

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**А. Н. Мурашкевич, И. М. Жарский**

# **ТЕОРИЯ И МЕТОДЫ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ**

*Допущено  
Министерством образования Республики Беларусь  
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений  
по специальности «Химическая технология неорганических веществ,  
материалов и изделий»*

Минск 2010

УДК 548.5:548.2(075.8)  
ББК 22.37я7  
М 91

**Р е ц е н з е н т ы :**  
кафедра неорганической химии БГУ;  
доктор химических наук, профессор,  
зав. кафедрой химии БГУИР *И. В. Боднарь*;  
доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры физики твердого тела БГУ *В. Г. Шепелевич*

*Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».*

**Мурашкевич, А. Н.**

М 91 Теория и методы выращивания монокристаллов : учеб. пособие для студентов специальности «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» / А. Н. Мурашкевич, И. М. Жарский. – Минск : БГТУ, 2010. – 214 с.  
ISBN 978-985-530-005-3.

Рассмотрены термодинамические аспекты процессов гомо- и гетерогенного зародышеобразования, кинетика и механизмы роста, а также морфология кристаллов. Обсуждены основные теоретические модели роста кристаллов. В разделе, посвященном практическим методам выращивания кристаллов, особое внимание уделено методам выращивания объемных кристаллов из водных растворов, растворов в расплавах, стехиометрических расплавов. В книге нашли отражение и вопросы аппаратурного оформления процессов кристаллизации, являющегося неотъемлемой частью технологии выращивания кристаллов.

**УДК 548.5:548.2(075.8)**  
**ББК 22.37я7**

**ISBN 978-985-530-005-3** © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2010  
© Мурашкевич А. Н., Жарский И. М., 2010

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие многих отраслей современной техники тесно связано с использованием кристаллов. Достаточно вспомнить монокристаллы кварца, гранатов различных видов, кремния, соединений  $A^{III}B^V$ ,  $A^{II}B^{IV}$ , молибдатов, селенидов, галлатов, иодатов, фосфатов. Квантовая, полупроводниковая электроника и оптика, инфракрасная и вычислительная техника – это лишь часть областей науки и техники, в которых исследование и применение кристаллов сыграло решающую роль.

Растущая потребность в кристаллах, обладающих определенным комплексом свойств: высоким структурным совершенством, отсутствием нежелательных примесей, сложным химическим составом, четко реагирующим на многие физические воздействия, – обусловила интенсивное развитие новой отрасли – выращивание кристаллов. Кристаллизация – это сложный физико-химический процесс, протекание которого зависит от большого числа факторов. Сложность описания такого процесса определяется как количеством и разнообразием этих факторов, так и недостаточностью, во многих случаях, знаний о механизме роста кристаллов. Тем не менее уже в настоящее время успех в получении кристаллов с заданными свойствами во многом связан с пониманием атомно-молекулярного механизма кристаллизации.

Интерес к проблемам кристаллизации выходит за пределы компетенции специалистов, занимающихся выращиванием и применением объемных, двумерных (пленочного типа), одномерных (нитевидных) монокристаллов заданного состава и с заданным типом и концентрацией точечных дефектов.

В ряде отраслей промышленности (химической, строительной и др.) в основе технологии лежат процессы массовой кристаллизации. Это многотоннажные производства минеральных удобрений, цементного клинкера, многочисленных солей, пигментов, металлов, керамики, люминофоров. Возникающие проблемы получения продуктов, состоящих из кристаллов заданной формы и размеров, имеют важное практическое значение.

Процессы рекристаллизации поликристаллических материалов (керамики, металлов), так же как и кристаллизация стеклообразных веществ, протекающая при их старении, влияют на ряд эксплуатационных характеристик этих материалов.

В реализации процессов массовой кристаллизации и выращивания монокристаллов важная роль принадлежит ученым и инженерным работникам Беларуси. Здесь существует промышленное выращивание

таких важных в практическом отношении монокристаллов, как  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ , легированных неодимом (РУП «Завод “Оптик”», г. Лида), налажено опытное производство по выращиванию искусственных изумрудов (Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению), александрита и некоторых лазерных кристаллов, например корунда, легированного титаном (предприятие «Соликс» и лаборатория по выращиванию монокристаллов для твердотельных лазеров при Национальном техническом университете), и др.

Предлагаемое учебное пособие посвящено физико-химическим основам кристаллизации и методам выращивания кристаллов. Рассмотрены термодинамические аспекты процессов гомо- и гетерогенного зародышеобразования, кинетика и механизмы роста, а также морфология кристаллов. Обсуждаются основные теоретические модели роста кристаллов.

В разделе, посвященном практическим методам выращивания кристаллов, особое внимание уделено методам выращивания объемных кристаллов из водных растворов, растворов в расплавах, стехиометрических расплавов (методы Чохральского, гидротермальной, направленной кристаллизации и др.), так как именно этими методами выращивают лазерные матрицы, материалы-модуляторы оптического излучения, многие пьезо- и сегнетоэлектрики. Нашли отражение и вопросы аппаратного оформления процессов кристаллизации, являющегося неотъемлемой частью технологии выращивания кристаллов.

Методы выращивания полупроводниковых монокристаллов и пленок из газовой фазы здесь не рассматриваются, поскольку являются предметом изучения других специальных курсов.

Пособие может быть рекомендовано в качестве основного источника учебной литературы для студентов, специализирующихся в области твердотельной, квантовой и оптоэлектроники, а также специалистов, занимающихся проблемами создания новых материалов для интегральной техники, оптики, очистки и легирования полупроводников. В качестве дополнительной литературы пособие может быть рекомендовано для студентов, изучающих химию твердого тела, неорганический синтез, для инженеров-технологов, специализирующихся в области химии и технологии стекла и ситаллов, лазерной техники и люминофоров, основного неорганического синтеза, удобрений, строительных материалов.

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ;
- $a$  – коэффициент формы зародыша;
- $C_L$  – концентрация примеси в расплаве, ат. %;
- $C_0$  – исходная концентрация примеси в слитке, ат. %;
- $C_S$  – концентрация примеси в кристалле, ат. %;
- $E_{\text{акт}}$  – энергия активации процесса кристаллизации, Дж/моль;
- $E_d$  – энергия активации диффузии, Дж/моль;
- $F$  – изохорно-изотермический потенциал, Дж;
- $g$  – доля закристаллизовавшегося расплава;
- $G_L$  – энергия Гиббса вещества в расплаве, Дж;
- $G_S$  – энергия Гиббса вещества в твердой фазе, Дж;
- $\Delta G_{\text{крит}}$  – изменение свободной энергии образования зародышей критического размера, Дж;
- $\Delta G_v$  – изменение энергии Гиббса в пересчете на единицу объема, Дж/см<sup>3</sup>;
- $\Delta H_{\text{ф.пр}}$  – энтальпия фазового перехода, Дж/моль;
- $I$  – скорость образования зародышей,  $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ;
- $k$  – эффективный коэффициент захвата примеси;
- $k_0$  – равновесный коэффициент распределения примеси;
- $l$  – длина (ширина) зоны расплава, см.
- $r_{\text{крит}}$  – критический радиус зародыша, м;
- $S$  – поверхность зародыша кристаллической фазы, м<sup>2</sup>;
- $S_{\text{крит}}$  – поверхность критического зародыша, м<sup>2</sup>;
- $T_e$  – температура плавления, К;
- $T_{\text{ф.пр}}$  – температура фазового перехода, К;
- $\Delta T_{\text{крит}}$  – критическое переохлаждение расплава;
- $U$  – внутренняя энергия системы, Дж;
- $U_j$  – внутренняя энергия частицы, Дж;
- $v_n$  – нормальная скорость движения диффузной грани, нм/с;

$W$  – работа, затрачиваемая на образование зародыша, Дж;

$Y$  – линейная скорость кристаллизации, см с<sup>-1</sup>;

$Z$  – объемная скорость кристаллизации, см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup>;

$\alpha$  – абсолютное пересыщение;

$\beta$  – кинетический коэффициент кристаллизации из раствора, см/с;

$\beta^T$  – кинетический коэффициент кристаллизации из расплава, см/с;

$\delta$  – толщина диффузионного слоя, см;

$\mu_j$  – химический потенциал частицы, Дж;

$\nu$  – частота присоединения частиц, с<sup>-1</sup>;

$\rho$  – плотность вещества, г/см<sup>3</sup>;

$\sigma$  – удельная поверхностная энергия, Дж/м<sup>2</sup>;

$\varphi$  – относительное пересыщение;

$\Omega$  – средний объем, занимаемый частицей растворенного вещества в кристалле, см<sup>3</sup>.

# **1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

См. литературу [1, 6, 9, 15].

## **1.1. Классификация процессов кристаллизации**

Образование кристаллов происходит в определенном физическом пространстве (среде). Поэтому наиболее простая и распространенная классификация кристаллизационных процессов сводится к указанию агрегатного (фазового) состояния этой среды – среды кристаллизации. Рассматривают следующие основные случаи:

а) кристаллизация в твердой фазе (твердофазная кристаллизация в аморфной и кристаллической среде, рекристаллизация);

б) кристаллизация в жидкой среде (из водных и неводных растворов, растворов в расплавах, гидротермальных растворах, кристаллизация в расплавах, гелях, электрокристаллизация и т. д.);

в) кристаллизация в газовой (паровой) среде (кристаллизация в процессе физической конденсации, с участием химической реакции, через слой жидкой фазы и т. д.).

Образование и рост кристаллов, в какой бы среде они не происходили, подчиняются некоторым общим закономерностям. Однако процессы кристаллизации в каждой из этих сред характеризуются специфическими особенностями, что оправдывает данную классификацию.

## **1.2. Термодинамические основы кристаллизации**

При теоретическом рассмотрении процессов кристаллизации различают две взаимосвязанные стадии: на первой происходит образование зародышей новой фазы, а на второй стадии при благоприятных внешних условиях наблюдаются разрастание ранее образовавшихся зародышей и формирование всей массы кристалла.

В соответствии с современными представлениями зародышеобразование может быть гомогенным и гетерогенным. В первом случае речь идет об относительно редко встречающемся процессе образования зародышей новой фазы в гомогенной жидкой или газообразной среде. Такая среда должна находиться в условиях, исключающих присутствие каких-либо посторонних частиц. В большинстве случаев зародышеобразование является гетерогенным. Такой процесс проте-

кает в присутствии уже готовых поверхностей жидких капель, частиц пыли, стенок контейнеров, специально вводимых затравочных кристаллов или подложек. При анализе сложных процессов гомогенного и гетерогенного зародышеобразования могут быть использованы различные подходы.

Исторически первым и в настоящее время наиболее разработанным является термодинамический подход, основанный на предположении, что образующиеся зародыши новой фазы являются макрообъектами, к которым применимы законы классической термодинамики.

В последние годы в связи с разработкой теории эпитаксиального роста пленок значительное внимание уделяется молекулярно-кинетическим и статистическим моделям зародышеобразования.

Образование зародыша новой фазы в жидкой или газообразной гомогенной среде является результатом фазовых переходов пар – жидкость, пар – твердое или жидкость – твердое, относящихся к фазовым переходам 1-го рода. В соответствии с известными законами термодинамики переход может происходить самопроизвольно, если он сопровождается убылью свободной энергии системы.

На рис. 1 представлена температурная зависимость энергии Гиббса вещества в твердой фазе ( $G_S$ ) и расплаве ( $G_L$ ).

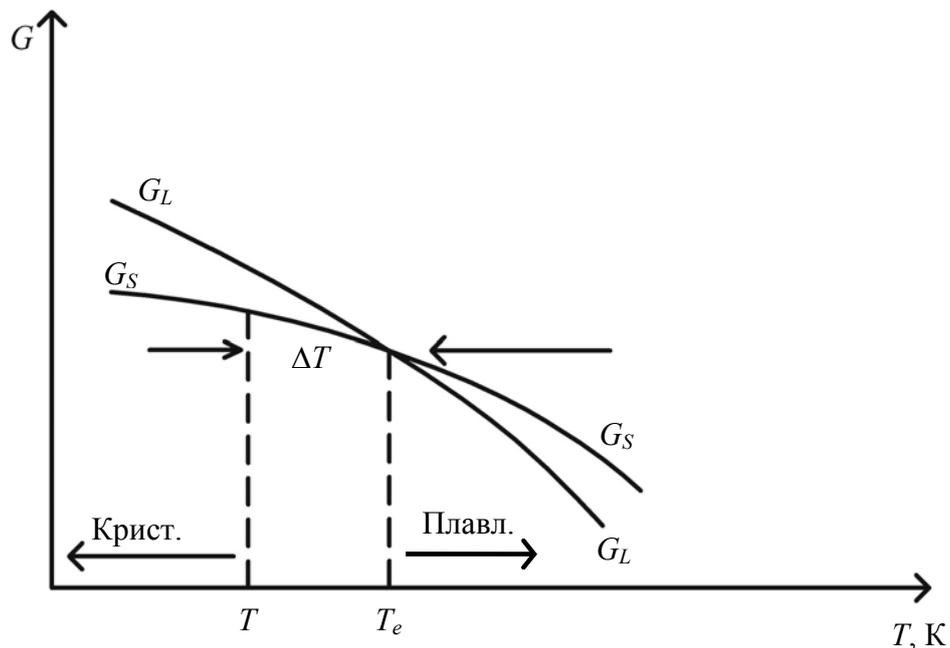


Рис. 1. Температурная зависимость энергии Гиббса для кристалла ( $G_S$ ) и окружающего его расплава ( $G_L$ ).  
Стрелки указывают направление процесса

Взаимное расположение кривых свидетельствует о том, что при температурах ниже  $T_e$  (температура плавления) должен самопроизвольно происходить переход вещества в твердое состояние, поскольку именно в этом состоянии энергия Гиббса имеет относительно меньшую величину. Наоборот, при температурах выше  $T_e$  единственным возможным самопроизвольно протекающим процессом является переход вещества в жидкое состояние.

Если исходить только из указанных общих термодинамических соображений, то можно прийти к выводу о том, что образование зародышей твердой фазы в гомогенной среде должно происходить при сколь угодно небольшом уменьшении температуры ниже  $T_e$  вещества. Однако весь практический опыт выращивания кристаллов свидетельствует о том, что зародышеобразование наблюдается только в том случае, когда температура кристаллизующей среды значительно ниже  $T_e$ , т. е. когда достигается определенное значение так называемого переохлаждения  $\Delta T = T_e - T$  (рис. 1).

Вполне очевидно, что такой результат может наблюдаться при условии, что в некотором интервале температур вещество может находиться в состоянии, не соответствующем минимуму энергии Гиббса (или свободной энергии системы  $F$  при  $V = \text{const}$ ). Такое состояние принято называть метастабильным.

Теоретическое объяснение необходимости пересыщения (переохлаждения) для зарождения кристаллов было впервые дано Дж. Гиббсом в 1876 г., однако оно оставалось неизвестным для европейских ученых вплоть до повторного открытия его Фольмером (Volmer M.) в 1920 г.

Согласно Гиббсу, при зарождении весьма важную роль играет энергия, необходимая для образования поверхности зародыша новой фазы. Эту энергию система может получить не в состоянии равновесия ( $\Delta T = 0$ ), а лишь при наличии пересыщения (переохлаждения).

### **1.2.1. Движущая сила кристаллизации и способы ее выражения**

Состояние равновесия в кристаллизующих системах описывается с помощью известных фазовых диаграмм  $C - T$ ,  $T - \text{состав}$ ,  $P - T$  (рис. 2). Изменение энергии системы в процессе кристаллизации может быть описано изменением изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G(P, T)$ , изохорно-изотермического потенциала  $\Delta F(V, T)$  или с помощью химических потенциалов вещества в двух состояниях.

Кристаллизация как процесс фазового превращения возможна лишь при наличии движущей силы, обеспечивающей неравновесность процесса.

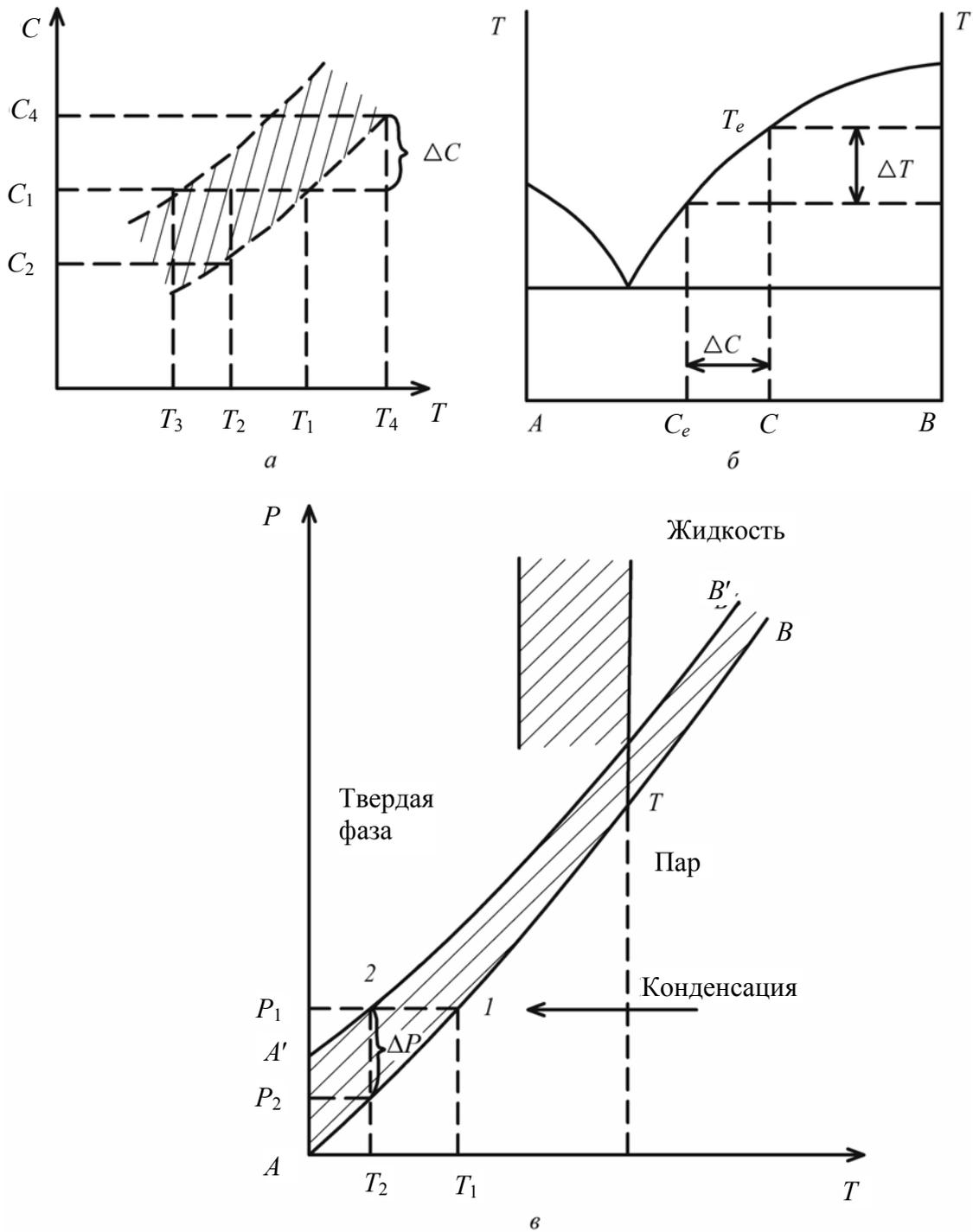


Рис. 2. Движущая сила кристаллизации и метастабильная область на фазовых диаграммах в координатах: концентрация – температура (а); температура – состав (б); давление – температура (в)

Если характеризовать состояние среды энергией Гиббса, то необходимо подчеркнуть, что ее изменение в процессе кристаллизации связано с изменением энтальпии ( $Q$  плавления, возгонки и т. д.) выражением

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

где  $\Delta H$  – теплота плавления, возгонки, перехода из аморфного состояния в кристаллическое или аллотропного превращения;  $\Delta S$  – изменение энтропии при кристаллизации.

Величина  $T\Delta S$  характеризует ту часть энергии процесса  $\Delta H$ , которая не может быть превращена в работу, т. е. неиспользованную часть энергии.

Изменение энтропии при кристаллизации можно представить как

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{исх}} = S_{\text{кр}} - S_{(p,n)}, \quad (2)$$

где  $S_{\text{кр}}$  – энтропия кристалла;  $S_{(p,n)}$  – энтропия расплавленного, растворенного или газообразного вещества.

Любому макроскопическому состоянию вещества, характеризующемуся такими параметрами, как  $T$ ,  $P$ ,  $V$ , отвечает огромное количество микросостояний частиц, слагающих это вещество. Эти микросостояния характеризуются положением частиц в пространстве, скоростью и направлением их перемещения. Число микросостояний, отвечающих данному макроскопическому состоянию вещества, называется вероятностью его состояния  $W$ . Таким образом,  $W$  указывает количество разных способов реализации данного состояния вещества. Значение  $W$  всегда выражается большими числами, т. е. данное макроскопическое состояние системы может быть осуществлено большим числом микросостояний. Очевидно,  $W$  для кристаллического состояния вещества наименьшая, а для газообразного – наибольшая.

Между  $S$  и  $W$  существует связь, выражаемая формулой Больцмана:

$$S = (R / N_0) \cdot \ln W, \quad (3)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $N_0$  – число Авогадро.

При фазовом переходе 1-го рода (кристаллизации) изменение энтропии выражается уравнением

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{исх}} = (R / N_0) \cdot \ln(W_{\text{кон}} / W_{\text{исх}}). \quad (4)$$

Например, при кристаллизации расплава  $W_{\text{кристалла}} < W_{\text{расплава}}$ , поэтому  $S$  уменьшается на величину

$$S_{\text{кр}} - S_{\text{р}} = (R / N_0) \cdot \ln(W_{\text{кристалла}} / W_{\text{расплава}}), \quad (5)$$

т. е.  $S_{\text{кристалла}} - S_{\text{расплава}} = \Delta S_{\text{кристаллизации}} < 0$ .

Напротив, при плавлении

$$S_{\text{расплава}} - S_{\text{кристалла}} = (R / N_0) \cdot \ln(W_{\text{расплава}} / W_{\text{кристалла}}) \quad (6)$$

и энтропия возрастает на  $\Delta S_{\text{плавления}} > 0$ .

В состоянии равновесия ( $\Delta G = 0$ )

$$\Delta S_{\text{ф.пр}} = \Delta H_{\text{ф.пр}} / T_{\text{ф.пр}}, \quad (7)$$

где  $\Delta H$  – изменение энтальпии при равновесной температуре.

Вблизи  $T_e$   $\Delta H \cong \text{const}$  (рис. 3).

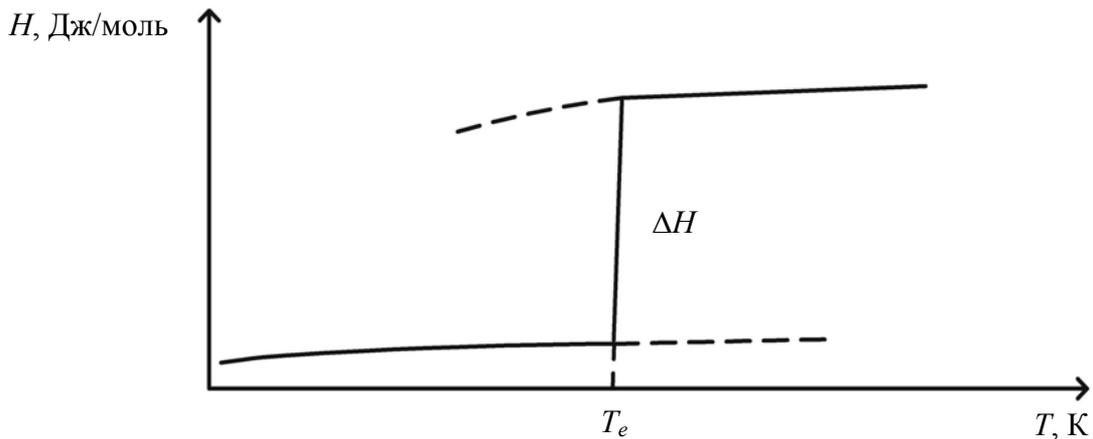


Рис. 3. Температурная зависимость энтальпии фазового перехода расплав – кристалл

Как отмечалось выше, кристаллизация возможна в системах, выведенных из равновесия, в частности переохлажденных, где  $\Delta G(P, T) < 0$ :

$$\Delta T = T_e - T;$$

$$\Delta G \approx \Delta H - (T \cdot \Delta H) / T_e = (\Delta H \cdot \Delta T) / T_e = \Delta T \cdot \Delta S. \quad (8)$$

Если система находится в условиях постоянного объема и температуры ( $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ , например, в автоклаве), ее энергетическое состояние характеризуется изохорно-изотермическим потенциалом  $F$  или энергией Гельмгольца:

$$F = U - T \cdot S, \quad (9)$$

где  $U$  – внутренняя энергия системы.

Каково соотношение между  $G$  и  $F$ ?

$$G = H - T \cdot S,$$

где  $G = U - T \cdot S + P \cdot V$ , т. е.  $G = F + P \cdot V$ ,  $H$  – энтальпия (теплосодержание) системы.

Для изобарного процесса

$$\Delta G = \Delta F + P \cdot \Delta V. \quad (10)$$

Для изотермического процесса

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (11)$$

Условие протекания самопроизвольного изобарно-изотермического процесса  $\Delta G < 0$ ; изохорного процесса  $\Delta F < 0$ .

Термодинамическое равновесие фаз описывается также при помощи химических потенциалов в двух состояниях. Химический потенциал данной фазы равен работе, которую надо совершить, чтобы изменить число частиц (атомов или молекул) в этой фазе на 1. Поэтому  $\mu_j$ , где  $j = k$  (кристалл), с (среда), п (пар), ж (жидкость), называют также химическим потенциалом частицы в соответствующей фазе. Величину  $\mu_j$  можно записать в виде суммы

$$\mu_j = U_j - T \cdot S_j + P \cdot V_j, \quad (12)$$

где  $U_j$  – внутренняя энергия, или потенциальная энергия взаимодействия;  $S_j$  – энтропия;  $V_j$  – удельный объем фазы в расчете на одну частицу.

Чтобы получить общее представление о структуре химического потенциала, оценим слагаемые в формуле  $\mu_j$ .

Потенциальную энергию  $U_j$  будем отсчитывать от внутренней энергии атома или молекулы, которая обычно мало меняется при переходе частицы из одной фазы в другую. По теплотам испарения (от 40 до 400 кДж/моль) в расчете на одну частицу это составит  $(0,7-7) \times 10^{-19}$  Дж. В конденсированных телах с не очень сложными молекулами при  $P \approx 10^5$  Па и  $V_j \approx 10^{-29}$  м<sup>3</sup>  $PV_j \approx 10^{-24}$  Дж, что значительно меньше  $U_j$ .

Энтропия  $S_j$  кристалла включает несколько слагаемых: конфигурационная, колебательная и вращательная составляющие. Для бездефектного кристалла из атомов одного сорта энтропия сводится к колебательной и оценивается  $S_j \approx 3k \cdot \ln(kT_e / h\gamma)$ , где  $\gamma$  – средняя геометрическая частота тепловых колебаний атомов в кристалле. При  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж,  $\gamma = 3 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>,  $T = 1000$  К имеем  $TS \approx 3kT \approx 4 \cdot 10^{-20}$  Дж. Таким образом, при  $P \approx P_{\text{атм}}$  решающую роль в соотношении (12) играют первые два слагаемых, причем энергетическое заметно больше энтропийного.

Химический потенциал характеризует способность компонента выделяться из одной фазы при данных условиях. Если потенциал ве-

щества в кристаллическом состоянии  $\mu_k$ , а потенциал того же вещества в окружающей среде (в паре, растворе, расплаве)  $\mu_c$ , то при фазовом равновесии (вблизи плоской поверхности раздела)

$$\mu_k = \mu_c. \quad (13)$$

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

$$\Delta\mu > 0. \quad (14)$$

Химическому потенциалу чистого вещества соответствует изобарный потенциал  $G$  при данных температуре и давлении в пересчете на 1 моль. Так, при кристаллизации расплава вследствие переохлаждения на  $\Delta T$

$$\Delta\mu = (\Delta H \cdot \Delta T) / T_e, \quad (15)$$

где  $\Delta H$  – теплота кристаллизации (в пересчете на 1 моль).

При кристаллизации пересыщенного идеального раствора

$$\Delta\mu \approx kT (\Delta C / C_e), \quad (16)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $C_e$  – концентрация насыщенного раствора.

При кристаллизации из пара в условиях разности давления паров  $\Delta P$

$$\Delta\mu \approx kT (\Delta P / P_e), \quad (17)$$

где  $P_e$  – давление насыщенного пара.

Последние три уравнения справедливы при соответствующих малых значениях  $\Delta T$ ,  $\Delta C$ ,  $\Delta P$ . Однако в газе  $\Delta P$  велико, поэтому пользуются полным выражением:

$$\Delta\mu = RT \cdot \ln(P / P_e), \quad (18)$$

где  $P$  – давление пересыщенного пара.

Тогда в растворе соответственно

$$\Delta\mu = RT \cdot \ln(C / C_e). \quad (19)$$

Величины  $\Delta G$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta\mu$  (и все их вариации), характеризующие меру отклонения системы от равновесия, называют движущей силой кристаллизации.

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

Состояние пересыщения описывается абсолютным и относительным пересыщением:

$$\alpha = P - P_e - \text{пересыщение в газовой фазе}; \quad (20)$$

$$\alpha = C - C_e - \text{пересыщение в растворе}, \quad (21)$$

где  $\alpha$  – абсолютное пересыщение;  $P, P_e$  – давление в пересыщенном и насыщенном состоянии соответственно;  $C$  и  $C_e$  – концентрация вещества в пересыщенном и насыщенном состоянии соответственно;

$$\varphi = (P - P_e) / P_e, \quad (22)$$

или  $(C - C_e) / C_e$ , – относительное пересыщение.

$\gamma = P / P_e$ , или  $C / C_e$ , – коэффициент, или степень, пересыщения.

Для расплавов значения  $C$  и  $C_e$  заменяются  $T$  и  $T_e$ , для паров  $P$  и  $P_e$ .

Для расплавов  $\Delta T = T_e - T$  – переохлаждение, где  $T_e$  – равновесная температура плавления выращиваемого кристалла;  $T$  – абсолютная температура переохлажденного расплава.

### **1.2.2. Метастабильная область и предельные пересыщения**

Величины  $\Delta P$ ,  $\Delta C$  и  $\Delta T$  имеют четкий смысл на соответствующих диаграммах состояния (см. рис. 2).

Отклонение системы от равновесия не может быть беспредельным. Предельные относительные пересыщения для паровой фазы могут составлять 100%, для растворов – 10–20%. Для расплавов предельные переохлаждения могут достигать  $0,5T_{пл}$ . Область, ограниченная на диаграммах состояния линией равновесия и линией предельных пересыщений, называется метастабильной областью. Метастабильным состоянием по Гиббсу называется одно из возможных устойчивых при данных условиях состояний системы, которое не соответствует наименьшему значению свободной энергии. Согласно классической термодинамике, устойчивая система может быть выведена из состояния устойчивости только при внешнем воздействии, при затрате определенной работы. Эту работу Гиббс принял за меру устойчивости метастабильной системы. Примерами метастабильного состояния и являются интересующие нас состояния пересыщенного пара, пересыщенного раствора и переохлажденного расплава. Область, находящаяся за линией предельных пересыщений, называется лабильной областью. Если среда в метастабильной области может

сколько угодно долго находиться в состоянии неустойчивого равновесия, то лабильная область абсолютно неустойчива. Это область спонтанной (самопроизвольной) кристаллизации.

### **1.2.3. Лимитирующая стадия и режим кристаллизации**

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

Необходимо создать границу раздела фаз. Кристаллизация в метастабильной системе состоит из двух стадий: вынужденной стадии зародышеобразования – образования поверхности раздела фаз – и второй самопроизвольной стадии – роста на затравке.

Соответственно на этапе роста можно выделить следующие основные процессы и связанные с ними стадии: доставка вещества к растущему кристаллу (транспортные процессы в окружающей среде) и его присоединение (кинетические явления на поверхности). Процесс роста, очевидно, контролирует наиболее медленная из стадий. Соответствующая стадия называется лимитирующей.

С лимитирующей стадией тесно связано понятие режима кристаллизации. Если скорость кристаллизации лимитируется процессами, происходящими на поверхности кристалла, то режим кристаллизации называется кинетическим. Если же контроль осуществляют процессы переноса вещества к кристаллу, то режим называется диффузионным. Название режима связано с тем, что именно диффузия обычно является главным механизмом массопереноса. Если сопротивление поверхностных и диффузионных процессов имеет один порядок, то говорят о диффузионно-кинетическом, или смешанном, режиме.

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

### **1.2.4. Гомогенное зарождение: основные представления**

Работа  $W$ , затрачиваемая на образование зародыша, представляет собой алгебраическую сумму работы, необходимой для образования поверхности ( $\sigma S$ , где  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия,  $S$  – поверхность зародыша), и работы, необходимой для образования объема

( $V\Delta P$ , где  $V$  – объем конденсирующегося пара,  $\Delta P$  – уменьшение давления при конденсации):

$$W = \Delta G_{\text{крит}} = \sigma \cdot S - V\Delta P. \quad (23)$$

В простом случае образования сферического зародыша из газовой фазы, т. е. для гомогенного зарождения, формулу можно записать в виде

$$W = \Delta G_{\text{крит}} = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v, \quad (24)$$

где  $4\pi r^2 \sigma$  – поверхностная свободная энергия, ее изменение  $\Delta G''$  всегда больше 0;

$$\Delta G' = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v, \quad (25)$$

$\Delta G'$  – объемная энергия зародыша;  $\Delta G_v$  – изменение энергии Гиббса в пересчете на единицу объема.

Если  $T < T_e$ , то  $\Delta G' < 0$ .

Если  $T > T_e$ , то  $\Delta G' > 0$ .

Поэтому формула (24) справедлива при  $T < T_e$ .

В случае переохлаждения удобно пользоваться выражением  $\Delta G_v$  из уравнения Клаузиуса – Клапейрона:

$$\Delta G_v = (\Delta H \cdot \Delta T) / T_e, \quad (26)$$

где  $\Delta H$  – молекулярная теплота фазового перехода.

Для зародыша кубической формы с линейным размером  $a$

$$\Delta G = 6a^2 \sigma - a^3 \Delta G_v. \quad (27)$$

Аналогично можно вывести формулу для зародышей другой формы.

Формула для  $\Delta G_{\text{крит}}$  иллюстрируется графиком (рис. 4). Здесь показаны изменения поверхностной и объемной свободных энергий при зарождении. Для создания поверхности работа должна быть совершена над системой, а при образовании объема работу выполняет система. При формировании группировок атомов или молекул, меньших критического зародыша (такие докритические зародыши или ассоциации, кластеры принято называть дозародышевыми, а закритические зародыши – центрами конденсации или кристаллизации), т. е. при  $r < r_{\text{крит}}$  изменение свободной энергии положительно (работу необходимо затратить), и поэтому система не устойчива, т. е. поверхностный член уравнения (24) превосходит объемный. Напротив, образование закритического зародыша ( $r > r_{\text{крит}}$ ) энергетически выгодно, поскольку оно сопровождается отрицательным изменением свободной энергии (система выполняет работу).

Зародыши критического размера  $r_{\text{крит}}$  могут с равной вероятностью расти и растворяться. Жизнеспособными оказываются лишь

зародыши с  $r > r_{\text{крит}}$ . Энергия, необходимая для возникновения жизнеспособного зародыша, изыскивается за счет флуктуаций энергии.

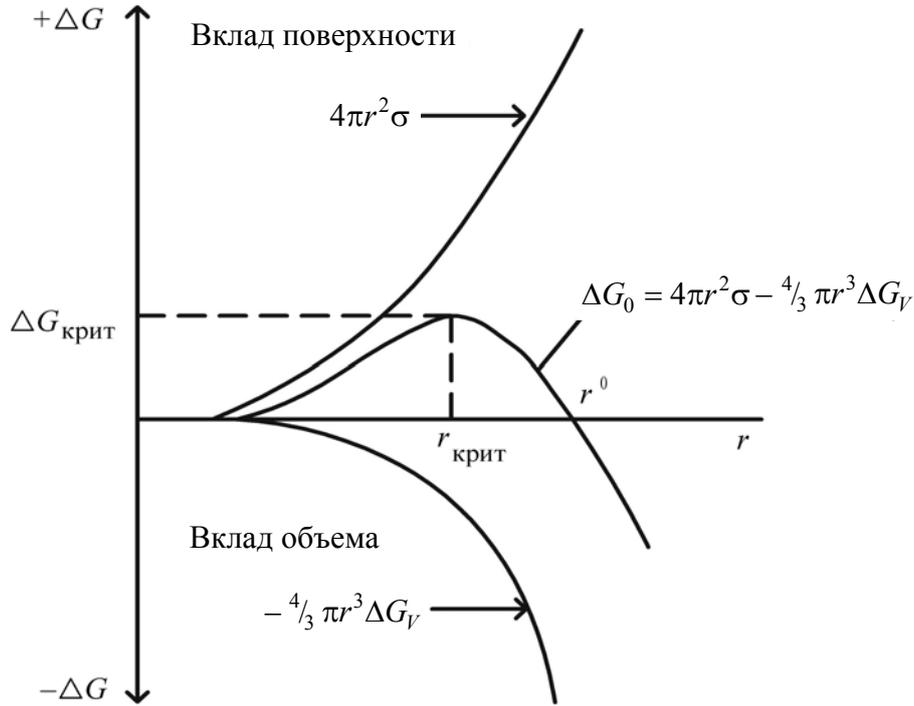


Рис. 4. Изменение свободной энергии образования зародышей  $\Delta G_{\text{крит}}$  в зависимости от их радиусов

Флуктуация энергии, требуемая для образования зародыша, максимальна при  $r = r_{\text{крит}}$ , но при увеличении радиуса трехмерного зародыша  $r$  падает до нулевого значения.

Зародыш критического размера обладает максимальной свободной энергией. При дальнейшем его росте происходит непрерывное уменьшение его свободной энергии.

Значение  $r_{\text{крит}}$  находим из условия

$$d\Delta G / dr = 8\pi\sigma r - 4\pi r^2 \Delta G_v = 0. \quad (28)$$

Отсюда

$$r_{\text{крит}} = 2\sigma / \Delta G_v = 2\sigma T_e / \Delta H \cdot \Delta T. \quad (29)$$

Найдем  $\Delta G_{\text{крит}}$ :

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{крит}} &= 4\pi\sigma \left(\frac{2\sigma}{\Delta G_v}\right)^2 - \frac{4}{3}\pi \left(\frac{2\sigma}{\Delta G_v}\right)^3 \Delta G_v = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \\ &= \frac{16\pi\sigma^3 T_e^2}{3(\Delta H)^2 (\Delta T^2)}. \end{aligned} \quad (30)$$

Поскольку  $4\pi (r_{\text{крит}})^2 = S_{\text{крит}}$ ,  
где  $S_{\text{крит}}$  – поверхность критического зародыша.

$$\Delta G_{\text{крит}} = \frac{1}{3}(\sigma \cdot S_{\text{крит}}). \quad (31)$$

Таким образом, изменение энергии при образовании критического зародыша равно одной трети его поверхностной энергии.

