

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ РАСТВОРА В КРИСТАЛЛАХ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСТВОРА В РАСПЛАВЕ

Б.Г. ИВАНОВ

Особенности образования кристаллов непосредственно отражаются на развитии в них внутренних дефектов, присутствующих во всех реальных кристаллах и определяющих их качество. Качество является основным, а в настоящее время и единственно надежным критерием для оценки пригодности применяемых режимов выращивания, поэтому установление связи между режимами роста и условиями образования дефектов представляет важную для практики задачу.

В статье рассматриваются особенности образования кристаллов алюмо-итриевого граната (АИГ), выращенных методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве $PbO-1,1PbF_2-0,35B_2O_3$ при линейном снижении температуры со скоростью $1-10^\circ C/ч$.

Особенности внутреннего строения кристаллов АИГ, выращиваемых указанным методом, подробно описаны в работе В.А. Тимофеевой, И.Н. Гусевой, Н.М. Меланхолина [7]. Основные факторы, управляющие процессом роста в указанном методе рассматривались в работах, посвященных методикам расчета оптимальных режимов охлаждения [2, 5, 6, 9]. Однако попыток изучить особенности образования дефектов в кристаллах в зависимости от изменяемых условий выращивания в литературе почти нет.

Изучаемые кристаллы были выращены при температуре $1300-900^\circ C$; большинство опытов проведено в интервале $1100-1000^\circ C$ при скорости охлаждения $5^\circ C/ч$. Указанный интервал был выбран для более полного соответствия экспериментальных и расчетных данных, так как при более высокой температуре заметно сказывается испарение растворителя, а при низкой — значительно влияние вязкости раствора, что требует тщательного учета процессов переноса. Другие скорости охлаждения и интервалы температуры применялись для уточнения обнаруженных закономерностей. В каждом опыте выращивали от 10 до 100 кристаллов, причем это число было в достаточной степени случайным. Основная масса кристаллов обычно вырастала в приповерхностной части раствора. Ориентацию кристаллов и морфологию включений определяли на двукружном гониометре Е.С. Федорова. Внутреннее строение изучалось поляризационно-оптическим методом на полированных плоскопараллельных пластинках заданной ориентации, вырезанных из кристаллов.

Как показали наблюдения, с изменением основных условий выращивания связаны главным образом образование и особенности строения включений раствора; другие дефекты: зональность, напряжения, микровключения, трещины [7], — хотя и зависят от этих условий, в основном обусловлены их незначительными флуктуациями и при достаточно высоком уровне проведения опытов могут быть сведены к минимуму. Поэтому для освещения поставленных в работе вопросов оказалось достаточным рассмотреть закономерности образования включений раствора.

Для характеристики основных ростовых факторов выбрана скорость нормального роста — послынного нарастания кристаллического материала. Указанный параметр непосредственно влияет на качество кристаллов [5] при одинаковых других условиях роста и может быть рассчитан с достаточной точностью.

Для определения температуры и времени образования включений раствора в кристаллах были рассчитаны зависимости скорости роста и размеров кристаллов от указанных аргументов. Расчет проведен при помощи уравнений, выведенных из известного «кубического» закона [5, 9]:

$$R = \sqrt[3]{\frac{P}{MKn}}; \quad (1)$$

$$A = \frac{P'(t)}{3R^2 MKn} \frac{dt}{dT}, \quad (2)$$

где R — радиус кристалла (описанного вокруг кристалла шара); см; P — количество закристаллизовавшегося материала, г; $P = (C_0 - C) \cdot 0,01N$ (C_0 и C — растворимости в начале кристаллизации и в рассчитываемый момент, %; N — масса раствора, г); M — плотность кристаллов, г/см³; $M_{\text{АИГ}} = 4,4$; K — коэффициент, учитывающий форму кристаллов, $K_{\text{АИГ}} = 2$, так как объем основной габитусной формы АИГ — ромбодекаэдра {110} равен $2R^3$; n — количество растущих кристаллов; A — скорость нормального роста, см/ч; t — температура раствора, °C; T — время, прошедшее от начала кристаллизации, ч; dt/dT — скорость снижения температуры раствора, °C/ч.

