“ был успешно использован при решении многих проблем минералогии [9].

Система кристалл-раствор может находиться в трех состояниях: а) кристалл находится с раствором в термодинамическом равновесии и является системой статической; б) кристалл растет; в) кристалл растворяется.

В первую очередь рассмотрим ситуацию, когда кристалл растет или растворяется. В обоих случаях система кристалл-раствор находится в неравновесном состоянии и представляет собой динамическую систему. Если мы удерживаем систему вдали от равновесия, то необходимо чем-то постоянно компенсировать происходящее при этом приращение энтропии, т.е. требуется „питать“ систему свободной энергией [14]. Свободная энергия используется системой для „управления“ определенными реакциями, не допуская перехода системы из состояния „увядания“ в инертное или „мертвое“ состояние равновесия. Такая динамическая система с подпиткой свободной энергией рассматривается как стационарная система, находящаяся в стационарном состоянии, характеризующемся минимальным приращением энтропии [11].

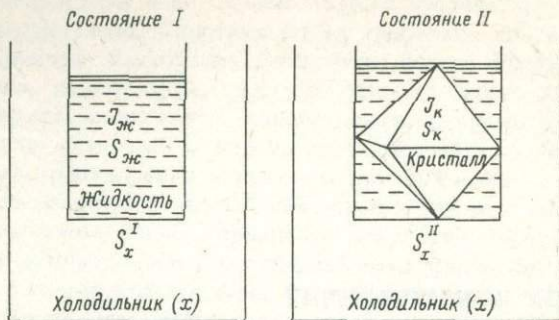


Рис.1. Схема изменения энтропии S и информации J при кристаллизации жидкости.

$$\begin{array}{ccc}
 \text{Состояние I} & & \text{Состояние II} \\
 J_{\text{жс}} \longrightarrow J_{\text{к}} & & J_{\text{жс}} > J_{\text{к}} \\
 S_{\text{жс}} \longrightarrow S_{\text{к}} & & S_{\text{жс}} < S_{\text{к}} \\
 S_x^{\text{II}} - S_x^{\text{I}} > S_{\text{жс}} - S_{\text{к}} & & (J_{\text{к}} - J_{\text{жс}}) < k \ln 2. \\
 & & S_x^{\text{II}} > S_x^{\text{I}}
 \end{array}$$

Рассмотрим процесс роста монокристалла из раствора в стационарном состоянии на макро- и микроуровнях.

На макроуровне мы различаем в системе кристаллизатора две фазы: кристалл-затравку и раствор-среду (рис.1). Существует принципиальная разница между кристаллом и раствором. В кристалле любые структурные исследования обнаруживают строгий пространственный порядок распределения ионов, атомов, молекул или других кристаллообразующих комплексов по узлам кристаллической решетки, т.е. их трехмерную периодичность, или так называемый дальний порядок. Растворы же имеют иную структуру, характеризуемую ближним порядком, поэтому ионы и молекулы в них легко перемешаются путем диффузии или просто перетекают в составе раствора с места на место [15,16]. Динамика растворов хорошо описывается в рамках теории термодинамики. Структурные соотношения между исходной и дочерней фазами и их изменения (структурная перестройка, эволюция „порядок-беспорядок“, изменение первичной или вторичной координации ионов, способы упаковки, замещение и т.д.) в обеих фазах являются параметрами фазового перехода.

Кристаллы зарождаются и растут только в том случае, когда жидкая фаза, из которой они образуются, будет пересыщенной. Пересыщение достигается, например, охлаждением, а значит рост кристалла осуществляется путем охлаждения раствора. Жидкость характеризуется большей энтропией, чем кристалл, так как кристалл упорядочен, частицы в нем размещены строго регулярно. Следовательно, при кристаллизации энтропия системы уменьшается, одновременно возрастает информация. В отличие от жидкости становится

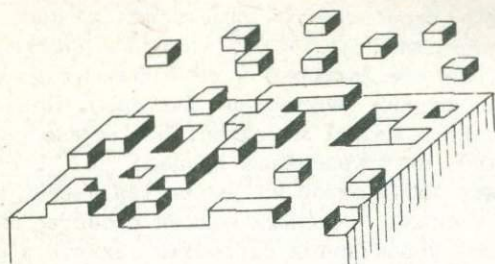


Рис. 2. Модельная схема процесса „кристалл-множество частиц“.

известен дальний порядок. Но если при кристаллизации жидкости энтропия уменьшается, а информация возрастает, то холодильник при этом нагревается. Его энтропия возрастает, а информация уменьшается.

Анализируя процесс кристаллизации на микроуровне, представим систему „кристалл-раствор“ как систему кристалл-множество кристаллообразующих частиц (рис. 2).¹ Под частицами в рассматриваемом множестве понимается не атом, ион, молекула или относительно крупный кристаллообразующий субиндивид, а абстрактная геометрическая фигура (шар, полиэдр и т.п.) с собственной структурой силовых (например, электрических, магнитных, гравитационных) полей. При этом не учитываются количественные соотношения сил, а рассматриваются только логические аспекты процесса. Такой подход позволяет представить процесс роста кристалла как автоматический процесс образования и функционирования системы из элементов, имеющих сложную структуру собственных силовых полей, по программе, заданной взаимным расположением силовых полей исходного сочетания элементов.

В случае равновесия системы мы столкнемся с уровнем такого микроанализа, где будем иметь дело с хассом частиц, находящихся в броуновском движении. Одного только наличия этих частиц (маточной среды) для роста кристалла, однако, недостаточно. Для того чтобы монокристалл начал расти, необходима определенная сортировка частиц и их отбор по относительной способности вхождения в кристалл. Такой отбор происходит на активных элементах кристалла (вершины, ребра), а также на поверхности граней кристалла, где имеется множество различных типов мест присоединения частиц (выходы дислокаций, несовершенства, ступени роста и т.п.). При

¹ Например, в одном литре пересыщенного раствора алюмокалиевых квасцов с маркой „чда“ находится $3,35 \cdot 10^{25}$ молекулярных „частиц“ воды, $1,75 \cdot 10^{23}$ молекулярных „частиц“ квасцов и 10^{18} примесных (Pb, Zn, Na, As) „частиц“ атомов.

отборе каждая частица из множества частиц имеет свои „селекционные способности“. Процессы отбора можно рассмотреть как статистические процессы „необратимых“ химических процессов с ограничениями в виде определенных „правил отбора“, диктуемых условиями кристаллизации (внешние факторы) и свойствами отдельных ионов и молекул и их сочетаний (внутренние факторы). Присоединение частиц к различным участкам монокристалла можно рассматривать как статистический флуктуационный процесс [17]. Рост монокристалла представляет собой отбор из множества частиц и только определенного сорта и связан с динамическими свойствами системы. Он характеризуется уравнениями скоростей захвата и отрыва частиц на поверхности монокристалла.

Рассмотренный механизм кристаллизации свидетельствует, что рост кристалла осуществляется по принципу самоорганизации. Кристалл является наиболее упорядоченной материальной системой, встречающейся в неорганической природе. Такая упорядоченность достигается только путем самоорганизации [20]. Следовательно, рост кристаллов есть процесс самоорганизации. Исследование процессов самоорганизации в неживой природе [21] показывает, что самоорганизация является универсальным свойством всех материальных систем. По образному выражению В.И. Кремянского [22], в материи как бы дремлют способности к самоорганизации, ожидая подходящих условий.

Самоорганизация характерна именно для сложных вероятностных систем. Структурным основанием самоорганизации является множественность элементов и разветвленность связей между ними, ведущих к возникновению целостности, а функциональным основанием — развитие гибкого взаимодействия между элементами по типу обратных связей, направленных на оптимизацию системы [23].

При самоорганизации системы реализуется некоторый алгоритм переработки информации, заложенный в структуре самой системы. „Жизнь“ системы именно и состоит в реализации ее внутреннего алгоритма, а также в последовательной смене состояния ее элементов. Внешняя форма кристалла во время роста, например, меняется при изменении внешних условий, но в пределах, определяемых структурой кристалла. Следовательно, форма индивидов является результатом совместного действия внутреннего фактора роста и среды [25]. Форма и величина кристалла являются носителями определенной генетической информации [9].

Исходя из анализа процессов фазового перехода на микро- и макроуровнях, можно наметить ряд положений, определяющих условия роста монокристалла с определенной формой.

1. Кристаллизационная система должна быть открытой и далекой от внутреннего равновесия. Для предохранения системы роста от деградации в связи с приближением ее к равновесию мы должны постоянно подпитывать ее свободной энергией, т.е. держать раствор в пересыщенном состоянии. Таким образом, обе реакции — рост и

„диссоциация“ частиц — должны протекать при положительном средстве. Здесь не должно быть „микроскопической“ обратимости для двух процессов, которая имеет место при росте и распаде вблизи равновесия.

2. Скорость роста должна превышать скорость распада.

3. Отбор при росте или распаде как процесс детерминистический, динамически развивающийся в условиях определенности и непрерывности, имеет свои особенности. Главные из них следующие.

а) Неопределенные микроскопические события и элементарные процессы трансформируются в макроскопический процесс роста монокристалла.

б) Процесс роста подвержен статистическим флуктуациям, и проблему отбора надо рассматривать с точки зрения стохастизма (область случайностей, неопределенностей и вероятностей).

в) Любая последовательность событий роста или распада инструктирует свое собственное воспроизведение, т.е. в процессе роста кристалла все частицы раствора (среды) все время обмениваются частицами поверхности (кристалла) информацией по каналам прямых и обратных связей. Обратная связь осуществляется от следствия к причине либо по принципу: „чем больше — тем больше“ (положительная обратная связь), либо по принципу „чем больше — тем меньше“ (отрицательная обратная связь). В системе „кристалл — среда“ функционируют обратные связи обоих типов, выражающиеся через макроэффекты. Например, при росте кристалла выделяется теплота кристаллизации, что приводит к повышению температуры на границе „кристалл — раствор“ и возникновению конвекционного потока. Этот поток способствует обновлению среды вблизи кристалла и приводит к увеличению скорости его роста (положительная обратная связь). В то же время прилегающие к кристаллу участки среды обогащаются примесями, что ведет к замедлению кристаллизации (отрицательная обратная связь).

д) Каждая кристаллообразующая частица в растворе (среде) характеризуется индивидуальным объемом информации, определяющим ее селективную способность по отношению к растущему монокристаллу, т.е. обладает определенной селекционной ценностью. Селекционная ценность выражает, следовательно, исполнительное свойство частиц, их своеобразную способность оценивать шансы на выживание и сохранение наиболее устойчивого состояния на монокристалле. Для оптимальной работы отбора необходим некоторый компромисс между точностью (с соответствующей „жесткостью“) и динамической гибкостью. Продуктивность отбора оптимизируется путем приближения к наибольшей селекционной ценности всей популяции частиц, находящихся в данных условиях. Процесс осуществляется в соответствии с принципом экстремизма, который определяет отсутствие микроскопической обратимости, максимальную ценность частиц при заданных граничных условиях и разницу в „оптимизации“ („есть“) и „максимизации“ („должна быть“).

Как было показано выше, при росте или растворении монокристалла все время функционируют стохастические процессы, в которые вовлечены микрочастицы среды и монокристалла, происходят микропереходы с осуществлением обратной связи. Эти процессы, происходящие в микропространстве α , отражаются на макроскопическом уровне и являются причиной локальных изменений температуры T_α и других термодинамических величин [31], причиной появления различных сигналов, сопровождающих рост кристалла, в виде оптических, акустических, электрических, химических и тепловых эффектов. Микропереносы представляют собой кооперативные явления, сумма которых определяет изменение физико-химических параметров, характеризующих состояние динамической системы „кристалл-раствор“ [32, 33]. Параметры изменяются непрерывно или дискретно. Но различие между этими двумя типами переноса в какой-то мере условное и зависит от масштаба, в котором измеряются переменные величины.

ПОВЕРХНОСТЬ КАК МЕСТО ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ ПРОЦЕССА РОСТА

Оптические, механические, электрические, химические и тепловые связи, возникающие в системе „кристалл-раствор“, реализуются через межфазовые поверхности или точнее через атомы вещества, слагающие пограничную зону.

В результате каждого элементарного акта роста или растворения кристалла происходит перестройка его поверхности. В случае равновесия поверхность кристалла представляет собой межфазную границу, выражающую результат борьбы двух противоположных тенденций [34]: тенденции к упорядочению в расположении структурных частиц, что вызвано стремлением к максимальной компенсации химических связей, и тенденции к перемешиванию, разупорядочению, чему содействует тепловое движение. В зависимости от конкретных термодинамических условий одна из этих тенденций может несколько преобладать над другой. Равновесная структура межфазной границы является результатом коллективного взаимодействия. Для правильного ее описания требуется детальный учет большого числа связей между явлениями на межфазной поверхности. В физическом смысле межфазная поверхность представляет геометризованную оценку физических тел (объема, конфигурации или операции механического деления на части вплоть до тонкого диспергирования), а с точки зрения фазовых состояний — физико-геометрическую характеристику разграничения гомогенности и гетерогенности фазовых систем. Поверхность неоднородна как на макро-, так и на микроуровне, и динамика этих неоднородностей, как и фазовое состояние, интерпретируется в рамках термодинамики [35]. Конкретные части межфазных поверхностей и их свойства рассматриваются топонаукой [36, 37]. Так, на микроуровне поверхность состоит

из множества разнородных дискретных элементов (атомов, ионов или молекул, связанных в регулярную пространственную структуру, вакансий, дислокаций), расположенных друг относительно друга топологически закономерно и образующих топологическое пространство с определенной степенью периодичности или упорядоченности. Это множество дискретных элементов, расположенных на поверхности, в отличие от такого множества внутри кристалла находится в особых условиях: каждый элемент имеет соседей только с одной стороны поверхности. Поэтому результирующая сила, действующая на дискретные элементарные частицы, на поверхности отлична от нуля. Таким образом, единое энергетическое поле поверхности кристалла представляет собой простую сумму элементарных полей, образующих эту поверхность частиц. Помимо чисто электростатических сил на множество частиц действуют электродинамические, магнитные и валентные (обменные) силы, которыми определяется поверхностная энергия и сила взаимодействия. Поэтому необходимо обратить внимание, что поверхностные процессы зависят от эффективной толщины граничной области [38].

На макроуровне поверхность реального кристалла также нельзя рассматривать как абсолютно однородную и плоскую ни с точки зрения геометрии, ни с точки зрения энергетической топографии, так как возможно присоединение кристаллообразующих частиц в разные места поверхности. Поэтому на поверхности граней имеются входящие углы, ступени, выступы, пустоты и т.п. и она характеризуется электрической макронеоднородностью, которая четко выявляется методом декорирования [39]. Чтобы правильно оценить свойства поверхности, необходимо выяснить поверхностную топографию таких характеристик, как потенциал Маделунга, электронное средство, энергия адсорбции и других. В большинстве случаев поверхностные свойства в каждой точке поверхности различны, поэтому пользуются усредненными величинами, такими как свободная и полная поверхностная энергия, дзета-потенциал, теплота адсорбции, контактный угол смачивания и так далее, характеризующими свойства поверхности. Этими характеристиками определяются особенности роста или растворения кристалла [40, 41].