Как следует из формулы (29), чем больше  $\Delta T$  (пересыщение, переохлаждение), тем меньше  $r_{\text{крит}}$  и тем вероятнее образование зародышей.

$\Delta T = 0$  при  $T = T_e$ , следовательно,  $r_{\text{крит}} \rightarrow \infty$ , т. е. зарождение кристаллов невозможно. Уменьшение поверхностной энергии  $\sigma$  способствует уменьшению  $r_{\text{крит}}$  и зарождению кристаллов. Взаимосвязь  $r_{\text{крит}}$  и  $\Delta T$  показана на рис. 5.

Очевидно, что выращивать из расплава монокристалл следует при малом  $\Delta T$ , чтобы вероятность образования зародышей была очень мала, а получать поликристаллический слиток – при большом  $\Delta T$ , чтобы вероятность зародышеобразования была соответственно максимальной.

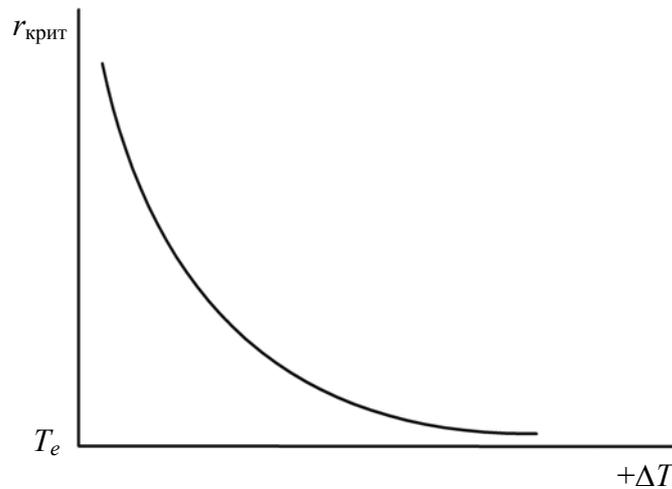


Рис. 5. Зависимость критического размера зародыша от переохлаждения  $\Delta T$

Использование уравнения (29) для определения численных значений  $r_{\text{крит}}$  встречает значительные трудности из-за отсутствия сведений о величинах молярных свободных энергий веществ в разных агрегатных состояниях. Поэтому необходимо разность молярных свободных энергий выразить через надежно экспериментально определяемые величины.

При решении такой задачи применительно к процессу зарождения центров конденсации жидкости из пара следует учесть известное положение молекулярно-кинетической теории газов, согласно которому конденсация пара может быть представлена как процесс его изотермического сжатия. В соответствии с этими представлениями изменение свободной энергии при изотермическом сжатии одного моля идеального газа численно равно  $RT \cdot \ln (P / P_e)$ , где  $P$  и  $P_e$  – соответственно величины давления пересыщенного и насыщенного пара при температуре  $T$ . С учетом этого соотношения уравнение для определения критического радиуса сферической жидкой капли при ее образовании в гомогенном пересыщенном паре принимает вид

$$r_{\text{крит}} = \mu / \rho \cdot \frac{2\sigma}{RT \ln \frac{P}{P_e}}, \quad (32)$$

где  $\mu / \rho$  – мольный объем.

Соответственно критическое изменение свободной энергии в этом случае описывается равенством

$$\Delta G_{\text{крит}} = \frac{16}{3}\pi \cdot \mu^2 / \rho^2 \cdot \frac{\sigma^3}{(RT \ln \frac{P}{P_e})^2}. \quad (33)$$

Второй важный фактор при кристаллизации – поверхностная энергия, которая при изменении среды кристаллизации изменяется соответственно:  $\sigma_{\text{тв}} < \sigma_{\text{ж}} < \sigma_{\text{пар}}$ ;  $r_{\text{крит}} (\text{тв.ф}) < r_{\text{крит}} (\text{ж.ф}) < r_{\text{крит}} (\text{пар.ф})$ .

Поэтому  $\max \Delta T_{\text{пара}} > \max \Delta T_{\text{тв}}$ .

Ярким примером служит вода, пары которой в атмосфере способны сильно переохлаждаться зимой перед выпадением снега, тогда как жидкую фазу практически невозможно переохладить сколь-нибудь существенно ниже  $0^\circ\text{C}$ .

Температура кристаллизации всегда ниже равновесной температуры, с которой практически всегда совпадает температура плавления, ибо перегреть кристалл невозможно.

Очевидно, что при малом  $\Delta G_v$  ( $\Delta G_v$  пропорционально пересыщению)  $\Delta G_{\text{крит}}$  велико и, следовательно, велико  $r_{\text{крит}}$ , т. е. для разных пересыщений имеем разные величины  $r_{\text{крит}}$  (рис. 6 и 7). Поскольку  $\Delta G_{\text{крит}} = \frac{1}{3}(\sigma \cdot S_{\text{крит}})$ , постольку большая разница между гомогенным и гетерогенным зарождением, т. е.  $\Delta T_{\text{гом}} > \Delta T_{\text{гет}}$ .

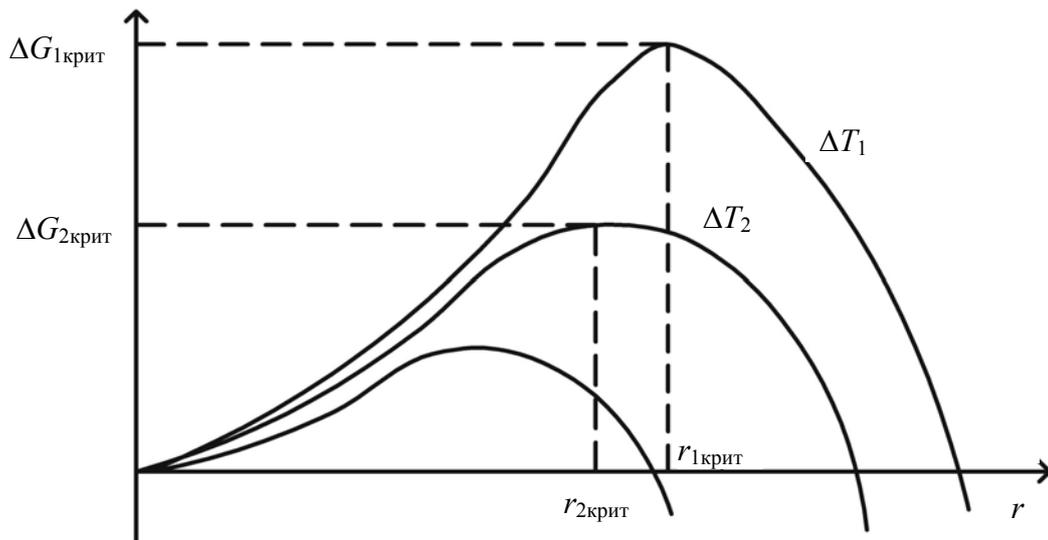


Рис. 6. Зависимость энергии Гиббса зарождающихся кристаллов и их размера от переохлаждения расплава

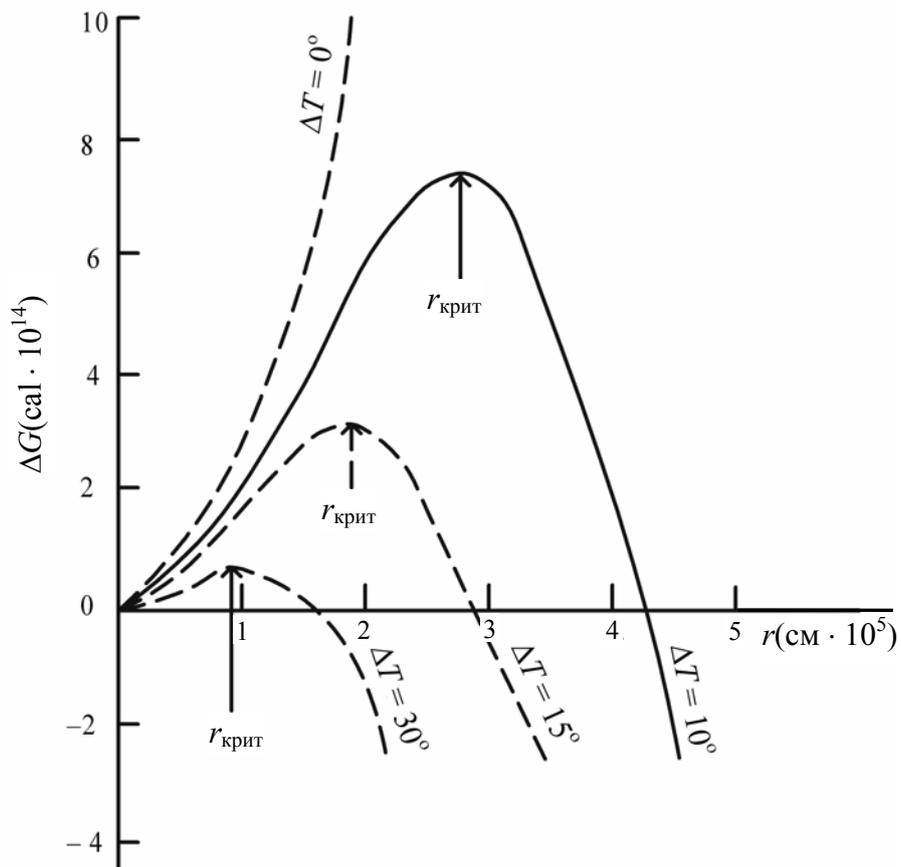


Рис. 7. Расчет зависимости энергии Гиббса для образования зародышей форстерита  $Mg_2SiO_4$  от их размера и переохлаждения расплава (выполнен С. М. Ричардсоном)

### 1.2.5. Термодинамика процессов гетерогенного зародышеобразования

Если образование зародышей происходит с участием примесей или посторонней фазы, то такое зарождение называют гетерогенным. Зародыши в этом случае образуются на посторонних частицах, стенках сосудов, на поверхности уже имеющихся кристаллов и т. д. Гетерогенное зарождение кристаллов является более вероятным процессом по сравнению с гомогенным зарождением, происходящим за счет флуктуаций.

Легко показать, что энергия гетерогенного образования зародышей меньше энергии гомогенного их образования, т. е.  $\Delta G_{\text{гет}} < \Delta G_{\text{гом}}$ .

Вспользуемся моделью, согласно которой зародыш новой фазы представляется как шаровой сегмент с радиусом кривизны поверхности  $r$ , высотой  $h$  и величиной краевого угла  $\theta$  (рис. 8)

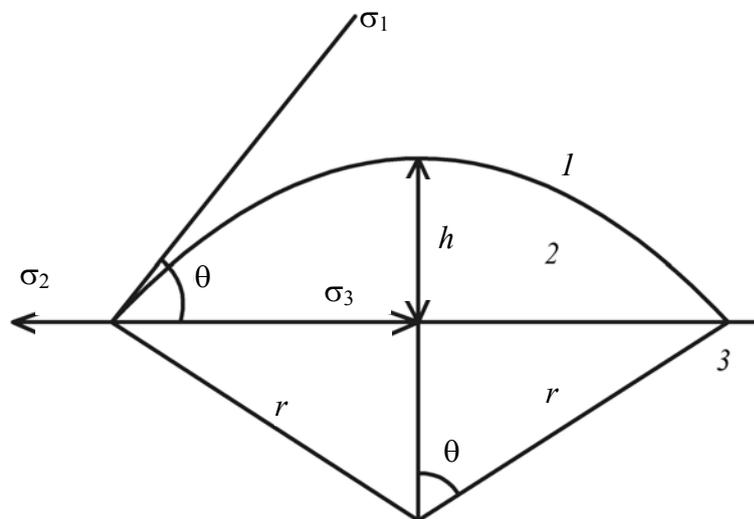


Рис. 8. Схематическое изображение зародыша новой фазы на поверхности подложки из кристаллизуемой среды

Такая модель предполагает, что кристаллизуемая среда является изотропной, а зародыш новой фазы образуется на плоской поверхности. Работа образования равновесной «капли» новой фазы 2, выделяющейся на плоской поверхности фазы 3, согласно Гиббсу, равна  $\Delta G = \frac{1}{3} S \cdot \sigma$ .

Если через  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  и  $\sigma_3$  обозначить удельные свободные поверхностные энергии на границе жидкость – пар, жидкость – твердая фаза и твердая фаза – пар соответственно, а через  $S_1$  поверхность сегмента капли,  $S_2 = S_3$  – площадь его основания, то выражение (31) можно представить в виде

$$\Delta G_{\text{гет}} = \frac{1}{3}(S_1\sigma_1 + S_3\sigma_3 - S_2\sigma_2). \quad (34)$$

Поверхность шарового сегмента

$$S_1 = 2\pi r \cdot h, \quad (35)$$

где  $r$  – радиус шара;  $h$  – высота сегмента. Из рис. 8 следует, что

$$h = r - r \cdot \cos\theta. \quad (36)$$

Значит,

$$S_1 = 2\pi r^2(1 - \cos\theta). \quad (37)$$

Площадь основания сегмента

$$S_2 = S_3 = \pi r^2 \cdot \sin^2\theta. \quad (38)$$

Тогда

$$\Delta G_{\text{гет}} = \frac{1}{3} \{ 2\pi r^2(1 - \cos\theta) \cdot \sigma_1 - \pi r^2 \cdot \sin^2\theta (\sigma_2 - \sigma_3) \}, \quad (39)$$

или с учетом  $\sigma_2 - \sigma_3 = \sigma_1 \cos\theta$

$$\Delta G_{\text{гет}} = \frac{1}{3} \pi r^2 \cdot \sigma \{ 2(1 - \cos\theta) - \cos\theta \cdot \sin^2\theta \}. \quad (40)$$

Сравнение работ гомогенного и гетерогенного процессов для одинакового объема зародышей выражается формулой, полученной М. Фольмером:

$$\Delta G_{\text{гет}} / \Delta G_{\text{гом}} = \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos\theta + \frac{1}{4} \cos^2\theta, \quad (41)$$

где  $\theta$  – краевой угол (рис. 8).

Из формулы (41) следует, что при  $\theta < 180^\circ$  работа гетерогенного процесса зародышеобразования всегда меньше работы гомогенного процесса.

Действительно, если  $\theta = 0$ , то  $\Delta G_{\text{гет}} = 0$ ;

$\theta = 90^\circ$ ,  $\Delta G_{\text{гет}} = 0,5 \Delta G_{\text{гом}}$ ;

$\theta = 180^\circ$ ,  $\Delta G_{\text{гет}} = \Delta G_{\text{гом}}$ .

Выше было показано, что кристаллические зародыши критического размера находятся в метастабильном равновесии с переохлажденным расплавом, раствором или паром. Очевидно, для того чтобы началась кристаллизация, система должна быть переохлаждена по отношению не только к макрокристаллам (когда равновесие характеризуется справочными значениями температуры плавления, растворимости или давления пара), но и, главное, к тем микрокристаллам, с появлением которых и начинается процесс кристаллизации. Это обстоятельство определяет необходимость и неизбежность прохождения системы через метастабильное, переохлажденное состояние перед кристаллизацией. Следовательно, ультрамелкие кристаллы обладают меньшей температурой плавления и большей растворимостью, чем макрокристаллы.

Оценить зависимость температуры плавления от размера кристалла можно с помощью уравнения Гиббса – Томсона. Для частиц с радиусами  $r_1$  и  $r_2$ , причем  $r_1 > r_2$ , имеем:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{2\sigma M}{\rho RT} (1/r_2 - 1/r_1), \quad (42)$$

где  $P_1$  и  $P_2$  – равновесное давление пара над частицами с размерами  $r_1$  и  $r_2$  соответственно, причем  $P_1 < P_2$ ;  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия;  $M$  – молекулярная масса вещества;  $\rho$  – плотность вещества;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Если  $r_1 = \infty$  (макрокристалл), то  $P_1 = P_e$ . Значения равновесного давления  $P_e$  представлены в справочниках. В этом случае размер кристалла  $r_2$  обозначим  $r$ .

Тогда

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \ln \nu = \frac{2\sigma M}{\rho RT r}. \quad (43)$$

Откуда

$$\frac{P_2}{P_1} = \exp\left(\frac{2\sigma M}{\rho RT r}\right). \quad (44)$$

Определим из (44) величину  $r_{\text{крит}}$ :

$$r_{\text{крит}} = \frac{2\sigma M}{\rho RT \ln \gamma}. \quad (45)$$

Поскольку  $R = kN$  ( $k$  – константа Больцмана,  $N$  – число Авогадро),  $N / \rho$  – мольный объем и  $N = M / \rho \Omega$ , где  $\Omega$  – объем, занимаемый в кристалле частицей (атомом, ионом или молекулой), из (45) получаем:

$$r_{\text{крит}} = \frac{2\sigma \Omega}{\rho RT \ln \gamma}. \quad (46)$$

Из (33) и (46) следует, что

$$\Delta G_{\text{крит}} = \frac{16\pi\sigma^3\Omega^2}{3(kT \ln \gamma)^2}. \quad (47)$$

Из (46) и (47) снова видим, что в отсутствие переохлаждения системы ( $\gamma = P / P_e = 1$ , т. е.  $\ln \gamma = 0$ ) зарождение кристаллов невозможно, так как  $r_{\text{крит}} = 0$  и  $\Delta G_{\text{крит}} = \infty$ .

Для примерной оценки величины  $r_{\text{крит}}$  примем и подставим в (46) разумные значения  $\Omega$ ,  $\sigma$  и  $T$ :

$$\Omega = 3 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3;$$

$$\sigma = 1 \text{ Дж/м}^2;$$

$$T = 600 \text{ К}; k = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}.$$

$$r_{\text{крит}} = \frac{2 \cdot 1 \cdot 3 \cdot 10^{-29}}{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 600 \cdot \ln(P / P_e)} = \frac{6 \cdot 10^{-9}}{\ln(P/P_e)} \text{ м}.$$

Примем для простоты  $P / P_e = e = 2,7$  и поскольку  $\ln e = 1$ , то  $r_{\text{крит}} = 6 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 6 \text{ нм}$ .

Из (44) видно, что  $P = P_e \cdot \exp\left(\frac{2\sigma M}{\rho R T r}\right)$  (рис. 9).

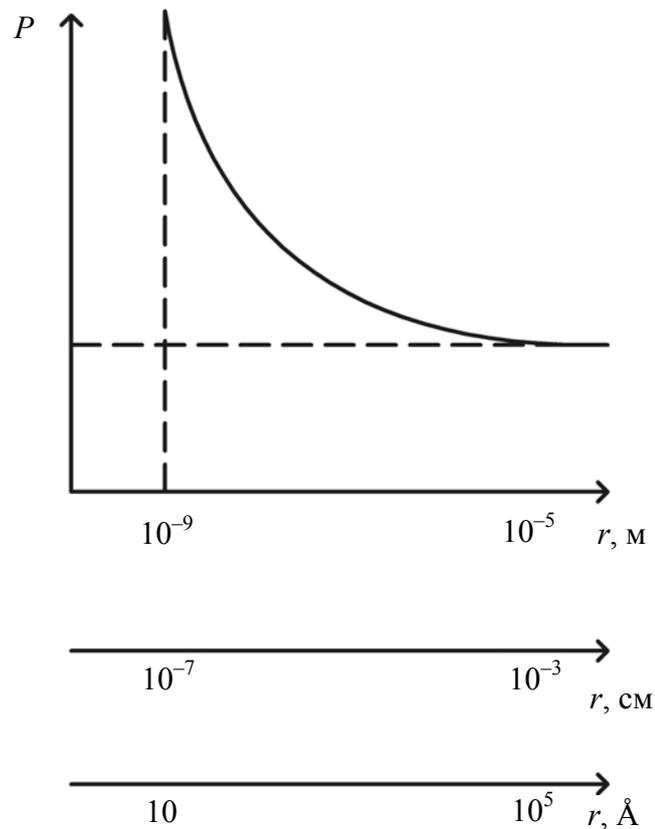


Рис. 9. Равновесное давление пара над кристаллами различного размера

Если  $r < 1 \text{ мкм}$ , то  $P > P_e$  и  $T_r < T_e$ .

Разницу  $\Delta T = T_e - T_r$  между температурами плавления макрокристаллов  $T_e$  и микрокристаллов  $T_r$  находим из комбинированного уравнения Гиббса – Томсона и Клапейрона:

$$RT \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{2\sigma M}{\rho r} = \Delta T \cdot \Delta H / T_e. \quad (48)$$

Откуда для сферических частиц радиусом  $r$  получаем:

$$\Delta T = \frac{2\sigma M T_e}{\rho r \Delta H} . \quad (49)$$

Для кубиков с ребром длиной  $r$

$$\Delta T = \frac{4\sigma M T_e}{\rho r \Delta H} . \quad (50)$$

Расчет по формуле (49), заимствованный из книги К. Мейера «Физико-химическая кристаллография» (1972 г.), дал для серебра и платины следующие результаты (табл. 1).

Таблица 1

**Зависимость температуры плавления от размера частиц серебра и платины**

$r$ , нм	Серебро ( $T_e = 1233$ К)		Платина ( $T_e = 2046$ К)	
	$T_r$ , К	$\Delta T$ , К	$T_r$ , К	$\Delta T$ , К
100	1110	123	1801	245
50	973	260	1556	490
20	595	639	907	1139

В заключение сравним температурные режимы кристаллизации при охлаждении расплава с введенной в него кристаллической затравкой (рис. 10, *а*) и без нее (рис. 10, *б*).

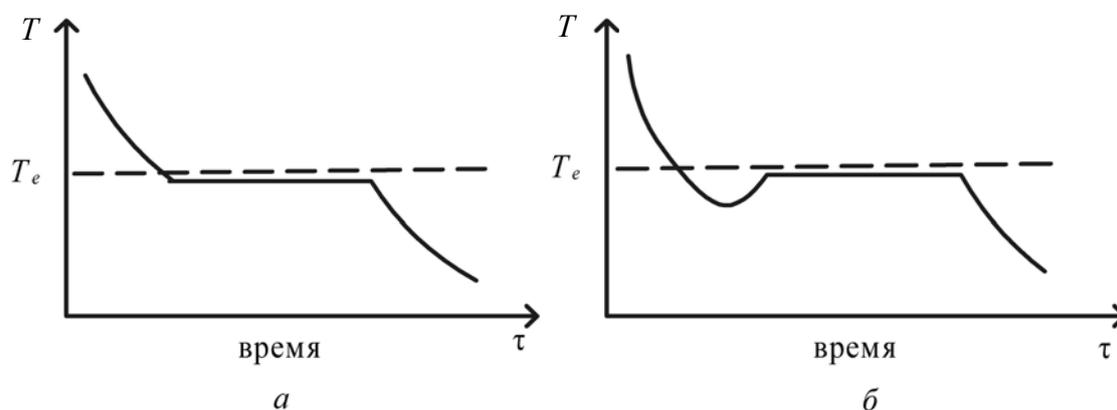


Рис. 10 Температурные кривые охлаждения расплава при наличии (*а*) и отсутствии (*б*) в нем затравочного кристалла

В свете изложенного выше понятно, что во втором случае для зарождения кристаллов требуется большее переохлаждение расплава, чем при наличии затравки или для роста кристалла после его зарождения (рис. 10, *б*).

## 2. КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

См. литературу [6, 9, 14].

Движущая сила кристаллизации сама по себе, как уже отмечалось, не определяет направленность и, тем более, скорость процесса. Кинетика кристаллизации определяется, с одной стороны, тепло- и массообменом со средой кристаллизации, с другой – молекулярно-кинетическими процессами на границе кристалл – среда (поверхностными процессами).

Массоотдача к поверхности кристалла осуществляется путем диффузии, конвекции и потока (принудительного движения). Диффузия атомов медленнее диффузии тепла. Скорость этой стадии кристаллизации зависит, в частности, от «силы сопротивления». Сейчас преобладает точка зрения на жидкость как на конденсированную фазу, близкую к кристаллу, с прочностью силы сцепления между частицами, немногим уступающей кристаллу, и с атомными расстояниями, также мало отличающимися от твердых тел. Ближний порядок в частицах жидкостей почти такой же, как и в твердых телах. Но между строением жидкой и твердой фаз не существует постепенного перехода, он осуществляется скачком. Для того чтобы совершить такой скачок в результате диффузии из раствора на кристалл, частица должна разорвать часть своих связей с соседними частицами. Для преодоления такого барьера нужна энергия активации (рис. 11).

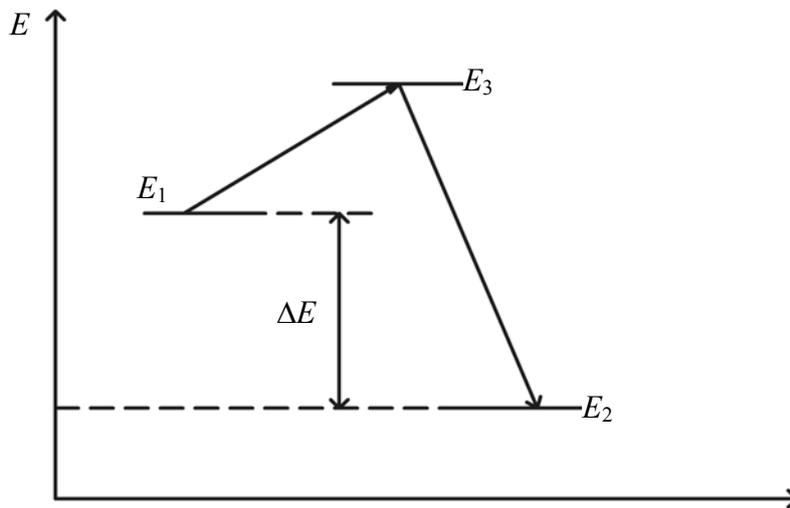


Рис. 11. Теплота и энергия активации при фазовом переходе:  
 $E_1$  – энергетический уровень вещества в пересыщенном растворе;  
 $E_2$  – в кристалле;  $E_3$  – в «активированном состоянии»;  
 $E_3 - E_1$  – энергия активации кристаллизации;  
 $\Delta E$  – теплота фазового перехода

Теплота (энергия) активации, равная  $E_3 - E_1$ , может быть определена из данных о скоростях роста кристалла при разных температурах. Преодоление барьера возможно за счет отклонения (флуктуации) энергии, концентрации и других параметров системы от среднего в ее отдельных микроскопических участках. Благодаря флуктуациям некоторые частицы временно приобретают энергию, достаточную для преодоления активационного барьера. С повышением температуры увеличивается не только средняя энергия частиц, но и размеры и частота возникновения флуктуаций, ускоряется, в частности, диффузионный перенос вещества.

При флуктуациях концентрации уже в насыщенных растворах возникают комплексы, содержащие  $10^2$  ионов или молекул, расположение которых отвечает их расположению в соответствующей кристаллической фазе. В пересыщенном метастабильном растворе количество и объем таких комплексов возрастает. Но, не достигнув критических размеров, эти трехмерные агрегаты частиц, «дозародыши», вновь распадаются под действием флуктуаций противоположного знака. В области лабильных растворов флуктуационным путем возникают зародыши с размерами и выше критических, и на них идет отложение новых частиц.

На рис. 10 представлены кинетические кривые охлаждения при кристаллизации из расплава. Минимум на кривой  $T - \tau$  (рис. 10, б) соответствует тому дополнительному переохлаждению, которое необходимо для возникновения устойчивых зародышей, и лишь дальнейшая кристаллизация на затравках происходит при соответствующих более высоких температурах. При значительном переохлаждении и быстром процессе охлаждения вследствие местных подъемов температуры за счет выделяющегося тепла кристаллизации могут не достигаться температурные условия кристаллизации (рис. 12).

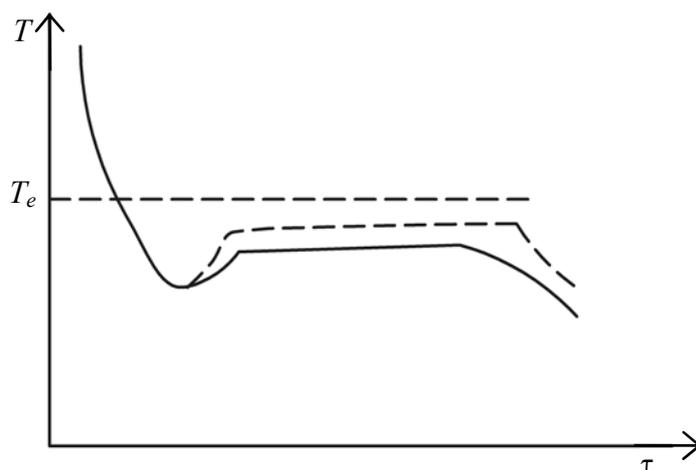


Рис. 12. Кинетическая кривая охлаждения расплава, скорректированная эффектами запаздывания кристаллизации

Нередки случаи, когда кристаллизуемое вещество после плавления и последующего охлаждения переходит в аморфное состояние (рис. 13).

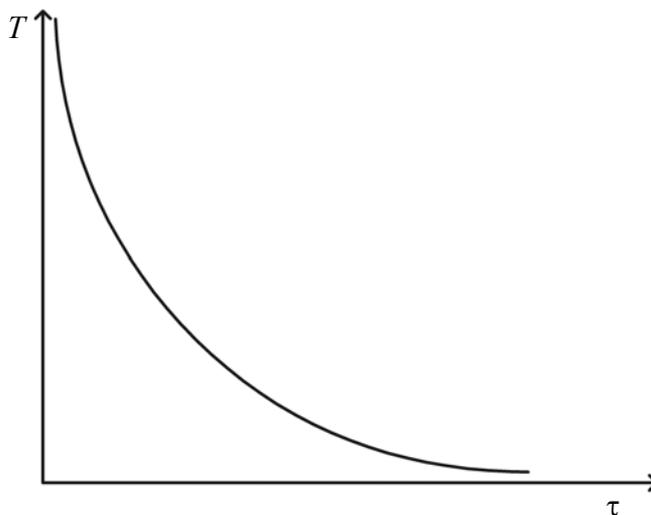


Рис. 13. Кривая охлаждения расплава при отсутствии кристаллизации

Это характерно для жидкостей с большой вязкостью, препятствующей упорядочению частиц, но также происходит, когда охлаждение ведется слишком быстро и подвижная жидкость «не успевает» закристаллизоваться даже в присутствии затравок и остается в вязком, аморфном состоянии. Характерные примеры: сахар, превращающийся в карамель; кварц – в стекло и т. д.

Чтобы закристаллизовать аморфные вещества, необходимо продолжительно выдерживать их в размягченном состоянии в присутствии вводимых центров кристаллизации. Принципиально в таких условиях может быть закристаллизовано всякое аморфное вещество. Таковы явления «расстекловывания» стекла, долгое время находящегося в размягченном состоянии, потеря каучуком эластичности и т. д. Между кристаллом и окружающей его средой должен существовать переходный адсорбированный слой толщиной в несколько молекулярных слоев, который служит посредником при взаимодействии фаз. При фазовых превращениях все атомы или молекулы, переходящие из одной фазы в другую, некоторое время находятся в этом слое. Микропроцессы, протекающие в переходном слое и в совокупности определяющие кинетику роста (растворения), называются поверхностными или элементарными процессами. Поверхностная кинетика определяется структурой поверхности растущего кристалла, последняя же зависит от природы этой поверхности и величины движущей силы кристаллизации.

Рост кристаллов определяется несколькими процессами. Сначала кристаллизующееся вещество, инициируемое разностью химических потенциалов  $\mu_L > \mu_S$ , диффундирует из среды к поверхности кристалла (объемная диффузия), затем происходит извлечение частиц из среды адсорбционным слоем, прилегающим к поверхности, и, наконец, встраивание этих частиц в кристаллическую структуру; лимитирующими кинетику кристаллизации всегда будут наиболее медленные процессы.

Процесс роста кристалла в случае кристаллизации через образование зародышей условно можно разграничить на несколько последовательных стадий, имеющих определенные скорости.

1. Скорость зарождения центров кристаллизации  $I$ .
2. Линейная скорость роста кристаллов  $Y$ .
3. Скорость объемной кристаллизации  $Z$ .

Первые два понятия были предложены немецким физиком Г. Тамманом.

## 2.1. Скорость гомогенного зародышеобразования

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

$$I \approx A \cdot \exp(-(\Delta G_{\text{крит}} / kT)) \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (51)$$

где  $A$  – частота столкновения частиц, приводящая к образованию зародышей;  $\Delta G_{\text{крит}}$  – энергия образования зародыша критического размера.

В газовой фазе  $A$  определяется поверхностью зародыша  $4\pi r_{\text{кр}}^2$ ;  $n$  – числом атомов в  $1 \text{ см}^3$  газообразной фазы;  $P / (2\pi m k T)^{1/2}$  – потоком газа к зародышу;  $m$  – массой молекулы.

Скорость образования зародышей

$$I = 4\pi r_{\text{крит}}^2 n P / (2\pi m k T)^{1/2} \cdot \exp\{-(16\pi\sigma^3 V_0^2) / 3kT(\Delta\mu)^2\}. \quad (52)$$

Предэкспоненциальный множитель  $A$  для кубического или другого кристаллического зародыша имеет ту же структуру, которая приведена выше (52), с той только разницей, что вместо поверхности сферы  $4\pi r_{\text{крит}}^2$  надо подставить поверхность куба  $6L^2$ .

Формула показывает большую зависимость скорости образования зародышей от пересыщения системы по кристаллизующему веществу, бурное зарождение, начиная с некоторого его значения, и возмож-

ность решающим образом влиять на зарождение путем изменения  $\sigma$  (т. е. выбором подложки, подходящих примесей и др.).

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

При  $\Delta T \rightarrow 0$   $\Delta G \rightarrow \infty$  и  $I \rightarrow 0$ .

И наоборот, если  $\Delta T \rightarrow \infty$   $\Delta G \rightarrow 0$ , то  $I \rightarrow \infty$ .

Таким образом, прослеживается тесная взаимосвязь кинетики и термодинамики.

Зависимость скорости зарождения от пересыщения схематически изображена на рис. 14. Численные расчеты, выполненные для конденсации воды, дают результаты, приведенные в табл. 2.

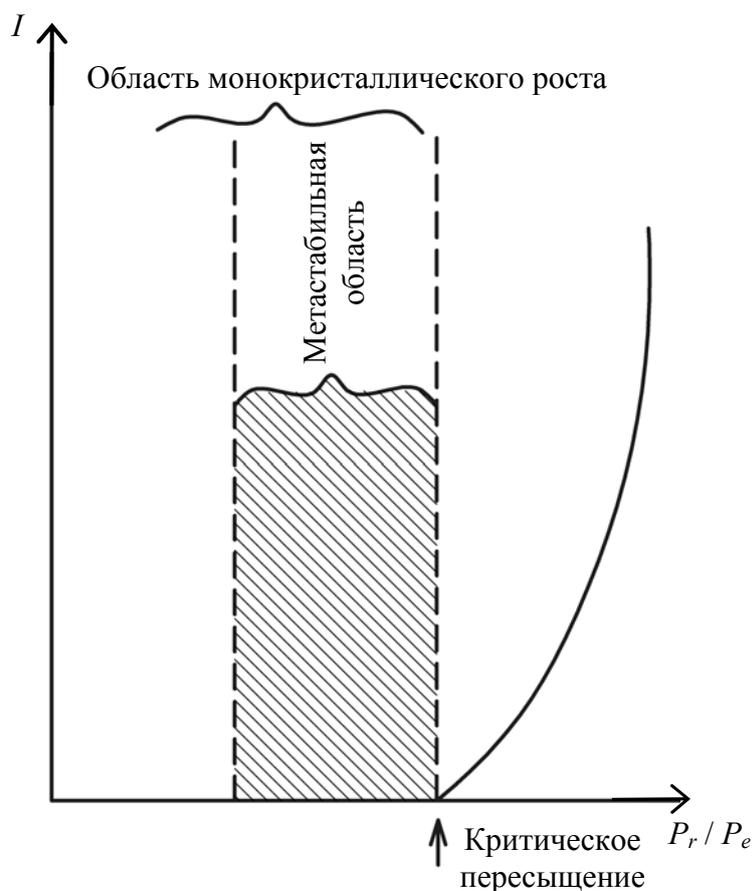


Рис. 14. Зависимость скорости зародышеобразования от пересыщения

Отметим также, что имеется некоторый интервал пересыщений (критическое пересыщение), выше которого происходит лавинообразное возрастание скорости образования зародышей (в табл. 2 значения от 4 до 5). Критическое пересыщение, очевидно, соответствует границе метастабильной области среды кристаллизации.

**Скорость зарождения капель воды  
при разных пересыщениях по данным Фольмера и Паунда**

Относительное пересыщение	1,1	2	3	4	5
Энергия образования зародышей $\Delta G / 2,3kT$	5000	94	37	24	12
Скорость образования зародышей $I$ , капель/(с·см <sup>3</sup> )	–	10 <sup>-69</sup>	10 <sup>-12</sup>	10	10 <sup>13</sup>
Время, необходимое для появления первой капли объемом 1 см <sup>3</sup>	–	10 <sup>62</sup> лет	10 <sup>3</sup> лет	10 <sup>-1</sup> с	10 <sup>-13</sup> с

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

Итак, для растворов скорость зародышеобразования

$$I = (4\pi r_{\text{крит}}^2) / a^2 \cdot 1 / V_0 \cdot \nu \cdot \exp(-E / kT) \times \exp\{-(16\pi\sigma^3 V_0^2) / 3kT(\Delta\mu)^2\}, \quad (53)$$

где  $a$  – коэффициент, определяемый формой зародыша;  $(4\pi r_{\text{крит}}^2) / a^2$  – число атомных мест на поверхности зародыша;  $1 / V_0$  – полное число частиц;  $\exp(-E / kT)$  – скорость присоединения частиц на одно атомное место;  $\nu$  – частота присоединения;  $V_0$  – объем молекулы в кристалле.

Среднее значение  $A$  для растворов выше, чем в газовой фазе, и соответствует  $10^{36}$  см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>.

Вопрос оценки связи частиц с растворителем, т. е. определения величины потенциального барьера, изучен недостаточно. Имеющиеся данные позволяют лишь оценить энергию активации для полного процесса доставки частиц в решетку макроскопического кристалла. Для роста грани (0001) кварца в гидротермальных растворах  $E_{\text{акт}} \approx 84$  кДж/моль.