При $dt/dT = d(\text{const})$ уравнение (2) примет вид

$$A = \frac{-c'(t) \cdot 0,01N\alpha}{3R^2 MKn}. \quad (3)$$

В расчетах приняты следующие допущения: 1) зарождение кристаллов происходит в растворе одновременно; 2) размер выращенных кристаллов одинаков согласно габитусной форме {110}^x; 3) процессы кристаллизации и создания пересыщения в растворе находятся в равновесии, что позволяет не учитывать процессы переноса. Последнее допущение применено только при расчетах, так как именно недостаток кристаллизующего материала является одним из основных факторов, обуславливающих образование включений раствора.

^x На кристаллах присутствует также форма {211}, которая по объему ($2,66R^3$) мало отличается от {110}.

Вывод функции растворимости АИГ получен методом приближенных квадратов [3] на основе экспериментальных данных [1], хорошо согласующихся с наблюдениями автора для условий проведения рассматриваемой серии опытов. Полученные уравнения функции и ее производной имеют вид

$$c = \frac{15t - 6717}{1666 - t}; \quad (4)$$

$$c' = \frac{18373}{(1666 - t)^2}. \quad (5)$$

Относительные отклонения расчетных значений от экспериментальных не превышают 10%, а в среднем значительно меньше, что указывает на близость функции (4) к имеющейся в действительности зависимости (рис.1).

Для 1100°C рассчитанное значение $C_0 = 15,2\%$, среднее статистическое количество индивидов в опыте $n = 27$, масса раствора во всех опытах была постоянной ($N = 2300$ г). С учетом приведенных данных по уравнениям (1) и (3) для скорости охлаждения 5°C/ч в интервале 1100–1000°C рассчитаны изменения значений радиуса (рис.2, а), скорости нормального роста кристаллов (рис.2, б). Пересчет для n , равного 1, 3, 8, 64 и 125, проведен с помощью зависимостей $R_{n-1} = \sqrt[n]{n} R_n$ и $A_{n-1} = \sqrt[n]{n} A_n$. Рассчитаны также измерения скорости роста для других режимов охлаждения при $n = 27$ (рис.2, в).

Рассчитанные значения показали хорошее совпадение с результатами опытов, подтверждая правомерность принятых допущений. Отсутствие кривых около

значения $t = 1100^\circ\text{C}$ объясняется, с одной стороны, наличием метастабильной области температур, с другой стороны изменением скорости роста на начальных стадиях по отличному от рассматриваемого в данной работе закону ($A_0 = 0$). Полученные графики могут иллюстрировать основные закономерности образования и «важность» тех или иных факторов роста [2, 5, 6, 9].

Необходимо отметить два момента. Изменение скорости роста при линейных режимах охлаждения нелинейно и в основном определяется согласно уравнению (3) величиной nR^2 , так как c' изменяется в пределах рассматриваемого интервала температуры незначительно – в 1,4 раза. Поскольку произведение nR^2 является раз-

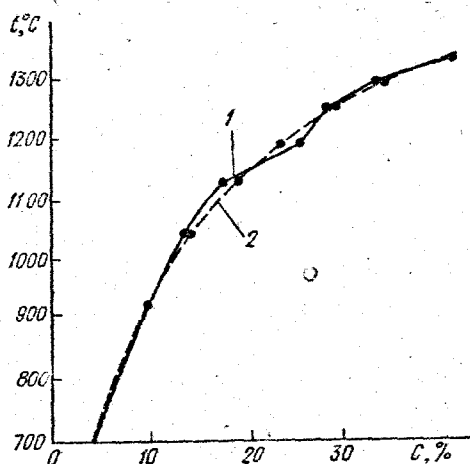


Рис.1. Растворимость АИГ
1 – по данным работы Р.В.Бакрадзе,
Г.Л.Кузнецовой [1]; 2 – рассчитанная по формуле (4)