Процессы роста или растворения — процессы стадийные. Мы попытались определить главнейшие стадии и выявить зональность среды вокруг растущего кристалла, а также расчленили на ряд подзон межфазную границу (табл. 1). Главной целью такого расчленения межфазной границы является не только составление ее графо-топологического портрета, но и показ в дифференцированном виде тех коллективно протекающих явлений, которые бывают скрыты при обычном представлении. К сожалению, до сих пор кристаллизация рассматривается в значительной степени изолированной от других гетерогенных процессов, таких как адсорбция, адгезия и т.д. Лишь ряд исследователей, в частности Г.И. Дистлер [42], представляют рост кристалла как частный случай широкого класса физических и химических процессов, являющихся компонентами гете-

Обзор физико-химических событий на межфазной границе

	Структура межфазной границы		
	раствор	межфазовый контакт	кристалл
Характер зон	Стабильная фаза	Область структурообразования раствора-зона роста кристалла-приповерхностный слой кристалла	Стабильная фаза
Основные процессы	Диффузия, миграция, конвекция	Поверхностное взаимодействие и рекомбинация молекул-дегидратация-адсорбция и десорбция-хемосорбция-возбуждение и активация-переход электрона или образование химической связи-упорядочение атомов в решетку и конечный акт фазового перехода	Рекомбинация атомов и дефектов решетки
Сопутствующие явления	Доставка и отвод вещества и энергии, другие транспортные явления	Механическое перемещение, явления смачивания (адгезия, флотация, коалесценция и расслаивание), релаксационные явления, поверхностные волны	Построение кристаллической решетки или ее разрушение
Причины, определяющие развитие процессов	Разность концентраций, температур или потенциалов, диффузионное перенапряжение	Поверхностное напряжение, поляризация и электрохимическое перенапряжение, ток обмена, массообмен, теплообмен, катализ	Фазовое перенапряжение, потенциал кристаллизации или растворения, действие молекулярных орбит
Теория, описывающая переход	Диффузионная и молекулярно-кинетическая	Адсорбционная	Дислокационная

рогенных и топохимических реакций, и именно такое представление отражено в табл.1. До настоящего времени продолжают споры о справедливости тех или иных теорий роста кристаллов. Как видно из табл.1, противопоставление молекулярно-кинетической и дислокационной теорий роста кристаллов бессмысленно, так как они трактуют явления различного класса и дополняют друг друга. Необходим синтез этих двух теорий.

Таким образом, процессы роста или растворения реализуются на поверхности, и исследование их заключается в измерении переменных сил, действующих на поверхности растущего или растворяющегося кристалла.

ИЗМЕРЕНИЕ ВЕЛИЧИН, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ РОСТ КРИСТАЛЛОВ

В гетерогенной системе „раствор-кристалл“ в принципе можно проводить любые измерения параметров — оптические, акустические, механические, электрические, магнитные, тепловые и другие. Методика измерений определяется типом измеряемого параметра (электропроводность, температура и др.), средством измерения (с помощью постоянного тока, термопары и т.п.), абсолютным значением параметра, характером проведения измерения (между двумя точками, в объеме и др.), масштабом измерения, порогом чувствительности метода, реакцией быстродействия, типом датчиков измерения (Pt-электроды, Cr-Pt-электроды и т.п.), схемой измерения (последовательное соединение измерительных приборов и др.).

Существующие методы измерения параметров определяют главным образом состояние и структуру раствора и кристалла в определенный момент времени, но с их помощью редко можно определить динамические параметры роста или растворения, т.е. изучить эти процессы в их развитии. Поэтому важной задачей являются поиски и разработка методов измерения таких сигналов, которые возникают только при росте или растворении кристалла, а в равновесном состоянии не наблюдаются. Цель измерения заключается в обеспечении не отрывочной, а постоянной информации о процессе кристаллизации, поступающей в какой-то конкретной физической или химической форме организации энергии. Поскольку поток информации связан с потоком энергии (информация — это форма структурной организации вещества и энергии), измерительные системы должны иметь входные и выходные сигналы, всегда представляющие сопряженные пары экстенсивных и интенсивных величин, произведение которых является или энергией, что предпочтительно, или мощностью, что допустимо. Используя ту или иную систему для измерения динамических параметров, необходимо определить характер протекания энергии и информации через измерительную систему. Характер энергетических изменений в системе и методы их измерения (методы неравновесия; эталонного равновесия, безбалансового сравнения, дифференциальный метод и направленный метод измерения), как и

вопросы конструирования измерительных систем, частично уже рассмотривались [43].

Динамическую информацию о процессе роста кристалла можно получить, например, путем измерения весового прироста кристалла через определенные промежутки времени, т.е. через массоперенос. Кроме того, одну из важнейших ростовых характеристик представляет длительность процесса кристаллизации, в приближенно-количественном виде отражающая взаимодействие растущего кристалла со средой.

К растущему кристаллу непосредственно примыкает граничный слой раствора, который, с одной стороны, переходит в пересыщенный раствор с концентрацией кристаллизующегося вещества C , а с другой — контактирует с кристаллом. Если у поверхности кристалла концентрация раствора C , то в пределах граничного слоя концентрация меняется от C до C' . Для граней каждой простой формы величина C индивидуальна. Для познания механизма роста кристалла этот граничный слой, толщина которого зависит от интенсивности перемешивания, имеет чрезвычайно важное значение, так как именно в нем осуществляется диффузия вещества из материнского раствора с концентрацией C к поверхности кристалла (при растворении, естественно, процесс протекает в противоположном направлении).

Скорость роста (растворения) кристаллов зависит исключительно от количества вещества, диффундирующего через граничный слой в течение единицы времени. Таким образом, закономерности роста или растворения кристаллов определяются закономерностями диффузии в граничном (диффузионном) слое.

Как известно, скорость диффузии пропорциональна разности концентраций:

$$\frac{dm}{dt} \frac{1}{S} = k (C - C'),$$

где m — количество вещества, продиффундировавшего за время t через площадь S (практически площадь кристалла); k — постоянная диффузии.

Скорость роста кристалла зависит от двух факторов — скорости кристаллизации и скорости диффузии. Но поскольку скорость кристаллизации потенциально несравнимо выше скорости диффузии, то реальная скорость роста кристаллов практически ограничивается скоростью диффузии. Таким образом, скорость роста кристалла и скорость диффузии будут одинаковы и математически выражаются приведенным выше уравнением.

Исходя из приведенного уравнения, скорость роста кристалла представляется следующим образом. Пусть m_1 — масса кристалла до измерения, m_2 — масса кристалла после измерения, тогда $dm = m_2 - m_1$. Поверхность кристалла в течение опыта изменяется от S_1 до S_2 , математическое среднее для которых будет $S = \frac{S_1 + S_2}{2}$.

Поверхности S_1 и S_2 могут быть вычислены из объемов кристаллов V_1 и V_2 : $S_1 = \alpha_1 V_1^{2/3}$ и $S_2 = \alpha_2 V_2^{2/3}$, где α_1 и α_2 — постоянные, зависящие от формы кристалла. Вместе с тем $V_1 = \frac{m_1}{d}$ и $V_2 = \frac{m_2}{d}$, где d — плотность кристалла. Тогда $S_1 = \alpha_1 \left(\frac{m_1}{d}\right)^{2/3}$ и $S_2 = \alpha_2 \left(\frac{m_2}{d}\right)^{2/3}$. Если в течение исследуемого периода роста кристалла форма его не меняется, тогда $\alpha = \alpha_1 = \alpha_2$. В соответствии с этим

$$S = \frac{S_1 + S_2}{2} = \frac{\alpha}{2} \left[\left(\frac{m_1}{d}\right)^{2/3} + \left(\frac{m_2}{d}\right)^{2/3} \right] = \beta (m_1^{2/3} + m_2^{2/3}),$$

где $\beta = \frac{\alpha}{2d^{2/3}}$.

Если теперь выражение S подставить в уравнение диффузии, то получим

$$\frac{dm}{dt} = K (m_1^{2/3} + m_2^{2/3}) (c - c'),$$

где $K = k\beta$.

Скорость роста кристалла, как видно из этого уравнения, согласуется со скоростью диффузии вещества к кристаллу.

Для измерения динамических величин необходимо создание измерительной системы, т.е. измерительного прибора или комплекта приборов. Этой операции всегда предшествует утверждение определенной измерительной концепции. На основании анализа всех классов измерительных проблем концепция системы измерительных приборов должна наметить цепь функциональных блоков [44], которая не только фиксировала бы динамические параметры роста или растворения кристалла, но и проводила необходимые операции по расшифровке полученных сигналов, такие как усреднение сигналов, спектральный анализ сигналов, анализ формы сигналов и т.п.

Для обнаружения динамических сигналов при росте или растворении кристалла можно использовать дифференциальные (например, обнаружение экзо- и эндотермоэффектов в термографии в сравнении с инертным веществом), интегральные (анализ термоэффекта при кристаллизации и т.д.) и функциональные (прямые измерения какого-то параметра в процессах роста и т.д.) методы. Принципы, на которых реализуются эти методы, вытекают из характера измеряемых параметров, наиболее подходящих датчиков и применяемых измерительных приборов.

Частицы кристаллизующегося вещества в растворе не свободны, а связаны с молекулами воды. Каждая частица окружена некоторым числом молекул воды, т.е. сольватирована. Сам кристалл также характеризуется поверхностной структурой, отличающейся от поверхностной структуры кристалла без раствора. Частицы, находящиеся на гранях кристалла, также в большей или меньшей степени связаны с молекулами воды (поверхностная сольватация). Поэтому рост кристаллической грани является сложным процессом, и совокупность явлений роста расчленяется на последовательные стадии с определенными парциальными вероятностями. Полная вероятность некоторого этапа в истории роста кристалла представляет собой в таком случае произведение этих парциальных вероятностей.

Каждое событие элементарного акта роста (растворения) кристалла сопровождается энергетическим эффектом (оптическим, акустическим, механическим, электрическим, тепловым и химическим). Как следствие этих парциальных событий, в системе роста кристаллов можно ожидать появление еще целого ряда разных шумов. Основные источники шума можно классифицировать следующим образом:

- 1) связанные с переносом частиц вещества в объеме соприкасающихся фаз (диффузия, миграция и естественная конвекция и т.п.);
- 2) вызванная действием внешних причин (освещение, радиация и т.д.);
- 3) обусловленные адсорбцией и десорбцией, хемосорбцией, сольватацией и другими подобными явлениями;
- 4) связанные с катализом;
- 5) связанные с фазообразованием;
- 6) тепловой шум;
- 7) вызванные концентрационными колебаниями.

Последний источник шума называется иногда концентрационной волной [45] или химической волной [46]. Шумы могут отражать скачкообразное смещение стационарного или равновесного состояния (скачки температуры, давления и изменения объема, механическое перемещение или электрический импульс) и периодическую пертурбацию (например, поглощение ультразвука или генерирование высокочастотного переменного поля). Многие шумы этого типа легко наблюдаемы, поэтому при их исследовании можно фиксировать направленность процесса роста или растворения. Основные трудности в изучении шумов связаны с минимальными значениями измеряемых величин, которые обычно оказываются ниже пороговой чувствительности стандартной электронной аппаратуры. В то же время при использовании высокочувствительных установок увеличение чувствительности преобразователей информации неизбежно сталкивается с проблемой комбинации разных шумов. Однако имеющиеся материалы убедительно свидетельствуют, что ростовые шумы являются вполне реальным объектом для целей слежения за ростом или растворением кристаллов. Кроме того, изучение этих шумов может внести существенный вклад в понимание природы и механизма релаксационных процессов при кристаллизации.

Рассмотрим основные принципы слежения за ростом (растворением) кристаллов, реализующиеся в многочисленных методах.

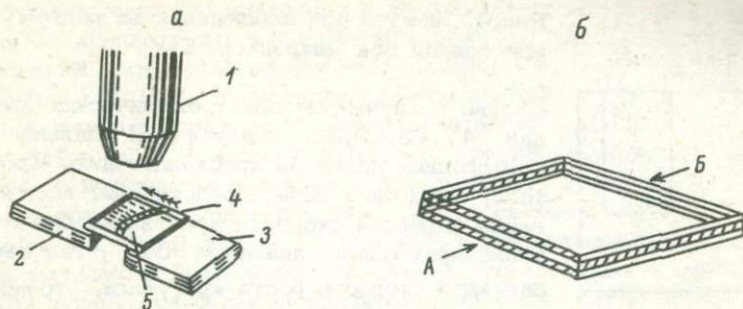


Рис.3. Приспособление для определения линейной скорости роста.

1 - микроскоп со скоростной кинокамерой; 2 - холодный конец; 3 - горячий конец; 4 - стеклянная ячейка; 5 - поверхность раздела жидкой и твердой фазы.

О п т и ч е с к и е м е т о д ы с л е ж е н и я

Оптическими методами путем непосредственного микро- и макро-наблюдения и измерения можно определять линейную скорость роста кристалла, т.е. исследовать изменение массопереноса во времени, фиксировать концентрационные изменения в среде и действие концентрационных токов, наблюдать световые излучения, сопровождающие кристаллизацию, и другие явления.

М и к р о с к о п и я и м и к р о ф о т о г р а ф и я. Оптические измерения интересны во многих отношениях, несмотря на то что они обычно применимы лишь к одному или нескольким отдельным кристаллам. Растущие кристаллы можно наблюдать, измерять, а также фотографировать через определенные интервалы времени в строго контролируемой кристаллизационной системе. Таким путем можно не только оценивать скорость роста кристалла, но и регистрировать разнообразие поверхностные явления, а также изучать различия в росте отдельных кристаллов, растущих в одной и той же среде. Наиболее просто проводить такие наблюдения в неразмешиваемых растворах, однако на соответствующей аппаратуре можно исследовать и влияние движения на рост кристалла.

Микрофотография и прерывистая микрокиносъемка, использующиеся в оптических исследованиях, по сравнению с визуальными наблюдениями имеют исключительное достоинство, так как позволяют долго рассматривать изучаемые процессы.

Микроскопы, дающие высокое разрешение в проходящем свете, вполне пригодны для широкого круга исследований, их техническое обслуживание несложно. Применение поляризованного света, отраженного света, фазового контраста, интерференции и других методов позволяет расширить возможности микроскопа. Особенно большие перспективы имеют оптические исследования процессов роста сов-

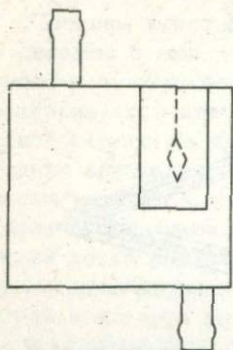


Рис.4. Кювета для наблюдения за ростом кристаллов под микроскопом.

местно с изучением электрохимических явлений [47,48,49,50] и изучением влияния посторонних ионов на кристаллизацию. Кроме того, большой интерес представляет исследование линейной скорости кристаллизации в капиллярах малого диаметра [51], так как линейная скорость роста кристалла, отражающая увеличение его массы, является важнейшей характеристикой процесса кристаллизации.

На рис.3,а приведена простая схема устройства, позволяющего наблюдать рост кристаллов в разных растворах. Устройство, смонтированное на столике микроскопа, представляет собой два латунных блока – один горячий (например, обогреваемый током), а другой холодный (охлаждаемый проточной водой). Ячейку, состоящую из двух покровных стеклышек от микроскопа, склеенных между собой с двух противоположных краев (рис.3,б), и заполненную кристаллизующимся веществом, кладут на блоки склеенными сторонами и ждут, пока вдоль нее не установится постоянный градиент температуры [52].

Наиболее удобными для наблюдения за ростом или растворением кристаллов являются кюветы (рис.4) в термостатированном кожухе [34,53]. Они закрепляются на микроскопе, столик которого может принимать вертикальное положение (типа МП-7). В такой кювете очень удобно определять температуру насыщения по характеру ребер и вершин кристалла, которые наиболее чувствительны к условиям перехода от роста к растворению и наоборот. Скорость роста граней разных простых форм кристалла измеряется с помощью окуляр-микрометра. Применение этой техники при малых затратах вещества и в сравнительно короткий срок позволит установить наиболее благоприятные условия для роста кристалла, определить область пересыщений и температур, в пределах которых кристаллы растут без включений и других дефектов, выбрать примесь, вызывающую определенные изменения в кристалле, подобрать растворитель.