Тогда множитель  $A$  можно оценить

$$A \approx 4\pi r^2 n^2 a \cdot \nu \cdot \exp(-E / kT), \quad (54)$$

где  $\nu \approx 3 \cdot 10^{12}$  с<sup>-1</sup>;  $a \approx 3 \cdot 10^{-8}$  см;  $E$  – энергия активации для присоединения частиц к зародышу. При  $r = 3 \cdot 10^{-7}$  см,  $n = 3 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup> (~1 частица растворенного вещества на  $10^3$  частиц растворителя) имеем  $A = 10^{34} \cdot \exp(-E / kT)$ .

Если  $E \approx 84$  кДж/моль и  $T \approx 650$  К, то  $E / kT \approx 15,3$  и  $A \approx 2 \cdot 10^{27}$  см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>.

Ниже на рис. 15 показана зависимость скорости гомогенного зародышеобразования  $I$  от  $\Delta\mu$ . Параболическая часть кривой  $I = f(\Delta\mu)$  определяется  $\exp(-(16\pi\sigma^3 V_0^2) / (3kT(\Delta\mu)^2))$  – компонентой скорости зародышеобразования.

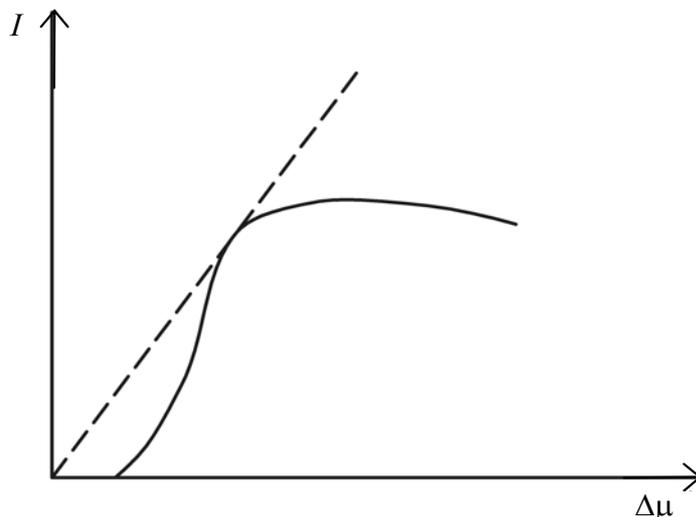


Рис. 15. Кривая зависимости скорости зарождения  $I$  от пересыщения  $\Delta\mu$

Кинетика зародышеобразования в переохлажденном расплаве имеет свои особенности, заключающиеся в том, что в расплаве в той или иной степени проявляется эффект торможения при движении частиц к фронту кристаллизации, поскольку этот процесс осуществляется в основном путем диффузии в вязкой среде. В результате частота присоединения частиц в растворе к поверхности критических зародышей в данном случае будет определяться вероятностью преодоления этими частицами некоторого энергетического барьера  $\Delta E_d$ , близкого по величине к значению энергии активации процесса диффузии.

Общее уравнение для определения скорости образования жизнеспособных зародышей твердой фазы в переохлажденном расплаве

$$I = A \cdot \exp(-(\Delta G + \Delta E_d) / kT) = n_1 e(-\Delta G / kT) \cdot n_2 e(-\Delta E_d / kT). \quad (55)$$

Предэкспоненциальный множитель  $A$  в расплавах имеет такой же вид, как и в растворах. Однако величины  $E_{акт}$  в расплавах значительно меньше, чем в растворах, и составляют менее 20 кДж/моль. При оценках принимают иногда также, что  $E$  составляет 1/2 или 1/3 от  $Q_{плавления}$ .

Таким образом, отношение  $E / kT$  имеет для расплавов порядок немногих единиц или даже меньше единицы. Полагая  $n \approx 3 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ ,  $r \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ , получим  $A \approx 10^{39} \cdot \exp(-E/kT) \approx 10^{35} - 10^{38} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

На рис. 16 схематически представлена зависимость  $I$  от  $\Delta T$ .

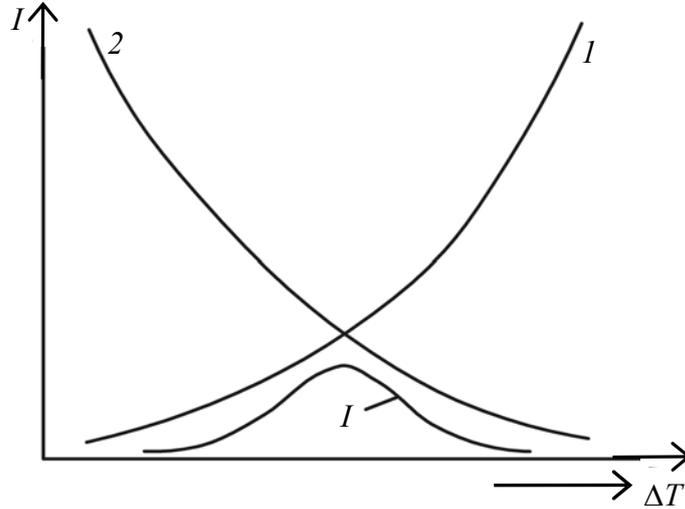


Рис. 16. Зависимость скорости образования центров кристаллизации от переохлаждения расплава

Возрастание  $I$  с повышением  $\Delta T$  (1) обусловлено увеличением вероятности зарождения центров кристаллизации  $\exp(-\Delta G / kT)$ . Уменьшение  $I$  при больших  $\Delta T$  (2) обусловлено действием множителя  $\exp(-E_d / kT)$ , отражающего уменьшающуюся подвижность молекул с понижением температуры, а следовательно, снижение скорости их обмена между зародышем и жидкостью. В результате взаимного влияния вязкости и  $\Delta T$  имеем максимум  $I$ .

Положение максимума  $T_{I\max}$  на рис. 16 находим, дифференцируя уравнение (55) с учетом очевидного условия:

$$dI / dT = 0; \quad (56)$$

$$dI / dT = A \exp \left[ -\frac{\Delta G_{\text{крит}} + \Delta E_{\text{д}}}{RT} \right] \left[ -\frac{1}{RT} \times \right. \\ \left. \times \frac{d(\Delta G_{\text{крит}} + \Delta E_{\text{д}})}{dT} + (\Delta G_{\text{крит}} + \Delta E_{\text{д}}) \frac{1}{RT^2} \right] = 0; \quad (57)$$

$$T_{I\max} = \frac{\Delta G_{\text{крит}} + \Delta E_{\text{д}}}{\frac{d\Delta G_{\text{крит}}}{dT} + \frac{d\Delta E_{\text{д}}}{dT}}. \quad (58)$$

Для расплавов металлов  $A = 10^{32} - 10^{33} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Из анализа полученных зависимостей следует ряд принципиально важных выводов.

Прежде всего, обратим внимание на тот факт, что при малых величинах переохлаждения  $\Delta T$ , когда  $T$  расплава мало отличается от  $T_{\text{пл}}$  вещества, велика вероятность того, что частицы достигнут поверхности критического зародыша и присоединятся к ней, но близка к 0 вероятность образования конгломерата частиц критических размеров. Вследствие этого скорость образования жизнеспособных кристаллических зародышей будет также близка к 0. При больших значениях пересыщения эта скорость также близка к 0, поскольку в данном случае велика вероятность образования зародышей критических размеров, но слишком мала вероятность того, что устойчивость этих зародышей будет обеспечиваться за счет присоединения к ним новых частиц из расплава. Очевидно, в последнем случае на скорость зародышеобразования решающее влияние оказывает малая подвижность частиц в сильно переохлажденном вязком расплаве.

Таким образом, существует критическое переохлаждение, при котором скорость образования центров кристаллизации является максимальной. Расчеты показывают, что при гомогенном зародышеобразовании критическое переохлаждение расплавов составляет  $\sim 0,2 T_{\text{пл}}$ , а критическое относительное пересыщение пара  $P / P_e = 10$ . Следует иметь в виду, что наблюдаемые опытные значения критических пересыщений значительно меньше указанных. Это связано с влиянием в реальных условиях зародышеобразования некоторых факторов, понижающих величину критического изменения свободной энергии системы.

К числу таких факторов, прежде всего, следует отнести присутствие в расплаве или паре частиц конденсированной фазы, вследствие чего процесс зародышеобразования становится гетерогенным, протекающим при существенно меньших величинах  $\Delta G_{\text{кр}}$  системы. Кроме того, определенное влияние на величину критического пересыщения или переохлаждения оказывает присутствие поверхностно активных примесей, а также примесей, хорошо растворимых в расплаве. В последнем случае вследствие относительно большой энергии связи между атомами кристаллизуемого вещества и растворенных в нем примесей создаются более благоприятные условия для образования конгломерата частиц критических размеров.

Второй практически важный вывод из анализируемых зависимостей состоит в том, что значение  $I$  зависит от вязкости расплава. Вполне очевидно, что в невязких расплавах процесс поступления час-

тиц и присоединения их к поверхности зародыша критических размеров не будет лимитировать скорость образования жизнеспособных центров кристаллизации. В таком случае зависимость скорости образования центров кристаллизации от переохлаждения будет иметь вид, аналогичный приведенному на рис. 17.

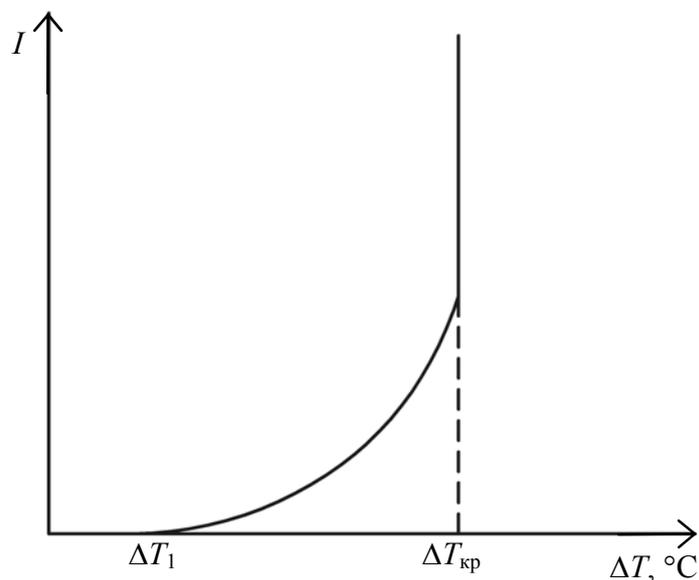


Рис. 17. Зависимость скорости образования центров кристаллизации в невязких расплавах от переохлаждения

Во всем интервале переохлаждений от 0 до  $\Delta T_{\text{крит}}$  невязкий расплав представляет собой систему, находящуюся в метастабильном состоянии. Значения переохлаждений  $\Delta T_1$  и  $\Delta T_{\text{крит}}$  принято называть соответственно верхней и нижней границей метастабильности. Только при достижении величины переохлаждения, соответствующего нижней границе метастабильности, начинается массовое зарождение центров кристаллизации и при определенной скорости отвода тепла создаются условия для быстрого затвердевания всей массы расплава.

В соответствии с имеющимися в литературе сведениями к невязким средам относятся расплавы металлов и элементарных полупроводников. Например, динамическая вязкость Ge при  $T_{\text{пл}} = 936^\circ\text{C}$  составляет  $0,8 \cdot 10^{-3}$  П·с, а для Si при  $T_{\text{пл}} = 1423^\circ\text{C}$  –  $0,9 \cdot 10^{-3}$  П·с. С целью сравнения укажем, что эта величина для воды при  $0^\circ\text{C}$  равна  $2 \cdot 10^{-3}$  Па·с. В качестве примера сред, обладающих высокой вязкостью, можно привести расплавы  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Динамическая вязкость соответственно равна для  $\text{SiO}_2$  при  $1710^\circ\text{C}$  –  $10^{6,7}$  Па·с, а для  $\text{B}_2\text{O}_3$  при  $^\circ\text{C}$  –  $10^4$  Па·с.

В случае вязких расплавов образование жизнеспособных центров кристаллизации чрезвычайно затруднено из-за малой подвижности частиц в расплаве и, соответственно, больших величин энергии активации присоединения частиц к поверхности критического зародыша. Кроме того, вязкие расплавы обладают низкой теплопроводностью, что обуславливает трудности в достижении необходимых переохлаждений. Совместное действие этих факторов приводит к тому, что вязкие расплавы не кристаллизуются: сначала они переходят в переохлажденные жидкости, а затем затвердевают в виде стекол. Процесс постепенного перехода переохлажденной жидкости в стеклообразное состояние называется стеклованием.

Различие между условиями стеклования и кристаллизации данного вещества, а также между стеклом и переохлажденной жидкостью наглядно иллюстрируется на рис. 18, где приведена зависимость удельного объема вещества от температуры.

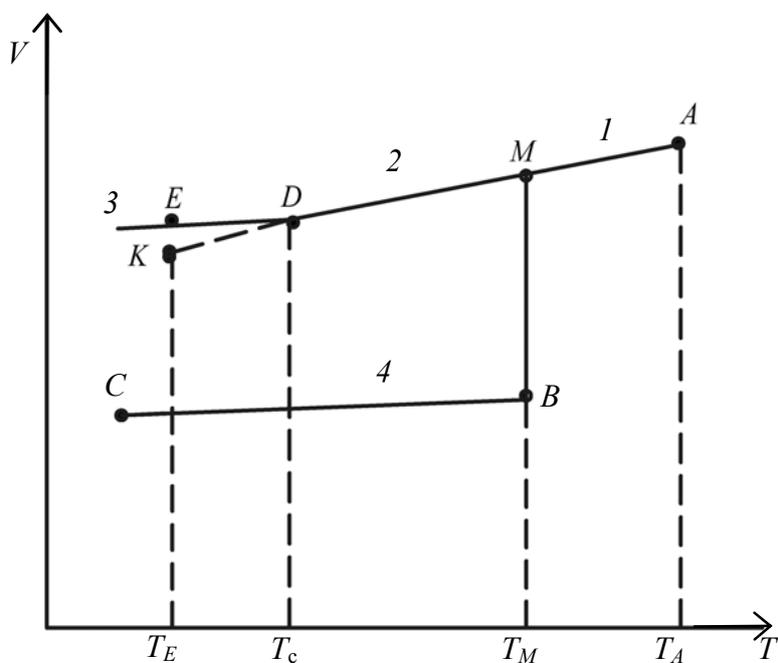


Рис. 18. Зависимость удельного объема вещества от температуры при его кристаллизации и стекловании: 1, 3, 4 – соответственно жидкая, стеклообразная и кристаллическая фазы; 2 – переохлажденная жидкость

При медленном охлаждении не слишком вязкого расплава от  $T_A$  до  $T_M$  (температура кристаллизации) достигается переохлаждение, достаточное для массового зарождения центров кристаллизации и перехода всей массы вещества в кристаллическое состояние. Эти про-

цессы сопровождаются скачкообразным изменением удельного объема  $V$  по прямой  $MB$ . В этом случае дальнейшее понижение температуры не сопровождается никакими другими процессами, кроме охлаждения образующегося кристалла.

Характер процессов, наблюдаемых при переходе вещества в твердое состояние, изменяется коренным образом, когда тот же расплав охлаждается с большой скоростью. При таких скоростях охлаждения время пребывания расплава при температурах, благоприятных для образования центров кристаллизации, оказывается слишком малым для того, чтобы мог осуществляться процесс зародышеобразования и кристаллизации. Поэтому при  $T < T_M$  расплав переходит в состояние переохлажденной жидкости.

При дальнейшем понижении температуры в такой переохлажденной жидкости продолжают те же процессы изменения строения ближнего и дальнего порядка расположения атомов, которые происходили в расплаве при его охлаждении до температуры  $T_M$ . Поэтому характер изменения объема вещества на участке  $MD$  остается таким же, как и на участке  $AM$ .

При понижении температуры от  $T_M$  до  $T_c$  скорость процессов перегруппировки атомов в переохлажденной жидкости уменьшается и при  $T_c$ , называемой температурой стеклования, достигает некоторого минимального значения. При этой температуре образуется фаза стекла, причем ее строение не отличается от строения переохлажденной жидкости при  $T_c$ , при которой кривая температурной зависимости объема вещества изменяет наклон и на участке  $DE$  параллельно  $CB$ .

В связи с обсуждением проблемы стеклования веществ важно обратить внимание на следующие обстоятельства:

1)  $T_c$  не является константой вещества, поскольку она зависит от скорости охлаждения расплава;

2) при выдержке стекла, например при  $T_c$ , происходит изменение объема, который в пределе достигает значения, соответствующего точке  $K$ . Стекло в таком состоянии принято называть стабилизированным;

3) путем изменения скорости охлаждения в стеклообразное состояние могут быть переведены не только вязкие расплавы, но и расплавы металлов, обладающих значительно меньшей вязкостью. Имеется реальная возможность получения металлических стекол, обладающих рядом уникальных свойств.

Как показали исследования последнего времени, решение проблемы получения аморфных металлов и элементарных полупроводни-

ков возможно при практическом достижении очень высоких скоростей охлаждения расплавов. При скоростях охлаждения  $10^5$ – $10^6$  град/с удалось получить аморфные пленки Ge, Si и некоторых металлов.

### 2.1.1. Методы исследования зарождения кристаллов

Поскольку зародыши имеют очень маленькие размеры и непосредственно невидимы, то исследование кинетики зародышеобразования проводят методом их проявления, впервые использованном Тамманом. Суть метода заключается в том, что зародыши, образовавшиеся при некотором переохлаждении расплава (пересыщении пара или раствора), доращивают до экспериментально измеряемых размеров. Скорость образования зародышей  $I$  оценивается как число центров, образовавшихся при определенной температуре в объеме  $V$  за время  $\tau$ .

$$I = N / (V \cdot \tau). \quad (59)$$

Небольшое количество вещества расплавляли, создавая достаточный перегрев (участок  $ab$  на рис. 19), а затем охлаждали до  $T_3$ , таким образом, создавалось определенное, заданное переохлаждение  $\Delta T = T_0 - T_3$ .

При температуре экспозиции вещество выдерживали в течение определенного времени (участок  $cd$ , рис. 19). После этого образовавшиеся центры кристаллизации «проявлялись», т. е. выращивались до видимых под микроскопом размеров при температуре, настолько близкой к температуре плавления  $ef$ , что новые центры кристаллизации уже не могли образовываться.

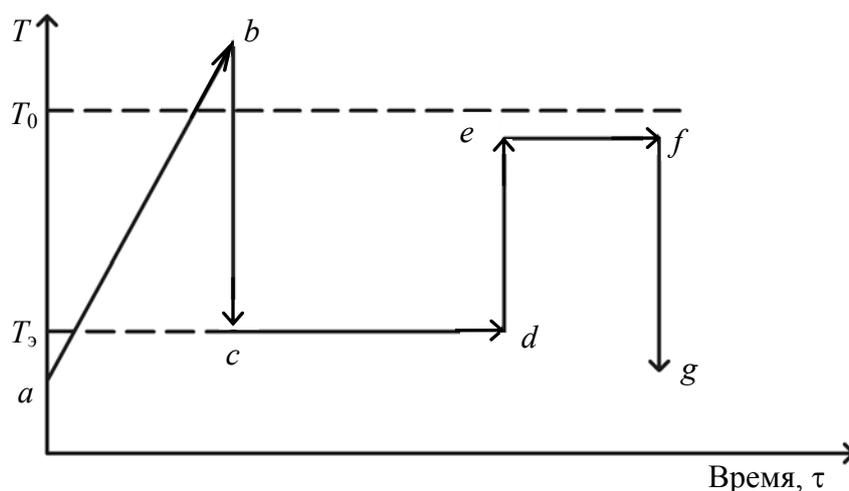


Рис. 19. Изменение температуры при определении скорости кристаллизации методом проявления

Однако проблема заключается в том, что в методе «проявления» практически невозможно исключить гетерогенное образование зародышей. По существу, этим методом исследуется именно гетерогенное зарождение, инициированное примесями, которые в той или иной степени всегда присутствуют в жидкости.

В этом отношении более удачен метод микрообъемов, или мелких капель, предложенный Тернбаллом. Тщательно очищенный расплав в некоторой матрице разбивают на очень мелкие капли. Если размер капель достаточно мал, то примесными частицами будут заряжены не все капли. Тогда в процессе охлаждения в первую очередь кристаллизуются капли с примесями. Другие «чистые» капли кристаллизуются при гораздо больших переохлаждениях. Для них зарождение кристаллов можно считать гомогенным.

Для проверки термодинамической теории образования новой фазы часто используется камера Вильсона. Однако в этом приборе также существует проблема объяснения истинно гомогенного зарождения, поскольку чрезвычайно трудно избавиться от заряженных ионов.

### **2.1.2. Особенности процесса зародышеобразования в сильно переохлажденных средах**

Как известно, в сильно переохлажденных жидких и газообразных средах могут образовываться зародыши новой фазы, состоящие всего из нескольких атомов и имеющие очень малые геометрические размеры. При анализе процессов образования таких зародышей использование термодинамического подхода не является корректным, поскольку применительно к таким малым объектам понятие об определенной геометрической форме и поверхностной энергии теряет физический смысл.

Для анализа процессов образования зародышей малых размеров весьма полезными оказались теоретические представления, которые известны в литературе как молекулярно-статистическая модель зарождения. В рамках этой модели Д. Уолтоном и Т. Н. Родиным был рассмотрен процесс образования центров кристаллизации на подложке, находящейся в сильно пересыщенном паре. При выводе уравнения для скорости образования центров кристаллизации авторы использовали вместо свободной энергии системы статистические суммы и потенциальные энергии. Полученное при этом уравнение имело вид

$$I = J_0 a_0 N_s (J_0 / N_s v) \cdot \exp\left(\frac{(i+1)E_{\text{дес}} + E_i - E_{\text{диф}}}{kT}\right), \quad (60)$$

где  $I$  – скорость образования зародышей;  $J_0$  – скорость поступления атомов на подложку;  $a_0$  – длина одного диффузионного перескока (расстояние между местами адсорбции);  $N_s$  – число активных центров адсорбции;  $\nu$  – частота колебаний адсорбированных атомов;  $i$  – число атомов в критическом зародыше;  $E_{\text{дес}}$  – энергия активации десорбции;  $E_i$  – энергия диссоциации критического зародыша;  $E_{\text{диф}}$  – энергия активации поверхностной диффузии.

Представляет интерес рассмотреть возможные конфигурации атомов в таких малоатомных кристаллических зародышах. Попробуем это сделать на примере образования зародышей на подложке при конденсации пересыщенного пара.

Можно допустить, что при некоторых величинах пересыщения критический зародыш конденсата будет состоять лишь из одного атома. В таком случае пара из двух атомов будет представлять собой более стабильную систему, чем единичный атом, поскольку присоединение следующего атома к ранее фиксированному на подложке единичному атому будет означать образование зародыша размером выше критического. При повышении температуры такой двухатомный зародыш оказывается неустойчивым. По-видимому, в этих условиях устойчивыми будут только те образования, в которых содержится не менее трех атомов и на каждый атом приходится не менее двух связей. Такой устойчивой конфигурацией из трех атомов является треугольная структура с расположением атомов в вершинах равностороннего треугольника. При еще более высоких температурах жизнеспособные зародыши должны содержать не менее четырех атомов. В этом случае требование сохранения двух связей на атом выполняется при расположении атомов по вершинам квадрата. Рассмотренный переход одних конфигураций атомов в зародыше в другие с изменением температуры кристаллизующей среды наглядно иллюстрируется рис. 20.

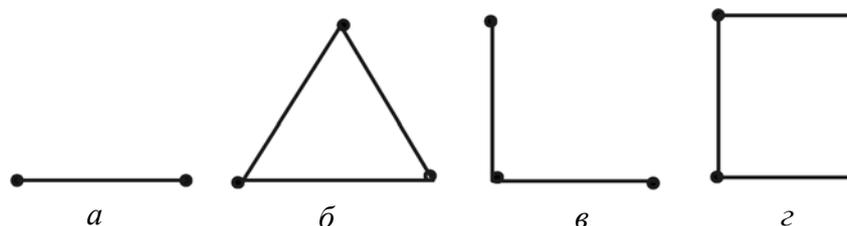


Рис. 20. Схематическое изображение конфигурации атомов в двухмерных зародышах. Конфигурации б и г являются закритическими соответственно для критических зародышей а и в

Показанная на этом рисунке конфигурация *a* соответствует стабильному зародышу, образовавшемуся в результате присоединения второго атома к одноатомному критическому зародышу. Аналогичным образом конфигурации *b* и *c* можно рассматривать как жизнеспособные зародыши, образовавшиеся в результате присоединения атомов к критическим зародышам с конфигурациями атомов *a* и *b*.

На основе изложенных представлений имеется возможность рассмотреть чрезвычайно важный вопрос о кристаллизации на подложке ориентированных слоев. Вполне очевидно, что в случае образования зародыша новой фазы в форме пары атомов ориентированное нарастание слоя вряд ли возможно, так как процесс образования одноатомных критических зародышей, на основе которых образуются затем атомные пары, является случайным. Ориентированное нарастание слоя может происходить в том случае, когда двумерный критический зародыш состоит из двух и более атомов, расположенных в определенных местах подложки. По мнению некоторых исследователей, при образовании осадков металлов с гранцентрированной кубической структурой могут образовываться слои, ориентированные в направлении (111), если они выращены при температурах, когда образуются критические зародыши, состоящие из трех атомов, расположенных по углам правильного треугольника. В том случае, когда критический зародыш состоит из четырех атомов, расположенных по углам квадрата, предполагается ориентация слоя по плоскости (001).

Из всего вышеизложенного вытекает важный вывод: при изменении температуры подложки может происходить изменение ориентации нарастающих на ней слоев.

Для определения температуры перехода к ориентированному росту слоев, что имеет большое значение при выборе условий эпитаксиального роста пленок, запишем уравнение (60) для двух случаев, когда  $i = 1$  и  $i = 3$ :

$$I_1 = J_0 \cdot a_0^2 \cdot N_s (J_0 / N_s v) \cdot \exp\left(\frac{2E_{\text{дес}} + E_1 - E_{\text{диф}}}{kT}\right); \quad (61)$$

$$I_3 = J_0 \cdot a_0^2 \cdot N_s (J_0 / N_s v)^3 \cdot \exp\left(\frac{4E_{\text{дес}} + E_3 - E_{\text{диф}}}{kT}\right). \quad (62)$$

Искомая температура перехода к ориентированному нарастанию слоев определяется из условия равенства скоростей зародышеобразования при этой температуре. Полученное уравнение имеет вид

$$T_{1-3} = - \frac{2E_{3/2} + E_{\text{дес}}}{k \ln(J_0 / \nu N_s)}. \quad (63)$$

Согласно (63), температура перехода к ориентированному росту слоя зависит от скорости образования зародышей, пропорциональной скорости поступления частиц  $J_0$  на поверхность подложки.

### **2.1.3. Кинетико-статистические модели зародышеобразования**

Рассмотренные выше термодинамическая и молекулярно-статистическая модели зарождения центров кристаллизации, несмотря на различие в подходе к проблеме определения изменения свободной энергии системы при зародышеобразовании, остаются в рамках представлений об образовании зародышей критических размеров и превращения их в стабильные центры кристаллизации путем присоединения новых частиц из кристаллизуемой среды. С помощью указанных представлений удастся объяснить многие экспериментально наблюдаемые явления и наметить практические пути управления процессом зародышеобразования. Однако термодинамическая и молекулярно-статистическая модели далеко не в полной мере приближают нас к познанию истинного механизма этого многостадийного процесса.

Развиваемые в последние десятилетия кинетико-статистические модели в основном относятся к случаю образования центров кристаллизации на готовых поверхностях подложек или затравочных кристаллов. Они основываются на вполне определенных исходных предположениях.

Прежде всего, как и в других моделях зародышеобразования, предполагается, что на поверхности подложки, находящейся в кристаллизуемой среде, образуется адсорбционный слой. При переходе в этот слой атомы вещества сохраняют некоторый запас кинетической энергии, что делает возможным их участие в таких процессах, как обмен атомами между адсорбционным слоем и кристаллизуемой средой и миграция атомов в течение всего времени пребывания их в пределах адсорбционного слоя.

Согласно кинетико-статистической модели, одним из возможных механизмов образования центров кристаллизации является случайное столкновение атомов при их миграции в пределах адсорбционного слоя. В связи с тем, что образование стабильных группировок атомов в этом случае связано с локальными изменениями поверхностной энергии, указанный механизм зародышеобразования называется флуктуационным.

Вторая важная предпосылка рассматриваемых моделей состоит в том, что реальная поверхность подложки не является идеальной и всегда имеет те или другие несовершенства. Такими несовершенствами могут быть адсорбированные атомы примесей, энергия связи которых с атомами кристаллизуемого вещества существенно больше, чем энергия связи этих атомов между собой. Кроме того, особыми точками на поверхности могут быть скопления вакансий, которые также являются местами образования атомных агрегатов с относительно большой энергией связи между атомами. Такие дефектные места играют роль локальных центров для фиксации адсорбированных атомов и образования центров кристаллизации.

Наконец, в соответствии с третьей предпосылкой кинетико-статистической модели, образование центров кристаллизации может происходить путем непосредственного присоединения атомов к характерным местам микрорельефа поверхности или присоединения готовых многоатомных группировок, образующихся в кристаллизуемой среде еще до контакта с поверхностью. Как показано на рис. 21, местами непосредственного присоединения атомов могут быть дислокационные ступени, ямки, ступы и др.

При анализе процессов зародышеобразования с позиции рассматриваемой модели определенное значение придается тому обстоятельству, что даже на идеальной поверхности подложки происходит образование зародышей на так называемых когерентных и некогерентных центрах. При этом когерентными являются узлы кристаллической структуры, а некогерентными – междоузлия. В реальных условиях зародышеобразования происходит конкуренция между зародышами, расположенными на когерентных и дефектных центрах.

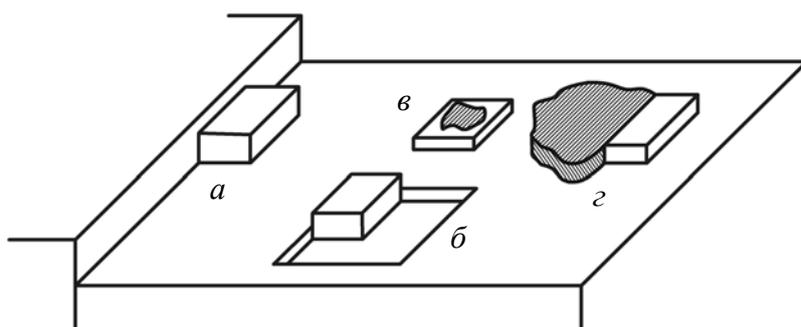


Рис. 21. Различные варианты преимущественного зарождения центров кристаллизации на элементах микрорельефа поверхности: *a* – около макроступени; *б* – в месте ямки элементарной глубины; *в* – вокруг примесной частицы или над ней; *г* – около примесной частицы

Из всего сказанного об исходных положениях кинетико-статистических моделей зародышеобразования следует, что для установления связи между скоростью образования центров кристаллизации и условиями роста этих центров необходимо исследовать сложный комплекс одновременно или последовательно протекающих процессов. Изучению кинетики и механизма этих процессов посвящено большое число исследований. При этом использованы различные подходы, характеристика которых в полном объеме выходит за рамки настоящего пособия.

Один из возможных подходов заключается в том, что изменение числа каждого вида зародышей, различающихся по размеру, во времени описывается самостоятельным кинетическим уравнением. Очевидно, что для полного описания кинетики процесса образования всей совокупности, состоящей из  $n$  зародышей разных размеров, составляется  $n$  взаимосвязанных уравнений. Решение такой системы уравнений при большом  $n$  встречает значительные трудности и оказывается возможным только при условии введения в рассмотрение одного или нескольких приближений. Такими приближениями являются:

- 1) зародыш некоторых размеров априорно принимается в качестве критического;
- 2) зародыш с размерами больше критического при присоединении следующего атома становится абсолютно стабильным;
- 3) существует равновесие между ближайшими по размеру атомными группировками, т. е. равновесия типа:  $i - 1 \leftrightarrow i$ ;  $i \leftrightarrow i + 1$ ;  $i + 1 \leftrightarrow i + 2$ ;
- 4) слияние образующихся зародышей не происходит.

При анализе процессов реального зародышеобразования оказывается, что выводы теории, основанной на решении системы кинетических уравнений с использованием одного или нескольких приближений, не согласуются с результатами экспериментов.

Другой подход к изучению кинетики и механизма процесса зародышеобразования основан на моделировании его с помощью ЭВМ. При этом весьма плодотворным является моделирование зародышеобразования, например, методом Монте-Карло.

Известно, что метод Монте-Карло дает возможность моделировать любой процесс, который определяется случайными факторами. Он представляет собой процедуру, в которой используется источник случайных чисел. Малопроизводительным источником случайных чисел могут быть рулетка или игральная кость. При моделировании та-

ких процессов, как зародышеобразование, в качестве высокопроизводительного источника случайных чисел используются ЭВМ, реализующие специальные вычислительные программы, называемые генераторами псевдослучайных чисел.

Правомерность применения метода Монте-Карло для анализа процесса зародышеобразования определяется тем, что он является стохастическим. Каждая стадия такого процесса случайна. При моделировании вероятностного процесса методом Монте-Карло получают случайно формируемое изображение расположения зародышей на координатной сетке. Для этого в ЭВМ вводят двухмерный массив таким образом, чтобы элемент массива, равный единице, соответствовал черной клетке, а равный нулю – белой клетке.

Распределение черных клеток с вероятностью  $W$  и белых с вероятностью  $1 - W$  обеспечивается с помощью генератора случайных величин, роль которого выполняет ЭВМ. Таким путем получается картина случайного распределения скоплений черных и белых клеток, имитирующая распределение двухмерных зародышей и расположенных между ними пор. Пример характерной картины такого распределения скоплений представлен на рис. 22. В настоящее время установлено, что картина распределения зародышей на подложке, наблюдаемая с помощью современных средств проведения экспериментов, вполне удовлетворительно совпадает с картиной, полученной путем моделирования методом Монте-Карло.

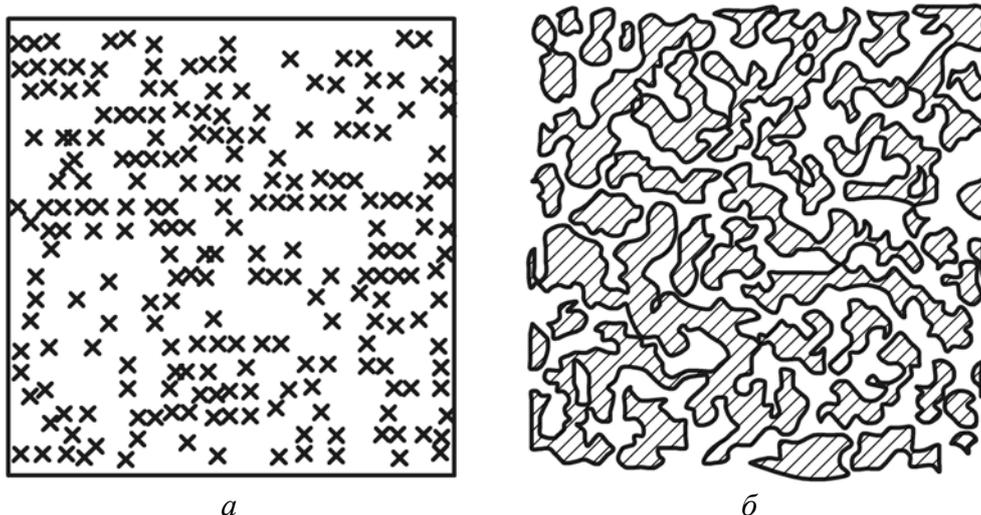


Рис. 22. Рельеф участка поверхности, полученный моделированием методом Монте-Карло (а) и из эксперимента по осаждению серебра из паровой фазы на поверхности хлористого натрия (б)

Моделирование методом Монте-Карло дает возможность рассчитать такие важные характеристики процесса зародышеобразования, как распределение зародышей и пор по размерам и время до начала взаимодействия зародышей между собой и их слияния. Кроме того, данным методом можно изучать образование дефектов и процесс поверхностной диффузии.

## 2.2. Линейная скорость кристаллизации

Линейная скорость кристаллизации  $Y$ , см/с, есть скорость, с которой перемещается граница между расплавом и закристаллизовавшимся веществом (монокристаллом или поликристаллическим сростком) (рис. 23).

$$Y = dl / d\tau. \quad (64)$$

Подобна  $I$ ,  $Y$  функция  $\Delta T$ , т. е. чем больше  $\Delta T$ , тем выше  $Y$ . При кристаллизации вязких расплавов скорость роста кристаллов  $Y$  тоже проходит через максимум.

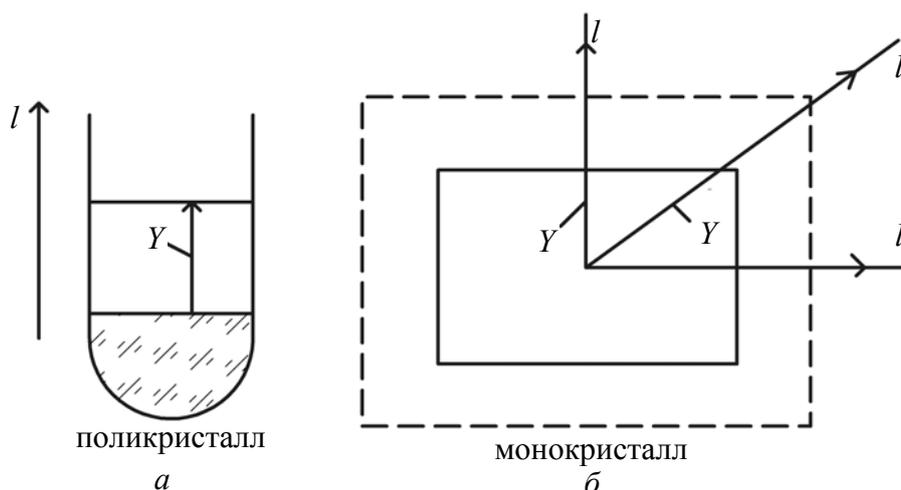


Рис. 23. К определению линейной скорости роста поликристаллического образца (а) и монокристалла (б)

Как показано на рис. 24, максимумы  $Y$  и  $I$  не совпадают и могут по-разному располагаться друг относительно друга.

Конечный результат зависит от взаимного расположения кривых и скорости охлаждения. Тамман различает три типа зависимости числа центров кристаллизации и скорости кристаллизации от переохлаждения.