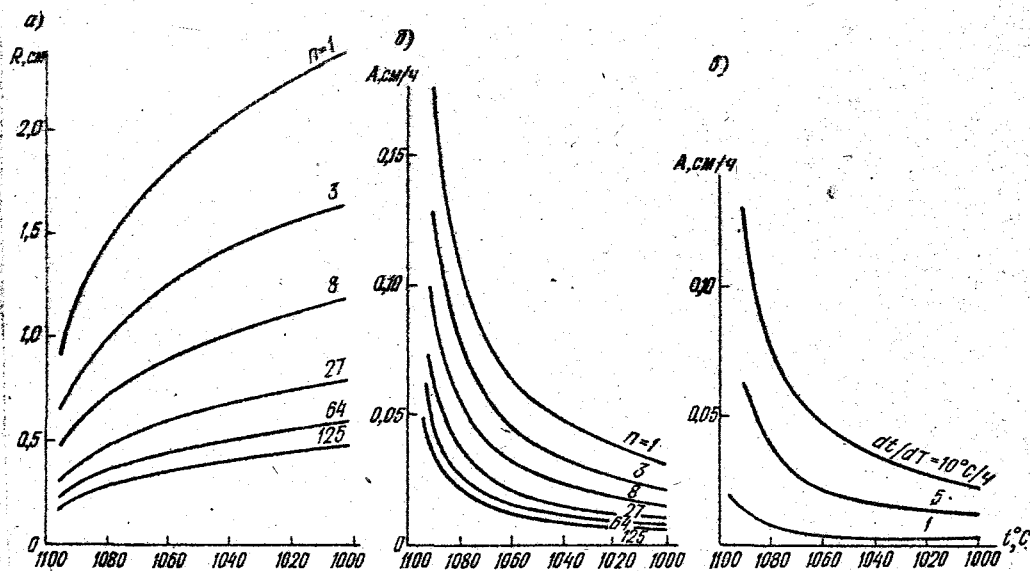


Рис.2. Изменение размеров кристалла R и скорости нормального роста A при различных условиях выращивания

мерностью поверхностной площади кристаллов, скорость роста является функцией этой площади, а в общем случае, при изменении пересыщения, функцией двух независимых переменных. Так как os сомножителя являются функциями разных степеней от n , при его изменении площади поверхностей кристаллов одинакового объема различны: при большем n площадь также больше, что приводит к уменьшению скорости роста, и наоборот. Отмеченные моменты имеют непосредственное отношение к образованию включений раствора и, в более общем плане, оказывают влияние на практические результаты.

Появление включений раствора в кристаллах является сигналом о недостатке материала для кристаллообразования. Необходимо рассматривать два аспекта образования включений: само появление и объемы включений и их скопления зависят от скорости охлаждения, числа растущих индивидов, ширины метастабильной области, тогда как особенности их морфологии и расположения в объеме кристалла определяются взаимодействием кинетических и диффузионных факторов кристаллообразования. При рассматриваемом методе выращивания в процессе роста уменьшается роль кинетических факторов и увеличивается диффузионный контроль [9], в связи с чем в растворе наблюдаются два различных типа включений: "центральный" и "периферийный", приуроченные к определенным стадиям роста и связанным с ними ростовым зонам^x. В кристаллах АИГ можно выделить четыре ростовые зоны:

^x Выделяемые зоны необходимо отличать от отмеченной зональности, связанной с флуктуациями режима роста и неравномерным захватом примесей.

1-я зона не содержит включений раствора и образуется в самые начальные стадии роста;

2-я зона имеет включения центрального типа;

3-я зона свободна от включений раствора при отсутствии значительных флуктуаций режима роста или других локальных факторов;

4-я зона содержит включения периферийного типа.

1-я и 2-я зоны образуются при больших начальных пересыщениях, создаваемых в растворе после прохождения метастабильной области. В этих условиях появившиеся зародыши кристаллов растут с очень большой скоростью нормально-го роста. До некоторого момента кристаллы обеспечиваются достаточным количеством материала и в них образуется 1-я зона, однако эта стадия весьма кратковременна, поскольку ширина зоны 0,05-0,20 мм.