Большое будущее для исследования линейной скорости роста кристаллов имеет недавно созданный в оптической лаборатории Коми филиала АН СССР лазерный микроскоп-проектор. С его помощью можно получить увеличение примерно в пятнадцать тысяч раз больше по сравнению с тысячекратным увеличением оптического микроскопа.

Р е ф р а к т о м е т р и я. Метод рефрактометрии основан на измерении показателя преломления света (коэффициенты рефракции) кристаллизующего раствора. Показатель преломления является функцией концентрации и используется для определения содержания растворенного вещества. Воздействие на свет системы осцилляторов, которыми являются ионы растворенного вещества, тем сильнее,

чем больше таких осцилляторов находится в единице объема, т.е. чем выше концентрация и плотность вещества. Так, например, пересыщенный раствор аллюмокалиевых квасцов при температуре 20°C имеет $n = 1.34235$, а дистиллированная вода - $n = 1.33379$. С уменьшением температуры n увеличивается: в среднем для раствора $dn/dt = 5 \cdot 10^{-4}$. По показателю n раствора можно делать заключение о готовности раствора к пересыщению, т.е. зародышеобразованию и росту монокристалла. Этот метод применяется в заводских условиях для автоматического контроля и регулирования технологического процесса кристаллизации сахара. Определение n рефрактометром отличается большой быстротой, но имеет ограниченное применение, главным образом потому, что измерение с помощью этого метода носит сугубо локальный характер, в то время как система роста неоднородна из-за практических трудностей эффективного перемешивания.

Наблюдение свечения при кристаллизации. Фазовый переход первого рода может сопровождаться перемещением зарядов из одних равновесных положений в другие. Поскольку такое перемещение происходит в течение конечного промежутка времени, заряды в процессе фазового перехода движутся ускоренно, и поэтому система, совершающая фазовый переход, должна испускать электромагнитное излучение, спектр которого в принципе содержит информацию о временном течении фазового перехода на микроскопическом уровне [54].

При кристаллизации из водного раствора можно наблюдать свечение. Такое свечение происходит, в частности, при кристаллизации двойной соли $2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, поваренной соли, хлорида калия и хлорида бария в среде с добавкой соляной кислоты. Слабое свечение появляется и в других случаях, например при распаде перекисных соединений. Свечение используется в практических целях (например, в химических анализах и в промышленности), для того чтобы контролировать скорость тех химических процессов, которые сопровождаются испусканием света [55]. Явление свечения при кристаллизации известно около 150 лет, но механизм его невыяснен. В последнее время явление свечения приписывается актам адсорбции [56], гальванолюминесценции [57] и фотоэмиссионным явлениям [58].

Нами исследован спектр свечения кристаллизации двойной соли $2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ на установке для регистрации спектров люминесценции на базе спектрографа ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1 и на автоматической установке, регистрирующей потенциометром типа Г1-В1 (Карл Цейсе, Иена), в области 4500-7000 нм.

По исследованным спектрам можно констатировать линейчатый или полосчатый спектр свечения ($\approx 4700, 4800, 5800$ и 6200 нм). Одновременно со вспышками генерируются и звуковые сигналы. При этом происходит образование двойной соли, которая выделяется из раствора. При интерпретации спектра полосчатого характера

мы исходим из того, что кристаллизацию можно рассмотреть как переходы между состояниями, разделенными энергетической щелью: переход из более высокого энергетического состояния (из раствора) в более низкое (кристалл) является именно объемным эффектом. Теплоотвод при таком переходе не может полностью совершаться за счет теплопередачи, так как это привело бы к разогреву раствора и затруднило бы кристаллизацию. Поэтому можно предположить, что такой переход носит излучательный характер. С микроскопической точки зрения кристаллизацию $2K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ можно описать как переход кристаллообразующих частиц-атомов или молекул с одного энергетического уровня на другой (например, из основного состояния раствора в основное состояние кристалла) с излучением одного или нескольких фотонов.

Возможно, что кристаллизация $2K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ является частным случаем, для которого существенную роль играет насыщение электрон-фотонных взаимодействий, поскольку фазовый переход соответствует электронным переходам в двухуровневой системе. А пороги перехода являются полосоми вириального разложения, и в теории они объясняются насыщением взаимодействия электронов, находящихся на данном уровне, и их переходом на другой уровень (или перестройкой системы уровней) с включением нового типа взаимодействия (канала реакции). Таким образом, фазовые переходы микроскопически описываются как изменение длительности взаимодействия частиц.

Использование кристаллизационного свечения и других световых эффектов в слежении за ростом кристаллов весьма перспективно.

Интерферометрический метод. Межфазная граница состоит из подвижного (раствор) и неподвижного (кристалл) слоев. Подвижный слой можно рассматривать с двух точек зрения - макро- и микроскопической. В макромасштабе учитывается распределение температур и концентраций вдоль неподвижного слоя при реальных неизотермических условиях. Распространение тепла и диффузия вещества имеют место как в радиальном, так и в аксиальном направлениях. В микромасштабе различаются две диффузионные стадии: диффузия в объеме и диффузия на поверхности фаз. Таким образом, при рассмотрении подвижного слоя поверхности кристалла в микро- и макромасштабах становится очевидным, что подвод и отвод вещества и энергии определяются процессами переноса. Отсюда вытекает, что фазовые изменения зависят от геометрических деталей подвижного слоя (до 10^6 \AA).

Известно, что если поместить две очень тонкие стеклянные пластинки с параллельными и идеально ровными плоскостями строго параллельно друг другу, то они составят одно прозрачное целое. Но если одна из пластинок немного отклонена так, что нарушен строгий параллелизм между ними, то появляются полосы интерференции [59]. Число полос и расстояние между ними зависят от прихода света и от угла между двумя пластинками. Изменяя этот угол, можно изменять число полос и расстояние между ними. Даже если угол между пластинками сохраняется постоянным, полученное изображение

будет изменяться при варьировании температуры, давления или показателя преломления среды, т.е. в процессе переноса энергии и вещества. Это интерференционное явление с успехом используется при изучении динамических величин роста кристалла. Особенно перспективным является исследование неоднородности раствора вокруг монокристалла в процессе роста и растворения в стационарных условиях методом голографической интерференции [60]. Интерферограммы ясно показывают, что вокруг участка затравочного кристалла, соответствующего формированию новых граней, наблюдается резкое изменение формы и плотности интерференционных полос. Столь значительное изменение оптической однородности раствора в области интенсивного роста свидетельствует о больших концентрационных изменениях вблизи формирующихся граней кристалла.

Метод оптической неоднородности раствора. Кристалл, погруженный в маточный раствор и не находящийся с ним в равновесии (т.е. растущий либо растворяющийся в нем), окружен тонким слоем раствора, через который происходят стохастические микропроцессы переноса вещества из раствора к кристаллу либо обратно. Этот слой, получивший название „дворика кристаллизации“, представляет собой область раствора с градиентом концентрации, отличным от нуля. Градиент концентрации в дворике кристаллизации уменьшается по мере приближения раствора к насыщению и становится равным нулю при окончательном насыщении; дворик при этом полностью исчезает. Фиксируя момент исчезновения дворика кристаллизации, можно констатировать температуру насыщения раствора.

В связи с оптической неоднородностью и градиентом показателя преломления раствора в пределе „дворика“ можно наблюдать развитие явления кристаллизации с помощью оптической конструкции, разработанной А.Н. Ковалевским [61,62].

Свет от точечного источника S , расположенного в главном фокусе объектива O_1 , падает параллельным пучком на объектив O_2 , дающий изображение источника S^1 в своем главном фокусе (рис. 5, а). Это изображение перекрывается острым ребром зачерненного экрана R , так что белый экран E остается затемненным. Если на пути света от S к S^1 встретится какая-либо оптическая неоднородность, например в точке A , то свет, испытав в этой точке отклонение от первоначального пути, пройдет мимо ребра R и даст изображение A этой неоднородности на экране E , помещенном в сопряженной фокальной плоскости. Помещая между объективами O_1 и O_2 прозрачную кювету K с раствором и кристаллом, можно получить на экране E яркое изображение дворика кристаллизации на темном фоне. Изображение образуется только лучами, отклонившимися в одну сторону от ребра R , и на экране виден дворик только около одной половины параллельных ребру R (или близких к параллельности) граней кристалла.

При переходе раствора через состояние насыщения знак градиента дворика меняется на обратный, и на экране возникает изображе-

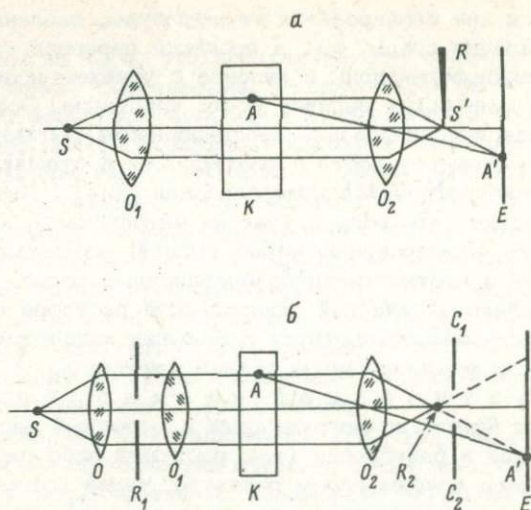


Рис.5. Схемы обычной (а) и усовершенствованной (б) оптических установок.

ние дворика около противоположной половины кристалла, что дает возможность легко отличить пересыщенный раствор от недосыщенного (это может быть использовано, в частности, в целях автоматического поддержания раствора при температуре насыщения с помощью фоторелейного устройства, даже если концентрация раствора непрерывно изменяется).

Применение в описанной схеме оптических растров дает возможность вести наблюдение дворика одновременно со всех сторон кристалла, повышает точность фиксации момента насыщения, дает возможность определять разность температур насыщения для различных граней кристалла (т.е. их растворимость), повышает яркость изображения и снижает требования к качеству объективов. Вместе с тем применение растворов значительно усложняет юстировку системы, которая необходима при работе с растворами различных веществ, концентраций и температур, и даже при незначительных изменениях положения кюветы. Этого можно избежать, если в главном фокусе объектива O_2 поместить узкую непрозрачную ленту R_2 , перекрывающую изображение щели и не позволяющую свету от источника попадать на экран (рис.5,б). Если раствор неоднороден, например в точке A , лучи преломятся в ней, пройдут мимо ленты и дадут на экране изображение A' неоднородности. Рост кристалла можно отличить от растворения, поставив слева и справа от ленты по светофильтру (C_1 и C_2) разных цветов. При переходе от роста к растворению разность показателей преломления раствора и дворика меняет свой знак, благодаря чему изменяется и направление отклонения лучей. При росте кристалла дворик отклоняет лучи в

сторону одного светофильтра, а при растворении — в сторону другого, и его цвет на экране меняется.

Описанный метод дает возможность быстро измерять температуру насыщения раствора для кристалла в целом и для его граней, определять температурный коэффициент растворимости и строить кривую растворимости, автоматически поддерживать раствор в состоянии насыщения и т.д. Изображение дворика на экране достаточно ярко и контрастно, что обеспечивает удобство и объективность наблюдения и дает возможность вести фото- и киносъемку протекающих процессов.

Т е п л о в и д е н и е. Тепловизор, фиксирующий инфракрасное излучение, позволяет быстро получать картину распределения температуры на поверхности растущего кристалла [63]. Инфракрасные лучи, попадая в объектив и проходя через электронную систему, преобразуются в видимое изображение, проецируемое на экране. Светлые места на нем соответствуют более теплым частям поверхности предметов, темные — более холодным. Тепловизор обладает замечательной способностью на расстоянии в сотни метров определять температуру с точностью до десятых долей градуса.

В процессе роста монокристалла этот „проницательный” прибор помогает распознавать поверхностные тепловые неоднородности и определять места интенсификации процессов роста или растворения.

В н у т р и в и д е н и е. Заглянуть через непрозрачные материалы внутрь автоклавов и следить за развитием роста или растворения кристаллов в них можно при помощи интроскопии [64,65]. Физическая основа интроскопии — взаимодействие проникающего излучения с веществом. Взаимодействие это может выражаться как в изменении коэффициента поглощения излучения участками тела с различными свойствами, так и в изменении характеристик, связанных с отражением, рассеянием, дисперсией, комитон-эффектом, эффектом Мессбауэра, магнитным резонансом. На этом основана промышленная рентгено- и гаммадефектоскопия, которая может быть использована и в изучении роста кристаллов. Одна из главных проблем развития интроскопии — преобразование просвечивающих невидимых излучений в видимые изображения.

А к у с т и ч е с к и е м е т о д ы с л е ж е н и я

При переходе микрочастиц из раствора в кристаллическую решетку растущего кристалла и наоборот происходит изменение объема в системе „раствор-кристалл”. Оно связано с процессами гидратации и дегидратации. При изменении объема происходит нечто вроде колебания, акустического импульса или хлопка, которые можно фиксировать чувствительными гидрофонами. Так были обнаружены акустические импульсы при электрокристаллизации меди из водного раствора медного купороса и серебра из раствора азотнокислого серебра, при контактном выделении серебра на меди из растворов AgNO_3 , меди на железе из растворов CuSO_4 и при перекристаллизации металлических осадков [66].

При стохастических микропроцессах роста или растворения происходят разные энергетические воздействия (деформационные, температурные и т.д.), которые могут вызывать сдвиговую перестройку кристаллической решетки. Данный процесс состоит из отдельных „взрывных“ возбуждений в фоновой подсистеме, локализованных в областях, претерпевших структурные изменения. При этом часть потенциальной энергии микронапряжений трансформируется в упругие (акустические) колебания звукового диапазона частот [67,68]. Во многих случаях акустическое излучение является пока единственным методом, с помощью которого можно исследовать динамику локализованной деформации на уровне структурных дефектов [69]. Принцип метода заключается в том, что при деформации твердого тела и возникновении в нем, даже малых пластических деформаций высвобождающаяся при этом энергия преобразуется в упругие волны звукового и ультразвукового диапазонов, которые могут быть обнаружены на его поверхности высокочувствительными акустическими преобразователями.

С количественной точки зрения звуки характеризуются частотой колебаний (высотой основного тона), интенсивностью (амплитудой) и продолжительностью, т.е. „акустическим спектром“, зависящим от их частоты, амплитуды и продолжительности. По характеру акустического спектра мы различаем звуки со сплошным спектром, которые соответствуют непериодическим колебаниям и воспринимаются как шумы, и звуки с линейчатым спектром, имеющие определенную высоту. Важной характеристикой звуков являются также количество и частота обертонов.

Звуковые шумы роста или растворения. Мы проводили исследование акустического излучения, сопровождающего кристаллизацию, и выявили некоторые информативные параметры акустического сигнала, позволяющие интерпретировать основные закономерности роста или растворения и дефектно-структурного метаморфизма кристаллов. Для звукового сигнала роста или растворения получен на осциллографе „акустический портрет“.

Нами был сконструирован пьезоэлектрический (титанат-бариевый) гидрофон, при помощи которого проведено исследование ростовых импульсов. Колебания звуковых шумов регистрировались с помощью микровольтметра, записывались на магнитофон и анализировались на осциллографе (рис.6). Исследования акустических шумов, генерируемых при росте или растворении монокристаллов квасцов, сульфатов, нитратов, а также при кооперативных (мартенситных) фазовых переходах, процессах скольжения и двойникования и пластической деформации кристаллов, имеют свои специфические особенности. Звуковые шумы роста и растворения существенно отличаются друг от друга, а также зависят от вещества растущего или растворяющегося кристалла, температуры, растворителя, как это было ранее предсказано Б.К. Шармом [70,61].