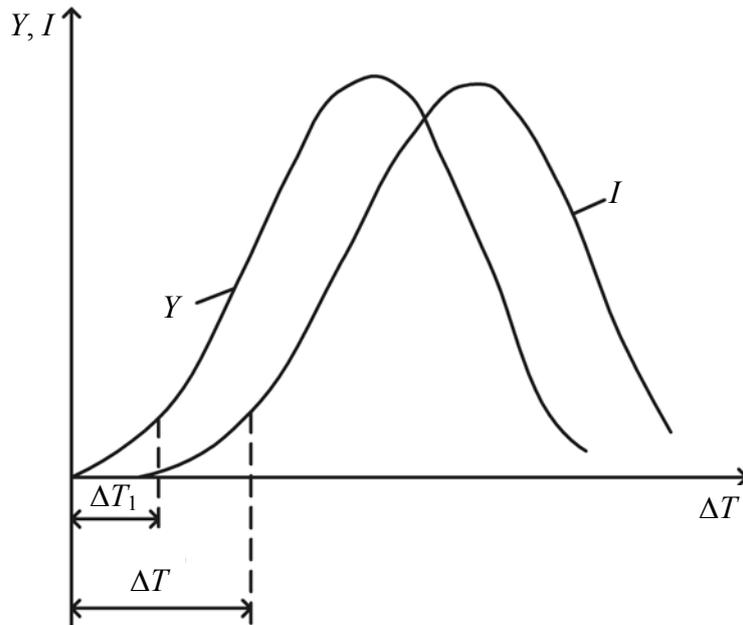


Рис. 24. Зависимость  $Y$  и  $I$  от переохлаждения расплава

**Пример 1.** При температуре  $T_1$  (рис. 25) имеет место быстрый рост малого числа зародышей, т. е. при медленном охлаждении получаем крупнозернистый поликристаллический сросток.

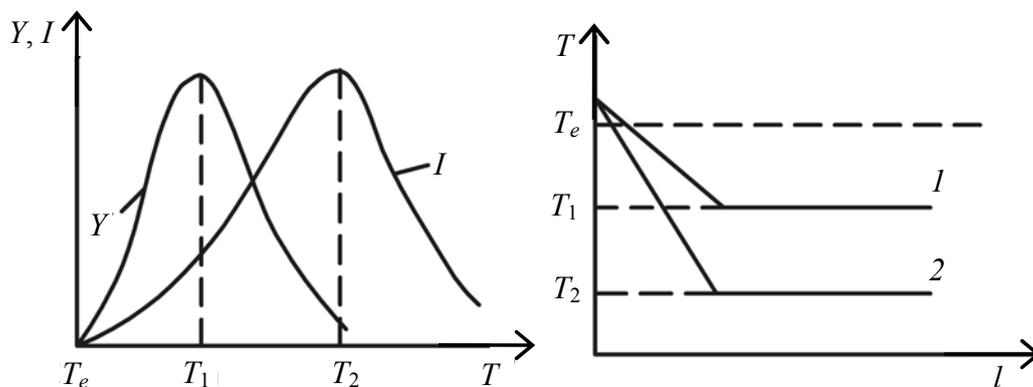


Рис. 25. Расположение взаимно независимых кривых числа центров кристаллизации  $I$  и линейной скорости кристаллизации  $Y$  в различных переохлажденных системах по примеру 1

При температуре  $T_2$ , наоборот, имеем медленный рост большого числа зародышей, т. е. при быстром охлаждении получается мелкозернистый сросток кристаллов. При таком частичном перекрытии кривых  $Y$  и  $I$  в зависимости от скорости охлаждения вещество, например селен, может быть получено как в кристаллическом, так и аморфном состояниях.

**Пример 2.** В случае наложения или близости положений максимумов обеих кривых вещество легко кристаллизуется, и при охлаждении расплава его трудно или невозможно получить в аморфном состоянии (рис. 26).

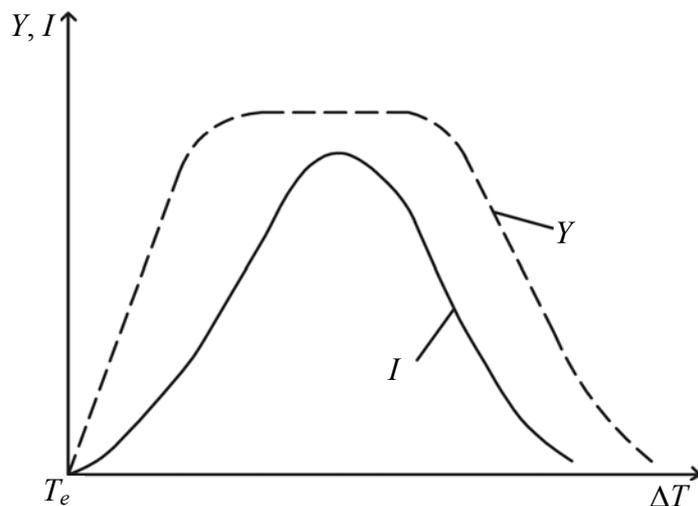


Рис. 26. Расположение кривых  $I$  и  $Y$  в различных переохлажденных системах по примеру 2

**Пример 3.** Между максимумами кривых  $Y$  и  $I$  возможно протекание процесса кристаллизации, а охлаждение системы с большой скоростью ниже  $T_2$  приводит к образованию стекла (рис. 27).

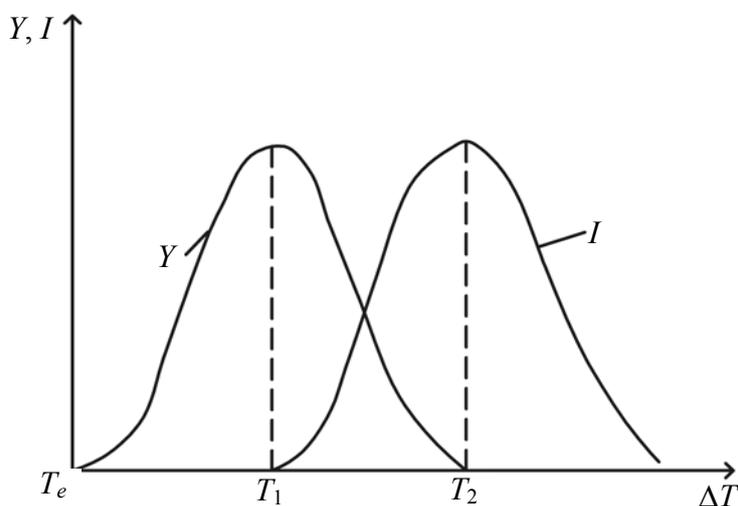


Рис. 27. Расположение кривых  $Y$  и  $I$  в различных переохлажденных системах по примеру 3

Подобные закономерности лежат в основе получения микрокристаллических материалов – ситаллов (когда создаются условия для воз-

никновения максимального числа зародышей и медленного их роста) и крупнокристаллического синтетического гранита – «сиграна», а также применяются в технологии стекла. В последнем случае важно перевести остывающий расплав в стекловидное состояние, быстро минуя наиболее вероятный для кристаллизации температурный интервал, и избежать его во время отжига отформованных стеклянных изделий.

Предложенный И. Ф. Пономаревым метод так называемой принудительной кристаллизации позволяет непосредственно определить температурный интервал кристаллизации расплавов, легко застывающих в стеклообразном состоянии, не прибегая к предварительному разделению определению числа центров кристаллизации (ЧЦК) и линейной скорости кристаллизации (ЛСК), что особенно ценно для практики. Метод заключается в создании в исследуемом образце температурного градиента. На одном конце образца температура заведомо слишком высокая для кристаллизации, на другом – слишком низкая. Очевидно, где-то между ними будут расположены температуры максимумов ЧЦК и ЛСК (рис. 28).

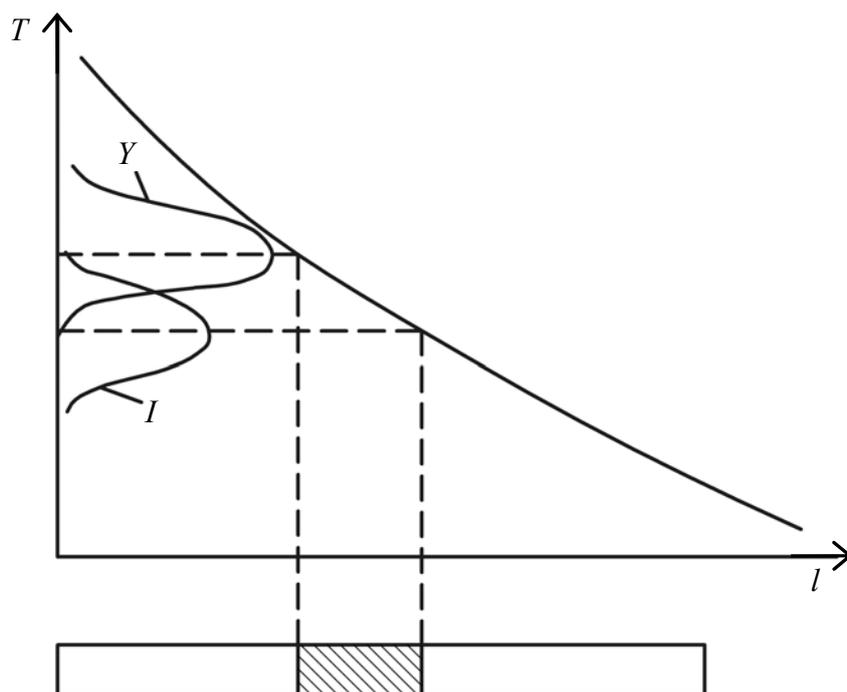


Рис. 28. Распределение температуры в образце при определении интервала кристаллизации методом принудительной кристаллизации ( $l$  – длина кристалла)

Температурный интервал кристаллизации расположен между обоими максимумами.

При исследовании после опыта образца под микроскопом можно определить влияние температуры на скорость роста и габитус кристаллов.

Метод оказался настолько эффективным, что позволил перевести в кристаллическое состояние даже расплавленный борный ангидрид  $B_2O_3$ , который обычно застывает лишь в виде стекла.

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

На положение кривых  $I$  и  $Y$  существенно влияют различные поля (электрические, магнитные и др.). Они создают флуктуации плотностей, снижают  $\Delta G_{\text{крит}}$  и  $\Delta G_{\text{д}}$  и тем самым способствуют процессу кристаллизации. Часто ультразвуковое поле позволяет получать мелкокристаллические металлы. Существенно и влияние термической предыстории расплава. Перегрев разрушает агрегаты расплава, которые при переохлаждении дают зародыши кристаллизации. Например, при выращивании монокристаллов PbTe критический перегрев расплава на 12 градусов помогает избавиться от паразитов и увеличивает до 40 градусов переохлаждение.

### 2.3. Объемная скорость кристаллизации

Объемная (суммарная) скорость кристаллизации  $Z$  характеризует скорость увеличения количества кристаллической фазы и зависит от условий опыта:  $\tau$  – времени;  $T$  – температуры;  $Y$  – линейной скорости кристаллизации;  $I$  – скорости зарождения центров кристаллизации и объема кристаллизующегося расплава  $V_{\text{н}}$  (раствора и т. д.):

$$Z = f(\tau, T, Y, I, V_{\text{н}}).$$

Данная зависимость является довольно сложной, поскольку вышеперечисленные параметры меняются во время кристаллизации.

Рассмотрим эту проблему в упрощенном виде, не искажая, однако, понятия суммарной скорости кристаллизации. Для этого примем условно, что при  $T = \text{const}$ ,  $I = \text{const}$  и  $Y = \text{const}$ .

Рассмотрим простейший случай – изотермическую кристаллизацию из одного центра. Из одного зародыша, имеющего кубическую симметрию, растет кристалл. Пусть  $l$  – расстояние от центра до грани куба.

В любой данный момент времени объем кристалла равен  $V = 8 \cdot l^3$ . Считая, что линейная скорость кристаллизации постоянна:  $Y = dl / d\tau = \text{const}$ , получим  $Y = l / \tau$ .

Поэтому

$$V = 8 \cdot Y^3 \cdot \tau^3. \quad (65)$$

Отсюда объемная скорость кристаллизации кубического кристалла

$$Z = dV / d\tau = 24Y^3 \cdot \tau^2. \quad (66)$$

Если  $T \neq \text{const}$ , то и  $c \neq \text{const}$ , зависимость приобретает более сложный характер, и поэтому нужно знать функцию  $Y = f(\tau)$ .

Рассмотрим теперь процесс кристаллизации из многих центров (случай практически очень распространенный и важный – кристаллизация расплавленных металлов, образование ситаллов и т. д.).

До тех пор, пока отдельные кристаллы растут свободно и не встречаются друг с другом, объем закристаллизовавшейся фазы равен сумме отдельных кристаллов, вычисленной по формуле (65).

При встрече (столкновении) границ растущих кристаллов рост на этих границах прекращается – создаются чисто механические препятствия дальнейшему росту. К концу процесса кристаллизации большинство кристаллов контактируют друг с другом и выключаются из процесса кристаллизации. Это вызывает торможение процесса кристаллизации, который отклоняется от уравнения  $Z = 24 \cdot Y^3 \cdot \tau^2$ . Это уравнение описывает только начальную стадию процесса кристаллизации, когда число и размеры зародышей малы и их суммарный объем не превышает 15–20% всего общего объема.

Есть и вторая причина, вызывающая замедление кристаллизации на последних стадиях этого процесса: объем жидкой фазы, в которой зарождаются центры, по мере роста твердой фазы все время уменьшается и вместе с тем уменьшается вероятность образования новых центров кристаллизации.

Этот процесс можно схематически проиллюстрировать при помощи двумерной модели (рис. 29).

На площадке определенных размеров произвольно (статистическое распределение) наносим центры кристаллизации. Предполагаем, что кристаллы квадратной формы и ориентированы одинаково.

Вокруг каждой точки вычерчиваем квадраты, линейные размеры которых постепенно увеличиваются на одинаковые отрезки, соответствующие постоянной линейной скорости роста  $Y$ . В свободных от «кристаллов» частях площадки наносим новые центры кристаллиза-

ции соответственно выбранной скорости их зарождения и оставшейся незанятой площадке, пропорциональной объему жидкой фазы.

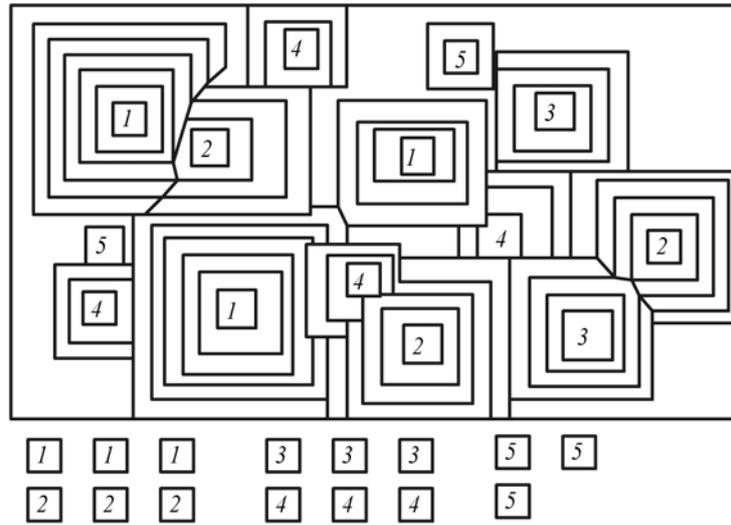


Рис. 29. Двумерная модель кристаллизации из многих центров

Несмотря на все упрощения, получаем картину, живо напоминающую микроструктуру металлов, закристаллизовавшихся расплавов или керамических материалов.

Из приведенных выше рассуждений и схематического построения двумерной модели следует, что количество закристаллизовавшегося вещества на начальной и конечной стадиях процесса увеличивается незначительно, тогда как на средней стадии процесса оно возрастает весьма интенсивно. Кривая имеет S-образный вид, причем результаты эксперимента совпадают с кривой  $Z = 24 \cdot Y^3 \cdot \tau^2$  только в начальный период (рис. 30, а). Иными словами, объемная скорость кристаллизации имеет в средней части процесса довольно резкий максимум (рис. 30, б).

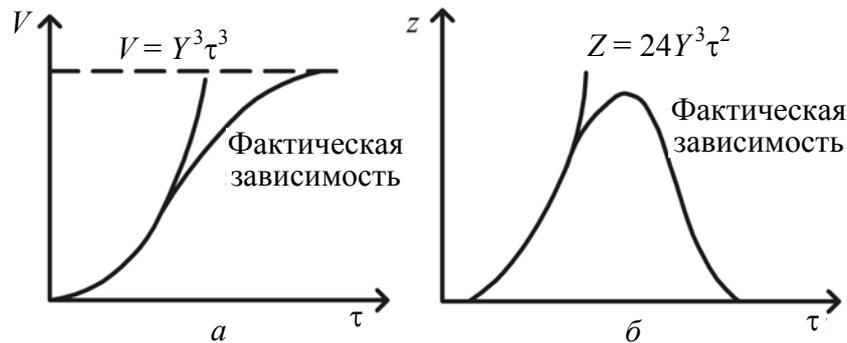


Рис. 30. Общий объем твердой фазы  $V$  (а) и суммарная скорость кристаллизации  $Z$  (б) при кристаллизации из многих центров

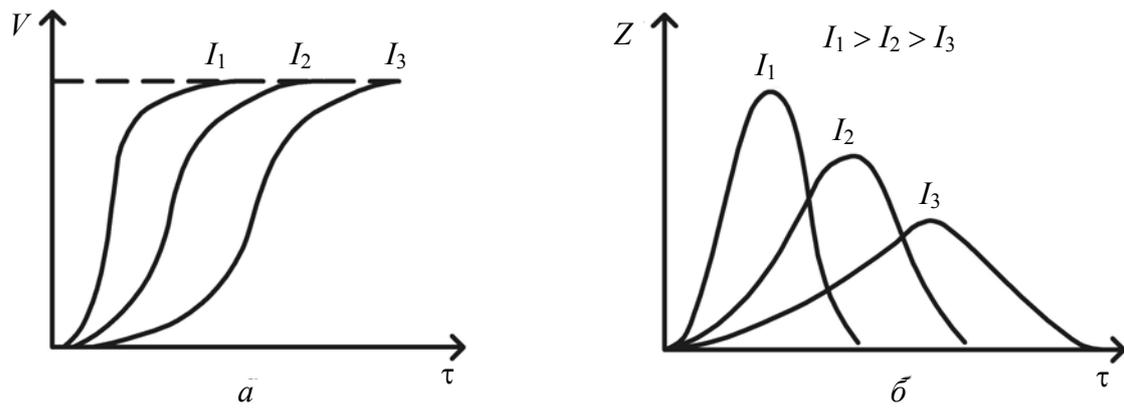


Рис. 31. Влияние скорости зарождения центров кристаллизации  $I$  на общий объем твердой фазы  $V$  (а) и суммарную скорость кристаллизации  $Z$  (б)

Увеличение  $I$  уменьшает общую продолжительность процесса кристаллизации (рис. 31, а) и повышает максимальное значение скорости кристаллизации (рис. 31, б).

### 3. MORFOLOGIA I KINETIKA ROSTA KRISTALLOV

См. литературу [1, 6, 8, 9].

В проблеме дальнейшего роста уже образовавшихся кристаллов наибольший интерес представляет группа вопросов, связанных с определением внешней формы и скорости роста кристаллов.

#### 3.1. Морфология кристаллов

Морфология – наука о конечной форме, поверхности кристалла и его внутреннем сложении (степени совершенства).

Внешний вид кристалла описывают его габитус и форма. Габитус характеризует внешний облик кристалла (таблеточный, игольчатый, призматический и т. д.), форма – его огранку. Различие между ними демонстрирует рис. 32.

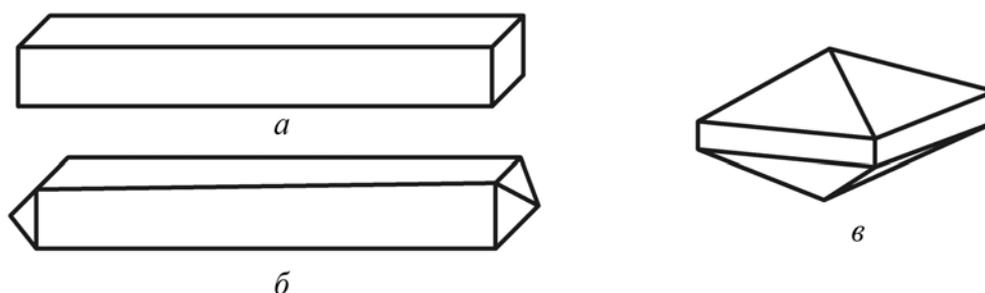


Рис. 32. Кристаллы одинакового габитуса, но разной формы (*a*, *б*) и одинаковой формы, но разного габитуса (*б*, *в*)

Формы роста кристаллов отличаются большим многообразием. Это очевидное следствие большого числа внешних факторов, влияющих на формы роста (примеси, температура кристаллизации, пересыщение растворов или паров и переохлаждение расплавов, движение раствора или расплава у поверхности растущего кристалла, его ориентировка в сосуде и форма затравочного кристалла).

Различают две формы роста кристаллов: свободную и вынужденную.

Пример свободной формы роста кристалла – полиэдр, беспрепятственно растущий в переохлажденной среде. Свободная форма роста чрезвычайно чувствительна к условиям кристаллизации.

Следует отметить, что скорость роста во всех направлениях различна. Анизотропия скоростей роста может быть существенной:

$l/d = 10^2-10^3$ , где  $l$  – длина кристалла,  $d$  – его диаметр. Если бы этой анизотропии не было, свободно растущие кристаллы имели бы форму шара. В случае «идеальной» формы роста кристалла грани, принадлежащие каждой из простых форм, участвующих в его огранке (куб, октаэдр, додекаэдр и т. д.), одинаковы по размеру.

Вынужденная форма роста – наличие поверхности, ограничивающей рост кристалла в определенных направлениях.

Все поликристаллические образцы имеют вынужденную форму роста (взаимовлияние кристаллов на их рост), а различные виды ориентации затравки приводят к свободной кристаллизации (промежуточный вариант между свободной и вынужденной формами роста кристаллов). Вынужденную форму роста имеют кристаллы, выращенные из расплава, кристаллы в горных породах и технических материалах: металлах, керамике и т. д. Можно и кристаллу, растущему из раствора, придать вынужденную форму роста, ограничив какой-либо оболочкой рост во всех нежелательных направлениях и оставив ему единственную возможность роста в нужном направлении.

Грани свободно растущего кристалла перемещаются параллельно самим себе, поэтому углы между ними остаются постоянными (закон постоянства углов кристалла). Скорость перемещения грани, измеренная по нормали к ней, называется поэтому «нормальной скоростью роста грани» –  $Y_N$ .

### 3.1.1. Пирамиды роста кристаллов

Каждая грань свободно растущего кристалла, перемещаясь во время его роста параллельно самой себе, создает в кристалле как называемую пирамиду роста, опирающуюся на эту грань как на основание. Если во время роста кристалла соотношение нормальных скоростей роста его граней меняется, то пирамиды роста оказываются кривоугонными (рис. 33).

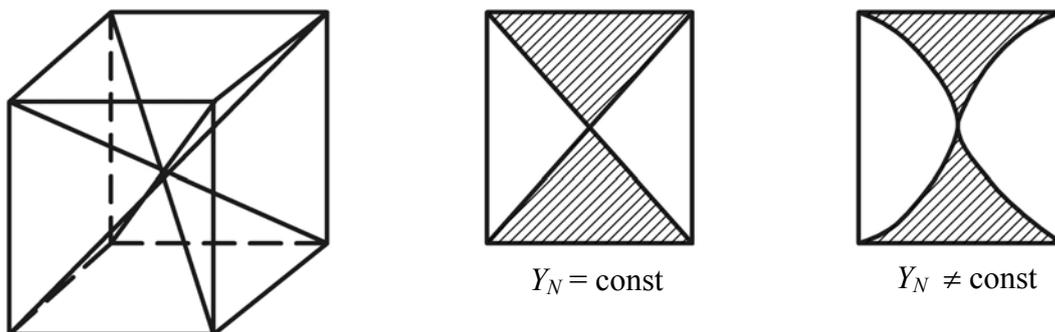


Рис. 33. Пирамиды роста граней в кристалле

Пирамиды роста граней разных простых форм физически различны. Они обладают разной концентрацией дефектов и примесей и, соответственно, разными радиационной стойкостью и физическими свойствами. Это обстоятельство нужно учитывать при вырезании из данного кристалла затравочного кристалла для выращивания нового.

Отчетливо наблюдаемое, особенно после  $\gamma$ -облучения, зонарное и секториальное строение кристаллов – результат и свидетельство неравновесного захвата примесей растущим кристаллом; диаграммы состояния, построенные в результате опытов с такими кристаллами, – не вполне корректны.

Процессы роста сопровождаются серией интересных явлений как результата взаимодействия растущего кристалла с окружающей средой. В частности, к таким явлениям относятся: захват и отталкивание примесей, концентрационное переохлаждение, кристаллизационное давление, выделение теплоты кристаллизации, разделение зарядов, возникновение конвекции и т. д.

### **3.1.2. Влияние примесей на форму роста кристаллов и совершенство граней**

В настоящее время не вызывает сомнений вывод о том, что физико-химические свойства среды – основной после внутренней структуры фактор, определяющий облик кристалла и степень его однородности. Воздействие примесей на облик кристалла сложно по своей природе и поэтому не может трактоваться с единой точки зрения.

Рядом ученых с позиций кристаллохимических и современных представлений о природе растворов приняты попытки установления взаимосвязи формы кристаллов и степени диссоциации кристаллизующего вещества, а также характера взаимодействия его компонентов с диссоциирующими химическими комплексами раствора.

На основе экспериментальных данных исследования образования кристаллов NaCl разной формы под влиянием примесей показано, что при неравномерном притоке компонентов вещества с большей скоростью растут грани, плоские сетки которых составлены разноименными ионами. При равномерном притоке компонентов с большей скоростью растут грани с плоскими сетками из одноименных ионов, при этом сетки из катионов кладутся на слои анионов. Полагают, что примеси могут влиять на скорость роста грани только при вхождении их в кристалл. Входя в кристалл, примесь делает его дефектным, изменяя скорость его роста. Экспериментально установлено, что кристаллы с круглыми макроскопическими дефектами, особенно трещинами, растут во много раз

быстрее, чем визуально однородные. С увеличением же скорости роста граней кристалла растет их способность к захвату примесей. Эта цепочка процессов может привести к изменению соотношения скоростей роста граней кристалла, что сопровождается изменением формы и габитуса кристалла. Вхождению примесей в кристалл всегда предшествует акт адсорбции частицы примеси на той или иной грани, и вопрос сохранения ее в кристалле определяется сравнительной энергией связей кристалл – примесь и кристалл – кристаллизующееся вещество, большим или меньшим сродством структуры примеси и грани кристалла.

В основе одного из механизмов воздействия примеси на форму роста кристаллов лежит адсорбционный механизм (имеется в виду хемосорбция и физическая адсорбция примесей). В данном случае следует упомянуть роль растворителя в качестве примеси, адсорбирующейся на гранях растущего кристалла. Это подтверждается иногда резким различием облика кристаллов, выращенных из различных растворителей. Поверхность кристалла избирательно адсорбирует молекулы растворителя (сольватируется). Сольватация зависит от пересыщения раствора (химизм адсорбата) и энергии нескомпенсированных зарядов на поверхности граней адсорбента. Если растворителем является  $H_2O$ , то элементарный процесс можно представить как дегидратацию участков кристаллической поверхности и адсорбцию в этих местах ионов вещества из раствора. Различие в степени гидратации граней кристалла усугубляет анизотропию скоростей его роста. В первую очередь ограничивается рост сильно гидратируемых граней.

Введение в раствор поверхностно-активных веществ (ПАВ) вызывает неодинаковое изменение интенсивности адсорбции на разных гранях растущего кристалла, что позволяет в ряде случаев получать химически чистые кристаллы с заданной огранкой.

Неравномерным вхождением примесей в кристалл обусловлен секториальный рост последних и, соответственно, секториальное строение кристаллов. Строгое постоянство скоростей роста граней кристалла за весь период его образования сохраняется в редких случаях. В соответствии с изменяющимися внешними условиями в идеале плоская граница между пирамидами роста двух соседних граней становится изогнутой, ступенчатой или какой-нибудь более сложной формы. Чем быстрее растет кристалл, тем труднее происходит выравнивание концентрации около кристалла, тем больше и соответствующие градиенты. Поэтому секториальный (иногда его называют скелетный) рост характерен для больших пересыщений. В некоторых случаях образуются боковые ответвления от выступов. Секториаль-

ный рост трансформируется в дендритный. Скелетные и дендритные формы кристаллов образуются при росте кристаллов из растворов, расплавов и паров. Морозные узоры на окнах и формы снежинок являются хорошими примерами дендритной кристаллизации льда. Если во время роста кристалла тот или иной фактор, оказывающий влияние на степень однородности или химический состав кристалла, меняется периодически, то кристалл приобретает зонарное строение. Примесь может входить неравномерно по площади грани в зависимости, например, от распределения ступеней и изломов на грани. Зонарное строение характерно для многих минералов, например турмалина. Неравномерное распределение примесей в объеме кристалла вызывает гетерометрию кристалла, которая частично компенсируется упругими деформациями. При превышении предела прочности кристалла появляются трещины. Трещиноватостью, обусловленной гетерометрией, вероятно, можно объяснить появление скрученных кристаллов.

### **3.1.3. Влияние физико-химических свойств среды на последовательность кристаллизации и форму роста кристаллов**

В настоящее время существует ряд экспериментальных подтверждений существования тесной взаимосвязи структуры среды кристаллизации и кристаллизующегося вещества. Чувствительным индикатором являлся габитус кристаллов.

Плоскости плотнейших упаковок, характеризующиеся минимальной поверхностной энергией, служат теми гранями, которые определяют форму и габитус кристалла. В кубической сингонии это грани (111), например, меди, алмаза и других веществ; в гексагональной сингонии – грани моноэдра SiC, пинакоида Mg, базопинакоида оливина  $(\text{Fe,Mg})_2[\text{SiO}_4]$ , топаза  $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F},(\text{OH}))_2$ , брукита  $\text{TiO}_2$ , пироксенов и амфиболов. Отмечено, что если даже слои плотнейшей упаковки окажутся электрически нескомпенсированными с наружной стороны, то и тогда они формируют огранку. Таковы грани октаэдра в шпинелях, пинакоида в корунде и гематите; грани призмы в рутиле, касситерите и т. д. Устойчивое существование таких ненасыщенных граней объясняется возможной заменой в наружном слое толщиной в один атом двухвалентных ионов кислорода на слой из имеющих тот же радиус ионов  $\text{F}^-$  или  $(\text{OH})^-$ , являющихся минерализаторами. В свете изложенного возможна и иная интерпретация роли минерализатора: ионы  $\text{F}^-$  или ионы  $\text{OH}^-$ , адсорбируясь электрически нескомпенсированными плотноупакованными слоями, тормозят рост этих граней.

Роль минерализаторов, блокирующих грани, играют и мелкие катионы В, N, С, обычно располагающиеся в центре треугольников из атомов кислорода.

К минерализаторам относят  $WO_3$  с  $W^{6+}$ , способным образовывать вокруг себя тетраэдры, уплощенные по одной из двойных осей и поэтому близкие к плоскому квадрату (структура  $CaWO_4$ ). При приближении  $W^{6+}$  к слою плотнейшей упаковки в последнем вокруг иона  $W^{6+}$  возникает координационный тетраэдр, соответствующий участок поверхности становится нейтральным и, следовательно, законсервированным. С позиции представлений о роли минерализатора в оформлении растущего кристалла можно объяснить, почему галогениды имеют обычно форму куба, оксиды – октаэдра, сульфиды – кубоктаэдра. Таким образом, подводя итоги обзора экспериментальных данных о влиянии примесей на кинетику роста кристаллов и их морфологию, можно отметить, что взаимодействие кристалла с примесями может носить как термодинамический, так и кинетический характер.

В термодинамическом плане примеси смещают точку равновесия на диаграммах состояния. В результате в присутствии примесей происходит изменение  $\Delta C$  или  $\Delta T$  среды. Присутствие большего количества третьего (примесного) компонента среды может изменить ее структуру, что, естественно, скажется на транспортных условиях в среде, поскольку изменяются коэффициенты диффузии и вязкость.

В кинетическом плане примесь влияет главным образом посредством адсорбции на растущей поверхности кристалла. При этом примеси могут адсорбироваться на поверхности в любых положениях: в изломах, ступенях, на атомарно-гладких участках. Адсорбция примесей может приводить как к уменьшению, так и увеличению скорости роста кристалла. Замедление роста связано с тем, что адсорбированные на поверхности примеси изменяют плотность изломов, большая их часть может оказаться отравленной примесями. Благодаря этому среднее расстояние  $\lambda$  между свободными изломами увеличивается и скорость роста падает. Для не взаимодействующих друг с другом атомов примеси

$$\lambda = \lambda_0 + \varepsilon p, \quad (67)$$

где  $\lambda_0$  – расстояние между изломами в отсутствие примесей;  $\varepsilon$  – константа;  $p$  – давление пара примеси.

Особенно сильное влияние примеси оказывают на послойный рост кристаллов. При послойном росте примеси тормозят движение ступеней, что приводит к укрупнению ступеней и связанному с этим

падению нормальной скорости роста грани. При нормальном механизме плотность изломов велика, и поэтому для их отравления требуется гораздо больше примесей.

Энергия адсорбции примесей различна для разных граней кристалла. Поэтому влияние примесей на скорости роста граней носит индивидуальный характер. Изменение соотношения скоростей роста граней кристалла под действием примесей используется как формирующий фактор. В настоящее время для огромного числа кристаллов установлены соответствующие примеси – модификаторы формы.

Примеси не только влияют на скорость роста и форму кристаллов, но и могут захватываться в процессе роста и влиять на свойства кристалла. Если захватывается примесь в виде отдельных атомов или молекул, то говорят о гомогенном захвате примесей. Если захватываются примесные частицы более крупных размеров (коллоидные частицы размерами  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  см), то захват называется гетерогенным. При равновесном захвате примеси равномерно распределяются по объему кристалла. При неравновесном захвате они распределяются зонально, т. е. имеет место хронологическая неоднородность захвата и распределение примесей в кристалле – образуются слои с различной концентрацией примесей.

Захват (распределение) примесей кристаллом количественно характеризуется коэффициентом

$$k = C_k / C_c, \quad (68)$$

где  $C_k$  и  $C_c$  – концентрация примесей в кристалле и среде соответственно.

Если  $k < 1$ , то примесь отталкивается растущим кристаллом, ее концентрация в среде в процессе роста увеличивается.

Если процесс роста идет настолько медленно, что в результате диффузии успевает выровняться концентрация примесей не только в среде, но и в кристалле, то концентрация примесей в кристалле характеризуется равновесным коэффициентом распределения примесей.

Равновесное распределение примесей в кристалле задается диаграммой состояния. На рис. 34 приведены фрагменты диаграмм систем, в которых примесь  $B$  понижает ( $a$ ) и повышает ( $b$ ) точку плавления вещества  $A$ .

Если кристалл имеет состав  $C_0$ , то при температуре  $T_1$  состав жидкой фазы отвечает составу  $C_L$ , твердой –  $C_S$  и  $k_0 = C_S / C_L$  – равновесный коэффициент распределения примесей.

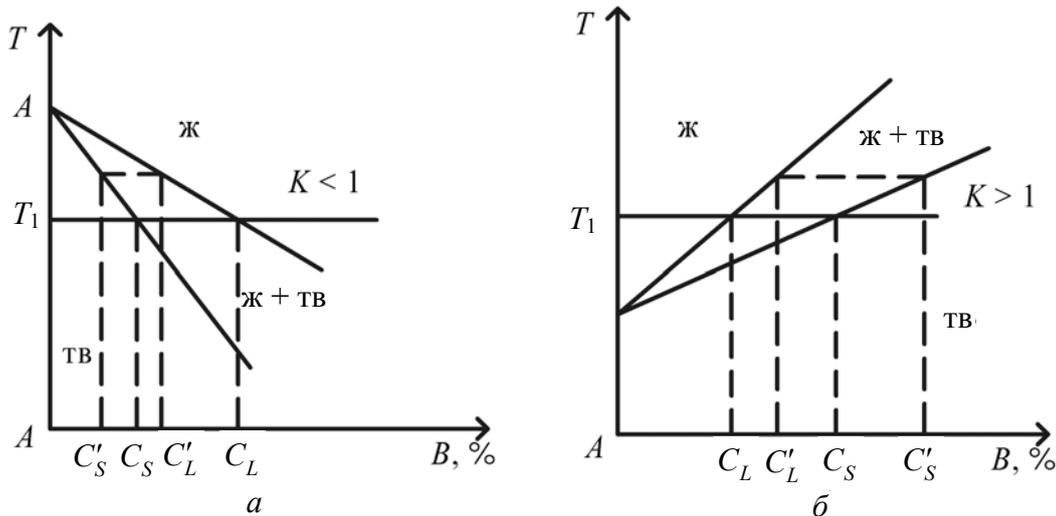


Рис. 34. Участки диаграмм состояния систем  $A - B$ :  
 $A$  – основное вещество;  $B$  – примесь

Однако коэффициенты диффузии в среде и кристалле различны, поэтому измеряемый на практике эффективный коэффициент захвата  $k$  не совпадает с  $k_0$ . Коэффициент  $k$  тем больше отличается от  $k_0$ , чем больше скорость роста.

### 3.1.4. Кристаллизационное давление

Растущий кристалл, встречая на своем пути какое-либо препятствие, оказывает на него давление, которое называется кристаллизационным.

Благодаря кристаллизационному давлению растущий кристалл способен отталкивать не только микрочастицы, но и тела макроскопических размеров. Природа кристаллизационного давления не совсем ясна. Обычно ее связывают с существованием тонкой пленки жидкости между кристаллом и препятствием. Пленка удерживается молекулярными ван-дер-ваальсовыми силами. Стремление этих сил увеличить толщину пленки приводит к возникновению расклинивающего давления, которое увеличивается в условиях кристаллизации. В системе кристалл – препятствие выполняется условие

$$\sigma_{кп} > \sigma_{кж} + \sigma_{жп}, \quad (69)$$

где  $\sigma_{кп}$ ,  $\sigma_{кж}$ ,  $\sigma_{жп}$  – поверхностная энергия на границе кристалл – препятствие, кристалл – жидкость и жидкость – препятствие. Причем поверхностная (а следовательно, и свободная) энергия системы увеличивается с уменьшением расстояния между кристаллом и пре-

пятствием (рис. 35). Это создает движущую силу, стремящуюся сохранить величину этого расстояния на определенном уровне. Необходимо, чтобы существовал поток жидкости в пограничную область. При кристаллизации поток вещества обеспечивается диффузией. Если не учитывать анизотропию кристалла и среды, то кристаллизационное давление, согласно термодинамическим оценкам, выражается формулой

$$P = (kT / V_0)(\Delta C / C_0), \quad (70)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $V_0$  – объем частицы;  $\Delta C / C_0$  – пересыщение.