Когда процессы переноса уже не могут обеспечить материалом послынный рост, начинается образование 2-й зоны с включениями центрального типа, скопления которых образуют так называемую "скелетную" структуру, развивающуюся практически во всех пирамидах роста.

Морфология скелетной структуры характеризуется следующими особенностями: включения раствора образуются главным образом на участках поверхности, примыкающих к выходам двойных осей симметрии - местам возможного развития формы $\{110\}$, - и оттуда распространяются в виде прослоек по значительной части поверхности граней; участки, примыкающие к выходам тройных осей, являясь местами развития граней формы $\{211\}$, включений раствора, как правило, не содержат, а форма $\{211\}$ в начальные стадии преобладает на кристаллах.

Такое строение скелетной области указывает на значительную анизотропию ростовых скоростей форм $\{110\}$ и $\{211\}$, причем грани $\{110\}$ имеют большие скорости, что связано, по-видимому, с заметным различием кинетических коэффициентов кристаллизации [4] этих форм в условиях больших пересыщений, а также с большей морфологической устойчивостью формы $\{211\}$. Процесс роста в описываемых условиях проходит также при активной диффузии материала по поверхности кристаллов, поскольку зоны $\langle III \rangle$, в которых развиваются грани $\{110\}$, находятся в более выгодных условиях для поступления материала, чем зоны $\langle II \rangle$, содержащие грани $\{211\}$. Таким образом, при образовании 1-й и 2-й зон преобладает влияние кинетических факторов роста.

К концу образования 2-й зоны в большей или меньшей степени понижается первоначальный уровень пересыщения и увеличивается поверхность кристаллов, в соответствии с чем уменьшаются скорости роста. При достаточно медленном охлаждении в растворе могут создаться условия для обеспечения процессами переноса послынного роста, т.е. образования 3-й зоны, которая представляет наибольший практический интерес как достаточно большая по размерам и содержащая лучший по качеству материал. На этой стадии роста диффузионные факторы начинают преобладать над кинетическими. Заметно сказываются также размеры кристаллов, что ухудшает питание отдельных граней или их частей. Таким образом, создаются условия для образования включений раствора, которые реализуются при достаточно большой скорости охлаждения раствора.

Включения раствора начинают захватываться центральными участками граней и образуют скопления, как правило, в отдельных пирамидах роста кри-

таблов, т.е. образуемая этими скоплениями 4-я зона не представляет собственно зону. Включения в ней относятся к периферийному типу и представляют собой прослойки между слоями сплошного нарастания кристалла. От включений центрального типа они отличаются как причинами образования - подчинением диффузионному контролю, так и расположением в кристалле - приуроченностью к средним участкам граней обеих форм - $\{110\}$ и $\{211\}$ (при образовании 3-й и 4-й зон значительно возрастает морфологическая роль формы $\{110\}$, которая к концу выращивания становится преобладающей). Прибрежные участки граней характеризуются более совершенным ростом, включения раствора на них, как правило, отсутствуют. Эти особенности подтверждают, что влияние кинетических факторов - анизотропии скоростей роста, поверхностной диффузии - уменьшается при общем замедлении процессов кристаллизации и переноса, а морфология кристаллов (развитие формы $\{110\}$) подчиняется диффузионному контролю.

Как уже отмечалось, образование и размеры выделенных зон находятся в прямой зависимости от режимов охлаждения раствора и числа растущих индивидов. Несмотря на принципиальные качественные отличия этих факторов, их действия в конечном итоге приводят к аналогичным результатам (табл. I).

Для сопоставления обоих факторов в табл.2 представлено их совместное влияние на относительные размеры 2-й зоны. При оценке размеров зон необходимо иметь в виду, что при разных значениях n их относительное равенство не означает равенства абсолютного (см. рис.2, а).