Наши измерения акустического шума убедительно свидетельствуют, что процессы роста или растворения монокристалла можно

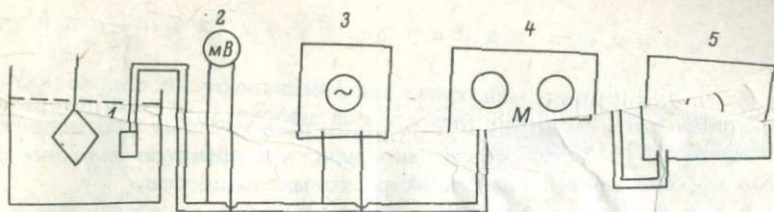


Рис.6. Схема измерения акустических сигналов при росте монокристаллов.

1 - гидрофон; 2 - микровольтметр; 3 - осциллограф; 4 - магнитофон; 5 - анализатор звука.

исследовать, фиксируя возникающие при этом акустические эффекты с помощью системы фонографии (линейная фонография, безконтактная фонография и спектральная фонография) Каждая из этих систем исследования имеет свою область применения. Например, линейная фонография дает возможность изучать низкочастотные тона роста кристалла, спектральная фонография позволяет производить более грубокий анализ характера импульсов роста кристалла.

Установленные явления являются только началом к исследованию процессов роста кристаллов акустическими методами.

Ультразвуковая голография. Как мы уже упоминали, эффективным способом выявления внутренних неоднородностей непрозрачных объектов без их разрушения является рентгеноскопия. Большое будущее в интроскопии имеет ультразвук. Звуковые колебания могут распространяться в самых различных средах [72,73] и в каждой среде по-разному, так как по-разному поглощаются этими средами. Ультразвуковые колебания, распространяясь в одной среде, в некоторых случаях отражаются от встретившихся препятствий. Преломление ультразвуковых волн протекает в соответствии с законами оптики, однако из-за различия скоростей ультразвука в разных средах так называемый коэффициент его преломления может быть меньше или больше единицы. При этом звуковая волна может расщепляться на продольную и поперечную. Преломление и расщепление звуковых волн имеет важное значение для просвечивания непрозрачных тел. На этих свойствах ультразвуковых колебаний был развит новый технический способ изучения внутреннего строения непрозрачных тел - ультразвуковая голография. Установка ультразвуковой голографии может быть создана на основе двух принципиальных схем. Первая схема основана на принципе ультразвуковой голографии проникающего типа, вторая - на принципе ультразвуковой голографии отражающего типа [74].

Развитие интроскопии на базе ультразвука открывает большие перспективы для создания методов слежения процессов роста монокристаллов в автоклавах в гидротермальных условиях.

Рост и деформация монокристаллов вызывают не только акустические колебания и тепловые явления или эффекты, обусловленные колебаниями в системе растворения кристалла [75]. Исследование механических эффектов оказывается весьма эффективным в слежениях ростовых процессов.

Д и л а т о м е т р и я. В тех случаях, когда объем кристаллизующейся системы в процессе роста кристалла изменяется, ход кристаллизации может быть прослежен по изменению объема. Применение этого метода наблюдения в кристаллизующейся системе без перемешивания проще, чем в системе с перемешиванием. Можно создать аппаратуру, которая с большой точностью фиксировала бы изменения объема и могла быть использована для любой системы.

Н а б л ю д е н и я п е р е м е щ е н и я г р а н и ц. Достаточно полное представление о динамике процесса кристаллизации дают измерения давления импульса перед фронтом кристаллизации и перемещения жидкости от растущего или растворяющего монокристалла. Используется также фоноосциллография и вибрография, регистрирующие инфразвуковые и вибрационные колебания, которые возникают при росте или растворении монокристалла в системе „кристалл-раствор“. Для измерения этих явлений можно применять приборы, основанные на принципах электроники жидкого тела как преобразователе сверхмалых давлений.

Электроника жидкого тела представляет собой направление, задача которого состоит в исследовании электрофизических свойств жидких тел и разработке электронной аппаратуры, принцип действия которой основан на этих свойствах.

Работа „жидкотельных“ электронных приборов основана на явлениях, связанных с прохождением тока через растворы электролитов, т.е. используются явления проводимости в жидких телах, а также на границе раздела „жидкость-электрод“. К ним относятся: перемещение ионов, реакции на электродах, описываемые законом Фарадея, поляризация на границе фаз и т.п.

К наиболее известным „жидкотельным“ приборам можно отнести диод, работающий по принципу диффузионной кинетики [76,77]. Диод представляет собой ячейку, где помещены два различающиеся по площади электрода. Ячейка заполнена раствором, содержащим окисленную и восстановленную форму вещества (например, водный раствор иодистого калия). В конструкции, показанной на рис. 7, катодом является серебряная проволока (в центре), а анодом — сетчатый серебряный электрод (на внутренней поверхности баллона). Получение выпрямляющего эффекта основано на использовании изменения концентрации ионов восстанавливаемой окиси. Кроме двух вышеупомянутых электродов дополнительно вводится третий и четвертый электроды. Используя взаимодействие в межэлектродном промежутке, можно создать электролитические транзисторы [76,78] и тетроды [77].

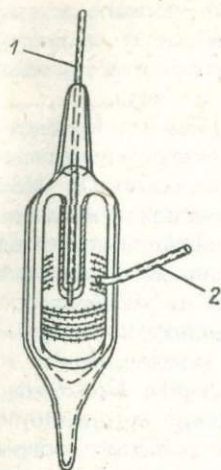


Рис.7. Конструкция диода к описанию принципа действия несимметричного диода.

1 - катод; 2 - анод.

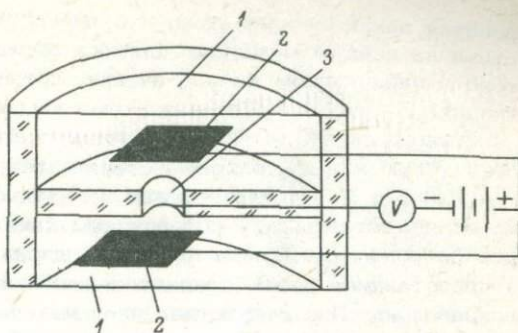


Рис.8. „Жидкотельный“ датчик механических сигналов.

Рассмотрим принцип действия „жидкотельного“ диода. Ячейка, как уже говорилось, заполнена электролитом - йодид-триподидной системой. Концентрация KI в сотни раз больше концентрации I_2 . Величина тока, проходящего через ячейку (предельный ток диффузии), будет определяться процессом на микроэлектроде, так как предельный ток ($I-O$) пропорционален площади электрода. Если микроэлектрод является анодом, то на нем будет происходить разряд ионов I^- , концентрация которых в растворе высока: $3I^- - 2e \rightarrow I_3^-$. В этом случае через ячейку течет большой ток (I_∞ пропорционален концентрации реагирующего компонента). Это направление включения электрохимического диода характеризуется как пропускное, а ток, текущий через ячейку, называется прямым ($I_{пр}$).

При обратном включении диода на микроэлектроде происходит разряд ионов I_3^- малой концентрации $I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$. В этом случае через ячейку протекает очень малый обратный ток $I_{обр}$ (запирающее направление диода). На большом электроде протекает процесс разряда ионов: $3I^- - 2e \rightarrow I_3^-$.

Из рассмотренного следует, что на разноименно заряженных электродах реагируют ионы одного и того же знака (I^- и I_3^-). Хотя ионы I_3^- под влиянием внешнего электрического поля перемещаются к аноду, скорость их движения очень мала ($\approx 10^{-4}$ см/с на 1 В приложенного напряжения), поэтому подвод ионов к электроду определяется более быстро протекающим процессом диффузии.

Нами сконструирован датчик, преобразующий механические или акустические сигналы в электрические. Механизм эффекта преобра-

звания заключается в том, что любая форма механического воздействия на гибкую мембрану датчика вызывает перемещение жидкого тела в специальном канале ячейки, которое регистрируется на электродах. На рис. 8 приведена схема жидкотельного датчика.

Жидкотельный датчик представляет собой миниатюрную электролитическую ячейку, боковые стенки которой представлены упругими мембранами 1. Ячейка состоит из двух отсеков с анодами 2. Отсеки соединяются между собой узким каналом с впаянным в него микроэлектродом 3. Ячейка заполнена диодйодид-трийодидной системой и представляет собой „жидкотельный” диод, включенный в запирающем направлении. При отсутствии внешнего воздействия на мембрану через ячейку протекает малый обратный ток, поскольку на микроэлектроде (-) разряжается ион трийодида малой концентрации: $I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$. При воздействии на упругий элемент датчика (мембрану) раствор электролита перетекает через катодный канал из одного отсека в другой. Это приводит к усиленному конвективному подводу к микроэлектроду ионов трийодида. Скорость реакции на поверхности раздела возрастает и увеличивается предельный ток диффузии. Гальванометр регистрирует увеличение тока в цепи, которое оказывается пропорциональным скорости подвода ионов к катоду и, следовательно, давлению или механическому действию на мембрану.

К этой категории относятся датчики давления, которые используются в микробарометрах, сейсмографах, инфразвуковых микрофонах и других видах геофизической, метеорологической и океанографической аппаратуры.

При росте или растворении монокристалла появляются концентрационные потоки, которые можно наблюдать оптическими методами. Мы делали попытку регистрировать концентрационные потоки, описанным выше хемотронным прибором, который помещался в кристаллизатор с растущими кристаллами алюмокалиевых квасцов. При равновесном состоянии в системе „кристалл-раствор” хемотронный прибор фиксирует только фоновые колебания. При росте или растворении монокристалла на гальванометре или осциллографе появляются все время меняющиеся сигналы, сильно отличающиеся от фоновых колебаний. Эти сигналы вызваны конвекционными и концентрационными потоками и диссипативными явлениями в растворе. Сигналы тем сильнее, чем интенсивнее идет рост или растворение кристалла.

При замерзании воды проявляется виридалность системы, т.е. изменение пространственного объема, которое вызывает специфические колебания с определенной частотой, аналогичные звуковым колебаниям. При попытке исследований импульсного замерзания воды хемотронным прибором удалось наблюдать сигналы, характеризующие „порционное” замерзание системы.

Таким образом, приборы электроники жидкого тела являются перспективными для изучения динамических процессов роста кристаллов.

С л е ж е н и е р о с т а (р а с т в о р е н и я) п у т е м и з м е р е н и я э л е к т р и ч е с к и х п а р а м е т р о в

Хаотические движения микрочастиц, участвующих в зародышеобразовании и росте кристаллов, проявляется в виде хаотических флуктуаций тока и потенциала. В любом случае, когда есть контакт двух фаз, межфазовые границы обладают каким-то зарядом. Это объясняется переносом заряда в форме переноса ионов или электронов или же ориентацией диполей и накоплением противоположных зарядов в каждой фазе [79]. Межфазные потенциалы могут дать интересную информацию о процессах роста или растворения кристалла.

И з м е р е н и е п о т е н ц и а л о в к р и с т а л л и з а ц и и и р а с т в о р е н и я. Все необратимые материальные и энергетические превращения (рост или растворение кристалла) на поверхности кристалла проходят через особую границу „кристалл-раствор“, т.е. через так называемый „дворик кристаллизации“. При таком превращении должна наблюдаться разность потенциалов между какими-либо точками кристалла и раствора, которая возбуждает движение заряженных частиц — ионов. Возникновение разности потенциалов в системе роста обязано перемещению раствора. При переходе заряженных частиц через границу „кристалл-раствор“ возникает электрический ток и внутри раствора как электролита создается электрическое поле. Кроме того, при кристаллизации значительная часть ионов, приближающихся благодаря броуновскому движению к фронту кристаллизации, проходит через „дворик кристаллизации“, не возвращаясь в раствор (процесс упорядоченного „одностороннего“ затвердевания). Поэтому в растворе наблюдается падение концентрации ионов по направлению к фронту кристаллизации, причем движение фронта способствует увеличению градиента концентрации ионов. Картина подобна той, которая наблюдается при термодиффузии, если достаточно мощный источник или сток тепла действует непрерывно. Движущиеся по направлению к фронту кристаллизации ионы создают электрический ток. Так как подвижность ионов различных знаков различна, то в растворе создается униполярный заряд и, как следствие, — электрический потенциал.

Так, экспериментально установлено, что при кристаллизации многих жидкостей создается интенсивный генератор электричества: сила тока короткого замыкания для исследуемых кристаллизующихся образцов достигает 10^{-7} и 10^{-6} А, разность потенциалов при разомкнутой внешней цепи $10-10^2$ В. Эффект кристаллизации появляется одновременно с началом кристаллизации и исчезает, когда кристаллизация прекращается. Этот эффект наблюдался различными исследователями в момент фазовых переходов в форме так называемых термодиелектрических эффектов (эффект Коста Рибейро), а электрические явления при замерзании водных растворов известны как эффект Воркмана-Рейнольдса [80,81,82,83]. Для последнего случая выяснено, что знак и величина разности потенциалов, а так-

же количество электричества, выделяющееся во время замерзания, зависят от рода растворяемого вещества и от концентрации раствора [84,85]. При растворении кристалла создается потенциал растворения [86].

Не только при росте или растворении кристалла, но и при любом фазовом превращении наблюдаются электромагнитные явления. Недавно обнаружены электромагнитные явления при нагревании периклаза [87], полиморфных превращениях кварца [88,89], при физико-химических изменениях горных пород [90].

Наблюдение за двойным электрическим слоем. При погружении в раствор металла, ионного кристалла или любого твердого тела на границе раздела фаз возникает разность потенциалов, являющаяся результатом проявления равновесия между ионами, способными к обмену (так называемыми ионами, определяющими потенциал). Например, ионы серебра и йода определяют разность потенциалов между кристаллом и раствором йодистого серебра (AgI). Для окислов основными ионами, определяющими потенциал, являются ионы металла и кислорода, однако, кроме того, более или менее независимо может происходить обмен протонов.

Пространственное распределение электрических зарядов на границе соприкосновения различных фаз, приводящее к возникновению разности потенциалов между фазами, представляет собою двойной электрический слой.

Двойной электрический слой складывается из трех областей: области пространственного заряда в кристалле, созданного дефектами решетки или нескомпенсированными ионами кристалла, области „ионного конденсатора“, жидкостную обкладку которого составляют адсорбированные ионы (слой Гельмгольца), и области пространственного заряда в растворе, образованного ионами растворенных электролитов и аналогичного диффузионному слою в теории Гуи Чепмена. В зависимости от характера адсорбционного взаимодействия и процессов перераспределения носителей перечисленные три области могут иметь различные знаки заряда, причем в разных комбинациях [91]. Эффектное расстояние между слоями составляет величину порядка молекулярных размеров (несколько ангстрем), поэтому двойной электрический слой обладает большой емкостью (порядка $10-10^2$ мкФ/см²), а внутри его действует сильное электрическое поле напряженностью около 10^5-10^7 В/см [92].

Потенциал двойного слоя задается уравнением

$$\Psi = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\alpha}{\alpha_0},$$

где Z - заряд иона, определяющий потенциал; F - число Фарадея; α - активность потенциала; α_0 - активность потенциала в изоэлектрическом растворе в условиях, когда кристалл не несет заряда. Потенциал, описываемый этим уравнением, образует в кристалле и водном растворе поле определенной напряженности.