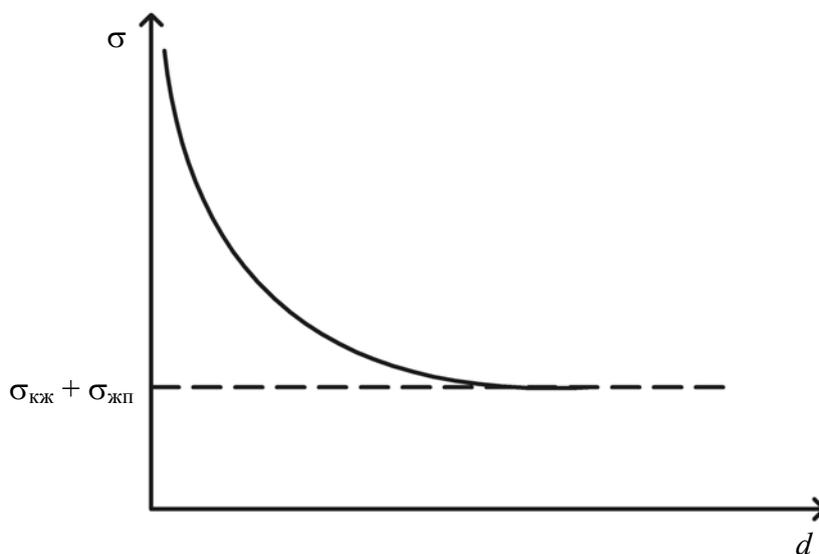


Рис. 35. Изменение поверхностной энергии в зависимости от расстояния  $d$  между кристаллом и препятствием

Экспериментальные данные, полученные А. В. Шубниковым по измерению кристаллизационного давления, дали значение  $0,41 \cdot 10^2$  Па. По данным других авторов это давление может достигать  $(30-40) \cdot 10^5$  Па. Численные оценки по формуле (70) при  $\Delta C / C_0 \approx 10^{-3}$ ,  $T = 300$  К,  $V_0 = 3 \cdot 10^{-23}$  дают  $P \approx 14 \cdot 10^5$  Па. Теоретические и экспериментальные работы В. Я. Хаимова-Малькова показали, что противоречия разрешаются в пользу больших давлений. При малых пересыщениях (перехлаждениях) кристаллизационное давление практически не зависит от природы вещества и природы препятствия. Увеличение  $\Delta C$  или  $\Delta T$  способствует как росту  $P$ , так и увеличению вероятности захвата кристаллом частиц, а следовательно, приводит к перераспределению ско-

ростей роста различных участков грани кристалла, что в результате сказывается на его морфологии.

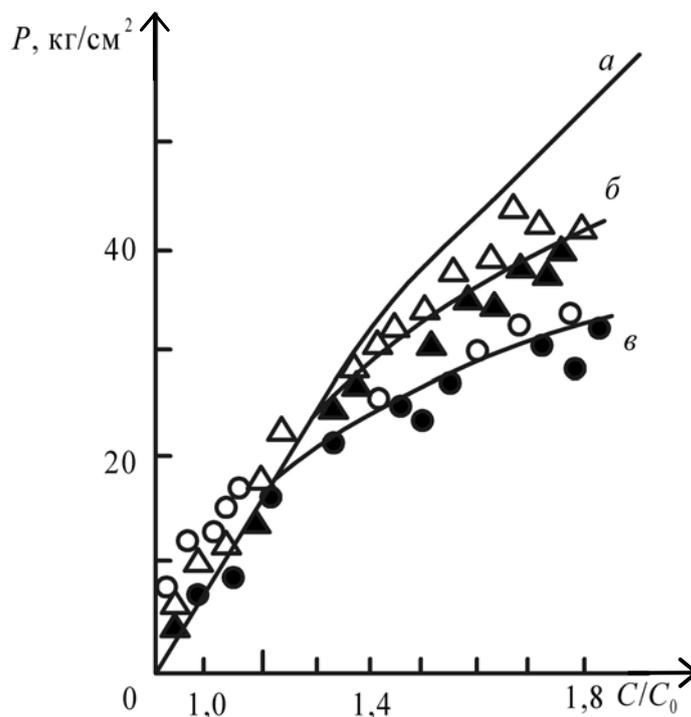


Рис. 36. Данные по определению кристаллизационного давления растущим кристаллом алюмокалиевых квасцов: *a* – теоретическая кривая; *б* – эксперимент, грань (111); *в* – эксперимент, грань (110). Темные кружки и треугольники – кристалл растет, светлые – рост прекратился

График зависимости максимального веса груза, поднимаемого кристаллом алюмокалиевых квасцов при различных пересыщениях в растворе, дан на рис. 36.

### 3.1.5. Влияние температуры, $\Delta C$ , $\Delta T$ и движения раствора (расплава) на форму роста кристаллов

Чем более пересыщен раствор, тем быстрее протекает кристаллизация, что отражается на однородности и форме кристаллов. Так, например, на кристаллах сахарозы и сегнетовой соли отмечалось усложнение облика кристалла по мере увеличения степени пересыщения. Для неполярных кристаллов установлено при этом упрощение форм.

С точки зрения молекулярно-кинетических теорий объяснение влияния  $\Delta C$  достаточно просто: чем больше  $\Delta C$ , тем меньше зародыш;

двумерный зародыш может сократиться до нульмерного. Грань, образуемая двумерными зародышами, вырождается, когда они становятся одномерными или нульмерными.

Авторы работ, в которых учитывается анизотропия кристалла, придерживаются той точки зрения, что при росте кристаллов процесс, обратный сольватации молекул, происходит не одинаково на разных гранях кристалла. По мере изменения пересыщения происходит изменение состава и структуры раствора, изменяется облик кристалла.

Эффекты пересыщения, меняющихся температур, скоростей движения жидкости относительно кристалла сказываются прежде всего на изменении характера самого раствора, степени его неоднородности, устойчивости. Существенно, что при этом изменяется толщина адсорбционных слоев на поверхности кристалла и, следовательно, скорость диффузии вещества через них. Изменение  $\Delta C$  и  $T$  существенно сказывается на состоянии физически адсорбированного полимолекулярного слоя  $H_2O$  с его обычно слабыми силами связи, а через него и на скорости диффузии вещества к грани.

Другая концепция, которая в настоящее время приобретает все большее признание, основана на представлениях о росте кристаллов за счет комплексов и кристаллитов. Условия роста кристаллов определяются не только пересыщением, но и составом и соотношением строительных комплексов в кристаллизационной среде и пересыщением среды по отношению к комплексу. При разных температурах равновесная концентрация комплексов различна.

На форму роста кристалла оказывает влияние естественное или принудительное движение жидкости у поверхности кристалла.

Применяются разные формы принудительного движения (круговая, реверсивная), но наиболее эффективной является хаотическая. Это лучший способ выравнивания пересыщения раствора.

Концентрационные потоки, разная скорость транспорта частиц к поверхности кристалла в различных точках обуславливают анизотропию скорости роста и в конечном итоге изменение габитуса кристалла.

### **3.1.6. Явление геометрического отбора (конкурирующий рост)**

Среди факторов, влияющих на форму роста кристалла, следует отметить особую роль, которую играет положение (ориентация) кристалла в сосуде. Зависимость формы кристалла от положения в сосуде

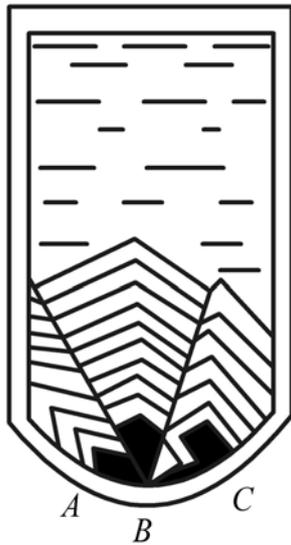


Рис. 37. Геометрическая  
схема закона  
Гросса – Мюллера

выражает закон Гросса – Мюллера, который назван А. В. Шубниковым принципом геометрического отбора.

Если на одном конце трубки с перетяжкой, наполненной переохлажденной жидкостью, возникает большое число произвольно ориентированных зародышей, то в процессе их дальнейшего роста выживает, как правило, только один, ось которого оказалась в выгодном геометрическом положении, параллельном образующей трубки (рис. 37).

Кристалл *B* ориентирован длинной диагональю ромба вдоль оси пробирки, кристалл *C* – короткой диагональю, а кристалл *A* – произвольно (рассматриваем двумерную модель). Данный принцип умело используют на практике для роста монокристалла и поликристаллического агрегата.

На форму роста влияет форма затравочного кристалла. В практике выращивания монокристаллов затравкам придается форма, которая обеспечивает быстрый рост кристалла, а также способствует тому, чтобы часть выращенного кристалла, регенерирующая затравку, была наименьшей. В основе явления геометрического отбора (конкурирующего роста кристаллов) лежит анизотропия роста кристаллов в разных направлениях.

Это явление характерно и для роста граней одного кристалла, причем соотношение скоростей роста граней является результатом этой конкурентной борьбы. Грани, обладающие наибольшей нормальной скоростью роста, обычно зарастают, постепенно исчезая, грани, медленно растущие, разрастаются, при этом немаловажное значение имеет взаимное расположение конкурирующих граней. Если две медленно растущие грани *b* пересекаются под углом  $\alpha$  с внешней стороны быстро растущей грани *a*, то быстро растущая грань не меняет своих размеров, если  $V_b / V_a = \sin \alpha / 2$ ; она разрастается, если  $V_b / V_a > \sin \alpha / 2$ , и зарастает, когда  $V_b / V_a < \sin \alpha / 2$  (рис. 38, *a*). Если быстро растущая грань *a* пересекает грани *b* под прямым углом, она не зарастает, но размеры граней *b* увеличиваются значительно быстрее, чем размеры граней *a* (рис. 38, *б*). Наконец, если быстро растущая грань *a* пересекает медленно растущие грани *b* под острым углом, она также не зарастает и ее размеры увеличиваются довольно быстро (рис. 38, *в*).

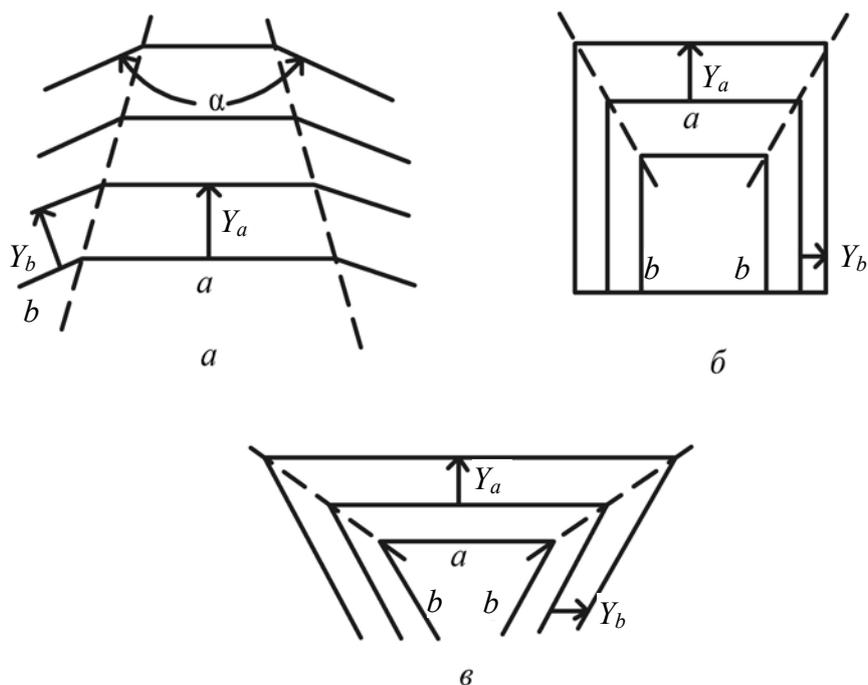


Рис. 38. Рост трех граней кристалла с различными скоростями

Последний случай довольно редкий, но возможен в кристаллах низших сингоний.

### 3.2. Влияние различия в скорости роста граней на огранку свободно растущего кристалла

Итак, в процессе роста кристалла его форма постепенно изменяется. Свободно растущий кристалл ограняется наиболее медленно растущими гранями. Другими словами, огранка кристалла – это функция соотношения скоростей роста его граней. Эти соотношения выводятся из простых геометрических построений, примеры которых приведены ниже.

**Пример 1.** Рост гипотетического двумерного кристалла (рис. 39).

Если  $Y(11) : Y(01) \geq \sqrt{2}$ , то кристалл ограняется только ребрами (01) (рис. 39, а).

Если же  $Y(11) : Y(01) \leq \frac{\sqrt{2}}{2}$ , то кристалл ограняется гранями (11).

Если же  $\frac{\sqrt{2}}{2} < Y_{(11)} / Y_{(01)} < \sqrt{2}$  (рис. 39, в), существуют и (01), и (11).

В конечном счете кристалл приходит в равновесие со средой, из которой растет. Форма кристалла, которая находится в устойчивом равновесии со средой, называется равновесной.

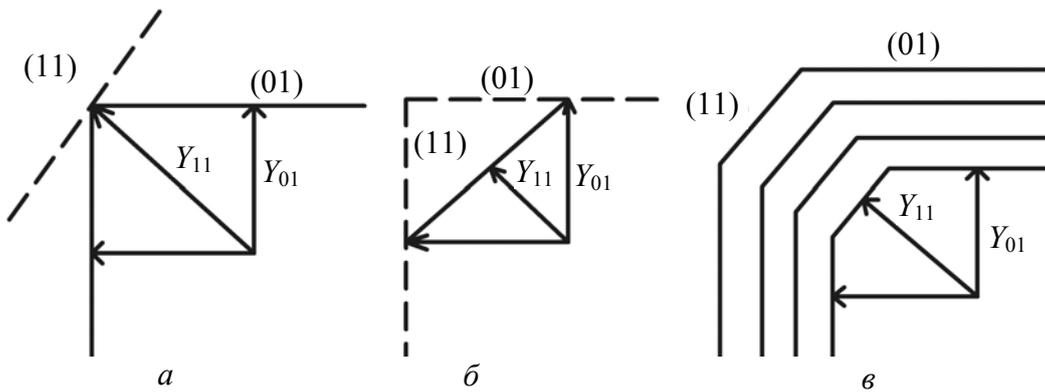


Рис. 39. Влияние скоростей роста граней на огранку двумерного кристалла

Например, для алмаза октаэдр – единственная равновесная форма, но возможно образование и множества других неравновесных форм.

Кристалл из бесчисленного множества возможных граней выбирает только некоторые равновесные формы. Понятие равновесной формы кристалла, являющееся основой для анализа форм роста, было введено Дж. Гиббсом и П. Кюри. Однако еще в XIX веке Бравэ высказал предположение о зависимости скорости роста разных граней кристаллов от плотности упаковки частиц в разных плоских сетках пространственной решетки: плоскости с максимальной плотностью растут с наименьшими скоростями и, разрастаясь, подавляют быстро растущие грани. Другими словами, принцип Бравэ формулируется так: равновесная форма кристалла ограна самыми плотноупакованными гранями, или гранями с наибольшей ретикулярной плотностью. Ретикулярная плотность равна числу узлов плоской сетки, приходящихся на единицу ее поверхности.

Сравним для примера в кристаллах кубической сингонии плотность упаковки граней куба, октаэдра, додекаэдра. Случай примитивной кубической решетки показан на рис. 40.

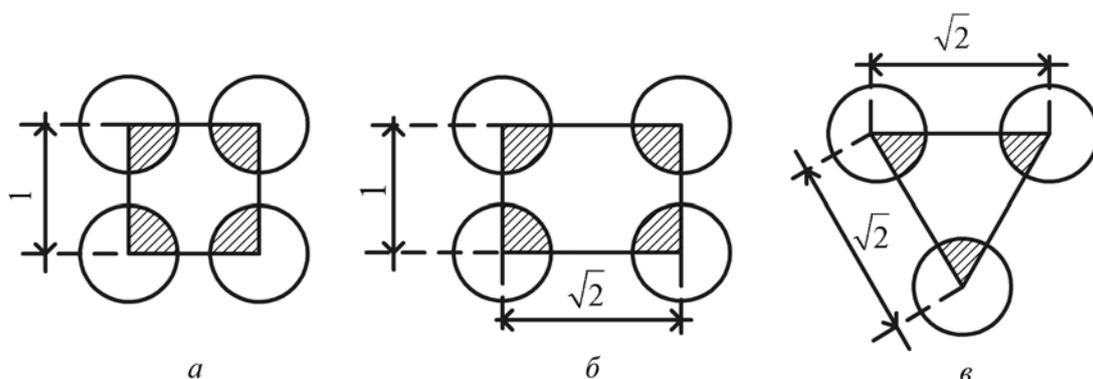


Рис. 40. Простая кубическая решетка и ее сечения:  
 $a$  – (100);  $b$  – (110);  $c$  – (111)

Расчет показал наибольшую плотность упаковки у плоскостей (100). Кристаллы ограняются гранями куба.

Проделав легко такие же расчеты для гранецентрированной кубической решетки, Вы убедитесь, что наибольшей плотностью упаковки обладают грани (111), и для объемно-центрированной кубической решетки – грани (110).

а) Плоскость (100)

$$\text{Количество узлов: } \frac{1}{4} \cdot 4 = 1.$$

$$\text{Плотность упаковки: } 1 / 1 = 1.$$

б) Плоскость (110)

Плотность упаковки:

$$(\frac{1}{4} \cdot 4) / (1 \cdot \sqrt{2}) = 0,7.$$

в) Плоскость (111)

Плотность упаковки:

$$(\frac{1}{2}) / (\sqrt{3} / 2) = 0,58.$$

При таком подходе становится понятным многообразие форм кристаллов одного и того же вещества – все это различные формы, в большей или меньшей степени приближающиеся к равновесной форме. Кристалл может иметь различные формы роста, но обязательно одну равновесную форму. Алмаз обычно встречается в следующих формах: 1) октаэдр; 2) ромбододекаэдр; 3) куб; 4) комбинации (октаэдра, куба, додекаэдра); 5) различные кривогранные кристаллы.

Все это разные формы роста, а равновесная форма – октаэдр.

Если все грани, принадлежащие одной простой форме, равны друг другу, форма называется идеальной формой роста кристалла.

В соответствии с законом Бравэ, кристаллы кубической сингонии чаще всего ограняются наиболее плотноупакованными гранями (100), (110) и (111). Например, при выращивании монокристаллов свинца, имеющих гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК), основной формой роста являются грани (111).

Закон Бравэ с успехом оправдывается не только на примере свинца, но и всех металлов с ГЦК-решеткой (Al, Cu, Ag, Au, Pb,  $\gamma$ -Fe, Pt, Ni и др.). Для них наиболее плотноупакованной гранью является грань (111) и, действительно, равновесная форма этих кристаллов – октаэдр.

Вывод: наибольшая плотность упаковки в кристаллах с примитивной кубической решеткой – у плоскостей (100). Такие кристаллы

стремятся ограняться гранями куба. Поскольку принцип Бравэ учитывает лишь расположение узлов кристаллической решетки, совершенно игнорируя химический состав и природу химической связи в кристалле, гранями куба ограняются кристаллы со структурой типа NaCl, MgO и др.

Для металлов гексагональной системы (Mg, Zn, Cd) наиболее плотноупакованная – грань базиса, или пинакоида. Поэтому для кристаллов этих металлов равновесной формой является призма, ограниченная двумя гранями пинакоида. Плотность упаковки на боковых гранях в 1,633 раза меньше, чем на гранях базиса.

### 3.3. Принцип Гиббса – Вульфа – Кюри

В 1885 г., через несколько лет после появления теории Бравэ, Пьер Кюри сформулировал свою теорию роста кристаллов, согласно которой кристалл, находящийся в равновесии с паром, раствором или расплавом, принимает такую огранку, при которой его поверхностная энергия имеет наименьшее значение. Подобную теорию высказал в 1878 г. Гиббс, исходя из термодинамических соображений. Если не касаться некоторых деталей, то основное содержание этой теории может быть сведено к двум положениям. Первое касается условий, при которых устанавливается равновесие между кристаллом и кристаллизующей средой. Как было показано Гиббсом на основе фундаментальных положений теории фазовых равновесий, такое равновесие кристалла с окружающей его средой устанавливается в том случае, когда при постоянном объеме кристалла суммарная поверхностная энергия его граней достигает минимума:

$$\sum_{i=1}^n \sigma_i S_i = \min \quad \text{при } V = \text{const}, \quad (71)$$

где  $\sigma_i$  – удельная поверхностная энергия  $i$ -й грани;  $S_i$  – ее площадь;  $V$  – объем кристалла.

Это уравнение лежит в основе современных теоретических работ по росту кристаллов и, особенно, исследований равновесных форм и форм роста.

Для реальных кристаллов условие (71) оказывается недостаточным. Свободная объемная энергия равных по объему кристаллов может быть различной в зависимости от числа, качества и распределения дефектов. Свободная объемная энергия внутренних напряжений вызывает образование дислокаций, микротрещин и других дефектов, из-

меняющихся абсолютные и относительные скорости роста граней. Колебания свободной объемной энергии у реальных кристаллов могут оказаться значительно больше их поверхностной энергии, таким образом, могут перекрывать ее влияние на огранку и габитус кристаллов равновесной формы.

Поэтому для равновесной формы реального кристалла необходимо учитывать также условия минимума объемной свободной энергии пирамид роста кристалла. Если допустить, что величина объемной свободной энергии, связанной с нарушениями неоднородностей кристалла, постоянна в пределах каждой пирамиды роста и может быть различной у разных пирамид роста, то уравнение Гиббса для реального кристалла запишем следующим образом:

$$\sum_{i=1}^n \Delta G_{v_i} V_i + \sum_{i=1}^n \sigma_i S_i = \min, \quad (72)$$

причем  $V_1 + V_2 + \dots + V_i = V$ , где  $\Delta G_{v_i}$  – объемная энергия Гиббса;  $V_1, V_2, V_i$  – объемы пирамид роста граней;  $V$  – общий объем кристалла  $\sigma_i$  – удельная свободная поверхностная энергия  $i$ -й грани.

Если кристалл находится в равновесии с раствором, паром или расплавом, то с точки зрения термодинамики лишь одна форма (равновесная) будет иметь наиболее устойчивое состояние. Все остальные формы являются формами роста. Они менее устойчивы и поэтому должны постепенно трансформироваться, приближаясь к равновесной форме.

Это обуславливается тем, что равновесное давление пара, равновесная концентрация в растворе и температура плавления для граней разных простых форм должны быть, строго говоря, различными, подобно тому, как они оказываются различными для макро- и микрокристаллов. Поэтому при одной и той же концентрации раствор может оказаться ненасыщенным относительно одной простой формы и перенасыщенным относительно граней другой простой формы одного и того же кристалла. В результате одни грани могут растворяться, а другие расти за их счет. Действительно, на выточенном из кристалла шаре, помещенном в насыщенный раствор, через некоторое время появляются грани. Это объясняется тем, что при вытачивании обнажились более растворимые грани, которые и начали растворяться в растворе, более насыщенном относительно других граней. Произошло переотложение вещества. Однако этот процесс быстро прекращается и появившиеся физически возможные грани уже не изменяются.

Если же поместить сравнительно крупный кристалл (тот же шар с появившимися гранями) в насыщенный пар или раствор при постоянной температуре, то различие в давлении пара или в растворимости граней оказывается исчезающе малым. Оно не может привести к образованию равновесной формы. Кристалл неопределенно долго будет сохранять свою форму роста и не приобретет равновесную форму.

Например, растворимость граней (111), (100) и (110) кристаллов алюмокалиевых квасцов размером от 2 до 20 нм оказалась практически одинаковой.

Однако если система отклоняется от равновесия, различие в растворимости или в равновесном давлении пара над разными гранями начинает сказываться. На этом и основан предложенный А. В. Шубниковым метод определения формы кристалла, наиболее устойчивой в данных условиях.

Если периодически частично растворять, а затем вновь закристаллизовывать шар, выточенный из кристалла и помещенный в периодически нагреваемый и охлаждаемый насыщенный раствор, то, в конце концов, шар превратится в кристалл наиболее устойчивой формы. При периодическом небольшом растворении и последующей кристаллизации будут исчезать грани, не соответствующие равновесной форме кристалла, и оставаться грани, соответствующие равновесию. Это происходит потому, что с медленно растущих граней, принадлежащих равновесной форме, при растворении удаляется больше вещества, чем возвращается обратно при охлаждении раствора. Избыток осаждается на остальных гранях, которые в результате растут быстрее и зарастают, исчезая из огранки кристалла.

Из кристалла алюмокалиевых квасцов был выточен шар и помещен в насыщенный раствор алюмокалиевых квасцов. Температура раствора периодически незначительно колебалась. Вначале на шаре появились грани (111), (110), (100), (122), (112) и (120). После того как эти грани вступили в соприкосновение, начался геометрический отбор, в результате которого из огранки начали исчезать быстро растущие грани. Первыми исчезли грани (120), затем грани (122) и (112), грани куба (100) и ромбооктаэдра (111).

Эта последовательность соответствует отношению нормальных скоростей роста граней:

$Y_{111} : Y_{110} : Y_{100} : Y_{122} : Y_{112} : Y_{120} = 1 : 4,8 : 5,9 : 9,5-11,1 : 26,7$ . Через шесть месяцев, благодаря попеременному растворению и росту, шар превратился в октаэдр, который в дальнейшем уже не изменялся при небольших колебаниях температуры (рис. 41).

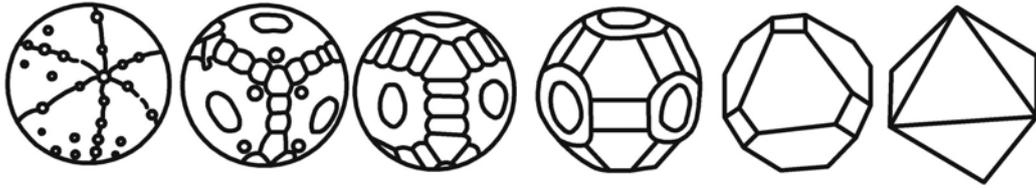


Рис. 41. Постепенное изменение формы сферического кристалла квасцов, погруженного в насыщенный раствор

Из этого опыта вытекает интересное и важное следствие: наиболее устойчивая, равновесная форма кристалла не изменяется при колебаниях температуры раствора, т. е. количество вещества, растворившегося с каждой грани при нагревании, становится равным количеству вещества, осадившегося при охлаждении.

Однако в макроскопических кристаллах реализуется не сама равновесная форма, а только принадлежащие ей грани. Они могут образовывать форму роста, но их размеры будут иными, чем у равновесной формы; другими словами, экспериментально по формам роста можно определить ограничение, но не габитус равновесной формы.

Вполне очевидно, условия (71) и (72) могут дать представление лишь о конечном результате роста кристалла равновесной формы. Для того чтобы получить некоторые сведения о динамике процесса формирования такого кристалла, целесообразно условие минимума поверхностной энергии дополнить выводами из известной теоремы Вульфа, сформулированной автором в 1901 г.

Согласно теореме Вульфа, минимум суммарной поверхностной энергии кристаллического многогранника достигается при таком соотношении граней, когда они удалены от некоторой точки  $O$ , совпадающей с трехмерным зародышем, на расстояния, пропорциональные их поверхностным энергиям (рис. 42). Из теоремы следует, что соотношение между длинами нормалей, проведенных из точки  $O$  к соответствующим граням, и величинами поверхностных энергий этих граней описывается равенством

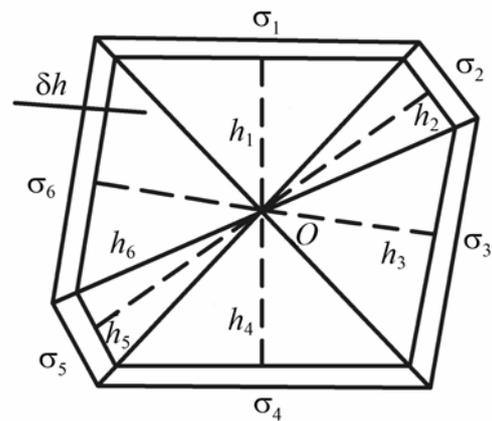


Рис. 42. Схематическое изображение кристаллического многогранника с указанием длин нормалей и величин поверхностных энергий граней

$$h_1 : h_2 : h_3 : h_4 \dots = \sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 : \sigma_4 \dots \quad (73)$$

С другой стороны, поскольку все грани кристалла сформированы за один и тот же промежуток времени, длины нормалей к граням должны быть пропорциональны величинам скоростей роста кристаллов в направлении соответствующих граней:

$$h_1 : h_2 : h_3 : h_4 \dots = Y_1 : Y_2 : Y_3 : Y_4 \dots \quad (74)$$

Из сравнения равенств (73) и (74) следует важный вывод о том, что скорости роста кристалла в направлении определенных граней пропорциональны величинам поверхностных энергий этих граней:

$$Y_1 : Y_2 : Y_3 : Y_4 \dots : Y_i = \sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 : \sigma_4 : \sigma_i \quad (75)$$

Теорема Г. В. Вульфа дает способ построения равновесной формы кристалла, для которого известна полярная диаграмма удельной поверхностной энергии.

Если на полярной диаграмме  $\sigma(n)$  провести плоскости, перпендикулярные к радиусам-векторам, то тело, все точки которого могут быть достигнуты из начальной точки, не пересекая ни одну из плоскостей, отвечает равновесной форме кристалла.

Таким образом, равновесная форма кристалла зависит от энергетике поверхности  $\sigma(n)$  и при определенном ее виде может быть образована не только плоскими гранями, но и кривыми поверхностями. На рис. 43 представлена диаграмма Вульфа для кристалла с кубической решеткой. Это графическое изображение зависимости поверхностной энергии кристалла от направления  $\sigma = \sigma(n)$ , где  $n$  – вектор нормали к рассматриваемой границе раздела.

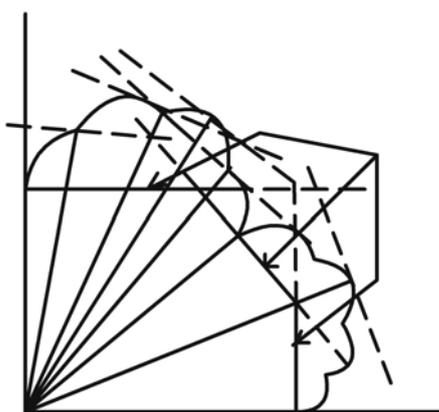


Рис. 43. Построение равновесной формы кристалла на полярной диаграмме Вульфа

На рис. 43 показано, что плоские грани кристалла отвечают острым минимумам на полярной диаграмме поверхностной энергии. Такие грани называются сингулярными. В непосредственной близости от них расположены вицинальные грани (поверхности). Все остальные поверхности относятся к несингулярным. С учетом конкретных особенностей полярной диаграммы может быть дана и более дробная классификация поверхностей.

Сингулярные грани обладают максимальной способностью к послойно-

му росту и имеют макроскопически плоское строение. Устойчивость сингулярных граней усиливается резкой анизотропией  $\sigma$  в окрестности этих граней. Несингулярные поверхности с большой поверхностной энергией неустойчивы и могут распадаться на более устойчивые ориентации (рис. 44).

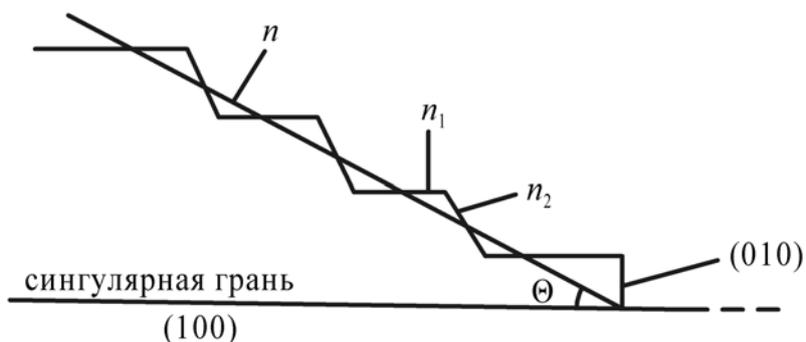


Рис. 44. Перестройка неустойчивой поверхности

Энергетически условие распада записывается следующим образом:

$$\sum \sigma(n_i) \cdot S_i \leq \sigma(n) \cdot S, \quad (76)$$

где  $\sigma(n_i)$  – удельные поверхностные энергии ориентации  $n_i$ ;  $S_i$  – их площади;  $\sigma(n)$  – удельная поверхностная энергия неустойчивой поверхности;  $S$  – ее площадь. Увеличение площади при таком распаде оправдывается, если  $\sigma(n_i)$  достаточно малы, т. е. если образующиеся при распаде ориентации или их часть соответствуют сингулярным граням с минимальными значениями  $\sigma(n)$ .

Возвращаясь к полярной диаграмме Вульфа, следует отметить, что острые минимумы на полярной диаграмме соответствуют низкоиндексным граням (выше мы их называли сингулярными). Грань со сложными индексами  $(hkl)$ , отклоненная от ближайшей низкоиндексной грани  $(100)$  на малый угол  $\theta$ , может быть составлена участками плоскостей  $(100)$  и торцами незавершенных плоскостей  $(010)$  (рис. 44). Ее поверхностная энергия

$$\sigma = \sigma_{(010)} \sin \theta + \sigma_{(100)} \cos \theta. \quad (77)$$

Согласно Гиббсу, поверхностная энергия – это работа для образования единицы поверхности. Чтобы оценить поверхностную энергию, надо подсчитать энергию связи между первыми ближайшими соседями в кристаллической решетке.

Экспериментально измеряемая величина, с которой можно связать энергию связи, – теплота испарения одной частицы.

Например, для кубической решетки

$$\Delta H = 3 \cdot 2\varepsilon \text{ кДж / моль}, \quad \varepsilon = \Delta H / 6. \quad (78)$$

Зная энергию связи, можно найти поверхностную энергию

$$\sigma = \varepsilon^2 / a^2 \approx \Delta H / 6a^2, \quad (79)$$

где  $a^2$  – это площадь, приходящаяся на один поверхностный атом,  $\text{см}^2$ . Численное значение  $\sigma \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ Дж/см}^2$  соответствует энергии ступени.

Полная поверхностная энергия определяется суммой вкладов, которые дают различные типы связей. На границе с вакуумом  $\sigma$  пропорциональна теплотам испарения. Примерная оценка энергий теплот испарения (кДж/моль) для молекулярных кристаллов – 40–80; для ионных кристаллов 120–200; для металлических кристаллов 200–1200. Поверхностная энергия  $\sigma$  для металлов  $(1-2) \cdot 10^{-4} \text{ Дж/см}^2$ , для ионных кристаллов –  $(0,5-1) \cdot 10^{-4} \text{ Дж/см}^2$ .

Поверхностная энергия на границе кристалл – расплав приблизительно на порядок меньше, чем на границе кристалл – газ. Для расплава  $\sigma$  составляет 5–10% от  $\sigma$  для газа.

В заключение заметим, что принцип Гиббса – Вульфа – Кюри не противоречит принципу Бравэ: как правило, более плотноупакованные грани обладают меньшей поверхностной энергией. В ограничении форм роста кристалла практически всегда участвуют грани, принадлежащие его равновесной форме.

## 4. МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И МЕХАНИЗМЫ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

См. литературу [1, 8, 9, 14].

В основу анализа механизма роста кристаллов на атомарном уровне положен геометрический принцип. Механизм роста постулируется в зависимости от структуры растущей поверхности.

### 4.1. Характеристика поверхности кристалла

Рассмотрим равновесную структуру поверхности идеального совершенного кристалла при абсолютном нуле температуры.

Атомная структура поверхности идеального кубического гомеоплярного с примитивной решеткой кристалла, окруженного газом, схематично изображена на рис. 45. Идеализация предполагает кристалл свободным от внутренних дефектов, все одинаковые атомы представляются в виде плотноупакованных кубиков, у каждого из которых шесть ближайших соседей, соприкасающихся по граням куба. Вторую координационную сферу атома составляют 12 атомов, соприкасающихся с исходными по ребрам куба и в третьей координационной сфере 8 соседей, имеющих с ним общие вершины.

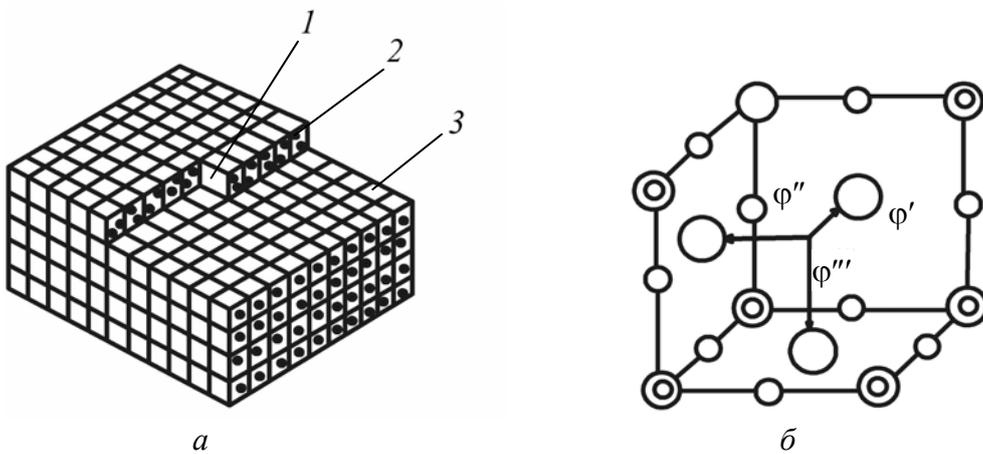


Рис. 45. Атомная структура поверхности идеального кубического кристалла с примитивной решеткой:  
*a* – атомно-гладкая грань при абсолютном нуле температуры:  
 1 – излом; 2 – ступень; 3 – положение завершенной плоскости;  
*б* – излом, в котором  $\bigcirc$  – точки соприкосновения соседей 1-го порядка, отстоящих на расстоянии 1;  $\odot$  – соседей второго порядка на расстоянии  $\sqrt{2}$ ;  $\ominus$  – соседей третьего порядка на расстоянии  $\sqrt{3}$

На рис. 45, *a* представлена модель атомно-гладкой грани (1) с незавершенным на ее поверхности слоем.

Ряд атомов образует ступень (2), незавершенная ступень оканчивается изломом, положением у полукристалла (3). Решетчатая структура кристалла – причина неодинаковой атомной структуры разных его граней: грани (100) соответствуют две серии непараллельных цепей сильных химических связей, грани (110) – одна серия связей и грани (111) – ни одной. Понятие о РВС (РВС – Periodic bond Chains) – периодических цепях связей – введено П. Гартманом и В. Пердоком. Грани, параллельные двум и более РВС, называются F (flit)-гранями, им соответствуют плоские сетки с большой ретикулярной плотностью (рис. 46).