Таблица 1
Относительные размеры ростовых зон

Влияющие факторы ^x	1-я	2-я	3-я	4-я
$\frac{1}{64}$ и более	0,1-0,2	0-0,1	0,8	-
$\frac{5}{27}$	0,1	0,4	0,4	0,1
$\frac{10}{10}$ и менее	0,05	0,5	0-0,1	0,4

^x В числителе - скорость охлаждения при $n = 27$, °C/ч;
в знаменателе - число индивидов при $dt/dT = 5^\circ\text{C/ч}$

Таблица 2
Относительные размеры 2-й ростовой зоны

Скорость охлаждения, °C/ч	Число индивидов		
	64 и более	27	10 и менее
1	-	0-0,1	0,1-0,3
5	0-0,2	0,4	0,5-0,6
10	0,2-0,4	0,5-0,6	0,6

Хотя зоны формируются в разные моменты роста, при изменении условий образования преимущественно развиваются попарно определенные зоны: 1-я и 3-я либо 2-я и 4-я, до соединения в пределе указанных пар.

Чередование в кристаллах зон с различным развитием включений подтверждает положение о том, что при различной температуре раствора скорость роста по-разному влияет на образование дефектов [9]. Это указывает на необходимость подбора режима охлаждения для каждой зоны с целью оптимизации процесса роста и согласуется с положением о том, что режимы с постоянной скоростью охлаждения и с постоянной скоростью нормального роста не являются оптимальными [9]. Приведенные данные указывают также на то, что выращивание высококачественных кристаллов больших размеров (при малых n) требует меньших скоростей охлаждения, чем выращивание такого же качества мелких кристаллов (при больших n).

Особое значение при оценке условий образования включений и подборе режимов имеет образование 2-й зоны, происходящее под суммарным воздействием как пересыщения, которое обусловлено метастабильным интервалом температуры, так и пересыщения, создаваемого при охлаждении раствора во время роста. На основании данных о размерах этой зоны представляется возможным оценить ширину метастабильного интервала для различных режимов охлаждения. Если предположить первоначально, что образование 2-й зоны идет в основном за счет первичного пересыщения, и судить о температурной границе метастабильной области по температуре и времени конца ее образования, то решив уравнение (1) относительно T при помощи уравнений (3) и (4), при среднем статистическом радиусе кристаллов для $n = 27$, равном 0,8 мк, получим следующие граничные значения:

dt/dT , °C/ч	1	5	10
t , °C	0,5-1	10-15	50-60
T , ч	1-2	2-3	3-6

Приведенные значения температурных областей имеют такой разброс, что отпадает предпосылка о преобладающем влиянии первичного пересыщения и теряет смысл сама характеристика раствора по температурной ширине метастабильной области; однако если учесть скорости охлаждения, то временной разброс становится вполне закономерным. Действительно, при непрерывном охлаждении скелетный рост должен несколько запаздывать по отношению к моменту сброса первичного пересыщения. Очевидно, что с возрастанием скорости охлаждения запаздывание увеличивается. При достижении определенной скорости для данного раствора около 10°C/ч образование включений практически не прекращается в процессе всего роста, морфологически перераспределяясь при постепенном переходе от центрального к периферийному типу. С учетом запаздывания временные интервалы оказываются достаточно близкими что позволяет считать их основной характеристикой для ширины метастабильной области, равной 1-2 ч; максимальный температурный интервал метастабильной области, таким образом, не превышает 10°C, и то для весьма больш

скоростей охлаждения. Полученная величина значительно меньше указанных для данных растворов значений 80-100°C [8].

При одинаковых конечных результатах важно отметить качественное различие между влиянием режимов охлаждения и числа индивидов на образование зон в кристаллах. Как уже отмечалось, скорость роста зависит от двух независимых величин — пересыщения в объеме раствора и площади поверхности кристаллов. При постоянной скорости охлаждения, независимо от числа индивидов, рост происходит в условиях одинакового изменения пересыщения в растворе, т.е. влияние пересыщения одинаково. Однако при разном n наблюдается разное разделение зон в кристаллах (см. табл. I и 2), указывающее на разные скорости нормального роста, что подтверждает правильность кривых на рис. 2, б, и на зависимость этих скоростей в конечном счете от площади поверхности кристаллов. При различных n в объеме раствора по-разному распределяются поля и градиенты пересыщения, однако, несмотря на все разнообразие условий и трудность фиксации проходящих в растворе изменений процессов переноса, общая зависимость скоростей роста должна быть близка уравнению (3), и данные табл. I и 2 показывают, что при рассматриваемой в данной работе точности оценок она действительно близка к приведенному выражению.