Внешняя обкладка потенциального слоя подвержена воздействию теплового движения и представляет собой структуру типа ионной атмосферы, в которой потенциал и заряд изменяются от некоторого значения на поверхности твердой фазы до нуля в глубине раствора.

Таким образом, изменение потенциала на поверхности раздела не происходит абсолютно резко. Для случая, когда одной из фаз является раствор, на границе раздела выделяются по крайней мере два переходных слоя: один на контакте „твердая-жидкая фаза“; другой в жидкой фазе рядом с этим контактом. Первый называется слоем Гельмгольца, второй – слоем Гуи [93,94].

Изменение потенциала в двойном слое называется электрокинетическим потенциалом или ξ -потенциалом.

Двойной потенциальный слой можно рассматривать как плоский конденсатор, расстояние между обкладками которого определяется расстоянием максимально возможного приближения ионов к поверхности электрода. Граница фаз „кристалл-раствор“ по своим электрическим свойствам в заданный момент времени при заданном потенциале эквивалентна электрической цепи, состоящей из некоторого числа определенным образом подключенных сопротивлений и емкостей.

При электрическом моделировании система „кристалл-раствор“ рассматривается в двух аспектах – физико-химическом и электро-техническом.

Физико-химическая задача заключается в том, чтобы на основе общих представлений о процессах кристаллизации построить вероятные электрические схемы, моделирующие исследуемые процессы. Электротехническая же задача состоит в выборе схемы из ряда вероятных, действительно эквивалентной исследуемым процессам, с последующим определением величин отдельных ее элементов. На основе теории подобия или моделирования [95] граничный слой между кристаллом и раствором можно представить в виде эквивалентной электрической модели (рис.9), исходя из которой могут быть вычислены сопротивления и емкости двойного слоя, т.е. охарактеризованы свойства границы фаз [96].

До настоящего времени хорошо исследованы электрические параметры двойных слоев металлов [97] и полупроводников [98]. Из-за трудностей при эксперименте и интерпретации результатов слабо изучены параметры двойных слоев диэлектриков [99]. Значения емкости и сопротивления двойного слоя у исследованных диэлектриков в расчете на 1 см^2 видимой площади диэлектрика находятся в пределах соответственно $1 \cdot 10^{-10}$ – $2 \cdot 10^{-7} \text{ ф/см}^2$ и $2 \cdot 10^7$ – $1 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ [99].

Для металлов и диэлектриков обнаруживаются различия между величинами емкости и сопротивления двойного слоя. Для металлов свойства двойного слоя определяет ионная атмосфера в растворе. Двойной слой для диэлектриков создается двумя ионными атмосферами, одна из которых находится в диэлектрике, причем именно в области пространственного заряда, а другая – в растворе. Аналогичная картина имеет место и в полупроводниках. Это сходство

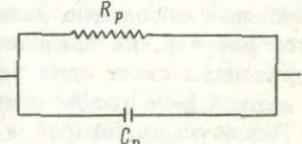
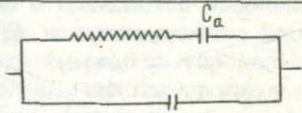
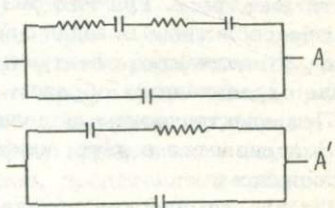
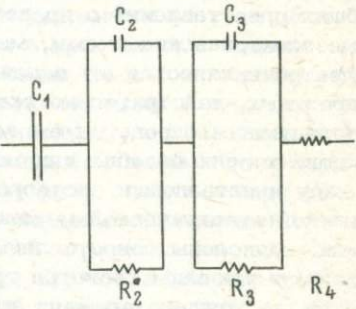
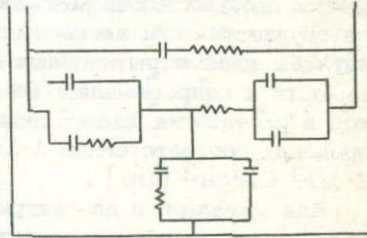
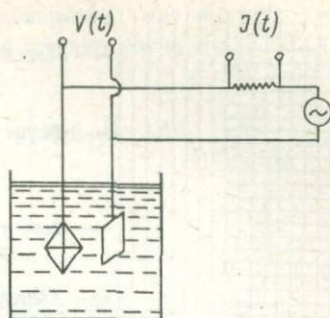
Характер процесса по границе фаз	Электрические эквивалентные схемы
<p>Кристаллизация или растворение, диффузия частиц (адсорбцией на кристалле пренебрегаем). R_p и C_p сопротивление и емкость двойного слоя</p>	
<p>То же, с учетом адсорбции. C_a - емкость адсорбции</p>	
<p>Случай равновесия скоростей кристаллизации и растворения. Электрически эквивалентная схема такой системы (A) содержит полубесконечную RC-линию, которую можно суммировать, как это представлено на схеме A'</p>	
<p>Случай поликристаллической системы. C_1 - емкость, обусловленная диэлектрическими прослойками; C_2 и R_2 - эквивалентные емкость и сопротивление двойного слоя; C_3 и R_3 - емкость и сопротивление раствора; R_4 - сопротивление растекания между измерительными электродами, которое в электрохимической литературе не строго называется сопротивлением электролита</p>	
<p>Суммарная схема, охватывающая явления роста, равновесия и растворения</p>	

Рис. 9. Граница „кристалл-раствор” и электрические эквивалентные схемы.

Рис.10. Схема для измерения электрических изменений в поверхностном слое.

1 - генератор сигналов переменного тока; 2 - электрод; 3 - кристалл (электрод).



обеспечивает общность многих поверхностных свойств диэлектриков и полупроводников.

При условии равновесия в системе „кристалл-раствор“ происходит ионный обмен со скоростью r_e , который определяется уравнением

$$r_e = \frac{DC}{l},$$

где D - коэффициент диффузии; C - концентрация иона в растворе; l - протяженность скачка потенциала. Для $C=10^{-8}$ моль/л, $D=10^{-5}$ см²/с, $l=3 \cdot 10^{-8}$ см имеем $r_e=3 \cdot 10^{-9}$ моль/см²·с, или один монослой в секунду.

Скорость обмена, определяемая по данному уравнению, является максимальной скоростью для кристаллов с близкой растворимостью, поскольку любая помеха перехода ионов из раствора в кристалл, дополняющая диффузию ионов, должна привести к снижению скорости обмена. Это говорит о том, что даже при равновесии происходят микропроцессы.

Если кристалл в растворе заряжен, то скорость удаления каждого иона определяется как

$$r_k = nk \exp \frac{\alpha z F \Psi}{RT},$$

в то время, как скорость осаждения составляет

$$r_a = Ck_{\alpha} \exp - \frac{(1-\alpha) z F \Psi}{RT},$$

где n - число ионов/см²; α - коэффициент переноса; k - константа скорости.

Кристаллообразующая частица (ион, атом, молекула) должна проходить через двойной электрический слой из раствора к кристаллу (в случае роста) либо - от кристалла к раствору (в случае растворения). Влияние, которое при этом будет оказывать на нее электрическое поле двойного слоя, зависит от емкости, сопротивления и строения поверхности кристалла [100,101].

Нами был проведен комплекс исследований электрических изменений в поверхностном слое при росте и растворении монокристалла с использованием прямого метода (рис.10) и мостовых методов [102,103]. Этими исследованиями установлен факт изменения

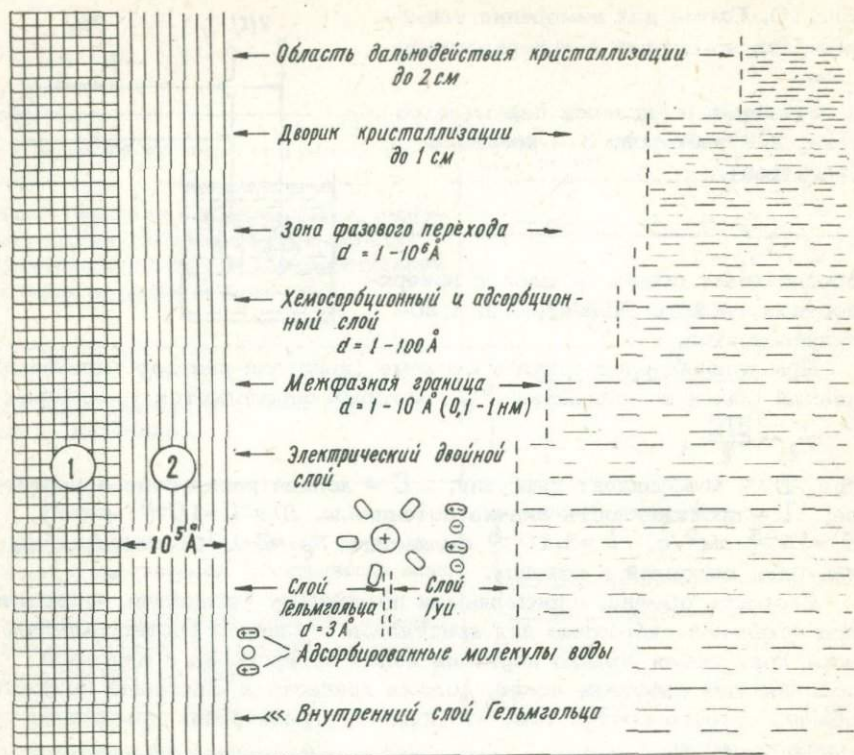
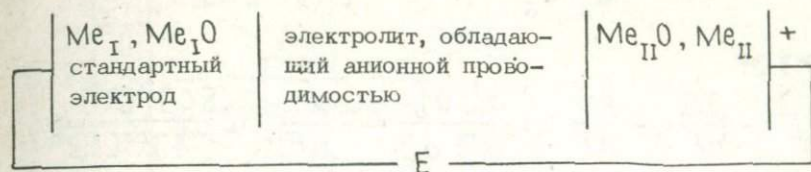


Рис.11. Граничные слои в системе „кристалл–раствор“.

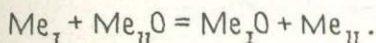
поверхностных электрических свойств растущего кристалла в процессе роста. Однако для того чтобы выяснить, с какими конкретно поверхностными слоями связаны электрические изменения, требуются детальные экспериментальные и теоретические исследования, так как реальная система процессов на границе фаз (рис.11) значительно сложнее, чем предполагается. Тем не менее уже полученные данные открывают перспективы поисков в этом направлении и являются надежной предпосылкой для создания электрических систем слежения.

Метод эдс. Реагирующие вещества в принципе не находятся в термодинамическом равновесии. В процессах образования и изменения минералов все реакции, их направления и свойства получающихся продуктов определяются свободной энергией реакции и характеризуются термодинамическими показателями энтальпии (ΔH) и энтропий (ΔS). В настоящее время нет прямых экспериментальных методов определения свободной энергии, поэтому исполь-

зуются косвенные пути, в частности метод измерения эдс гальванических ячеек [104,105]. Примером такой ячейки является система:



где $Me_I O$ - окисел с известными термодинамическими данными ($\Delta G_I, \Delta H_I, \Delta S_I$); $Me_{II} O$ - изучаемый окисел ($\Delta G_{II}, \Delta H_{II}, \Delta S_{II}$). Токообразующим процессом является образование исследуемых окислов:



Изменение термодинамического потенциала суммарной реакции легко вычисляется из значений эдс гальванической ячейки

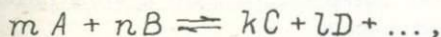
$$-nFE = \Delta G = \Delta G_I - \Delta G_{II},$$

где n - валентность токообразующего иона; F - константа Фарадея 23.066 ккал/В; E - эдс гальванической цепи; ΔH и ΔS реакции рассчитываются из экспериментальных данных по уравнениям

$$\Delta H = -nF \left(E + T \frac{\partial E}{\partial T} \right), \quad \Delta S = -nF \frac{\partial E}{\partial T}.$$

Зная свободную энергию (ΔG_I), энтальпию (ΔH_I), энтропию (ΔS_I) образования одного из окислов как электрода сравнения и вычислив через эдс $\Delta G, \Delta H, \Delta S$ реакции ячейки, можно определить $\Delta G_{II}, \Delta H_{II}, \Delta S_{II}$ исследуемого окисла. Откуда $\Delta G_{II} = \Delta G_I - \Delta G$.

Измерение эдс гальванической цепи наиболее удобно для изучения кристаллообразующих реакций типа:



$$\Delta G_{\text{реакций}} = (\Delta G_C + \Delta G_D + \dots) - (\Delta G_A + \Delta G_B) = +\alpha \text{ или } -\alpha.$$

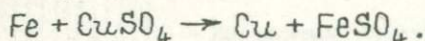
Если стандартная свободная энергия отрицательна (если энергия выделяется), то продукты реакции устойчивы, если стандартная свободная энергия положительна, то исходные вещества устойчивы по отношению к продуктам реакции, т.е. два реагирующих вещества по отношению к двум продуктам реакции представляют собой устойчивые фазы. Только при изменении температуры и давления одновременно все четыре компонента реакции могут быть приведены в равновесие. Тогда будет выполнено условие:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{\alpha_C^k \alpha_D^l}{\alpha_A^m \alpha_B^n} = -RT \ln \frac{[C]^k [D]^l}{[A]^m [B]^n},$$

через эдс

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_C^k \alpha_D^l}{\alpha_A^m \alpha_B^n} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^k [D]^l}{[A]^m [B]^n}.$$

Возникновение эдс позволяет проследить изменения фазовых систем. Например, в растворе сульфата меди или медистого купороса железо покрывается медью, так как медь находится в ряду напряжения правее железа:



Образующиеся кристаллики меди настолько мелкие, что красноватая пленка кажется сплошной, и чтобы вырастить крупные кристаллы, надо замедлить реакцию. Тогда ионы выделяющегося вещества будут осаждаться на уже имеющиеся мелкие кристаллики как на зародыши, и те будут расти. А сам этот процесс можно контролировать по данным измерения эдс.

Принцип измерения электропроводности. Измерения электрического сопротивления между двумя электродами, погруженными в кристаллизующуюся систему, являются давно известным методом слежения за процессом кристаллизации. Этот метод широко применяется в промышленности для наблюдения за процессом кристаллизации сахара и даже для управления им. Удобство использования метода электропроводности для этой цели обусловлено тем, что при низкой концентрации раствора весьма существенное значение имеет вклад ионизованных примесей, однако при высокой концентрации в пересыщенном растворе проводимость изменяется в основном вследствие изменений концентрации самого сахара. В промышленных условиях применение этого метода, как и рефрактометрии, ограничено локальностью измерения, однако в этом случае можно увеличить число точек измерения.

Большие перспективы для исследования кристаллизующихся растворов представляет безэлектродный датчик-осциллотрансмиттер [106,108], который служит для определения концентрации кристаллизующихся растворов. Основным преимуществом его является отсутствие электродов.