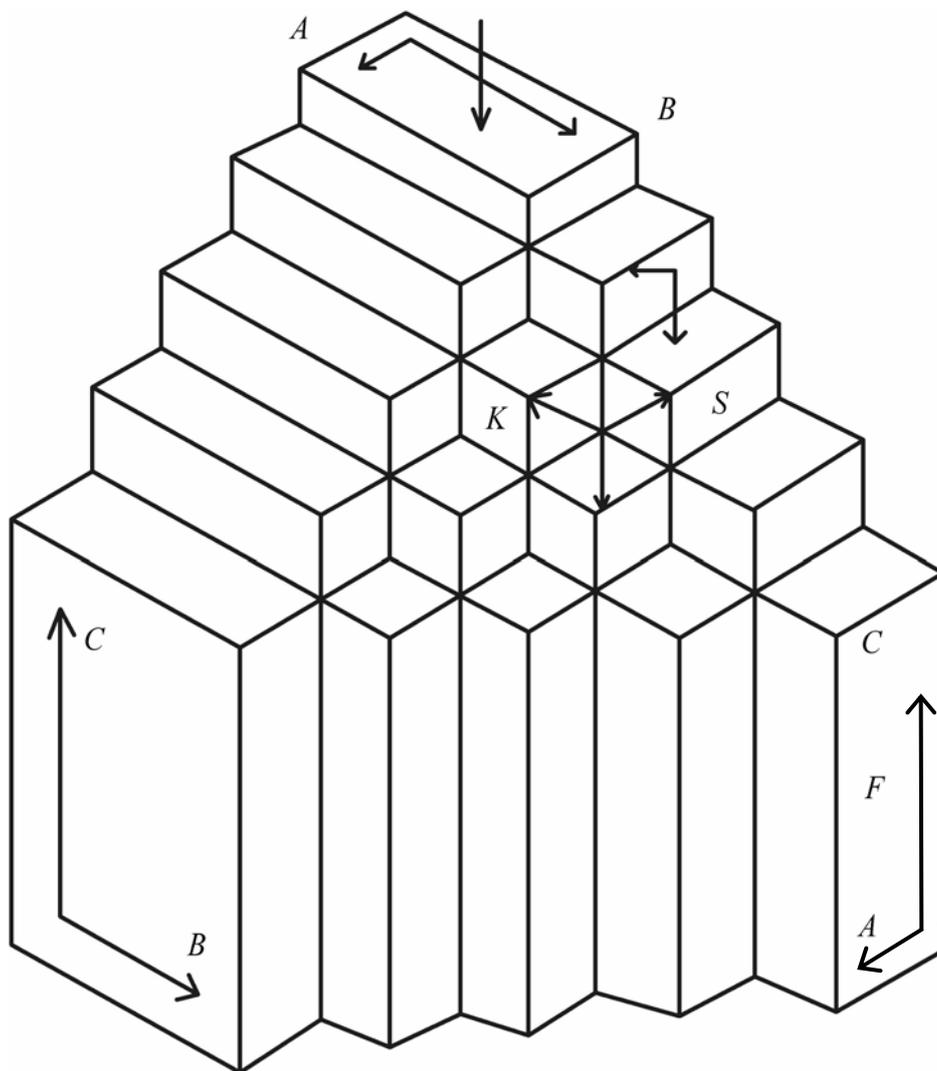


Рис. 46. Гипотетический кристалл с тремя векторами РВС:  $A \parallel (100)$ ;  $B \parallel (010)$ ;  $C \parallel (001)$ . Грани: плоская  $F \{100\}$ , ступенчатая  $S \{110\}$ , состоящая из изломов  $K \{111\}$

Это низкоиндексные плотноупакованные грани. Грани, характеризующиеся наличием одной серии цепей сильных связей, называются S (stufe)-гранями – ступенчатыми. Наконец, K(kleine)-грани – ячеистые, не имеющие ни одной цепи сильной связи, это грани атомно-шероховатые.

Наиболее распространенной и общепринятой является система классификации граней кристаллов, предложенная Кабрерой и Франком. В этом случае все грани кристаллов разделяются на сингулярные, вицинальные и диффузные (несингулярные). Как показано на рис. 47, к числу сингулярных относятся атомно-гладкие грани с низкими индексами. Отличительной особенностью вицинальных граней является наличие больших плоских участков и ступеней моноатомной высоты. Вицинальные грани наклонены по отношению к сингулярным под очень небольшими углами. Диффузные грани образованы ступенями или трехгранными углами. Они составляют большие углы с сингулярными гранями.

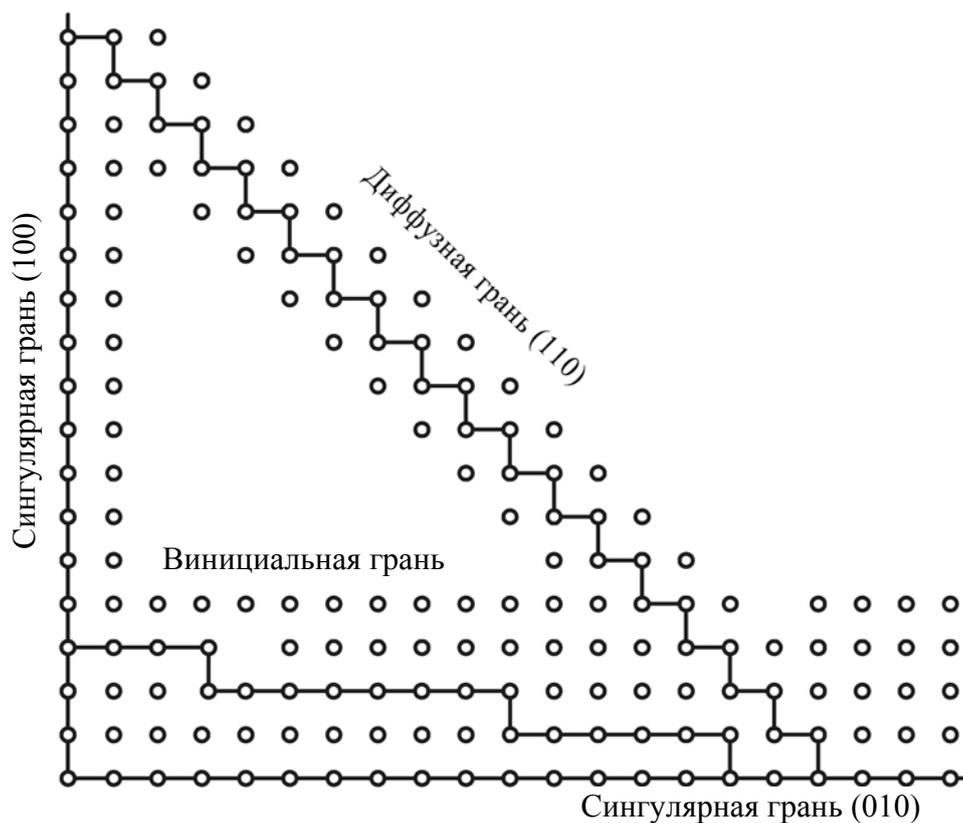


Рис. 47. Типы граней кубического кристалла по Кабрера и Франку

Как было показано теми же авторами, часто встречающимся дефектом поверхности реальных кристаллов являются ступени, образующиеся в местах выхода винтовых дислокаций. Схема образования

такой ступени, высота которой равна периоду решетки, показана на рис. 48 (в данном случае – в месте выхода винтовой дислокации с единичным вектором Бюргерса).

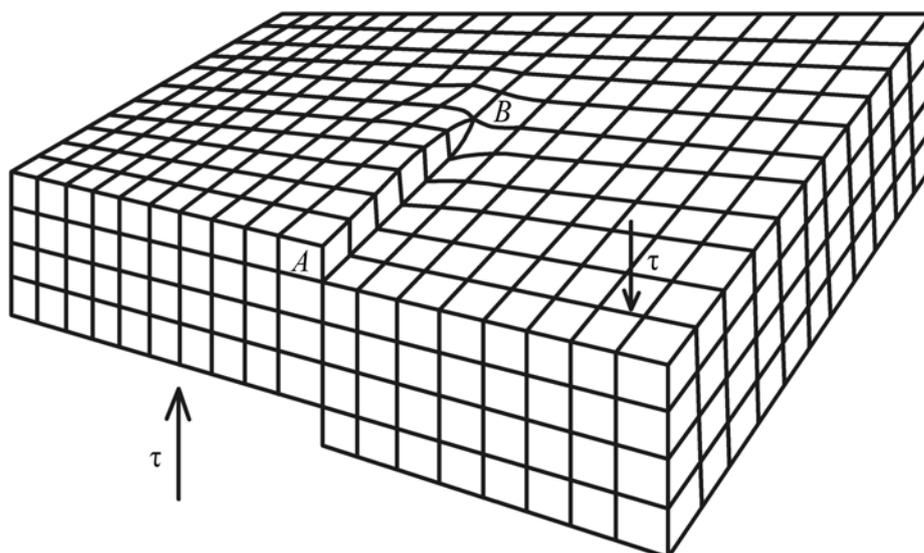


Рис. 48. Выход на поверхность грани винтовой дислокации

Для понимания механизма роста реальных кристаллов чрезвычайно важным является то обстоятельство, что в отличие от F-граней идеальных кристаллов сингулярные грани реальных кристаллов в большинстве случаев не являются атомно-гладкими. Эти грани практически всегда имеют дефекты в виде вакансий или адсорбированных атомов. В некоторых случаях на таких поверхностях образуются скопления адсорбированных атомов, обуславливающие появление некоторого количества ступеней и даже уступов. При температурах, которые применяются при выращивании кристаллов, аналогичные дефекты образуются на плоских участках вицинальных граней.

Таким образом, при температурах выше абсолютного нуля различные грани реальных кристаллов, находящиеся в контакте с кристаллизуемой средой, всегда имеют дефекты и различаются между собой только видом этих дефектов и их концентрацией.

Вполне очевидно, что указанные особенности строения поверхностей граней реальных кристаллов оказывают влияние на механизм и скорость процесса роста кристаллов. В этом случае, когда поверхность растущей грани является сингулярной или вицинальной, рост кристалла происходит путем последовательного нарастания моноатомных слоев. Такой механизм роста называют послойным. При послойном росте сингулярных граней с малой концентрацией дефектов

обязательной стадией является образование двумерных зародышей. В других случаях, когда на сингулярной или вицинальной грани имеются готовые ступени, процесс роста может происходить без образования двумерных зародышей.

В отличие от сингулярных и вицинальных граней диффузные грани характеризуются очень высокой концентрацией дефектов. При этом преобладающий тип дефектов – это уступы, являющиеся энергетически наиболее выгодными местами встраивания в кристалл частиц кристаллизуемого вещества. Все это создает условия для осуществления специфического механизма роста кристалла, при котором частицы кристаллизуемого вещества переходят непосредственно в положение полукристалла и фиксируются в этом положении, минуя стадию миграции адсорбированных частиц в пределах адсорбционного слоя, а также стадию образования двумерного зародыша и разрастания слоя. При таком механизме роста поверхность перемещается параллельно самой себе, т. е. в направлении нормали к этой поверхности. Такой механизм роста принято называть нормальным.

## 4.2. Основы теории нормального роста кристаллов

Основная особенность нормального роста кристаллов состоит в том, что частицы кристаллизуемого вещества могут присоединяться в любое место диффузной грани, поскольку все эти места являются положениями у полукристалла. Присоединяющиеся таким образом частицы сразу же становятся составной частью кристалла, поскольку химический потенциал частицы в положении полукристалла равен химическому потенциалу кристалла. В результате одновременного присоединения частиц во множество мест диффузных граней происходит рост кристалла путем перемещения граней в направлениях, определяемых нормальными к этим граням.

Рассмотрим кинетику нормального роста кристаллов. Для этого воспользуемся рис. 49, где схематически представлено изменение средней энергии частицы по мере ее смещения от фазовой границы в область кристалла или жидкости.

На этом рисунке  $E_k$  и  $E_j$  – средние значения энергии частиц, занимающих равновесные положения соответственно в кристалле и в жидкости.

Разность между этими двумя величинами численно равна теплоте фазового перехода  $\Delta H$ . Указанная на рис. 49 величина  $E$  равна энергии активации процесса образования в жидкости некоторого активацион-

ного комплекса. Последний характеризуется определенным расположением ближайших соседей частицы, совершающей переход из жидкости в твердую фазу. Величина  $E$  зависит от строения кристалла и жидкости и от характера изменения ближайшего порядка в этих фазах.

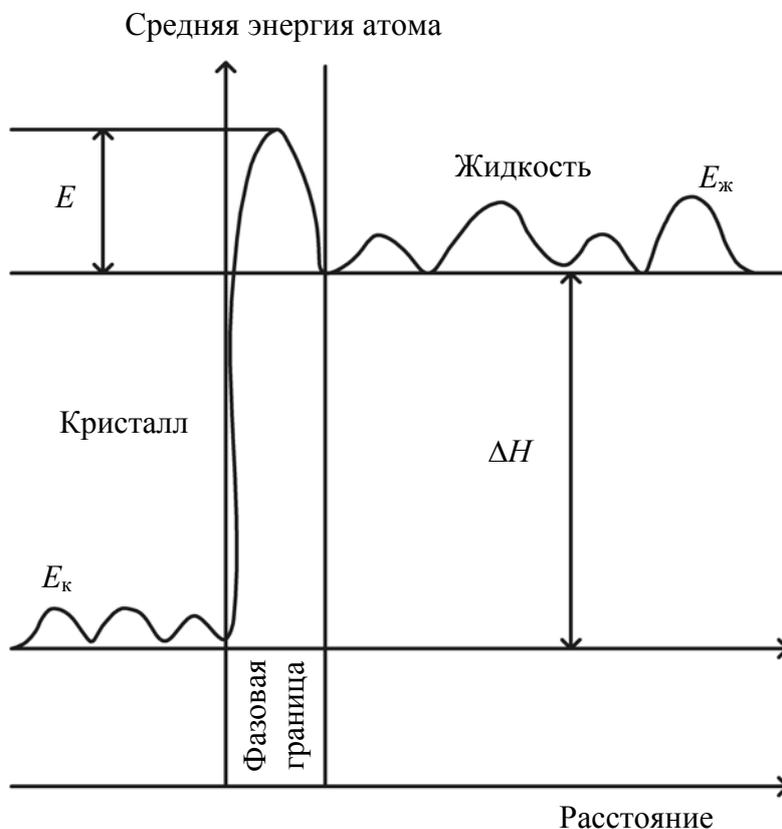


Рис. 49. Средняя энергия атома в окрестностях фазовой границы

По имеющимся в литературе сведениям, оценка величины барьера  $E$  может быть сделана с учетом результатов следующих наблюдений. Прежде всего, можно считать установленным, что при вязком течении жидкостей, так же как и при кристаллизации, наблюдается изменение атомных конфигураций. Это дает возможность с определенной степенью приближения предположить, что величина барьера  $E$  на границе кристалл – расплав близка к значениям энергии активации вязкого течения расплава. На границе кристалл – раствор наблюдается образование сольватных оболочек, энергия образования и распада которых в водных растворах находится в пределах 40–100 кДж/моль. Предполагается, что в этом случае величина барьера  $E$  близка к указанным значениям. При росте из пара простых веществ величина  $E$  близка к нулю. Однако при кристаллизации из па-

ра сложных молекул барьер  $E$  должен существовать, поскольку такие молекулы могут присоединяться к поверхности только при определенной ориентации.

Для нахождения скорости движения диффузной грани введем следующие обозначения:  $a$  – межатомные расстояния в кристаллах;  $\lambda_n$  – расстояние между изломами на диффузной грани;  $\nu$  – частота колебаний атомов в расплаве и в кристалле (частоты колебаний атомов в кристалле и расплаве приняты одинаковыми);  $J_+$  – число атомов, переходящих в кристалл в единицу времени;  $J_-$  – число атомов, переходящих из кристалла в расплав в единицу времени;  $v_n$  – нормальная скорость движения диффузной грани;  $\Delta S$  – энтропия фазового перехода;  $\Delta T$  – переохлаждение расплава.

С учетом этих обозначений и обозначений, приведенных на рис. 49, общее уравнение для скорости движения диффузной грани можно записать в виде

$$v_n = (a / \lambda_n)^2 \cdot a (J_+ \cdot J_-). \quad (80)$$

В этом уравнении величина  $(a / \lambda_n)^2$  численно равна вероятности того, что присоединившийся атом встретит излом. Вполне очевидно, что в связи с присоединением атома поверхность грани кристалла переместится по нормали на одно межатомное расстояние  $a$ .

Поток атомов к поверхности кристалла можно определить по уравнению

$$J_+ = \nu \cdot \exp(-\Delta S / k) \cdot \exp(-E / kT). \quad (81)$$

Сомножители в этом уравнении имеют смысл вероятностей процессов фазового перехода и преодоления барьера  $E$  на фазовой границе. Величина обратного потока определяется вероятностью преодоления атомами энергетического барьера, равного  $\Delta H + E$ :

$$J_- = \nu \cdot \exp(-(\Delta H + E) / kT). \quad (82)$$

Величина  $\exp(-\Delta S / k)$  – вероятность пребывания атома жидкости у излома в наиболее выгодном активационном комплексе, отвечающем барьеру  $E$ .

Если среднее расстояние между изломами равно  $\lambda_n$ , то вероятность встретить излом на поверхности есть  $(a / \lambda_n)^2$ . Тогда общее уравнение для нормальной скорости роста кристалла имеет вид

$$v_n = (a / \lambda_n)^2 \cdot a \cdot \nu (\exp(-\Delta S / k) \cdot \exp(-E / kT) - \exp(-(\Delta H + E) / kT)) \approx \beta^T \cdot \Delta T, \quad (83)$$

где

$$\beta^T \approx (a / \lambda_n)^2 \cdot a \cdot v \cdot \exp(\Delta S / kT) \cdot \exp(-\Delta S / k) \cdot \exp(-E / kT) \quad (84)$$

называется кинетическим коэффициентом кристаллизации из расплава.

При получении равенства (83) было использовано условие малости переохлаждения  $\Delta T$  на фронте кристаллизации в виде  $\Delta S \cdot \Delta T / kT < 1$ .

С целью приближенной оценки величины  $\beta^T$ , определяющей скорость нормального роста кристаллов кремния из расплава, примем следующие значения параметров, входящих в уравнение:

$$\beta^T: \Delta S / k = 3,5; a \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}; v \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}; \lambda_n = 3a.$$

Кинетический коэффициент, рассчитанный на основе этих данных, оказался равным 2 см/с·К. Значения  $\beta^T$ , полученные экспериментальным путем при кристаллизации металлов, находятся в пределах 1–50 см/с·К.

Полученная линейная зависимость скорости роста от переохлаждения при малых  $\Delta T$  – наиболее характерная особенность нормального роста. Связана она с тем, что при этом механизме роста акты присоединения частиц к изломам и отрыв их из этих положений являются статистически независимыми.

При рассмотрении кинетики нормального роста кристаллов из растворов было установлено, что скорость процесса линейно зависит от пересыщения раствора. Уравнение, описывающее эту зависимость, имеет вид

$$v_n = \beta \Omega (C - C_0), \quad (85)$$

где  $\beta$  – кинетический коэффициент кристаллизации из раствора;  $\Omega$  – средний объем, занимаемый частицей растворенного вещества в кристалле;  $C$  – средняя концентрация раствора у поверхности растущей грани и у изломов;  $C_0$  – равновесная концентрация раствора при данной температуре.

В этом случае кинетический коэффициент кристаллизации равен

$$\beta = a \cdot v (a / \lambda_n)^2 \cdot \exp(-E / kT). \quad (86)$$

Обозначения величин аналогичны  $\beta^T$ . Экспериментально показано, что механизм нормального роста реализуется, например, при гидротермальном выращивании кристаллов кварца из его растворов в смеси воды и едкого натра. По приблизительным оценкам, в этом случае  $\beta^T \approx 2,7 \cdot 10^{-3}$  см/с, относительное пересыщение – около 7%. Оцен-

ки кинетического коэффициента для ступени при электрокристаллизации грани (100) кристалла Ag с использованием данных об обменном токе дают  $\beta_{ст} = 0,2$  см/с, что на два порядка больше кинетического коэффициента для базисной грани кварца. Различие свидетельствует о существенно отличающихся сопротивлениях присоединению иона  $Ag^+$  и силикатных анионов на ступени и на грани соответственно.

### 4.3. Основы теории послойного роста кристаллов

Отличительная особенность послойного роста кристаллов состоит в том, что в этом случае присоединение частиц кристаллизующего вещества возможно только в местах изломов, расположенных на торцах ступеней, имеющих на поверхности вицинальных граней, или в местах ступеней, которые формируются на поверхности сингулярных граней в результате образования двумерных зародышей. При таком механизме роста независимым является только акт присоединения частиц кристаллизующего вещества, сопровождающийся образованием адсорбционного слоя.

В отличие от нормального роста при послойном росте акт встраивания частиц в кристалл не является независимым, поскольку он определяется наличием ступеней и уступов, концентрация которых, в свою очередь, характеризуется скоростью процесса образования двумерных зародышей.

Рассмотрим некоторый идеализированный случай, когда растущая грань сингулярна и не имеет готовых ступеней и уступов. Очевидно, что в таком случае обязательным условием последовательного нарастания слоев является образование двумерных зародышей.

Для установления связи между нормальной скоростью роста грани  $v_n$ , имеющей линейный размер  $l$ , и переохлаждением расплава  $\Delta T$  предположим, что ступень, образующаяся на основе двумерного зародыша, движется с такой скоростью, когда заполнение слоем всей поверхности грани завершается раньше, чем образуется очередной двумерный зародыш. В таком случае количество последовательно откладывающихся слоев на поверхности грани в единицу времени будет равно числу двумерных зародышей, образующихся за это время на всей поверхности грани. Если предположить, что скорость образования зародышей  $I$ , а высота слоя равна межатомному расстоянию  $a$ , то уравнение для определения нормальной скорости роста грани квадратной формы можно записать в виде

$$v_n = I \cdot l^2 \cdot a. \quad (87)$$

Из уравнения (87) следует, что нормальная скорость роста кристалла при указанных выше условиях определяется скоростью образования двумерных зародышей. Как было показано выше, в случае гетерогенного зародышеобразования зависимость этой скорости от параметров процесса и свойств кристаллизуемой среды описывается уравнениями (55) и (40). Оставаясь в рамках термодинамического подхода, воспользуемся этими уравнениями для установления зависимости скорости зародышеобразования от переохлаждения расплава, приняв во внимание следующие два обстоятельства.

Во-первых, следует считать очевидным, что все величины в уравнении (40), кроме переохлаждения, являются константами, характеризующими свойства кристаллизуемого вещества и взаимодействие его с поверхностью кристалла. В таком случае сомножитель в уравнении (55), зависящий от  $\Delta G_{кр}$ , можно записать при постоянной температуре в виде

$$n_{кр} = n_1 \cdot \exp(-K_1 / \Delta T)^2, \quad (88)$$

где

$$K_1 = \frac{16}{3}(\pi\sigma^3) / \Delta G_v^2(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 / 4. \quad (89)$$

Очевидно, что постоянство величины  $K_1$  может обеспечиваться только в том случае, если при данных условиях сомножитель в уравнении (89), зависящий от краевого угла  $\theta$ , остается постоянным.

Во-вторых, при не слишком строгом решении задачи можно считать, что величина энергии активации  $E_d$  процесса, определяющего поступление кристаллизуемого вещества к поверхности зародыша, в исследуемом интервале температур будет изменяться таким образом, что отношение  $E_d / kT$ , а следовательно, и  $K_3 = n_2 \cdot \exp(-E_d / kT)$ , будет оставаться постоянным.

Для получения общего уравнения, описывающего зависимость нормальной скорости роста от переохлаждения, подставим полученные зависимости в уравнение (87). С учетом того, что  $n_1 \cdot K_3 \cdot l^2 \cdot a = K_2$ , искомое уравнение будет иметь вид

$$v_n = K_2 \cdot \exp(-K_1 / \Delta T^2). \quad (90)$$

Графически эта зависимость представлена на рис. 50, кривая 2.

Из анализа уравнения (90) и рис. 50 следует, что для послыонного роста, лимитируемого зародышеобразованием, характерна экспоненциальная зависимость нормальной скорости роста от переохлаждения.

При этом в значительном интервале переохлаждений скорость роста кристалла остается чрезвычайно малой. Лишь при достижении величины переохлаждения  $\Delta T_1$  (рис. 50), что соответствует нижней границе метастабильности, скорость роста возрастает, достигая при переохлаждении, равном  $\Delta T_2$ , некоторой критической величины  $v_{кр}$ . Суть этого «критического» состояния заключается в том, что при переохлаждениях, больших  $\Delta T_2$ , скорость образования зародышей становится настолько большой, что оказывается возможным процесс непосредственного перехода частиц вещества на поверхность кристалла, т. е. процесс, характерный для механизма нормального роста. Другими словами, при переохлаждениях, превышающих  $\Delta T_2$ , предельным значением нормальной скорости роста при послойном механизме, лимитируемом зародышеобразованием, является скорость роста, достигаемая при том же переохлаждении в случае реализации механизма нормального роста. А это значит, что экспоненциальная зависимость скорости роста от переохлаждения, наблюдаемая при послойном росте в условиях относительно малых переохлаждений, изменяется на линейную, присущую нормальному росту.

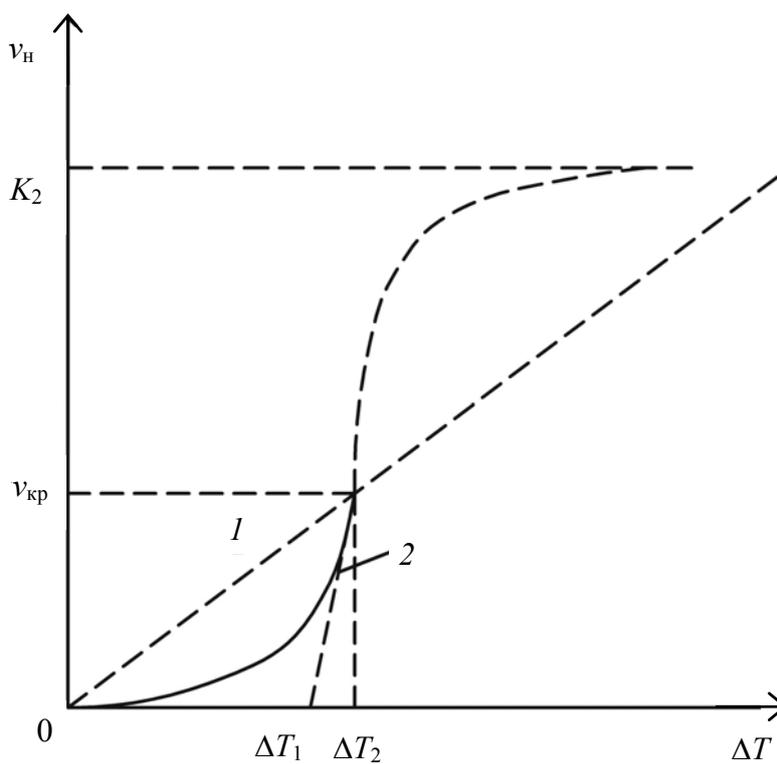


Рис. 50. Зависимость нормальной скорости роста от переохлаждения при послойном росте кристаллов в переохлажденном расплаве

Один из наиболее важных выводов из всех изложенных представлений о послойном механизме роста, лимитируемом актом зародышеобразования, состоит в том, что нарастание слоев, обеспечивающее значительную нормальную скорость роста грани кристалла, возможно только после достижения величины переохлаждения не менее чем  $\Delta T_1$ . Сравнение величин  $\Delta T_1$ , полученных расчетным путем, с наблюдаемыми в практике роста кристаллов, показывает, что расчетные величины, как правило, превосходят экспериментальные. Согласно анализу, такое различие может найти удовлетворительное объяснение, если предположить, что послойный рост кристаллов возможен без двумерного зародышеобразования. Но такое предположение означает, что на поверхности растущей грани всегда существуют ступени и уступы. Как было установлено позднее, появление таких ступеней может быть связано с линейными дефектами растущих кристаллов.

Впервые на роль винтовых дислокаций в процессе роста кристаллов указали Франк, Кабрера и Бартон. По мнению этих авторов, именно винтовые дислокации являются единственными источниками ступеней, поскольку на поверхностях малых индексов ступени роста не могут образовываться за счет френкелевских термодинамических флуктуаций. На основе этих представлений и была сформулирована дислокационная теория роста кристаллов.

Как видно на рис. 51, в месте выхода на поверхность винтовой дислокации образуется ступень. При присоединении к этой ступени частиц кристаллизующего вещества проявляется эффект искривления поверхности ступени, а затем и ее закручивания с образованием спирали. Наличие такого эффекта связано с тем, что при равновероятном присоединении частиц в любое место ступени угловая скорость ее движения вблизи оси дислокации значительно больше, чем у периферийных участков. Вследствие этого первоначально плоская ступень будет постоянно закручиваться в спираль.

По истечении определенного времени пребывания границ кристалла с дислокационной ступенью в условиях пересыщенного пара или переохлажденной жидкости конфигурация ступени примет некоторую стационарную форму.

Для понимания сути явлений, которые приводят к стабилизации формы дислокационной ступени, рассмотрим случай кристаллизации в условиях пересыщенного пара. Допустим, что к данному моменту времени ступень приобрела форму, изображенную на рис. 51.

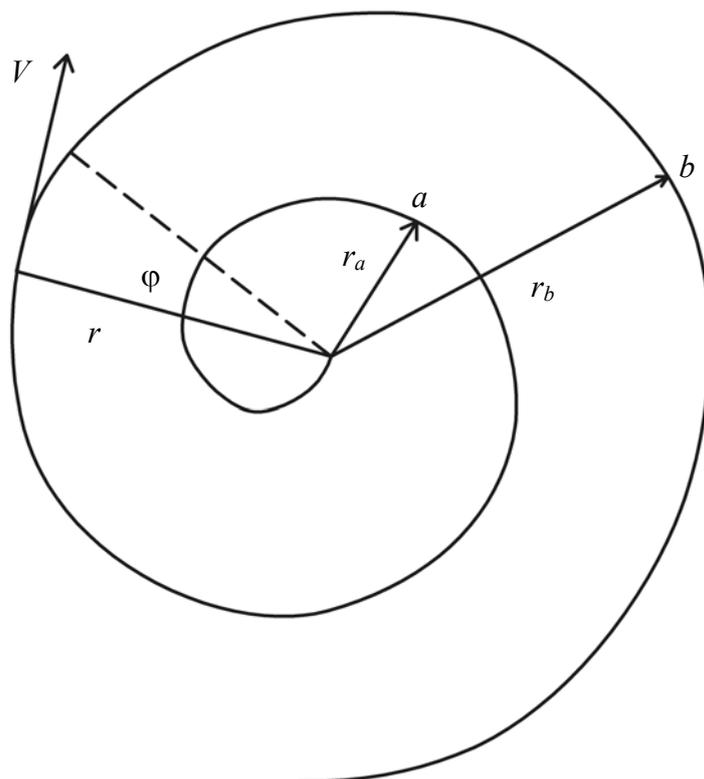


Рис. 51. Схематическое изображение спирали роста, образованной в месте выхода винтовой дислокации

Для сравнения выберем два участка ступени, прилегающих к точкам  $a$  и  $b$ . Очевидно, что радиус кривизны поверхности ступени в точке  $a$  ( $r_a$ ) меньше, чем в точке  $b$  ( $r_b$ ). Согласно известному уравнению Гиббса – Томсона, равновесное давление пара над поверхностью данного радиуса кривизны находится в обратно пропорциональной зависимости от величины радиуса. Следовательно, значения равновесных давлений над поверхностью ступени вблизи точки  $a$  ( $P_a$ ) и точки  $b$  ( $P_b$ ) должны удовлетворять неравенству:  $P_a > P_b$ . Если в объеме, где идет процесс кристаллизации, общее давление пара равно  $P$ , то при некоторой промежуточной конфигурации ступени создадутся условия, при которых соотношение между равновесными давлениями и общим давлением будет соответствовать неравенству

$$P_a > P > P_b.$$

Очевидно, что в рассматриваемых условиях оба выбранных участка дислокационной ступени будут находиться в неравновесных условиях. Приближение к равновесному состоянию возможно только в том случае, если на участке ступени вблизи точки  $a$  будет происходить переход вещества из паровой в твердую фазу, а на участке около

точки  $b$  – испарение вещества. Эти процессы должны привести к увеличению радиуса кривизны ступени на участке в окрестности точки  $a$  и уменьшению его в области точки  $b$ .

Таким образом, на формирование конфигурации дислокационной ступени оказывают влияние два фактора: различие угловых скоростей движения разных участков ступени, способствующее ее закручиванию, и тенденция к снижению неравновесности условий на этих участках, действующая в противоположном направлении. В результате воздействия этих факторов после некоторого времени пребывания растущей поверхности в условиях пересыщенного пара дислокационная ступень приобретает стационарную спиральную форму, сходную с формой спирали Архимеда. В дальнейшем такая спираль в результате присоединения частиц кристаллизующего вещества перемещается как единое целое, обеспечивая послойный рост кристалла. Как отмечено А. А. Черновым, «кристалл с винтовой дислокацией фактически состоит из одной атомной плоскости, свернутой в геликоид».

Для дислокационной ступени установившейся неизменной формы характерны две особенности. Во-первых, такая ступень является неисчезающей, и поэтому она служит непрерывным источником ступеней при послойном росте кристаллов. Во-вторых, все участки такой стабилизированной ступени перемещаются с одинаковой угловой скоростью  $w = v_{\phi} / r$  (рис. 51).

К моменту стабилизации формы ступени на поверхности растущей грани образуется холмик (рис. 52).

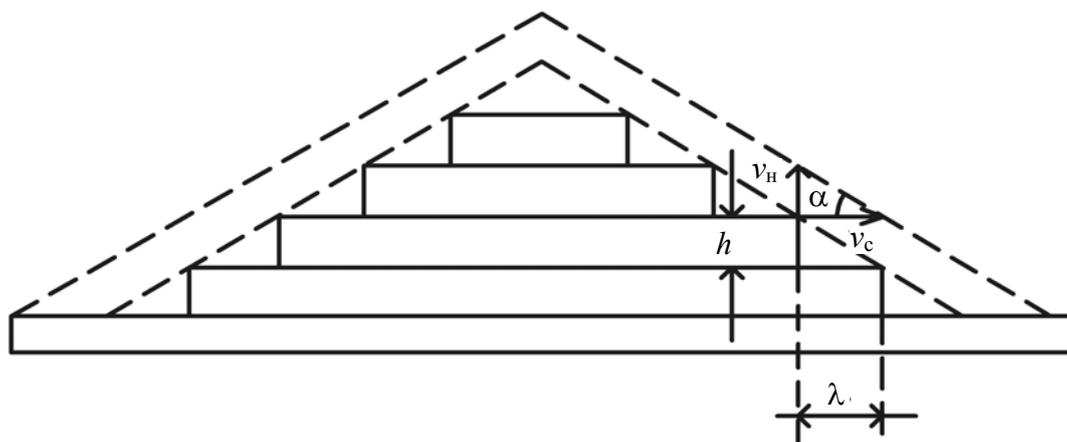


Рис. 52. Схематическое изображение холмика в месте выхода винтовой дислокации

Возникновение такого холмика связано с тем, что на начальной стадии формирования дислокационной ступени угловая скорость ее

движения вблизи оси дислокации больше, чем других участков, удаленных от оси дислокации на значительные расстояния. Вследствие этого участки спирали, перемещающиеся с более высокой угловой скоростью, за одно и то же время делают больше оборотов, чем периферийные участки.

Определим нормальную скорость роста  $v_n$  грани кристалла, на поверхности которой имеется дислокационная ступень стационарной конфигурации, перемещающаяся со скоростью  $v_n$ . Из простых геометрических соотношений, представленных на рис. 52, следует, что для определения величины  $v_n$  можно использовать уравнение

$$v_n = v_c \cdot h / \lambda. \quad (91)$$

В результате решения задачи об определении скорости движения искривленной ступени  $v_n$  с учетом зависимости величины пересыщения от радиуса кривизны поверхности установлено, что связь этой скорости со скоростью движения линейной ступени  $v$ , радиусом критического зародыша  $r_{кр}$  и радиусом кривизны поверхности рассматриваемой ступени  $r$  описывается уравнением

$$v_n = v(1 - r_{кр} / r). \quad (92)$$

Очевидно, что в точке выхода винтовой дислокации  $v_c = 0$ . Это условие выполняется, если  $r = r_{кр}$ . Другими словами, в месте выхода винтовой дислокации на поверхность грани кристалла радиус кривизны поверхности ступени будет равен критическому радиусу двумерного зародыша. Для дислокационной спирали установившейся конфигурации радиусы кривизны поверхностей ступеней пропорциональны  $r_{кр}$ . А это значит, что расстояние между витками спирали также пропорционально  $r_{кр}$ . В случае спирали Архимеда расстояние между витками  $\lambda = 4\pi r_{кр}$ . Применительно к процессу кристаллизации расплава

$$\lambda = 4\pi (M_{зар} / \rho) \cdot (2\sigma_1 \cdot Q_{пл}) / (T_{пл} \cdot \Delta T), \quad (93)$$

где  $M_{зар}$  и  $\rho$  – молекулярная масса и плотность зародыша новой фазы.

Как показано в ряде исследований, при кристаллизации переохлажденных расплавов скорость движения дислокационных ступеней лимитируется диффузией адсорбированных атомов. С учетом этого общее уравнение для определения скорости движения ступени записывается в виде

$$v_c = 2\lambda_a v_a (f_{ж} - f_{ТВ}) / kT \cdot \exp(-E_d / kT), \quad (94)$$

где  $\lambda_a$  и  $v_a$  – соответственно средняя величина длины пробега и частота колебаний адсорбированного атома;  $f_{ж} - f_{ТВ}$  – разность молярных

свободных энергий вещества в жидком и твердом состояниях;  $E_d$  – энергия активации процесса диффузии атомов на поверхности.

После подстановки значений  $\lambda$  и  $v_c$  из уравнений (93) и (94) в (91) с учетом  $f_{ж} - f_{тв} = \Delta T \cdot \Delta Q_{пл} / T_{пл}$  получим

$$v_n = (\lambda_a v_a \cdot h \cdot \rho) / (4\pi\mu\sigma_1 kT) \cdot \exp(-E_d / kT) \cdot \Delta T^2. \quad (95)$$

Введя кинетический коэффициент  $\beta = (\lambda_a v_a \cdot h \cdot \rho) / (4\pi\mu\sigma_1 kT) \times \exp(-E_d / kT)$ , уравнение (95) можно записать в виде

$$v_n = \beta \cdot \Delta T^2. \quad (96)$$

Из (96) следует, что зависимость нормальной скорости роста грани от переохлаждения при кристаллизации расплавов является квадратичной.

При рассмотрении полученных зависимостей отметим некоторые принципиально важные обстоятельства. Прежде всего, следует учитывать, что квадратичная зависимость нормальной скорости от переохлаждения, описываемая уравнением (96), соблюдается только при относительно малых пересыщениях расплава, когда диффузионные поля ступеней не перекрываются. При усилении переохлаждения расплава критический радиус двумерного зародыша уменьшается. Вследствие этого, в соответствии с уравнением (96), расстояние между соседними витками спирали также уменьшается. В конечном счете при некоторых величинах переохлаждений диффузионные и тепловые поля ступеней будут перекрываться. В таком случае поверхность растущей грани станет диффузной, что создает условия для перехода от послойного механизма роста к нормальному и изменения квадратичной зависимости нормальной скорости роста от переохлаждения на линейную.