Таким образом, представляется возможным заменить две независимые величины (пересыщение и площадь поверхности) на одну — удельное пересыщение, т.е. пересыщение в растворе, приходящееся на единицу площади поверхности кристаллов, и, исходя из уравнений (2) и (3), сформулировать следующую зависимость: величина скорости нормального роста при других равных условиях пропорциональна удельному пересыщению. Предлагаемая зависимость является статистической и не отражает такие особенности кристаллообразования, как анизотропия ростовых скоростей, флуктуации распределения индивидов, а также температурные и концентрационные градиенты в растворе. Однако в случае преобладания диффузионного контроля при росте отдельных крупных кристаллов (в пределе — один) указанные особенности и флуктуации проявляются минимально и выведенная зависимость приобретает практическое значение.

Для практики обычно требуются кристаллы наибольших размеров, и для обеспечения их высокого качества при росте необходимо весьма медленно снижать температуру раствора. При выращивании методом спонтанной кристаллизации возникают дополнительные трудности, поскольку в пределах первого десятилетия индивидов, где фактор изменения скорости нормального роста сказывается особенно сильно, образование в растворе центров кристаллизации становится практически неуправляемым, что должно требовать определенного "запаса" для скоростей роста. В данном случае четко проявляются преимущества использования затравок, однако этот вопрос выходит за рамки данного сообщения.

Проведенные исследования показали, что образование включений раствора является чувствительным индикатором для определения оптимальных условий выращивания высококачественных кристаллов, подбора скоростей роста и соотношений между количеством и размерами кристаллов. Указанные данные открывают возможности для расчетов оптимальных режимов роста, опирающихся непосредственно на связь качества кристаллов с ростовыми параметрами растворов, как для рассматриваемого материала, так и для других кристаллов.

Л и т е р а т у р а

1. Бакрадзе Р.В., Кузнецова Г.П. Синтез иттриево-алюминиевого граната из растворов в расплавах. Изв. АН СССР. Серия неорганических материалов. 1969, т. 5, вып. 12.
2. Белицкий А.В., Урсуляк Н.Д., Михальченко А.Г. О скорости снижения температуры при кристаллизации ферритов со структурой граната из раствора. Изв. АН СССР. Серия физическая. 1970, т. 34, № 6.
3. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике. М., "Наука", 1967.
4. Гиваргян Э.И. О температурной зависимости кинетического коэффициента кристаллизации. В кн.: XV Всесоюзное совещание по росту кристаллов. Ч. 2. Ереван. Изд-во АН АрмССР, 1972.
5. Квапил И., Ион В., Вихр В. О выращивании монокристаллов из раствора в расплаве. В кн.: Рост кристаллов. Т. 7. М., "Наука", 1967.
6. Коновалов О.М., Ли Фун-га С.Н. Расчет оптимальной скорости снижения температуры при спонтанной кристаллизации с фиксированным количеством центров кристаллизации. Изв. АН СССР. Серия физическая. 1971, т. 35, № 6.
7. Тимофеева В.А., Гусева И.Н., Меланхолин Н.М. Морфологические особенности иттриево-алюминиевых гранатов, выращиваемых из флюсовых расплавов на затравках. В кн.: Рост кристаллов. Т. 7. М., "Наука", 1967.
8. Тимофеева В.А., Квапил И. О растворимости и кристаллизации $Y_3Al_5O_{12}$ из растворов в расплавах $PbO-B_2O_3$ и $PbO-B_2O_3-PbF_2$. "Кристаллография", 1966, т. 11, № 1.
9. Scheel H.J., Ellwell D. Journ. Crystal Growth, 12, 1972.