Наблюдение разных переменных электрических сигналов с помощью осциллографа. Непреодолимые трудности, часто возникающие при непосредственном слежении за ростом или растворением кристалла, привели к разработке ряда косвенных способов измерения граничных условий (электромагнитических поверхностных сил, контактных разностей потенциалов и т.д.) на поверхности кристалла

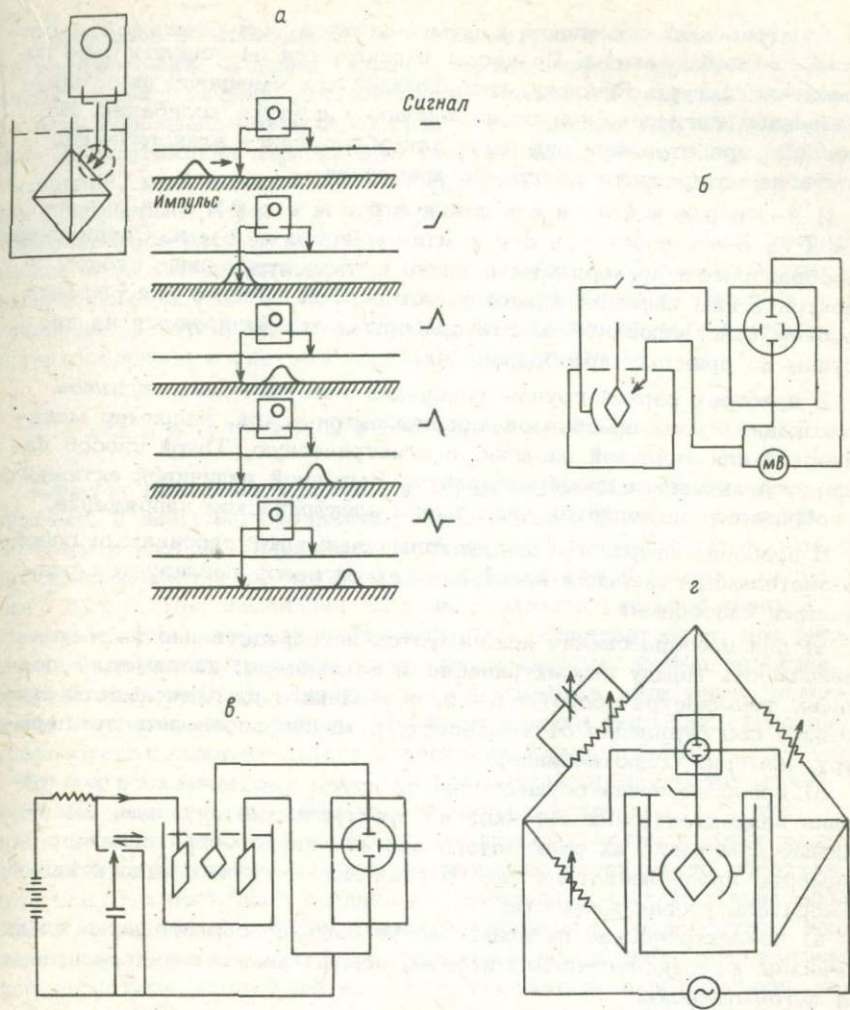


Рис.12. Схемы для обнаружения электрических шумов.

а - регистрация электрических сигналов с двумя микроэлектродами и механизм возникновения сигналов; б - регистрация электрических сигналов с одним электродом; в - схема, использующая кристаллы в качестве одного из электродов (позволяет изучать омические составляющие в системе роста кристалла); г - мостовой метод.

[107,108]. Одним из таких способов является прием использования осциллографа, который заключается в том, что при помощи микроэлектродов и осциллографа на поверхности или в области поверхности растущего (растворяющего) монокристалла фиксируются какие-

то электрические изменения и шумы, которые при равновесном состоянии не наблюдаются. Процессы фиксируются на осциллографе по изменению фигуры Лиссажу, возникающей при смещении двух синусоидальных сигналов, или по изменению в контуре колебания. На рис. 12 представлены ряд схем для обнаружения электрических шумов на поверхности растущего кристалла.

Измерение неэлектрических величин электрическими методами. Специальные преобразователи измеряемых величин с неэлектрическим входом и электрическим выходом представляют особый интерес для решения проблем кристаллосинтеза. Эти приборы классифицируются на две группы по принципу преобразования.

В приборах первой группы генерация электрических сигналов происходит путем преобразования неэлектрической, например механической или тепловой энергии, в электрическую. Такой способ называется активным преобразованием. Выходной величиной активного преобразователя является чаще всего электрическое напряжение.

В приборах второй группы, которые называют пассивными преобразователями, генерация электрических сигналов реализуется различными способами:

а) для преобразования используется непосредственно физическая зависимость между неэлектрическими величинами; например, с помощью термометра сопротивления, основанного на зависимости омического сопротивления от температуры, можно определять температуру, измеряя сопротивление;

б) преобразование осуществляется путем механического воздействия неэлектрических датчиков на электрические системы, вызывающие изменение их реактивного или активного сопротивления; примером преобразователя такого рода может служить индуктивный измеритель уровня жидкости;

в) неэлектрические величины могут быть преобразованы в электрические компенсационным методом, обычно компенсация производится автоматически.

Физические эффекты, естественным образом вызывающие преобразование неэлектрических величин в электрические, могут служить основой для создания приборов первой или второй (а) групп. Примером является пьезорезистивный эффект, выражающийся в том, что механическая величина — удлинение — влияет на электрическую величину — омическое сопротивление.

Преобразование принципиально ничем не отличается от других процессов в измерительных устройствах. Любой процесс, протекающий в измерительном приборе, в том числе и преобразование, может быть представлен в виде функционального элемента. Путем объединения функциональных элементов получают функциональную схему, которая определяет работу всего устройства.

Для слежения за процессами роста кристаллов можно использовать гидродинамические и реологические эффекты.

Локальные неоднородности по температуре и концентрации, а также реологические явления (перенос массы, потоки турбулентного движения, линии направления ламинарного движения) можно наблюдать в очень небольших объемах по градиенту температуры или концентрации. На протяжении периода времени, необходимого для проведения измерений, концентрация или температура могут рассматриваться как однородные. Первые экспериментальные попытки измерения массопереноса рассмотрены в работе [109], а возможные теоретические и электрохимические методы слежения массопереноса приведены в работах [110,111]. Некоторые принципы, изложенные в указанных работах, можно использовать для исследования массо- и теплопереноса в системе роста монокристалла.

Т е п л о в ы е и з м е р е н и я

Следует различать энергию, которая может быть запасена в системе, и энергию, проявляющуюся в момент перехода от одной системы к другой. Главнейшей особенностью энергии, запасаемой в системе, является то, что она представляет собой функцию состояния [112]. При изменении состояния фазовой системы переход сопровождается энергетическим эффектом. Следовательно, при реакции должна выделяться или поглощаться энергия. Форма перехода энергии есть теплота. Энергия, выделившаяся в виде тепла, измеряется в тепловых единицах. Для исследования тепловых сигналов используется калориметрия и инфракрасная термография.

К а л о р и м е т р и я. Кристаллизация представляет собой либо экзотермический, либо эндотермический процесс, т.е. при присоединении молекул-частиц к растущему кристаллу тепло выделяется или поглощается, а при растворении имеет место обратная картина. Это позволяет следить за изменением скорости кристаллизации посредством точного калориметрирования. Достоинством этого метода является возможность применения его к любой кристаллизующейся системе, состоящей из кристаллов как разных размеров, так и определенной величины, при различных степенях пересыщения, температурах и различной степени чистоты. Недостатком этого метода является необходимость достаточно эффективного перемешивания, поскольку наблюдения при отсутствии перемешивания не дают требуемых результатов. Точность измерения лимитируется только качеством конкретной аппаратуры, так как в настоящее время можно измерять температуру с весьма высокой точностью.

И н ф р а к р а с н а я т е р м о г р а ф и я. В последние годы выполнено много исследований в области разработок средств инфракрасной техники для неразрушающего контроля разнообразных изделий. Для такого рода работ особое значение имеют успехи в области производства инфракрасных приемников, открывающие возможность создания инфракрасных термографов, работающих в реальном масштабе времени. Эти системы оказались исключительно по-

лезными для исследования поверхностных процессов роста или растворения кристаллов, а также для обнаружения подповерхностных явлений по установившимся температурным градиентам [113,114].

Химические принципы слежения

На границе фаз непрерывно в какой-либо форме происходят физико-химические процессы. Некоторые из этих процессов несут существенную информацию о росте кристаллов.

Измерение вариаций концентрации. На изменении концентрации вещества или возникновении концентрационных волн около поверхности растущего монокристалла может быть основан комплекс эффективных методов слежения. Для обнаружения изменения концентрации пригодны мембранные моноселективные индикаторные электроды [115]. Волновой режим колебаний концентрации у поверхности растущего кристалла является в последнее время предметом глубокого изучения [116], открывающего перспективу фиксирования этих колебаний приборами.

Измерение поверхностного натяжения. Определенные выводы о процессах роста или растворения монокристаллов можно сделать измерением поверхностного натяжения [117]. Любая оценка величины поверхностного натяжения является показателем степени свободы и связанности воды, присутствующей в растворе. Увеличение относительного количества частиц вещества к количеству молекул воды должно повысить возможность образования промежуточных гидратных комплексно-молекулярных группировок. Точно такое же влияние должно оказывать увеличение концентрации других гидрофильных молекул. Таким образом, молекулы воды будут иметь меньшую свободу в связи с увеличением взаимного притяжения молекул.

Поверхностным натяжением в сочетании с локальными и ростовыми аномалиями определяется дендритный и скелетный рост, отражающий неравномерное продвижение фронта кристаллизации [118].

Адсорбционная изотермия Гиббса описывает соотношение концентраций растворенного вещества в поверхностном слое фазы в зависимости от поверхностного натяжения. В упрощенной форме она имеет вид:

$$\frac{d\sigma}{d\alpha_2} = -\frac{RT}{\alpha_2} \tau_2.$$

Поверхностная концентрация τ_i вещества i связана с активностью этого вещества i внутри фазы соотношением:

$$\frac{d\sigma}{d\alpha_2} = -\frac{RT}{\alpha_2} \tau_2.$$

В слежении за ростом кристаллов можно использовать методы поднятия растворов в капиллярах, основанные на изучении явлений

поверхностного натяжения, а также метод отрыва капель, позволяющие одновременно фиксировать изменение концентрации раствора в системе „раствор-кристалл“.

Рассмотренные нами оптические, акустические, механические, электрические, тепловые и химические принципы могут стать основой для создания методов измерения динамических величин, определяющих рост монокристалла.

О ВОЗМОЖНОСТЯХ АВТОМАТИЧЕСКОЙ САМОРЕГУЛЯЦИИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Системы кристаллизации в термодинамическом смысле являются открытыми системами, через которые идет постоянный поток вещества и энергии, вызывающий соответствующее приращение энтропии. В то время как закрытые системы, предоставленные самим себе, стремятся к состоянию равновесия, в открытых системах устанавливаются стационарные условия (равновесие потока). Такие открытые системы исследует термодинамика необратимых процессов, в объект исследования которой входит не только рост кристалла, но и все природные процессы минералообразования.

Поведение открытых систем определяется как структурой системы, так и структурой окружающей среды, с которой происходит обмен энергией и веществом. Действие обоих факторов можно охарактеризовать кривыми в координатах поток-сила (рис.13) [119], где стабильность или нестабильность системы определяется взаимным расположением графических характеристик сила-поток.

Таким образом, происходящие в открытой системе процессы с приращением энтропии определяются силами и потоками. Каждая движущая сила генерирует поток соответствующего типа. Если действует несколько сил, то все силы в совокупности обуславливают функционирование суммарных потоков. В табл.2 для условий роста (растворения) кристаллов приведены возможные виды влияния сил и соответствующих им потоков на систему „кристалл-раствор“.

В соответствии с действием силы и выражающего ее потока развиваются все остальные изменения системы. Следовательно, в отличие от первичных изменений энергетического состояния системы все остальные изменения следует рассматривать как вторичные. Именно вторичные изменения часто являются самоцелью технологической программы, например выращивания монокристалла или превращения одного минерала в другой. Эти изменения являются следствием превращений энергии. С точки зрения искусственного выращивания кристалла превращение энергии рассматривается часто лишь как средство для достижения цели, т.е. по своему значению оно является второстепенным по сравнению с выращиванием кристалла. Тем не менее наряду с изучением роста кристалла необходимо анализировать трансформации энергии, вызывающие рост, для того чтобы с помощью выявленных количественных отношений устанавли-

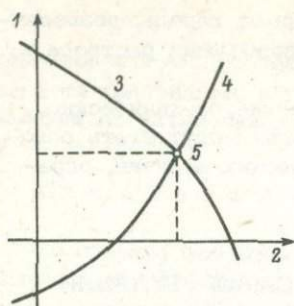


Рис.13. Графическая характеристика :
открытой термодинамической системы.

1 - поток; 2 - усилие; 3 - кривая усилия - потока среды; 4 - нагрузочная : кривая системы; 5 - стационарное состояние.

вать оптимальные условия роста. При энергетической оценке процессов роста в качестве критериев можно наиболее эффективно использовать законы термодинамики с помощью выведения из них термодинамических функций ($dG = -RT \ln k$, $k = 10^{-\Delta G/4.364}$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) установить равновесия реакций, возможности их осуществления и направления их течения ($\Delta G < 0$, $\Delta G > 0$). Как мы уже говорили в предыдущем разделе, величина эдс, электрохимические функции ($E = -\frac{\Delta G}{nF}$, $\Delta H = -nF(E + T\frac{\partial E}{\partial T})$, $\Delta S = -nF\frac{\partial E}{\partial T}$), значения E также могут служить мерой изменения энергии при реакции и характеризовать состояния системы

$$E = E_0^1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^k [D]^l}{[A]^m [B]^n} = E_0^2 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^k [D]^l}{[A]^m [B]^n} = \dots$$

Это равенство имеет большое практическое значение: сохранение той или иной величины и потенциала в растворе позволяет поддерживать концентрацию компонентов, окислителей и восстановителей на определенном уровне или при возможности протекания параллельных реакций изменять течение процесса в нужном направлении.

В природе любой процесс минералообразования является результатом взаимодействия системы веществ (массопередача), где главным содержанием выступает образование или изменение минерала, связанное с расходом или выделением энергии, т.е. с возмущением энергетической системы против внутренних сил (температура, давление, излучение или поглощение электромагнитных волн и т.д.). В технологических системах кристаллосинтеза процессы роста кристаллов происходят в кристаллизаторе, но и в этом случае необходимо моделировать поведение природных систем с неизбежными ограничениями, конечно. В отличие от природного минералообразования, где имеются только система вещества и система энергии, при искусственном синтезе минералов несколько систем накладываются друг на друга, а именно: система вещества, энергетическая система, система процессов (динамика процессов), система аппаратов. Так как в искусственном кристаллосинтезе мы сознательно создаем определенные постоянные условия для образования желаемого искусственного аналога природного минерала, необходимо еще принимать во внимание систему регулирования. Для того чтобы система регулирования эффективно работала, необходимо постоянное поступление

Виды влияния сил и потоков на систему „кристалл-раствор“

Вид влияния	Сила	Поток	Характер переноса	Линейный закон движения потока
Диффузионно-кинетический	Разность концентраций, $\Delta C (\Delta \mu)$	Диффузионный поток I_D	Диффузионная проводимость G_D	Закон Фика - $I_D = G_D \Delta C$
Тепловой	Разность температур ΔT	Тепловой поток I_W	Теплопроводность G_W	Закон Фурье - $I_W = G_W \Delta T$
Электрический	Электрическое напряжение U	Электрический ток I	Электропроводность G	Закон Ома - $I = GU$
Механический	Давление (момент давления) P	Объемный поток (перемещение) θ	Объем V	$Q = PV$
Химический	Сродство $A = -\sum \mu_i n_i$	Химическая реакция I^2		

информации о процессах, протекающих в кристаллизаторе, для разработки и реализации программы управляющих воздействий.

С точки зрения системотехники в сложной системе кристаллизации целесообразно выделить следующие элементарные системы:

1. Система вещества. В рассматриваемом случае системой вещества является раствор с определенной концентрацией кристаллизующего вещества.