Второе важное обстоятельство заключается в том, что при нахождении зависимости нормальной скорости роста от переохлаждения предполагалось: дислокационная ступень является элементарной, не распадающейся на более низкие ступени. Однако в практике роста кристаллов могут встретиться случаи, когда длина вектора Бюргера винтовой дислокации составляет несколько параметров решетки. В таком случае дислокационная ступень может распадаться на более низкие ступени. При этом образуется многозаходная спираль со значительно меньшими расстояниями между витками, чем в случае однозаходной спирали. Все это приведет к тому, что переход от послойного к нормальному механизму роста будет наблюдаться при значительно меньших переохлаждениях, чем в случае послойного дислокационного роста при наличии однозаходной спирали.

В соответствии с изложенными в этой главе представлениями о механизмах роста реальных кристаллов следует подчеркнуть, что характер в действительности реализуемого механизма в решающей степени зависит от атомной структуры растущей поверхности и величины пересыщения пара или переохлаждения расплава. При относительно небольших пересыщениях или переохлаждениях при росте атомно-гладких сингулярных граней реализуется механизм послойного роста, при котором источником ступеней роста являются двумерные зародыши или винтовые дислокации. При больших переохлаждениях создаются условия для изменения атомной структуры поверхности и перехода от послойного механизма роста к нормальному. Последний реализуется во всех случаях, когда растущая грань является диффузной.

#### **4.4. Взаимодействие растущего кристалла с примесями**

Взаимодействие растущего кристалла с примесями сопровождается рядом явлений: изменением скорости роста, захватом примесей, образованием дефектов в кристаллах (внутренних напряжений, дислокаций, микро- и макровключений и т. д.).

Влияние примесей на форму роста кристаллов рассмотрено нами выше. Здесь обсуждается влияние примесей на механизм и скорость роста, а также физическое состояние атомов примеси при неравновесном захвате.

Скорость роста в присутствии даже очень малого количества примеси (до  $10^{-4}\%$ ), как правило, снижается. Наблюдаемое в отдельных опытах увеличение скорости роста объясняется либо каталитическим действием примеси, либо снижением поверхностной энергии, уменьшением размеров критического зародыша и повышением вероятности образования зародышей.

Замедление скорости роста обусловлено адсорбцией примеси на поверхности кристалла. По механизму замедляющего воздействия на элементарные процессы роста кристалла примеси делятся на две основные группы.

1. *Примеси, отравляющие изломы.* Примеси этого типа (ионы, атомы и простые молекулы) адсорбируются преимущественно в изломах ступеней и этим сокращают количество активных мест роста. Это снижает «поглощательную способность» торцов ступеней и, следовательно, уменьшает скорость роста. Различные положения частиц примеси на поверхности кристалла схематически показаны на рис. 53.

Поскольку присоединение новых частиц к кристаллу в отравленных изломах становится практически невозможным, такие примеси плохо захватываются растущим кристаллом. Например, ион  $\text{Fe}^{3+}$  при молярной концентрации  $10^{-6}$  снижает примерно на порядок как скорость роста, так и скорость растворения кристаллов LiF.

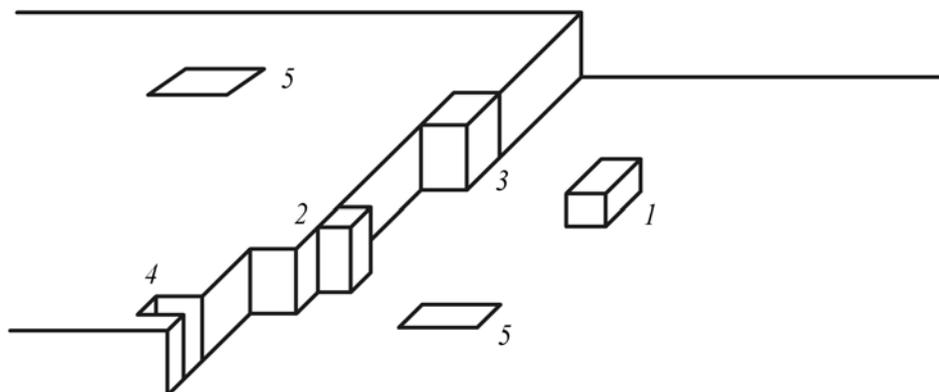


Рис. 53. Различные положения частиц примеси на поверхности кристалла:  
 1 – адсорбированная на поверхности; 2 – на ступени; 3 – в изломе;  
 4 – в ступени; 5 – в поверхностном слое

Ориентировочный расчет показывает, что при давлении примеси в газовой фазе порядка 132 Па и  $T = 300$  К большинство изломов отравлено.

2. *Сильно адсорбирующиеся примеси, захватываемые растущим кристаллом.* Примеси этого типа (например, крупные молекулы органических веществ) прочно адсорбируются равномерно по всей грани, а не только на торцах ступеней. Перемещаясь по поверхности кристалла, ступень наталкивается на эти частицы, задерживается ими и вынуждена «просачиваться» сквозь «частокол», образуемый частицами примеси на поверхности. Дальнейший рост возможен лишь в том случае, если критический – при данном пересыщении – диаметр двумерного зародыша  $2r_c$  не превышает среднее расстояние  $l$  между адсорбированными частицами (рис. 54). В противном случае ступень не может пробиться между адсорбированными частицами примеси, так как радиус кривизны выступа ступени, выгнувшегося адсорбированными молекулами, оказывается слишком малым.

Следует, однако, заметить, что примесь тормозит движение элементарных ступеней, высота которых сравнима с высотой адсорбированных молекул примеси. Чем выше ступень, тем меньшее влияние окажут на нее эти молекулы. Поэтому влияние примесей на нормальную скорость роста должно зависеть, в частности, от средней высоты ступени.

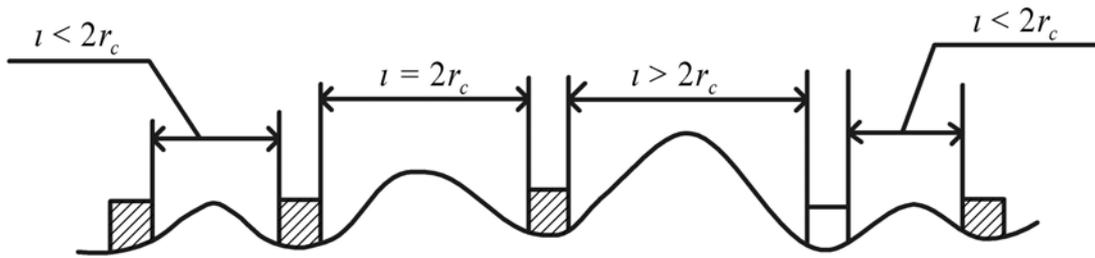


Рис. 54. Торможение движения ступени молекулами, адсорбированными гранью кристалла

Захват примеси растущим кристаллом может быть термодинамически равновесным и неравновесным, определяемым кинетическими факторами (скоростью роста, пересыщением, строением поверхности и т. д.). На практике мы имеем дело с неравновесным захватом примеси.

Распределение примеси вещества  $B$  между кристаллом вещества  $A$  ( $C_S$ ) и окружающей средой ( $C_L$ ) в условиях равновесия характеризуется диаграммой состояния (рис. 34).

Изменение состава расплава во время кристаллизации описывается линией ликвидуса  $L$ , состава твердой фазы – линией солидуса  $S$ . Отношение  $C_S / C_L = k_0$  называется равновесным коэффициентом распределения (захвата, сегрегации). Если примесь понижает температуру ликвидуса, она отталкивается растущим кристаллом в окружающую среду и  $k < 1$  (рис. 34, а). В противном случае  $k > 1$  (рис. 34, б).

Если кристалл растет настолько медленно, что в результате диффузии успевают выравниваться концентрации примеси не только в оставшемся объеме материнской фазы (например, расплава), но и в кристалле, то в любой данный момент времени соотношение концентраций примеси в кристалле и расплаве определяется равновесным коэффициентом распределения (рис. 55).

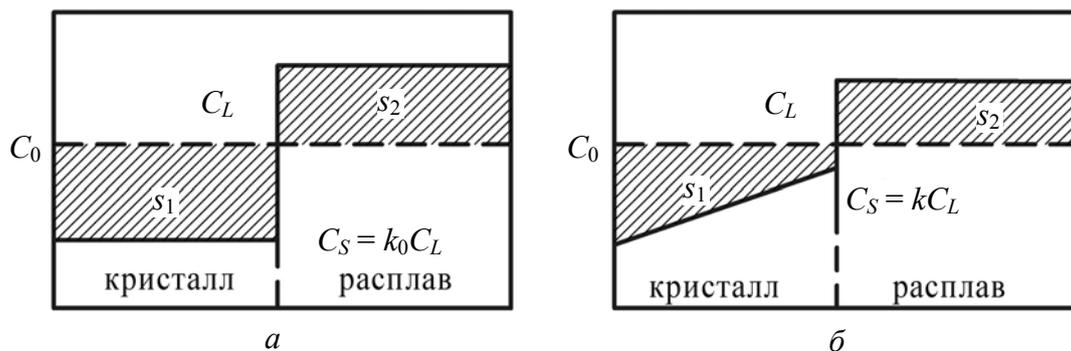


Рис. 55. Распределение примеси между расплавом и кристаллом при наличии (а) и отсутствии (б) равновесия

При малых концентрациях примеси равновесный коэффициент распределения может быть оценен согласно уравнению

$$k_0 = \exp(-(Z_1 \Delta \epsilon_k + \epsilon^{\text{упр}} - (\Delta H_i - T \Delta S_i) - Z_{1c} \Delta \epsilon_c) / kT), \quad (97)$$

где  $Z_1$  – число ближайших соседей в кристалле;  $\Delta \epsilon_k$  – энергия смешения для кристалла в расчете на одну связь;  $\epsilon^{\text{упр}}$  – упругая энергия внедрения примесной частицы;  $\Delta H_i$  и  $\Delta S_i$  – изменение теплоты и энтропии при плавлении кристалла примеси;  $Z_{1c} \Delta \epsilon_c$  – теплота смешения в жидком растворе.

Например, расчетный  $k_0$  для перехода свинца из расплава в кристалл Ge равен  $1,6 \cdot 10^{-4}$ . Экспериментальное значение коэффициента захвата Pb в Ge  $k_{\text{эксп}} = 4 \cdot 10^{-4}$ . Для Sn в Ge аналогичный расчет дает  $k_0 = 2 \cdot 10^{-2}$  при экспериментальном значении  $k_{\text{эксп}} = 2 \cdot 10^{-2}$ . Для Ga в Ge  $k_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_{\text{эксп}} = 10^{-1}$ . Вычисленные значения отличаются от экспериментальных не более чем на порядок.

Практически скорость диффузии примеси в кристалле пренебрежимо мала по сравнению со скоростью диффузии в расплаве. Поэтому при полном перемешивании примеси в расплаве в результате диффузии концентрация примеси во всем объеме расплава в любой данный момент времени будет постоянной, а в кристалле – переменной (рис. 55). Хотя на границе с расплавом в любой данный момент концентрация примеси  $C_S$  может определяться равновесным коэффициентом распределения  $k_0 = C_S / C_L$ , захват примеси будет неравновесным. Так как общее количество примеси в системе остается неизменным, то на рис. 55, б площадь  $S_1$ , ограниченная линиями  $C_0$  и  $C_S$ , должна быть равна площади  $S_2$ , ограниченной линиями  $C_0$  и  $C_L$ .

#### **4.5. Элементарные процессы неравновесного захвата примесей**

С точки зрения элементарных процессов равновесную концентрацию приближенно можно охарактеризовать тремя величинами: концентрацией в объеме кристалла  $C_V$  (на рис. 53 эти положения, естественно, не видны), концентрацией в поверхностном слое  $C_S$  (положение 5 на рис. 53) и концентрацией в ступенях  $C_E$  (положение 4 на рис. 53). Эти величины определяются теплотами образования и энтропиями трех-, дву- и одномерных твердых растворов (причем  $C_S$  и  $C_E$  зависят от кристаллографической ориентации поверхности и ступени) и могут существенно (в несколько раз) отличаться друг от друга. Если  $k < 1$ , то  $C_E > C_S > C_V$ .

Для установления равновесной концентрации в этих трех «фазах» (трехмерной, двумерной и одномерной) путем диффузии требуется определенное время релаксации. Самым большим временем релаксации обладает трехмерная система, самым маленьким – одномерная:  $t_V > t_S > t_E$ .

Если кристалл растет медленно ( $t > t_V$ ), то концентрации примеси во всех трех «фазах» равновесны.

При больших скоростях роста равновесие в объеме не успевает установиться, но имеет место в поверхностном слое и ступенях или только в ступенях. Однако каждый поверхностный слой вскоре оказывается внутри, а потому концентрация примеси в нем перестает быть равновесной. То же самое справедливо и в отношении цепочки (полоски) атомов, образующих торец ступени.

При еще больших скоростях не достигается ни одна из трех равновесных концентраций ( $C_V$ ,  $C_S$  и  $C_E$ ). Поэтому при отложении на поверхности кристалла новых слоев вещества (за счет движения ступеней) концентрация примесей в них вообще не будет равновесной, и начнется диффузия примеси из кристалла (или в кристалл, если  $k > 1$ ) со скоростью  $D / h$  см/с, где  $D$  – коэффициент диффузии примеси в кристалле,  $h$  – толщина нового образовавшегося слоя.

Если скорость диффузии значительно превышает нормальную скорость роста грани ( $D / h > Y_N$ ), захват примеси остается равновесным, потому что избыток примеси успевает продиффундировать сквозь выросший слой и уйти из кристалла (или войти в него, если  $k > 1$ ). Если же  $D / h < Y_N$  – содержание примеси в кристалле будет отличаться от равновесного.

Например, коэффициенты диффузии примеси элементов III и V групп в германии ( $T_{пл} = 958,5^\circ\text{C}$ ) при температуре  $900^\circ\text{C}$  составляют примерно  $10^{-9}$ – $10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с. Следовательно, при  $h \approx 10^{-7}$ – $10^{-6}$  см скорость диффузии  $D / h \approx 10^{-2}$ – $10^{-6}$  см/с, т. е. даже при таких сравнительно высоких температурах захват примеси не может считаться равновесным уже для скоростей  $Y_N \geq 10^{-4}$ – $10^{-5}$  см/с.

Коэффициент диффузии экспоненциально уменьшается при понижении температуры. Поэтому захват примеси при низких температурах ( $D \approx 10^{-17}$  см/с) и обычно принятых скоростях выращивания (например, из раствора при  $Y_N \approx 10^{-5}$ – $10^{-6}$  см/с) заведомо не является равновесным.

Примером и доказательством неравновесного и анизотропного захвата примесей разными гранями кристалла служит секториальное и зонарное строение кристалла. В первом случае пирамиды роста

граней разных простых форм содержат различное количество примесей (рис. 56, *a*), во втором – состав кристалла изменяется в процессе роста, в результате чего одинаковую концентрацию примесей имеют слои, образовавшиеся в один и тот же период времени (рис. 56, *б*). Такое строение возникает не только в процессе роста при низких (комнатных) температурах и в гидротермальных условиях, но и в ряде случаев при высокотемпературном росте из расплава.

Вышеизложенное показывает, что нельзя строить фазовые диаграммы на основании опытов, в которых получают секториальные и зонарные кристаллы.

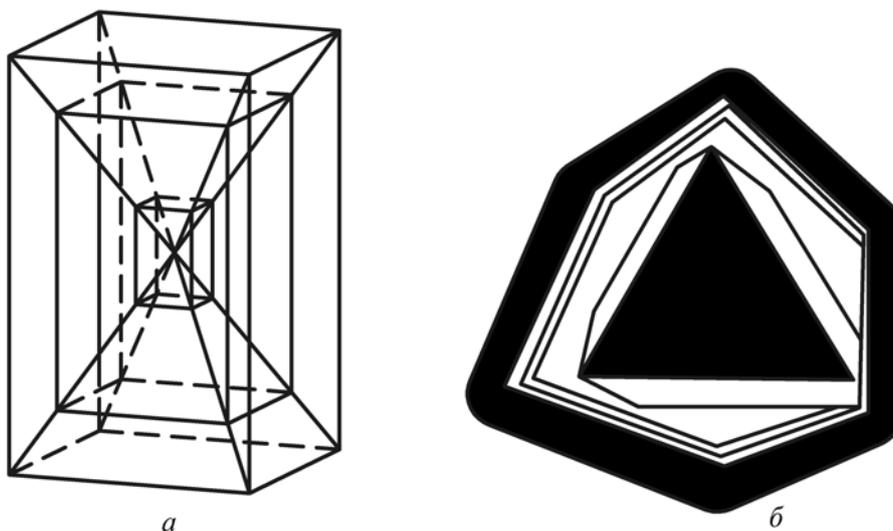


Рис. 56. Кристаллы секториального (*a*) и зонарного (*б*) строения:  
*a* – пирамида роста в кристалле ромбической сингонии;  
*б* – зонарное строение турмалина

Чтобы избавиться от зонарной структуры и получать однородные пирамиды роста, необходимо искать такие условия выращивания кристалла, случайные изменения которых наименьшим образом влияли бы на коэффициент распределения примеси.

При неравновесном захвате значительная часть захваченной кристаллом примеси может не войти в состав твердого раствора, даже если общее содержание примеси намного меньше предела растворимости. В каких состояниях находятся атомы, не вошедшие в состав твердого раствора, и могут ли они с течением времени переходить в состав твердого раствора, изменяя при этом свойства кристалла? Эти вопросы имеют первостепенное значение для полупроводниковых кристаллов, поэтому рассмотрим их на примере монокристаллов германия и кремния. Находясь в монокристаллах германия и кремния в состоянии

твёрдого раствора, атомы элементов V группы создают проводимость *n*-типа. При этом в диапазоне концентраций легирующих примесей от  $10^{15}$  до  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  сохраняется ионизационное равновесие  $N^0 \rightarrow N^+ + e$ .

Однако при более высоких концентрациях часть легирующей примеси в кристаллах *n*-типа не проявляет донорных свойств. Пороговые значения концентраций, начиная с которых ионизационное равновесие нарушается, лежат намного ниже предела растворимости примеси в полупроводнике. Величина расхождения зависит от условий выращивания кристалла, однако в общем случае она возрастает с уменьшением коэффициента распределения легирующей примеси.

Нарушение ионизационного равновесия показывает, что часть атомов примеси находится в состояниях, не проявляющих донорных свойств. При этом может иметь место:

а) образование структурных комплексов ближнего порядка типа  $M_xA_y$  (*M* – полупроводник, например Ge, *A* – примесь, например As) в неупорядоченных твёрдых растворах;

б) осаждение легирующих примесей на различных структурных дефектах, например образование «примесных атмосфер» на дислокациях;

в) образование включений второй фазы;

г) образование примесных субструктур, например ячеистой (см. ниже).

Все эти явления взаимосвязаны. Например, образование «примесных атмосфер» на дислокациях служит, по-видимому, одним из основных источников появления комплексов  $M_xA_y$  и включений второй фазы (комплексобразование можно рассматривать как начальный момент на пути образования включений второй фазы). В свою очередь, выпадение второй фазы и примесные субструктуры являются одним из источников дислокаций. Поскольку часть примеси не входит в твёрдый раствор, хотя сам твёрдый раствор ещё далек от насыщения, система оказывается термодинамически неустойчивой. Поэтому с течением времени в таких кристаллах происходит увеличение концентрации носителей заряда за счёт дополнительного перехода атомов примеси в твёрдый раствор. Например, в течение года в кристаллах германия, легированных мышьяком (лежали в эксикаторе при 25°C), концентрация электронов увеличивалась на 20–80%. Аналогичное влияние оказывает отжиг (дополнительная термообработка кристаллов).

## 5. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ

См. литературу [1, 3, 6, 8, 9, 11, 16].

По признаку фазового перехода, в результате которого происходит рост кристаллов, известные методы можно разделить на три группы:

1. Выращивание из стехиометрических расплавов.
2. Выращивание из раствора (водного или раствора в расплаве).
3. Выращивание из газовой фазы.

В каждом из этих случаев возможны два принципиально различных варианта.

1. Температурный градиент в системе отсутствует ( $dT / dx = 0$ ).

Все участки системы находятся при одинаковой температуре, которая, однако, может постепенно повышаться или понижаться с течением времени.

Примеры: выращивание монокристаллов из раствора в результате испарения растворителя, понижения температуры или изменения рН среды.

2. В системе создается температурный градиент, обычно локализованный на определенном ее участке.

Выбор метода выращивания кристалла определяется физико-химическими особенностями кристаллизующего вещества. Так, например, наличие полиморфных превращений не позволяет выращивать кристаллы  $\text{CuCl}$  из стехиометрического расплава, по этой же причине и из-за ничтожной растворимости кварца в воде при комнатной температуре его монокристаллы выращивают гидротермальным методом, а инконгруэнтное (с разложением) плавление ряда соединений  $A_{III}B_V$  заставляет применять при их кристаллизации повышенное давление, избыток легколетучего компонента, метод флюса.

С другой стороны, кристаллы ряда соединений можно выращивать различными методами. Возьмем, например, корунд, кристаллы которого можно растить из стехиометрического расплава, из раствора в расплаве, гидротермальным методом и из газовой фазы. В этом случае выбор метода определяется требованиями, предъявляемыми к совершенству и размеру монокристаллов, возможностями ростовой лаборатории, технико-экономическими соображениями.

Наконец, все методы выращивания кристаллов (из расплава, раствора или газовой фазы) можно разделить на «консервативные» и «неконсервативные». Во втором случае, в отличие от первого, кри-

сталлизуемое вещество постоянно поступает в среду, из которой растет кристалл, т. е. в расплав, раствор либо пар, или же вещество удаляется из нее например, испаряется растворитель.

Принадлежность к одной из этих двух групп определяет общность закономерностей распределения примесей в растущем кристалле и поэтому заслуживает внимания. Примером неконсервативного метода может служить гидротермальное выращивание монокристаллов кварца, классический пример консервативного метода – это выращивание монокристаллов из стехиометрических расплавов по Чохральскому, Киропулосу, Штеберу.

### **5.1. Выращивание монокристаллов из стехиометрических расплавов**

В качестве движущей силы кристаллизации используется, главным образом, температурный градиент, т. е. переохлаждение расплава.

*Преимущества метода:* более высокая скорость роста по сравнению с растворами или газовой фазой; отсутствие включений маточного раствора.

Условия применимости метода: 1. Отсутствие полиморфных превращений при охлаждении монокристаллов. Например,  $\text{CuCl}$  при  $407^\circ\text{C}$  из гексагональной модификации (вюрцита) переходит в кубическую модификацию (сфалерита). Монокристалл при этом растрескивается. Многочисленные полиморфные превращения кремнезема  $\text{SiO}_2$ , а также сильная склонность его расплава к стеклообразованию не позволяют выращивать кристаллы кварца непосредственно из расплава. 2. Вещество должно плавиться конгруэнтно (без разложения). Иногда разложение вещества при плавлении устраняют путем создания избыточного давления летучего компонента или создания высокого давления над слоем расплавленного флюса, который к тому же вбирает в себя вредные примеси из расплава. 3. Низкая химическая активность расплава.

*Недостатки метода.* При выращивании из стехиометрических расплавов (температура, как правило, выше  $1000^\circ\text{C}$ ) в кристалле часто развиваются значительные напряжения, вызывающие возникновение различных структурных дефектов, прежде всего дислокаций.

Вся совокупность методов выращивания монокристаллов из стехиометрических расплавов делится на две группы.

1. Методы с большим объемом расплава – Киропулоса, Чохральского, Стокбаргера, Бриджмена, Степанова, Багдасарова.

2. Методы с малым объемом расплава – Вернейля и зонной плавки.

Величина объема расплава влияет на характер и интенсивность ряда физико-химических процессов, происходящих в расплаве. Для веществ, подвергающихся термической диссоциации, следует ограничивать время пребывания в расплавленном состоянии, т. е. их необходимо выращивать методами с малым объемом расплава. То же условие должно выполняться для веществ, расплавы которых активно взаимодействуют с материалом контейнера и атмосферой кристаллизации. Следует обратить внимание на резкое различие условий конвекции для обеих групп методов. В большом объеме расплава конвективные потоки, обусловленные разностью температур, в разных участках расплава развиваются свободно, и конвективный перенос вещества и примесей играет заметную роль.

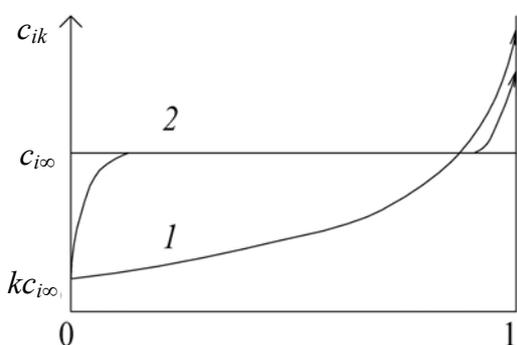


Рис. 57. Распределение концентрации примеси  $C_{ik}$  с коэффициентом захвата  $k < 1$  по длине кристалла, выращенного методом направленной кристаллизации (2) и зонной плавки (1).

Концентрация примеси в исходном материале  $C_{i\infty}$ .  
Длина образца принята за единицу, кристалл растет слева направо

В то же время в малом объеме расплава конвекция не может получить такого развития, и массоперенос осуществляется путем диффузии. Яркий пример – резкое различие распределения примеси в цилиндрических кристаллах, выращенных направленной кристаллизацией и зонной плавкой. Распределение примеси с  $k < 1$  по длине выращенного кристалла для этих двух методов приведено на рис. 57.

Здесь, однако, надо различать влияние на процесс распределения примеси условий перемешивания расплава (в случае направленной кристаллизации) и число проходов зон (в случае зонной плавки).

При направленной кристаллизации и отсутствии перемешивания расплава уровень содержания примеси в среднем участке кристалла сохраняется постоянным, следовательно, этот метод предпочтителен для активирования кристаллов. При зонной плавке начальный участок кристалла содержит меньше примеси, чем исходный реактив, и этот метод с успехом применяется для очистки кристаллов.

### 5.1.1. Методы направленной кристаллизации

При направленной кристаллизации фронт медленно перемещается вдоль расплавленной системы, а за фронтом растет монокристалл

(рис. 58). В результате преимущественного отвода тепла в одном направлении происходит направленная кристаллизация расплава. Процесс может осуществляться в вертикальном и горизонтальном вариантах и относится к группе неконсервативных методов, для которых характерно наличие в процессе кристаллизации только одной границы раздела жидкой и твердой фаз и убывание объема расплава в ходе процесса.

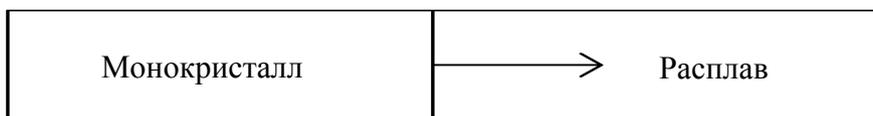


Рис. 58. Принцип направленной кристаллизации

*Метод Обреимова – Шубникова.* Первоначально этот метод был предложен для получения монокристаллов металлов. В стеклянную ампулу с тонко оттянутым концом наливают расплавленный металл. Ампулу помещают в вертикальную печь, температура которой немного выше температуры плавления металла. Из ампулы откачивают воздух ( $p \approx 1,3$  Па) с тем, чтобы металл заполнил капиллярную часть трубки.

Конец капилляра охлаждают струей холодного воздуха. В капилляре возникают зародыши, один из которых в результате геометрического отбора при дальнейшем охлаждении растет и постепенно заполняет все сечение ампулы, образуя монокристалл (рис. 59).

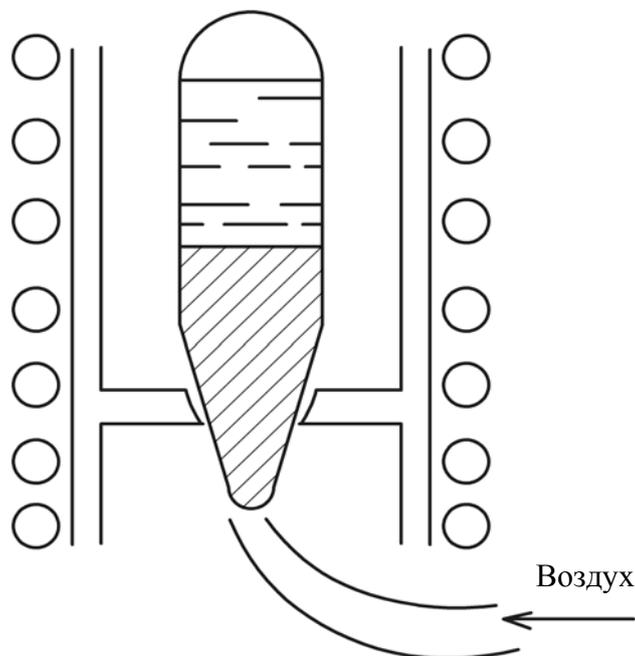


Рис. 59. Схема выращивания монокристалла по Обреимову – Шубникову

Так как охлаждение осуществляется исключительно через нижний конец трубки, происходит направленная кристаллизация. Температура расплава над растущим монокристаллом будет все время выше температуры плавления, и поэтому в расплаве не могут образовываться новые (паразитные) центры кристаллизации.

*Метод Бриджмена.* Ампула или тигель с расплавом медленно опускается в трубчатой электропечи (или печь поднимается), и конец контейнера выходит из печи наружу. Кристаллизация начинается около дна и с определенной скоростью продвигается вверх. Для получения монокристалла необходимо подобрать соответствующую скорость опускания (рис. 60, а).

Возможен и горизонтальный вариант метода Бриджмена, так называемый «метод лодочки» (рис. 60, б). Он с успехом применяется для выращивания крупных и совершенных кристаллов рубина, гранатов и других минералов.

*Метод Стокбаргера.* Выращивание монокристаллов по методу Стокбаргера ведут в электропечи, состоящей из двух расположенных одна над другой камер, разделенных кольцевой диафрагмой. Нагрев обеих камер осуществляется раздельно двумя (или более) нагревателями.

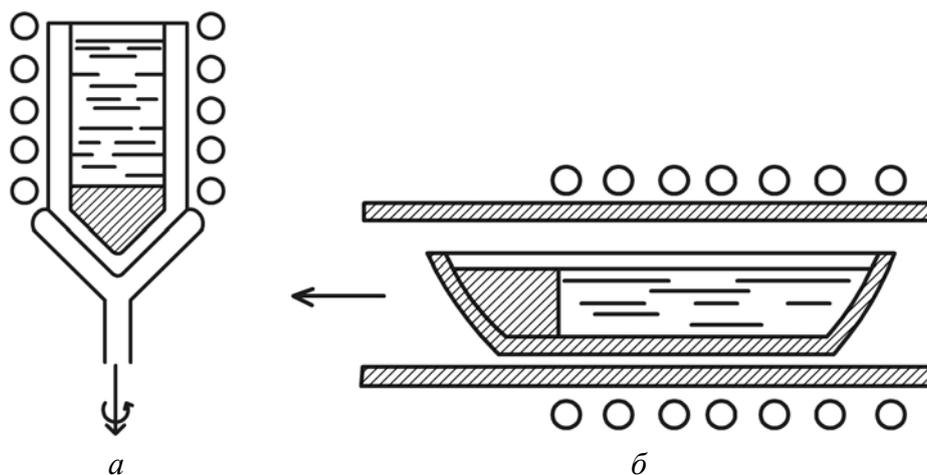


Рис. 60. Схема выращивания монокристаллов по методу Бриджмена: вертикальный (а) и горизонтальный (б) варианты

Тигель с коническим дном, наполненный расплавом, медленно движется из верхней в нижнюю камеру (рис. 61). Температура верхней камеры должна быть выше точки кристаллизации расплава, однако не настолько, чтобы происходило сильное испарение расплава. Температура нижней камеры должна быть ниже точки кристаллизации, но не настолько, чтобы растрескивались монокристаллы. Кри-

сталлизация должна происходить на участке с высоким градиентом, т. е. на уровне диафрагмы, разделяющей обе камеры.

Для успешного проведения процесса нужно создать резкий температурный перепад на границе растущего кристалла и поддерживать высокую температуру расплава, из которого растет монокристалл. Фронт кристаллизации должен быть выпуклым или плоским и все время поддерживаться на уровне диафрагмы. При вогнутом фронте образуются усадочные раковины.

Метод Стокбаргера применяют для выращивания кристаллов типа флюорита  $\text{CaF}_2$ , сцинтилляционных кристаллов щелочных галоидов, активированных (Тl), а также стибьена, нафталина, антрацена и т. п. веществ.

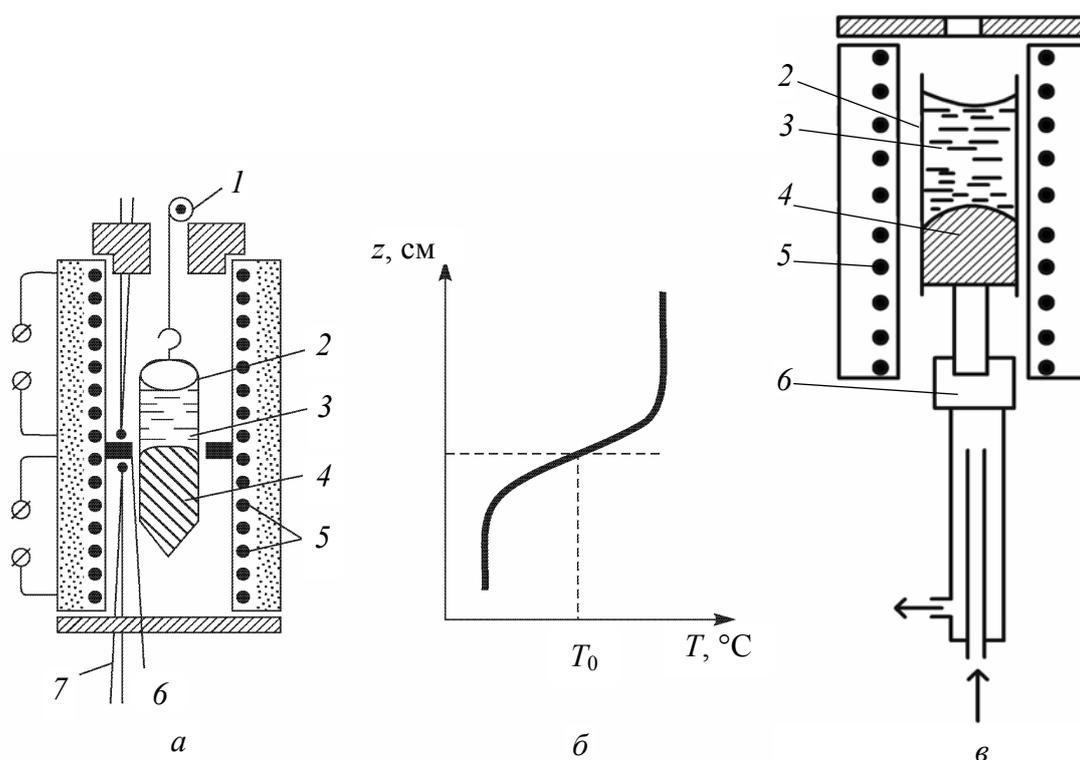


Рис. 61. Схема способа Стокбаргера (а и в) и распределение температуры вдоль печи (б):

$T_0$  – точка плавления кристаллизующего вещества;

1 – механизм опускания контейнера 2 – контейнер; 3 – расплав;

4 – растущий кристалл; 5 – нагреватель; 6(a) – диафрагма;

6(в) – устройство для опускания контейнера; 7 – термопара;.

Стрелками показан поток воды или холодного газа

### Достоинства метода Бриджмена.

1. Метод особенно пригоден для получения монокристаллов веществ, диссоциирующих при плавлении. Поскольку относительное

движение жидкости и растущего кристалла не происходит, тигель с содержимым нетрудно поместить в герметический контейнер и установить желательное давление пара любого летучего компонента. Так, в вертикальном тигле были получены крупные монокристаллы PbS, PbSe, PbTe, а в горизонтальном лодочкообразном тигле, заключенном в кварцевую ампулу, – кристаллы GaAs, причем давление паров мышьяка составляло 25 000 Па.

2. Метод позволяет получать кристаллы заданной формы (например, пластинчатой), которая определяется конфигурацией и размерами лодочки или тигля.

3. Метод позволяет осуществлять отжиг выращенного монокристалла, что существенно для улучшения структурных характеристик.

Горизонтальный вариант метода Бриджмена имеет следующие преимущества:

а) легче следить за положением фронта кристаллизации благодаря легкому дрожанию поверхности расплава;

б) из открытой лодочки легче извлечь выращенный кристалл, чем из вертикального тигля, часто имеющего форму трубки с оттянутым нижним концом;

в) можно выращивать кристаллы веществ, расширяющихся при кристаллизации;

г) поскольку высота расплава на протяжении всего процесса кристаллизации одинакова, это способствует стабильности процесса кристаллизации. Кристаллы имеют пластинчатую форму, удобную для технических применений.

В свою очередь, вертикальный вариант метода Бриджмена также обладает некоторыми достоинствами:

а) установка занимает меньшую площадь;

б) условия теплоотдачи позволяют получить более симметричное тепловое поле в зоне кристаллизации, при котором легче добиться плоского фронта кристаллизации.

*Недостатки метода Бриджмена.*

1. Монокристалл может оказаться деформированным из-за воздействия стенок тигля. Если коэффициент термического расширения  $\alpha$  тигля значительно превышает  $\alpha$  кристалла, то при охлаждении стенки тигля сжимаются сильнее и монокристалл деформируется в результате сжатия.

Если вещество при кристаллизации расширяется ( $\alpha < 1,0$ ), кристалл также испытывает сжатие со стороны стенок тигля. В результате в кристалле появляются дислокации, блоки и другие дефекты. Чтобы уменьшить это отрицательное влияние стенок, используют тигли ко-

нической формы, а для выращивания кристаллов легкоплавких веществ – тигли из фторопласта.

2. Сравнительно сильное засорение расплава (а отсюда и кристалла) материалом тигля.

**5.1.1.1. Условия кристаллизации на границе кристалл – расплав.** Рассмотрим процесс кристаллизации вещества, не содержащего примесей (случай гипотетический, ибо абсолютно чистых веществ не бывает). Пусть эта однокомпонентная система представляет собой образец с постоянным поперечным сечением; кристаллизация не сопровождается изменением объема (рис. 62).