2. Система энергии. Энергетическая система является одной из главных в системе „кристалл-раствор“ (например, система теплопередачи или охлаждения). Для правильного составления теплового баланса важно представлять себе элементарные процессы переноса тепла, из которых этот баланс складывается. Энергетические характеристики являются ключом к пониманию внутреннего механизма процессов переноса и позволяют выявить в них причинно-следственную связь.

Каждый процесс роста имеет определенную энергетическую потребность. Она может быть положительной (эндотермической) или отрицательной (экзотермической). Энергетическая потребность про-

цессов определяется не только по величине, но и по качеству. Под качеством понимается составление общей энергии процесса из эксергии (E) и энергии (B), т.е. поток преобразования энергии делится на две части, одна из которых представляет собой произвольно преобразуемую энергию (эксергию; например, кинетическая, потенциальная, механическая, электрическая и т.д.), а другая – остальную энергию (например, внутренняя энергия окружающей среды). На основании таких операций устанавливается величина и распределение необратимостей, возникающих при превращениях энергии, и определяется эксергический кпд, который является однозначным критерием энергетической эффективности процесса.

Отсюда следует, что если для проведения какого-нибудь процесса подводится энергия, то она используется избирательно, т.е. в рамках термодинамических возможностей может быть использована только энергия требуемого качества. Другие виды энергии являются помехами в процессе роста (разнообразие нелинейных ситуаций). Создание единой основы при проведении роста монокристалла связано с постоянной борьбой множества переменных величин. Для поддержания заданного уровня соответствующих параметров наиболее рациональный путь – это подбор подходящих внешних условий, при которых по возможности большее число переменных величин удастся превратить в постоянные (термостаты, потенциостаты, гальваностаты и прочие приборы).

3. Система процессов роста. Основой изучения системы процессов роста является структурный анализ суммарного процесса, выявление закономерностей протекания отдельных составляющих его элементарных процессов и установление взаимосвязей между ними. В системе процессов роста важной характеристикой является кинетика реакции.

В процессе роста или растворения кристалла изменяются энергетические (температура, давление, разные электрические параметры и т.д.), качественные (удельный вес, влажность, вязкость, теплоемкость, тепло- и электропроводность, коэффициент преломления и т.д.) и количественные (вес, плотность, расход, уровень жидкостей и т.д.) характеристики системы. При выращивании кристалла нужно следить, чтобы эти изменения происходили в требуемом направлении.

4. Система кристаллизатора и аппаратуры. На основе поставленной задачи конструируется система аппаратуры (кристаллизатор, термостаты, потенциостаты и т.д.), каждый компонент которой выполняет определенное звено заданной цепи функций.

5. Система информации. Систему информации составляют датчики информации или воспринимающие блоки, измерительные приборы, блок обработки информации – ЭВМ (рис.14). Выбираются параметры, подлежащие контролю, метод измерения, метод контроля, диапазоны и точность измеряемых величин, режимы воздействий, стабильность, быстрота действия. В настоящее время при выращивании кристалла основной упор в сборе информации

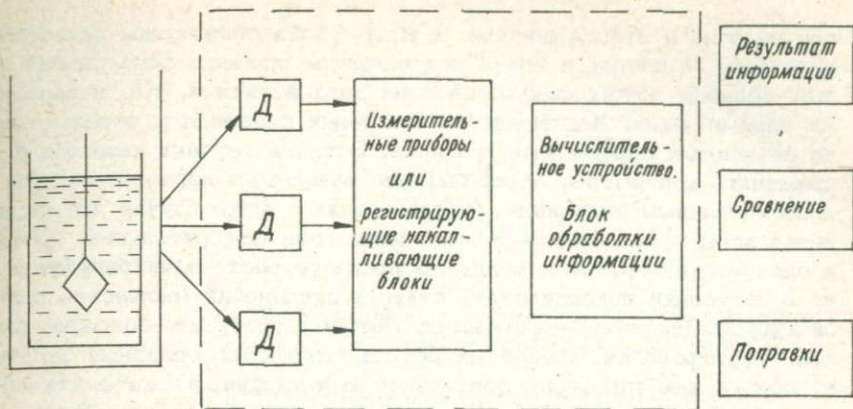


Рис.14. Система датчиков (Д) информации при выращивании кристаллов.

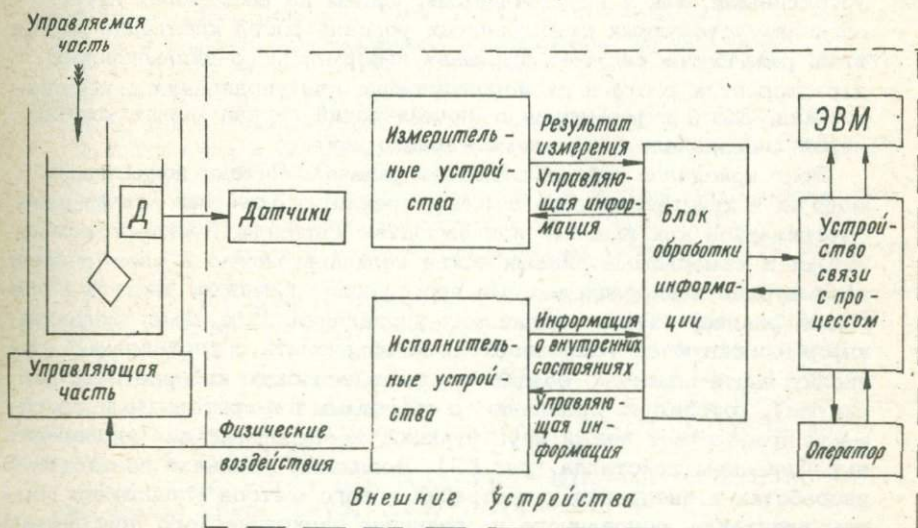


Рис.15. Система информации и управления роста кристалла на кибернетическом уровне.

делается на измерение температуры (термометр, термопара) и давления (манометр в автоклавах и экзоклавах).

6. Система управления. При выращивании кристалла возникает необходимость постоянно воздействовать на процесс роста с целью управления им. Неуправляемый процесс выращивания кристалла подвергается возмущениям (колебания температур, измене-

ние подвода и отвода энергии и т.д.), резко снижающим качество кристалла, а иногда и вовсе подавляющим процесс. Возмущения главным образом обусловлены внешними воздействиями, т.е. независимыми переменными. Изменение независимых переменных отражается и на зависимых переменных процесса. В таких случаях необходимо применять контрмеры, возвращающие зависимые переменные к их первоначальным значениям. Теоретически в этом случае для управления всем процессом необходим лишь один измерительный прибор и один регулятор. Но в реальном процессе роста один регулятор не в состоянии ликвидировать влияние отклонений множества различных независимых переменных. Поэтому требуется создание систем регулирования, способных решать следующие основные задачи: а) сбор и накопление измерительной информации, б) математическую обработку результатов измерений, в) осуществление связи «информационная система — управляемая система» и управление воздействиями на объект исследований.

Граничным условиям, независимым от времени, соответствуют стационарные состояния, которые в зависимости от кинетики процесса роста и величины прилагаемых воздействий могут быть как устойчивыми, так и неустойчивыми. Одним из возможных путей создания устойчивых стационарных условий роста кристалла может быть разработка систем слежения информационно-динамических характеристик роста и их использование для управления и регулирования. Здесь информационно-динамический сигнал может явиться мерой индивидуализации элементарного акта.

Рост кристалла связан с массопередачей. Потoki вещества и энергии в кристаллизаторе с точки зрения кибернетики могут рассматриваться как входные или выходные сигналы. Регистрируемые потоки и измеряемые динамические величины можно в свою очередь рассматривать операционно. На этом уровне важными являются операции, реализуемые в механизмах управления. Всю измерительную-информационную систему необходимо объединить с управляемой вычислительной машиной, создав исследовательскую кибернетическую систему, которая по сравнению с обычными измерительными системами приобретает новый круг функций, необходимых для управления выращиванием кристалла (рис.15). Возникает реальная возможность разработки и внедрения качественно нового метода управления ростом кристалла, основанного на принципе эвристического программирования. Определяющими функциями метода являются самонастройка, самоконтроль, самообучение и самокорректировка программ управления и регулирования. Природной моделью такой системы является живой организм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернов А.А. Устойчивость плоского фронта роста при анизотропной поверхностной кинетике. - В кн.: Рост кристаллов. Т. II. Ереван, 1975, с. 221-230.
2. Асхабов А.М. Механизм роста кристаллов из раствора. - Сер. препринтов "Научные доклады". Сыктывкар, 1976, вып. 28, 47 с.
3. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М., 1974. 540 с.
4. Врисе J.C. The growth of crystals from liquids. Amsterdam, New York, 1973. 394 p.
5. Нартманн Р. Crystal growth. An Introduction. Amsterdam, New York, 1973. 532 p.
6. Гудман С.Н. Crystal Growth, Theory and technique. V.1. London, New York, 1974. 300 p.
7. Нывлт Я. Кристаллизация из растворов. М., 1974. 152 с.
8. Чернов А.А. Crystallization. - Ann. Rev. Mater. Sci., 1973, v.3, 1973, p.397-454.
9. Юшкин Н.П. Теория и методы минералогии. Л., 1977. 291 с.
10. Булкин Г.А. Введение в статистическую геохимию. Приложение теории информации к геохимии. Л., 1972. 207 с.
11. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуации. М., 1973. 280 с.
12. Петрушенко Л.А. Самодвижение материи в свете кибернетики. М., 1971, 81 с.
13. Веллманн Р., Астрöm К. О structural indentifiability. - Mater. Biosciences, 1970, v.7, N 3-4, p.329-339.
14. Фелиси J.N. Instabilite, transport et production d'entropie. - C.r. Acad. Sci., 1974, B 278, N 5, p.151-153.
15. Баркер J.A., Хендерсон D. What is liquid? Understanding the states of matter. - Rev. Mod. Phys. 1976, v.48, N 4, p.587-671.
16. Андерсон H.C. The structure of liquids. - Ann. rev. phys. Chem. 1975, v.26, p.145-166.
17. Ландауер R. Entropy changes for steady-state fluctuations. - J. statist. Phys., 1973, v.9, N 4, p.351-371.
18. Хаякава С. Геохимия, ее область и новые аспекты. - Karakyo to koré, 1971, v.24, N 8, p.771-777.
19. Лукеc T. Possible new effects in solid state physics. - Nature, 1974, v.249, N 5453, p.135.
20. Гончаров А.В. Кристалл - самоорганизованная система. - Уч. зап. Владимирск. пед. ин-та. Сер. физика, 1971, т.32, вып. 5, с.64-70.
21. Пеннер Д.И., Дубошинский Я.Б. С самоорганизующихся системах в неорганической природе. - Уч. зап. Владимирск. пед. ин-та. Сер. физика, 1971, с.32, вып. 5, с.62-63.

22. К р е м я н с к и й В.И. Возникновение организации материальных систем. - Вопросы философии, 1967, № 3, с.53-64.
23. К о г а н А.Б., Н а у м о в Н.П., Р е ж а б е к В.Г., Г о р а я н О.Г. Биологическая кибернетика. М., 1977. 408 с.
24. Л е р н е р А.А. Предисловие. В кн.: Принципы самоорганизации. М., 1966, с.5.
25. Л а ш к е в и ч А. Эволюция понятия „кристалл“. - Тр. XIII Междунар. конгр. по истории науки, 1971, секция 8, М., 1974, с.150-155.
26. Г л е м б о ц к и й В.А. Физико-химия флотационных процессов. М., 1972. 185 с.
27. К е р и м о в А.М. О критическом состоянии вещества. - В кн.: Исследования по термодинамике. М., 1973, с.39-48.
28. У с и к и С. Введение в теорию катастроф. Фазовые переходы. - Сури Кагаку, 1974, т.12, № 12, с.34-44.
29. З р я к о в И.Н., Ф е д я н и н В.К. Исследование фазовых переходов методом Монте-Карло. - Сообщение P4-8791 Объединенного ин-та ядерных исследований. Дубна, 1975. 16 с.
30. Т а к э я м а Н. Феноменологические основы энерго-массообмена. - Кагаку но реики, 1969, т.23, у 7, с.648-690.
31. S c h n a k e n b e r g J. Network theory of microscopic and macroscopic behavior of master equation systems. - Rev. Mod. Phys. 1976, v.48, N 4, p.571-585.
32. S e w e l l G.L. The description of thermodynamical phases in statistical mechanics. - Cooperative Phenomena. Berlin, New York, 1973, p.237-249.
33. М а т с у д а Н., Н и в а т а с и Y. The effect of interatomic potential on the feature of solid-liquid phase transition. - Cooper. Phenomena. Berlin, New York 1973, p.250-275.
34. П е т р о в Т.Г., Т р е й б у с Е.Б., К а с а т к и н А.П. Выращивание кристаллов из растворов. Л., 1967. 175 с.
35. Р у с а н о в А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л. 1967. 388 с.
36. Т а б о r D. Surface forces and surface interactions. - J. Colloid. and Interf. Sci., 1977, v.58, N 1, 2-13.
37. S o h n e l O. Povrchove struktury rustu kristalu. - Chemike listy, 1974, v.68, p.561-578.
38. Р у с а н о в А.И. Толщина переходных слоев в теории поверхностных явлений. - В кн.: Успехи коллоидной химии. М., 1973, с.39-44.
39. Д и с т л е р Г.И., Л о б а ч е в А.Н., В л а с о в В.П., М е л ь н и к о в О.К., Т р и о д и н а Н.С. Новый метод выращивания монокристаллов. - ДАН СССР, 1974, 215, № 1, с.91-94.
40. R o y M o r r i s o n S. The chemical physics of surfaces. New York, London, 1977. 415 p.
41. S a m o r j a i G.A. Atomic and molecular processes at solid surfaces. - J. Colloid. and Interf. Sci. 1977, v.58, N 1, p.150-168.
42. Д и с т л е р Г.И. Кристаллизация как матричный репликационный процесс. - В кн.: IY Всесоюз. совещ. по росту кристаллов. Ч. I. Ереван, 1972, с.109-126.
43. S t e i n P.K. The conception of „working surface“ of systems on fundamental characterisation of system. - SEEE Trans. Instrument and measurment, 1971, v.1M-20, N 4, p.183-191.

44. R o c h t e r W. Mengen und Klassen in der Me teh-
nik. - Z.elekt. Inform. Energietechnik, Leipzig, 1973, v.3, N 5,
263-265.

45. H e r s c h k o w i t z-K a u f m a n M., N i c o -
l i s G. Localized spatial structures and nonlinear chemical
waves in dissipative systems. - J.Chem.Phys., 1972, v.56,
N 5, p.1890-1895.

46. R a s t o g i R.P., Y a d a v a K.D.S. Generation of
chemical waves. - Nature phys. Sci., 1972, v.240, p.19-20.

47. O p t i c a l techniques in electrochemistry. New York,
1973. 542p.

48. T e c h n i q u e s of electrochemistry. New York,
London, 1973. 458 p.

49. N a g y Z., D r a z i c D. Improved electrochemical
cell for microscopic observation. - Chem.Instrument, 1972,
v.4, N 1, p.53-61.

50. L i t e a n u C., L i n g n e r H. Niederschlagsbil-
dung. 111. Kristallwachstum und einfluss der Eremdionen-Kon-
zentration in der Bariumsulfatfällung. - Talanta, 1972, v.19, N 8,
p.945-952.

51. Б у л г а е в А.В., А н и с т р а т о в а Н.А., К и р и л л о в Э.А.
К вопросу о зависимости линейной кристаллизации от диаметра капилляра. -
Тр.Бурятск. ин-та естественных наук БФ СО АН СССР, 1971, № 3, с.50-56.

52. Б а р р е П. Кинетика гетерогенных систем. М., 1976. 400с.

53. П е т р о в Т.Г. Установка для изучения роста кристаллов под мик-
роскопом. - Кристаллография, 1957, т.2, вып.6, с.777-780.

54. Б о г о м о л о в В.Н., К у д и н о в Е.К., Ф и р с о в Ю.А. О
возможности электромагнитного излучения при фазовых переходах. - ФЗТ,
1972, т.14, № 7, с.2075-2078.

55. М е с т в и р и ш в и л и А.Н., П о р е л ь м а н М.Е. Кристал-
лизация как излучательный процесс. - В кн.: У Всесоюзн. совещ. по росту
кристаллов. Т.1, Тбилиси, 1977, с.187-188.

56. С т ы р о в В.В. Механизм и выход люминесценции и электронной
эмиссии в элементарных актах гетерогенных химических реакций. - ДАН
СССР, 1975, т.225, № 5, с.1121-1123.

57. I k o n o p i s o v S. Problems and contradictions in
galvanoluminescence, a cristal review. - Electrochim. Acta,
1975, v.20, N 10, p.783-793.

58. Р о т е н б е р г З.А., П л е с к о в Ю.В. Некоторые вопросы
электрохимической кинетики в свете фотоэмиссионных исследований. - Успе-
хи химии, 1975, т.44, № 11, с.2061-2066.

59. M u l l e r R.H. Optical techniques for the study of
phase boundaries. - AEC Contract N W-7405-eng-48. University
of California 1965, 126p.

60. Г у с е в а И.Н., Г и н з б у р г В.М., К р а м а р е н к о В.А.
Концентрационная неоднородность раствора при росте и растворении кристал-
лов. - В кн.: Рост кристаллов. Т. II. Ереван, 1975, с.216-220.

61. К о в а л е в с к и й А.Н. К вопросу о сравнительной растворимос-
ти кристаллических графитов. - Тр. Всесоюзн. научн.-иссл. ин-та синтеза мин.
сырья, 1970, т.12, с.104-107.

62. К о в а л е в с к и й А.Н. Прецизионный метод определения темпе-
ратуры насыщения прозрачных растворов. - В кн.: Рост кристаллов. Т. I. М.,
1957, с.337-340.

63. Дроздов О., Курмазенко Э., Ревякин А. Бесконтактный метод исследования температурных полей. - Холодильная техника, 1974, № 9, с.29-33.

64. Матис И.Г. Электроемкостные преобразователи для неразрушающего контроля. Рига, 1977. 255 с.

65. Добромыслов В.А., Румянцев С.В. Радиационная интроскопия. М. 1972: 351 с.

66. Бондаренко А.В., Семенченко С.А. Изучение акустических импульсов при электролизе. - Электрохимия, 1975, т.11, вып.4, с.675.

67. Грешников В.А., Дробот Ю.Б. Акустическая эмиссия. Применение для испытания материалов и изделий. М. 1976. 272 с.

68. Исследование фазовых переходов и физико-химических свойств вещества методами молекулярной акустики. Вып.1, Тула, 1973, 96 с.

69. Иевлев И.Ю., Мелехин В.П., Чепелев Ю.Л. Длинноволновое акустическое излучение при кооперативных структурных изменениях в металлах и сплавах. - Тезисы докл. пятой науч.-техн. конф. УПИ (11-15 фев. 1976), Вып.13. Свердловск, 1976, с.52-53.

70. Sharma S.K. Frequency distribution function for solid-liquid phase transition in various solvents. - Indian J. Pure and Appl. Phys., 1976, v.14, N 7, p.556-559.

71. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б., Шокаров Х.Б. Акустический эффект кристаллизации и плавления вещества. - ЖЭТФ, 1975, т.68, № 4, с.1315-1320.

72. Vasu B.K. Ultrasonic methods for the study of solid state phenomena in the megacycle frequency region. - J.Sci., Ind.Res., 1974, v.33, N 9, p.428-436.

73. Цималист В.А., Волосников Ф.К. Ультразвуковые методы измерения физико-химических параметров сред. - Тр. Алтайск. политехн. ин-та, вып.28, 1974, с.18-25.

74. Акияма М. Применение ультразвуковой голографии для неразрушающего контроля. - Киндзоку дзайре, Metal. Engineering, 1973, т.13, № 8, с.98-102.

75. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М. 1959. 699 с.

76. Стрижевский И.В., Дмитриев В.И., Финкельштейн Э.Б. Хемотроника. М. 1974, 191 с.

77. Воронков Г.Я., Гуревич М.А., Федорин В.А. Хемотронные устройства (электрохимические преобразователи). М. 1965. 166с.

78. Оранская И.П., Добротворский Г.Н. Введение в хемотронику. Казань, 1973, 16 с.

79. Doss K.S.G. The Aspects of the Zero charge potential. - J. Sci. Ind. Res., 1970, v.29, p.276-278.

80. Ibl N., RICHARZ W., WIEDERKEH N. The Assiation of electric potential and Crystallization. - Symp. electrochem. Engineering Inst. Chema E., Symp.Ser., 1973, v.3, N 37, p.65-84.

81. Качурин Л.Г. Электрокинетические явления, возникающие при кристаллизации жидкостей. - Электрохимия, 1970, т.6, вып.9, с.1294-1299.

82. Луховицкий В.И., Чикин Ю.А. Некоторые электрические явления при кристаллизации. - Электрохимия, 1965, т.1, вып. 9, с.1110-1113.

83. Eueren P. Electric charge separation and charge storage during phase changes in the absence of external

electric fields: the electric effect (Costa Ribeiro effect) and Workman-Reynolds effect. - *Advan. Collid, and Interf. Sci.*, 1972, v.3, N 3, p.223-273.

84. G r o s s G.W. Solute interface effects in fruzing potentials of dilute electrolytes. Water structure of the water polymer Interface. New York, London, 1972, p.106-125.

85. Р о з е н т а л ь О.М. Структурные особенности воды и электрохимический эффект при ее кристаллизации. - *Ж. структурн.химии*, 1968, с.9, № 5, с.777-780.

86. L e F e b r e V. The pseudo melting potential effect. - *J. Colloid and Interf. Sci.*, 1970, v.33, N 4, p.572-577.

87. Л е в а ш о в Б.М., С а л ь н и к о в В.Н., Д е н е ж к и н В.И. Электромагнитные явления в образцах периклаза при нагревании их в вакууме. - III Всесоюзн. совещ. по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Рига, 1975,

88. В о р о б ь е в А.А., С а л ь н и к о в В.Н., З а в е р к и н С.Д. Регистрация электромагнитных импульсов при полиморфных превращениях кварца. - *Изв. вузов. Физика*, 1975, № 8, с.138-141.

89. М и р о н о в И.М., К о в а л е н к о В.В., Д е м ч е н к о Н.С. Применение метода Эд.с. для контроля полиморфных превращений кварца. - *Укр.хим. ж.*, 1974, 40, № 2, с.203-205.

90. В о р о б ь е в А.А., З а в о д с к а я Е.К., С а л ь н и к о в В.Н. Изучение электропроводности и радиоизлучение горных пород и минералов при физико-химических процессах в них. - *ДАН СССР*, 1975, т.220, № 1, с.82-85.

91. N a m a n n C.H., V i e l s t i c h W. *Electrochemie. 1. Leitfahigkeit, Potentiale, Phasengrenzen*, Weinheim, 1975, 214 p.

92. И л ю ш е н к о Л.Ф. Электролитические осажденные магнитные пленки. - *Наука и техника*, Минск, 1974, с.14-15.

93. М а й р а н о в с к и й С.Г. Двойной слой и его эффекты в полярографии. М. 1971. 88с.

94. Т а к а х а с и К. Электрические явления на поверхности раздела. - *Кагаку, Chemistry*, 1974, т.29, № 5, с.341-348.

95. Г н у с и н Н.П., П о д д у б н ы й М а с л и й А.И. Основы теории расчета и моделирования электрических полей в электролитах. Новосибирск, 1972. 276 с.

96. Э р ш л е р В.В. Исследование кинетики электродных реакций с помощью переменных токов. - *ЖФХ*, 1948, т.22, вып.6, с.683-695.

97. О с н о в н ы е в о п р о с ы с о в р е м е н н о й т е о р е т и ч е с к о й э л е к т р о х и м и и, М., 1965, 32 с.

98. М я м л и н В.А., П л е с к о в Ю.П. Электрохимия полупроводников. М., 1965, 14 с.

99. А н д р е е в В.С. Кондуктометрические приборы в биологии и медицине. М., 1973, 197 с.

100. V e r m i l y e a D.A. The dissolution of ionic compounds in aqueous media. - *J. Electrochem. Soc.*, 1966, v.113, N 10, p.1067-1070.

101. D u r a n d R., N g u y e n B., B a r b i e r M.J. Couplages entre Courants de charge, d'electrosorption et de transfert, a une interface metal-electrolyte. - *J. chim.phys.* 1975, v.72, N 9, p.1065-1073.

102. Braunstein J., Robbins G.D. Electrolytic conductance measurements and capacitive balance. - J.Chem. Educ., 1971, v.48, N 1, p.52-59.
103. Кубасов В.А., Заредкий С.А. Основы электрохимии. - Химия, 1976. 111 с.
104. Kiukkola K., Wagner C. Galvanic cella for the determination of the standard molar free energy of formation of metal halides, oxides and sulfides at elevated temperatures. - J.Electrochem. Soc., 1957, v.104, N 5, p.308-316.
105. Kiukkola K., Wagner C. Measurements on galvanic cells involving solid electrolytes. - J.Electrochem. Soc., 1957, v.104, N 6, p.379-387.
106. Farkas F., Klug O., Kovacs F., Gombos M. Oscimhotransmitterelectrodes conductivity transmitter and some of its industrial applications. - Hung. Sci. Instrum., 1973, N 27, p.29-37.
107. Walker G.B., Walker G. An unusual electromagnetic surface force. - Nature, 1977, v.265, N 5592, p.324.
108. Рудницкий Л.А. Контактная разность потенциалов при микроскопических расстояниях между поверхностями. - ЖФХ, 1977, т.51, № 4, с.861-866.
109. Lloyd J.R., Sparrow E.M., Eckert E.R.G. Local natural convection mass transfer measurements. - J.Electrochem. Soc., 1972, v.119, n 6, p.702-707.
110. Davies J. Transport phenomena and mathematics group. - Chem. Engineer., 1975, v.26, N 2-3, p.25-39.
111. Нигматуллин Р.Ш., Кадер Б.А., Крылов В.С., Соколов А.А. Электрохимические методы исследования процессов переноса в жидкостях. - Успехи химии, 1975, т.44, № 11, с.2008-2034.
112. Михайлов В.В. Понятие о теплоте в термодинамике. - В кн.: Исследования по термодинамике. М. 1973, с.11-28.
113. Ternay Y. Le Controle non destructif par rayonnement infrarouge. - Rev. pratiq. contr. industr., 1970, v.9, N 42, p.51-55, 64, 67.
114. Dixon R.D., Lassahn G.D., Gillonard G.D. Infrared tomography of subsurface defects. - Mater. Evalution, 1972, v.30, N 4, p.73-77.
115. Jorgensen J.O. Sonselektive elektroders anvendelighed. - Dan Kemi, 1974, v.9, p.14-15, p.17-18.
116. Herschko witz-Kaufman M., Platten J. Chemical instabilities and localized structures in non homogeneous media. - Bull. Acad.Roy. Belg.(c 1. Sci.), 1971, v.57, N 1-2, p.26-40.
117. Weyer J. The liquid surface tensions as a factor influencing the VLS growth of silicon crystals. - Mater. Sci. and Eng., 1975, v.20, N 2, p.171-177.
118. Рудник А.В. Поверхностное натяжение на границе кристалл-жидкость. - ЖФХ, 1975, т.49, № 6, с.1525-1526.
119. Fulford G.D., Pei D.C. A unified approach to the study of transfer processes. - Ind.and Eng. Chem., 1969, v.61, N 5, p.47-68.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
К вопросу возникновения информационно-динамических сигналов при росте монокристаллов	5
Поверхность как место элементарных актов процесса роста	10
Измерение величин, характеризующих рост кристаллов	13
Принципы слежения за ростом кристаллов	16
Оптические методы слежения	17
Акустические методы слежения	23
Изучение механических явлений	26
Слежение роста (растворения) путем измерения электрических параметров	29
Тепловые измерения	39
Химические принципы слежения	40
О возможностях автоматической саморегуляции роста кристаллов	41
Литература	47

Ян Мяртович Нюссик

ПРИНЦИПЫ СЛЕЖЕНИЯ ЗА РОСТОМ КРИСТАЛЛОВ

Утверждено к печати

Институтом геологии Коми филиала АН СССР

Редактор издательства Т.Н. Токарева

Художник И.П. Кремлев

Технический редактор Л.Н. Чешейко

Корректор Л.М. Бова

ИБ № 8816

Подписано к печати 04.10.79. М-25805. Формат 60 x 90 1/16. Бумага
офсетная № 1. Печать офсетная. Печ.л. 3 1/2 = 3 1/2 усл. печ. л.
Уч.-изд. л. 3.58. Тираж 900. Изд. № 7182. Тип. зак. № 418. Цена 55 к.

Ленинградское отделение издательства „Наука“
199164, Ленинград, В-164, Менделеевская лин., 1

Ордена Трудового Красного Знамени Первая типография издательства „Наука“
199034, Ленинград, В/34, 9 линия, 12

Книги издательства „Наука“
можно предварительно заказать
в магазинах конторы „Академкнига“

Адреса и почтовые индексы магазинов:

- 480091 Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97
- 370005 Баку, ул. Джапаридзе, 13
- 320005 Днепропетровск, пр. Гагарина, 24
- 734001 Душанбе, пр. Ленина, 95
- 375009 Ереван, ул. Туманяна, 31
- 664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 289
- 252030 Киев, ул. Ленина, 42
- 252142 Киев, пр. Вернадского, 79
- 252030 Киев, ул. Пирогова, 4
- 277001 Кишинев, ул. Пирогова, 28
- 343900 Краматорск (Донецкой обл.), ул. Марата, 1
- 660049 Красноярск, пр. Мира, 84
- 443002 Куйбышев, пр. Ленина, 2
- 192104 Ленинград, Д-120, Литейный пр., 57
- 199164 Ленинград, В-164, Таможенный пер., 2
- 199004 Ленинград, В-4, 9 линия, 16
- 220072 Минск, Ленинский пр., 72
- 103009 Москва, ул. Горького, 8
- 117312 Москва, ул. Вавилова, 55/7
- 630076 Новосибирск, Красный пр., 51
- 630090 Новосибирск, Академгородок, Морской пр., 22
- 142292 Пушкино (Московской обл.), „Академкнига“
- 620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137
- 700029 Ташкент, ул. Ленина, 73
- 700100 Ташкент, ул. Шта Руставели, 43
- 700187 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6
- 634050 Томск, наб. реки Ушайки, 18
- 450059 Уфа, ул. Р. Зорге, 10
- 720001 Фрунзе, бульв. Дзержинского, 42
- 310003 Харьков, Уфимский пер., 4/6

Для получения книг почтой
заказы просим направлять по адресу:
117192 Москва, Мичуринский пр., 12
Магазин „Книга-почтой“
Центральной конторы „Академкнига“
197110 Ленинград, Петрозаводская ул., 7
Магазин „Книга-почтой“
Северо-Западной конторы „Академкнига“

55 коп.

3121



«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ
ОТДЕЛЕНИЕ