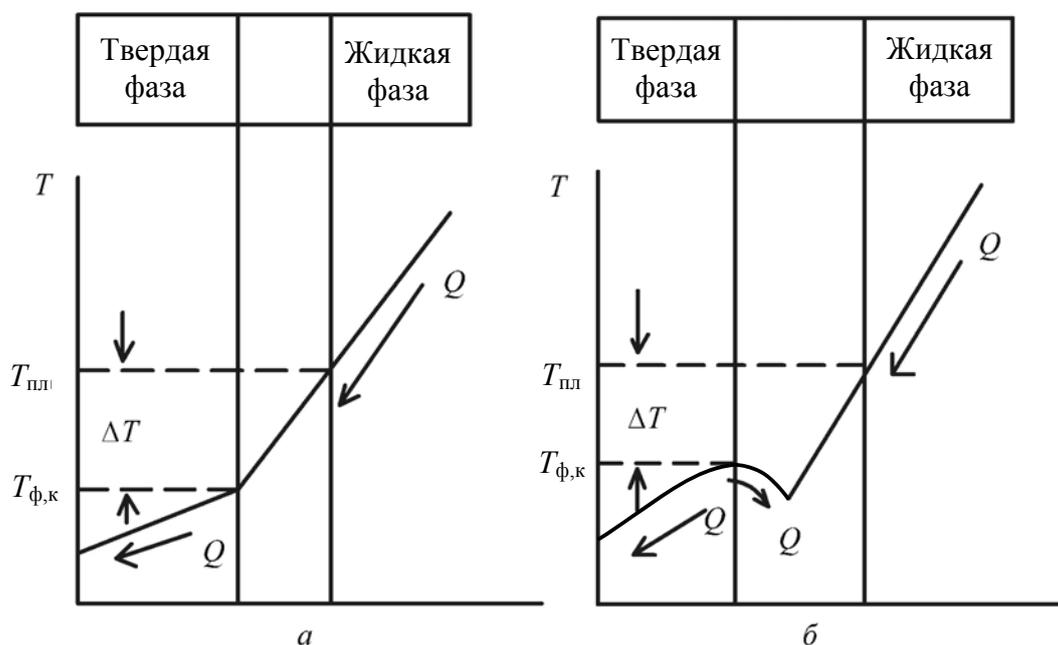


Рис. 62. Распределение температур в расплаве и кристалле в случае положительного (а) и отрицательного (б) градиента температур

Для того чтобы происходила кристаллизация, температура на поверхности раздела кристалл – расплав должна быть ниже равновесной температуры плавления  $T_e$  на некоторую малую величину  $\Delta T$ . Поэтому температуру плавления определяют при плавлении вещества (перегрев невозможен), а не при кристаллизации (возможно существенное переохлаждение расплава). Величина  $\Delta T$  определяет скорость кристаллизации: чем больше  $\Delta T$ , тем быстрее растет кристалл.

Необходимость переохлаждения границы кристалл – расплав вызвана тем, что равновесная температура отвечает равновесию между жидкой и твердой фазами. При этом свободная энергия обеих фаз оди-

накова ( $\Delta G_{\text{распл}} = \Delta G_{\text{кр}}$ ) и кристаллизация не происходит. Она становится возможной лишь при условии  $\Delta G_{\text{распл}} > \Delta G_{\text{кр}}$ , т. е. при  $T < T_e$ .

Переохлаждение на границе раздела фаз можно создать, отводя выделяющуюся теплоту кристаллизации через растущий кристалл или в окружающий расплав. Рассмотрим оба случая более подробно.

**Случай 1.** От внешнего источника тепло передается расплаву и затем переносится по направлению к растущему кристаллу. На границе раздела, кроме того, выделяется скрытая теплота кристаллизации. Температура расплава повсюду превышает температуру кристалла. Отвод тепла происходит только через растущий кристалл (рис. 62).

Без существенной погрешности можно допустить, что температурные градиенты, будучи различными в расплаве и в кристалле, постоянны по величине и направлению с обеих сторон от границы раздела фаз.

По условию непрерывности теплового потока через единичную площадку поверхности раздела жидкой и твердой фаз

$$\lambda_s(dT/dx)_s = \lambda_l(dT/dx)_l + Y\rho_s\Delta H, \quad (98)$$

где  $\lambda_s$  и  $\lambda_l$  – теплопроводность кристалла и расплава (обычно теплопроводность кристалла на порядок превышает теплопроводность расплава);  $dT/dx_s$  и  $dT/dx_l$  – температурные градиенты в кристалле и в расплаве;  $Y$  – скорость перемещения поверхности раздела фаз (т. е. скорость роста кристалла);  $\rho_s$  – плотность кристалла и  $\Delta H$  – скрытая теплота кристаллизации.

Уравнение (98) показывает, что скорость роста кристалла определяется скоростью отвода тепла. Поэтому скорость роста достигает максимума, когда температурный градиент в расплаве отсутствует ( $(dT/dx)_l = 0$ ) и через растущий кристалл отводится только теплота кристаллизации  $Y\rho_s\Delta H$ :

$$Y_{\text{max}} = \lambda_s(dT/dx)_s / (\rho_s \cdot \Delta H). \quad (99)$$

Этот вывод относится к кристаллу, не ограниченному стенками тигля (например, выращенному по методу Чохральского). Наличие стенок существенно усложняет расчет.

Следует заметить, что отвод тепла через кристалл может происходить также за счет лучеиспускания, причем растущий кристалл в этом случае служит своеобразным светопроводом. Это явление имеет место, например, при выращивании методом Чохральского кристаллов типа шеелита и других оптически прозрачных кристаллов. Чем выше температура, при которой идет процесс, тем большую роль в общем балансе теплоотвода приобретает лучеиспускание.

При отсутствии радиального градиента температур граница раздела оказывается плоской и имеет температуру  $T_e - \Delta T$ . Если какой-либо участок границы раздела сместится вперед в сторону расплава, он окажется в условиях меньшего переохлаждения  $\Delta T < \Delta T$  и скорость его кристаллизации уменьшится. Наоборот, если некоторая часть границы раздела отстанет от изотермы  $T_e - \Delta T$ , эта часть границы окажется при температуре  $T_e - \Delta T'' < T_e - \Delta T$  и скорость кристаллизации этого участка границы увеличится. В результате граница раздела все время находится при температуре  $T_e - \Delta T$  и в процессе кристаллизации смещается параллельно самой себе. Это – случай обычного, «нормального» роста кристалла.

**Случай 2.** Расплав переохлажден, и его температура ниже температуры твердого тела. Благодаря выделению скрытой теплоты кристаллизации самая высокая температура в данной системе – на поверхности раздела кристалл – расплав (рис. 62, б).

Такое состояние является в высшей степени неустойчивым. Если любой участок границы раздела продвинется в расплав (в результате случайных флуктуаций или по другим причинам), то он окажется при более низкой температуре и начнет кристаллизоваться быстрее. Последнее обстоятельство вызовет дальнейшее продвижение этой части границы в область еще более низких температур и т. д. Выделение скрытой теплоты кристаллизации приводит к появлению радиального температурного градиента, под влиянием которого отдельные участки уже образовавшегося выступа начинают расти вбок, причем их рост также ускоряется по мере того, как эти боковые ответвления попадают в переохлажденный расплав.

Такой механизм приводит к росту кристаллов в виде длинных узких ветвей, на которых, в свою очередь, развиваются вторичные ветви. Получившиеся в результате кристаллы древовидной формы известны под названием «дендриты» (рис. 63).

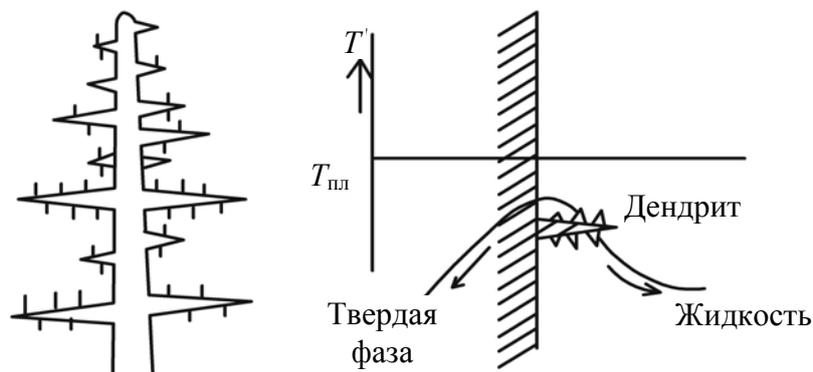


Рис. 63. Дендритный кристалл и температурные условия, способствующие росту дендритов

Весь дендритный кристалл имеет единую кристаллографическую ориентацию. Продвигаясь в расплав, дендрит пересекает область все большего переохлаждения, что повышает скорость его роста. Замечено, что с ростом переохлаждения расплава расстояние между первичными дендритными ветвями увеличивается, тогда как расстояние между вторичными ответвлениями от переохлаждения не зависит.

Скрытая теплота кристаллизации, выделяющаяся по мере роста дендрита, поглощается переохлажденным расплавом. Вследствие этого температура расплава, остающегося позади растущих ветвей дендрита, повышается и, в конце концов, приближается к температуре плавления. Поэтому области, расположенные между ветвями дендрита, могут кристаллизоваться способом, описанным выше (случай 1), т. е. в результате теплоотвода через растущий кристалл.

Кристалл, образовавшийся при дендритном росте, оказывается весьма дефектным. Для предотвращения дендритного роста следует устранять переохлаждение расплава. С другой стороны, образование дендритов позволяет получать ленточные кристаллы, например, германия, и поэтому в определенных случаях этот процесс весьма желателен.

**5.1.1.2. Распределение примесей в кристаллах, выращенных из расплава методом направленной кристаллизации.** Абсолютно чистых веществ не существует. Так называемые «особо чистые вещества», в которых один атом примеси приходится на несколько миллиардов атомов основного вещества, содержат в каждом кубическом сантиметре колоссальные, выражаемые астрономическими цифрами количества посторонних атомов. Монокристаллы, даже выращенные из расплавов «особо чистых веществ», содержат различные посторонние атомы.

Наличие примесей сильно влияет на многие свойства вещества. Вводя те или иные примеси, можно сообщать кристаллам необходимые свойства, например оптические, когда поглощение света кристаллом и люминесценция происходят в определенных, заранее заданных участках спектра. Поэтому закономерности распределения примеси между расплавом и растущим из него монокристаллом, изменение концентрации примеси по длине и диаметру кристалла в зависимости от условий роста имеют первостепенное значение и являются предметом нашего обсуждения.

Распределение механических примесей, т. е. примесей, имеющих физическую границу раздела с основным веществом, мы здесь не рассматриваем.

Если примесь В понижает температуру кристаллизации вещества А ( $k_0 < 1$ ), то при охлаждении расплава с концентрацией примеси  $C_0$  до температуры  $T_1$  выделяются кристаллы твердого раствора состава  $C_s = k_0 C_0$  (рис. 64).

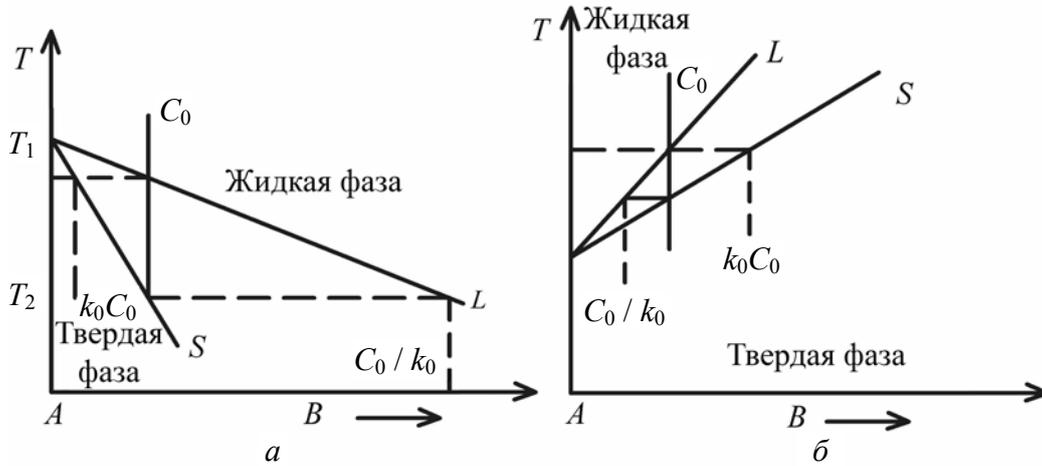


Рис. 64. Участок диаграммы состояния системы А – В при  $k < 1$  (а) и  $k > 1$  (б)

Состав кристаллов, выделяющихся при дальнейшем охлаждении, постепенно обогащается компонентом В и определяется линией солидуса  $S$ , а состав расплава – линией ликвидуса  $L$ . При температуре  $T_2$  кристаллизация расплава заканчивается (по правилу рычага количество расплава равно 0). В этом случае последняя порция расплава характеризуется концентрацией  $C_L = C_0 / k_0$ , а кристаллы имеют состав  $C_0$ . При этом предполагается, что условия кристаллизации настолько близки к равновесным, что диффузия успевает выровнять концентрацию примеси В в кристалле.

Аналогичные соображения относятся и к кристаллизации расплава, когда  $k_0 > 1$ , только содержание примеси в кристалле будет уменьшаться от  $k_0 C_0$  до  $C_0$ . В обоих случаях распределение примеси характеризуется равновесным коэффициентом распределения  $k_0$ .

*Эффективный коэффициент распределения.* Поскольку в кристаллизационном аппарате кристалл растет с определенной конечной скоростью, коэффициент распределения отличается от равновесного и тем больше, чем больше скорость роста. Этот фактически достигаемый коэффициент распределения  $k$  называется эффективным:

$$k = k_0 / (k_0 + (1 - k_0)e^{-Y\delta/D}), \quad (100)$$

где  $k_0$  – равновесный коэффициент распределения;  $Y$  – линейная скорость роста кристалла;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя, обогащенного примесью;  $D$  – коэффициент диффузии ( $\sim 10^{-5} - 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с).

Даже при самом энергичном перемешивании в расплаве вблизи фронта кристаллизации существует область настолько медленного ламинарного течения, что перенос вещества сквозь нее осуществляется лишь за счет диффузии. Эта область называется диффузионным слоем. При  $k < 1$  слой обогащен, а при  $k > 1$  – обеднен примесью. Чем интенсивнее перемешивается расплав, тем меньше толщина диффузионного слоя. При энергичном перемешивании толщина слоя  $\delta$  составляет примерно  $10^{-3}$  см, при слабом –  $10^{-1}$  см.

Безразмерная величина  $Y\delta / D$  называется «приведенной скоростью роста». Чем меньше приведенная скорость роста, тем ближе  $k$  к  $k_0$  (рис. 65): если  $Y\delta / D \rightarrow 0$ , то и  $k \rightarrow k_0$ .

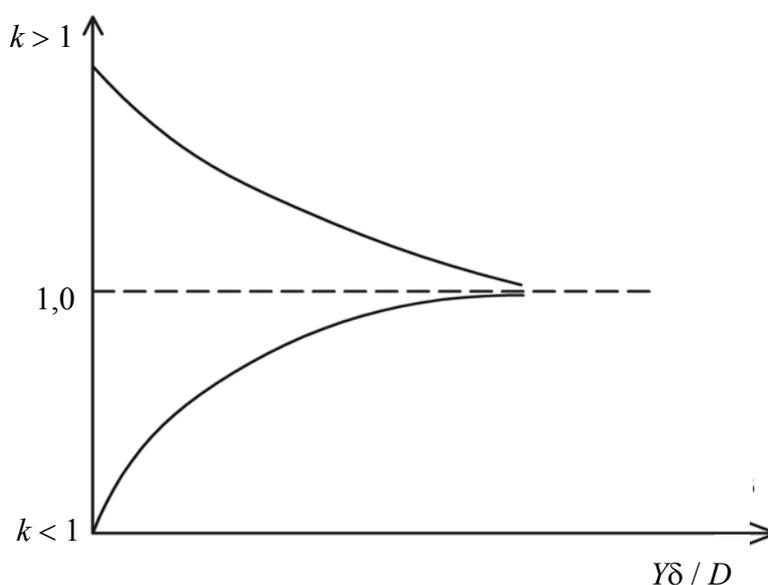


Рис. 65. Зависимость эффективного коэффициента распределения от приведенной скорости роста

Приведенную скорость роста можно уменьшить, уменьшив  $Y$  или  $\delta$  (за счет перемешивания расплава) или увеличив  $D$ . При увеличении приведенной скорости роста эффективный коэффициент приближается к единице: если  $Y\delta / D \rightarrow \infty$ , то и  $k \rightarrow 1$ . В этом случае примесь не успевает оттесниться ( $k < 1$ ) в расплав растущим кристаллом. Содержание примеси в кристалле становится таким же, как в расплаве.

Распределение примеси вдоль поликристаллического слитка или монокристалла, растущего в результате направленной кристаллизации расплава, важно не только для очистки веществ, особенно полупроводников (перекристаллизацией), но и для оценки распределения легирующих примесей в лазерных кристаллах.

В выведенных ниже формулах фигурирует эффективный коэффициент распределения.

Рассмотрим закономерности, обуславливающие распределение примеси по длине монокристалла, выращенного методом направленной кристаллизации. При этом необходимо отметить, что достаточно полное описание этих закономерностей возможно только при условии введения ряда приближений. Они впервые были сформулированы Пфанном и известны в литературе как «пфанновские приближения». При этом принимается, что диффузионное выравнивание состава твердой фазы отсутствует ( $D_{\text{ТВ}} = 0$ ), а такое выравнивание в жидкой фазе происходит мгновенно ( $D_{\text{Ж}} = \infty$ ). Это допущение справедливо, так как коэффициент диффузии в нагретом кристалле при температуре, близкой к температуре кристаллизации, составляет примерно  $10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с, тогда как в расплаве величина коэффициента диффузии равна ( $10^{-5}$ – $10^{-4}$ ) см<sup>2</sup>/с. Кроме того, допускается равенство плотности вещества в твердом и жидком состоянии. В действительности объем вещества при кристаллизации немного изменяется, и это приводит к переносу самого кристаллизующего вещества, что, в свою очередь, влияет и на перенос примеси, особенно после кристаллизации 90% расплава. Предполагается отсутствие взаимодействия между конденсированными и газообразной фазами, а также постоянство величины равновесного коэффициента распределения. Последнее приближение может быть распространено и на эффективный коэффициент распределения  $k$ . Но поскольку  $k$  зависит от скорости движения фронта кристаллизации, его постоянство возможно, если эта скорость в течение всего времени роста кристалла остается постоянной. В действительности это справедливо примерно до кристаллизации 90% вещества, особенно если расплав обогащается примесью: становится возможным появление посторонних фаз.

Возможны два предельных случая, между которыми лежат все остальные:

- 1) кристаллизация из полностью перемешиваемого расплава;
- 2) кристаллизация из расплава, где отсутствует какое-либо, даже конвекционное, перемешивание и массоперенос происходит только благодаря диффузии.

Рассмотрим кристаллизацию из полностью перемешиваемого расплава. Примем следующие обозначения: общий объем системы  $V_{\Sigma}$  равен сумме объемов кристалла и расплава (рис. 66):

$$V_{\Sigma} = V_s + V_L.$$

Доля закристаллизовавшегося расплава  $g$ :

$$g = V_s / V_\Sigma = 0 - 0,9.$$

Общее количество примеси в системе –  $\vartheta_\Sigma$ ; в расплаве –  $\vartheta_L$ ; в кристалле –  $\vartheta_S$ .

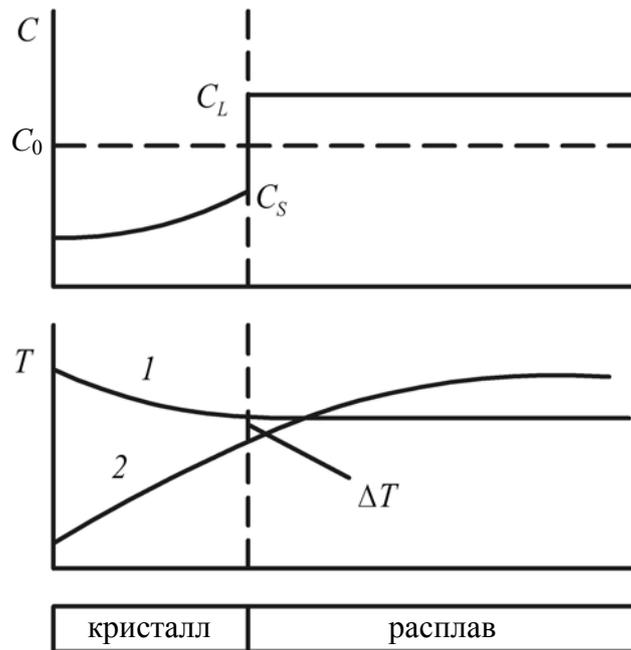


Рис. 66. Доля кристалла и расплава в общем объеме системы

Исходная концентрация примеси в расплаве –  $C_0$ ; текущая в расплаве –  $C_L$ ; текущая в кристалле –  $C_S$ .

Очевидно, что:

$$dV_s = -dV_L \text{ и } d\vartheta_s = -d\vartheta_L.$$

Задача сводится к выведению уравнения, описывающего изменение концентрации легирующей примеси вдоль растущего кристалла:  $C_0 = f(C_L, k, g)$ , иными словами, получению математического выражения для описания концентрационного профиля.

По определению, в слитке или монокристалле единичного поперечного сечения

$$C_S = k \cdot C_L, \text{ причем } C_L = \vartheta_L / (1 - g).$$

Тогда

$$C_S = k\vartheta_L / (1 - g); \tag{101}$$

$$C_S = d\vartheta_s / dg = -d\vartheta_L / dg = k \cdot \vartheta_L / (1 - g); \tag{102}$$

$$d\vartheta_L / \vartheta_L = -k \cdot dg / (1 - g). \quad (103)$$

Минус указывает, что в результате кристаллизации концентрация примеси в объеме  $dg$  уменьшилась.

Интегрируя уравнение (103), получаем

$$\ln \vartheta_L / \vartheta_\Sigma = k \cdot \ln (1 - g).$$

Потенцируя, получаем

$$\vartheta_L = \vartheta_\Sigma (1 - g)^k. \quad (104)$$

Подставив (104) в (101), будем иметь

$$C_S = k \cdot \vartheta_\Sigma (1 - g)^{k-1}. \quad (105)$$

Поскольку  $V_\Sigma = 1$ , то  $\vartheta_\Sigma = C_0$  и

$$C_S = k \cdot C_0 (1 - g)^{k-1}. \quad (106)$$

Уравнение (106), теряющее смысл при  $g = 1$ , справедливо до тех пор, пока кристаллизуется примерно 90% расплава. Эффективный коэффициент распределения примеси  $k$  изменяется в пределах от 0 до 1 – в зависимости от скорости роста кристалла  $Y$  и интенсивности перемешивания расплава.

Концентрационный профиль при  $k < 1$  для частичной и полной кристаллизации расплава и при  $k > 1$  для полной кристаллизации расплава представлен на рис. 67 и 68 соответственно. Заштрихованные площади  $a$  и  $b$  соответствуют количеству перемещенной при кристаллизации примеси и поэтому равны между собою.

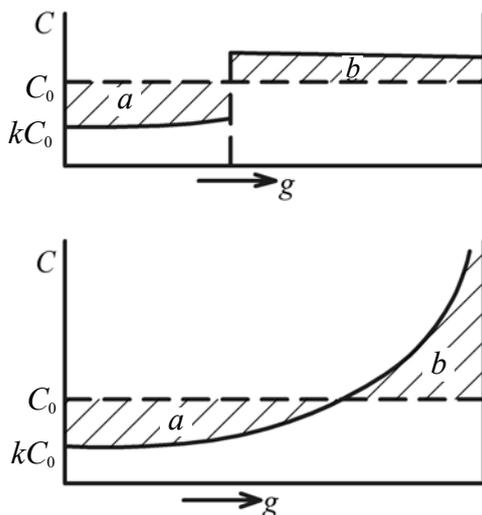


Рис. 67. Концентрационный профиль при частичной и полной кристаллизации расплава:  $k < 1$

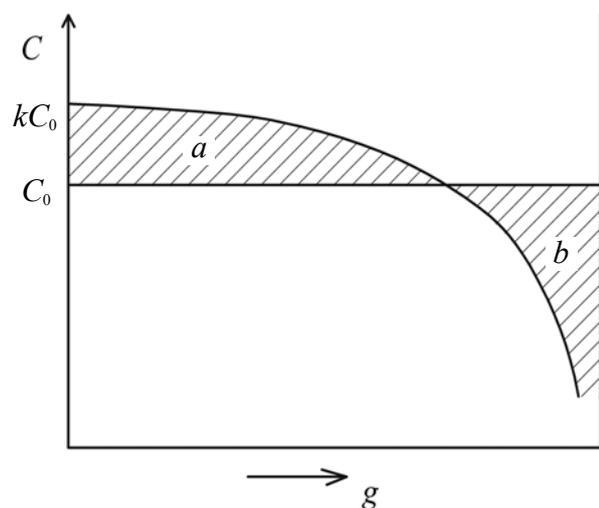


Рис. 68. Концентрационный профиль после полной кристаллизации расплава:  $k > 1$

Рассмотрим теперь кристаллизацию в отсутствие какого бы то ни было перемешивания расплава. Массоперенос возможен лишь благодаря диффузии. Если  $k < 1$ , перед движущимся фронтом кристаллизации возникает обогащенный примесью слой, перемещающийся вместе с фронтом кристаллизации вглубь расплава с той же скоростью  $Y$ , с которой растет кристалл. Концентрация примеси на границе с кристаллом возрастает до тех пор, пока количество примеси, поступающей в этот слой из расплава из-за его продвижения вглубь расплава, не сравняется с ее количеством, уносимым в расплав процессом диффузии (рис. 69), согласно второму закону Фика:

$$D \cdot d^2 C_L / dx'^2 = - Y \cdot dC_L / dx'. \quad (107)$$

Здесь  $D$  – коэффициент диффузии примеси в расплаве;  $x'$  – скользящая координата.

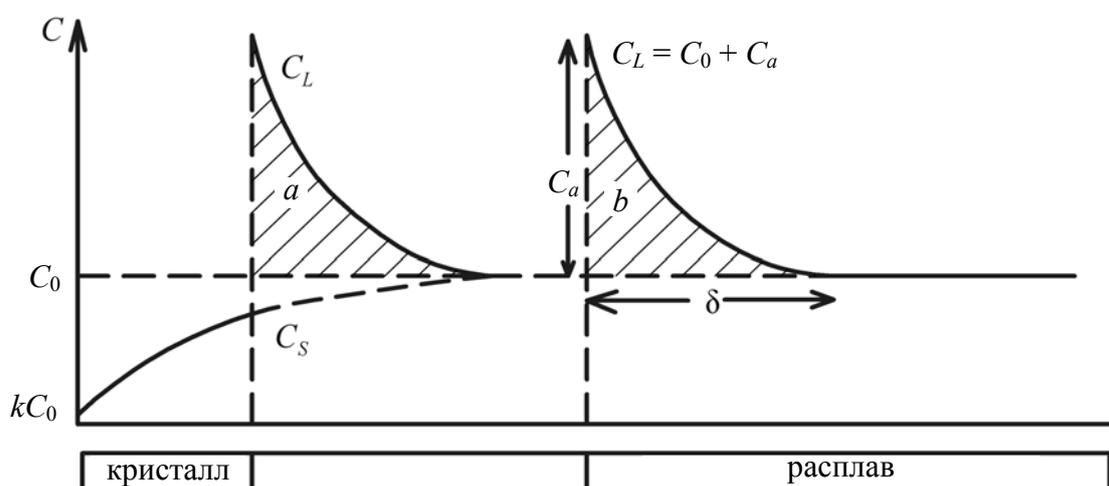


Рис. 69. Концентрационный профиль при направленной кристаллизации в отсутствие перемешивания расплава. Площадь  $a$ , соответствующая количеству примеси, удаленной из кристалла, равна площади  $b$ , отвечающей количеству примеси, вытесненной растущим кристаллом в расплав

Левый член уравнения (107) характеризует количество примеси, уносимой диффузией внутрь расплава, правый – количество примеси, поступающей из расплава вследствие продвижения туда фронта кристаллизации со скоростью  $Y$ . Знак минус в правой части (107) подчеркивает противоположное направление этих двух потоков массопереноса. В данной ситуации концентрационный профиль в расплаве остается постоянным – наступает «стационарное состояние». Задача сводится к определению  $C_L(x')$ .

С учетом граничных условий:

$$\text{при } x' = \infty \quad C_L = C_0;$$

$$\text{при } x' = 0 \quad C_L = C_0 + C_a.$$

Тогда концентрация примеси в расплаве на расстоянии  $x'$  от фронта кристаллизации описывается уравнением

$$C_L = C_0 \{1 + [(1 - k) / k] \cdot \exp[-(Y / D) \cdot x']\}. \quad (108)$$

По мере возрастания  $x'$  избыточная концентрация примеси в расплаве  $C_a$  экспоненциально уменьшается, начиная с величины  $C_a = C_0 (1 - k) / k$ .

Очевидно, что если  $k > 1$ , диффузионный слой расплава толщиной  $\delta$  перед фронтом кристаллизации будет не обогащен, а обеднен примесью (рис. 70), причем площадь  $a$ , соответствующая количеству примеси, перешедшей из расплава в кристалл, равна площади  $b$ , отвечающей дефициту примеси в расплаве.

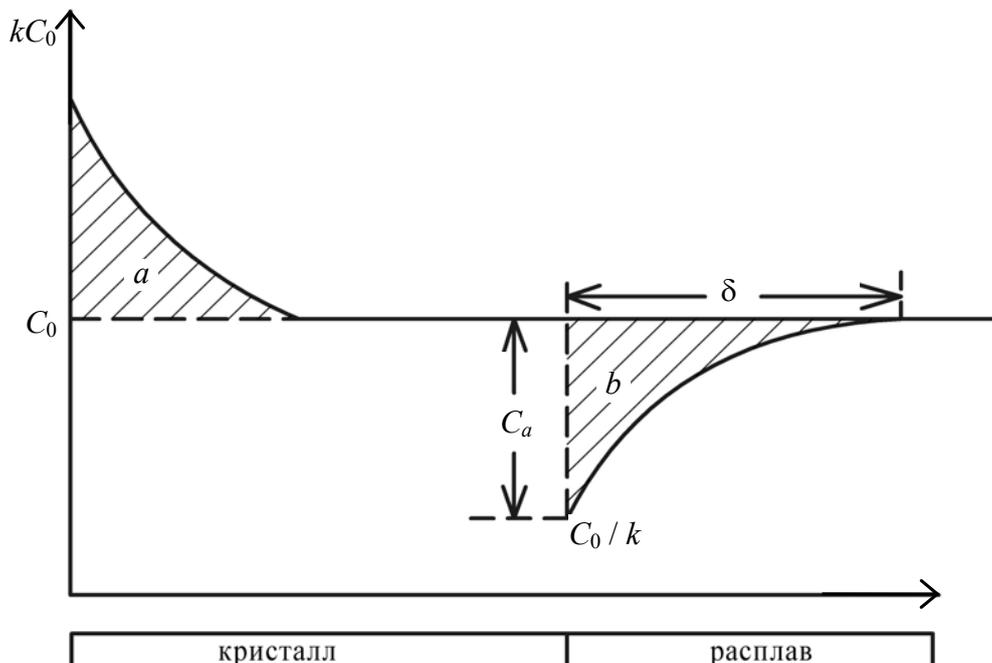


Рис. 70. Концентрационный профиль при направленной кристаллизации расплава для случая  $k > 1$

Реально достигаемые концентрационные профили располагаются между гипотетическими профилями 1 и 2 (рис. 71), отвечающими полному перемешиванию расплава и полному его отсутствию.

Когда по мере направленной кристаллизации обогащенный примесью слой ( $k < 1$ ) толщиной  $\delta$  достигает конца расплавленного мате-

риала, концентрация примеси в расплаве начинает стремительно возрастать. Одновременно резко возрастает и концентрация примеси в конечном участке слитка (или монокристалла).

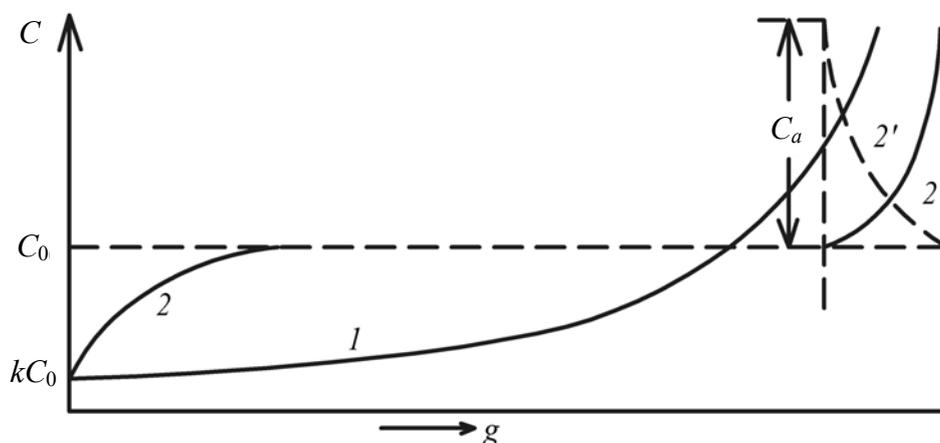


Рис. 71. Концентрационные профили при направленной кристаллизации из перемешиваемого (1) и неперемешиваемого (2) расплава ( $k < 1$ )

Весь многолетний опыт использования монокристаллических материалов, полученных кристаллизацией расплавов, свидетельствует о том, что при оценке пригодности этих материалов для производства приборов необходимо учитывать неравномерность распределения примесей не только по длине слитка, но и по его поперечному сечению. Это связано с тем, что при определенных условиях проявляются некоторые эффекты, обуславливающие так называемую объемную неоднородность распределения примесей, которая проявляется либо как канальная, либо как периодическая неоднородность. Рассмотрим эти виды неоднородности и вызывающие их эффекты более подробно.

Канальная неоднородность обычно возникает в кристаллах сильнолегированных полупроводников, выращенных в кристаллографическом направлении (111) при наличии выпуклого фронта кристаллизации и плохого перемешивания. Появление в таких кристаллах примесного канала связано с так называемым эффектом грани.

Для выяснения сущности эффекта грани обратимся к рассмотрению двух экспериментально наблюдаемых фактов. Во-первых, установлено, что величина эффективного коэффициента распределения зависит не только от скорости движения фронта кристаллизации, но и от кристаллографического направления, в котором выращивается кристалл. Эту зависимость можно проиллюстрировать на примере распределения сурьмы в монокристаллах германия, выращенных при

разных скоростях роста в кристаллографических направлениях (100), (110) и (111) (рис. 72). Из приведенных данных следует, что при выбранной скорости движения фронта кристаллизации и интенсивности перемешивания эффективный коэффициент распределения имеет наибольшую величину в случае выращивания кристалла в направлении (111). Указанное различие величин коэффициента распределения связано с тем, что разные грани кристаллов имеют неодинаковую ретикулярную плотность упаковки атомов.

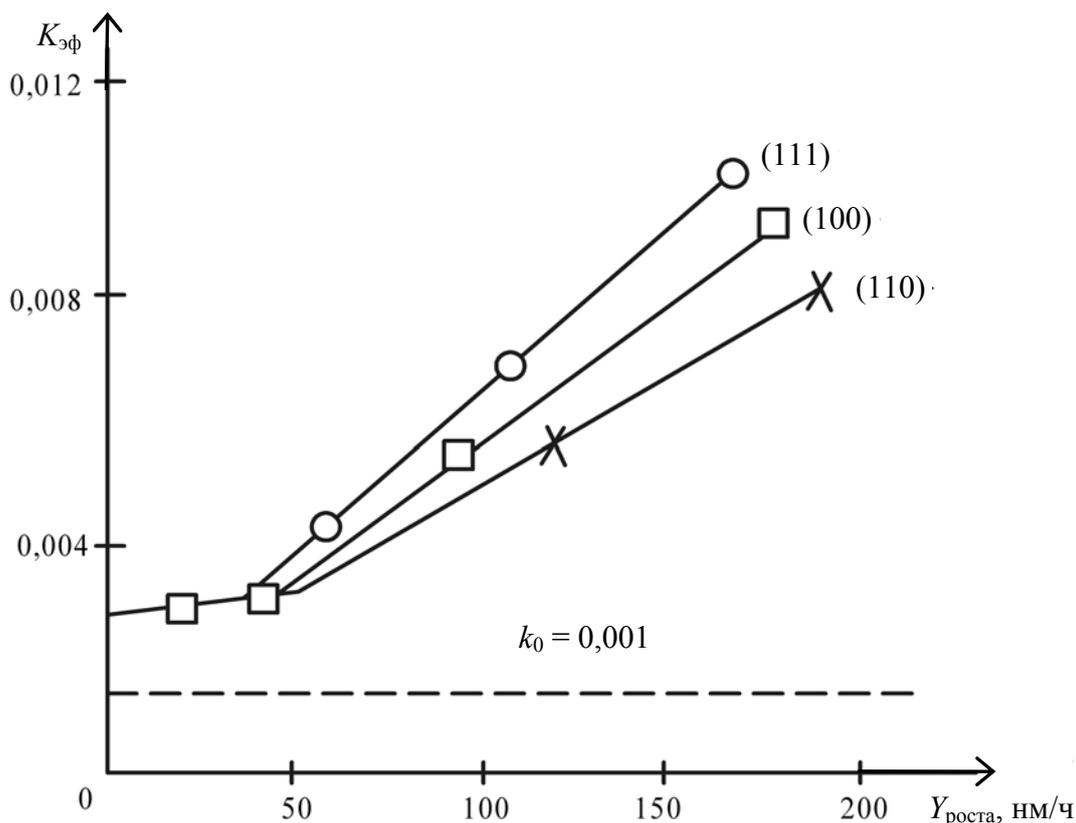


Рис. 72. Зависимость эффективного коэффициента распределения сурьмы в германии от скорости роста и кристаллографического направления. Скорость вращения кристалла 60 об/мин

Второй экспериментально наблюдаемый факт состоит в том, что при выпуклом фронте кристаллизации в случае роста в направлении (111) на части кристалла, выпуклой в сторону жидкой фазы, образуется плоская грань, которую в некоторых руководствах по росту кристаллов называют фасеткой. В этом случае (рис. 73, а) изотермическая поверхность, являющаяся фронтом кристаллизации, проходит таким образом, что перед указанной гранью создается переохлаждение  $\Delta T_{\text{нг}}$ , превышающее величину переохлаждения  $\Delta T_{\text{вг}}$  в любом дру-

гом месте вне этой грани. Важно обратить внимание на то, что при вогнутом фронте кристаллизации (рис. 73, б) образование такой грани невозможно, так как ее появление, например, в области наиболее вогнутой части фронта кристаллизации означало бы переход вещества в твердое состояние при температуре выше температуры плавления данного вещества.

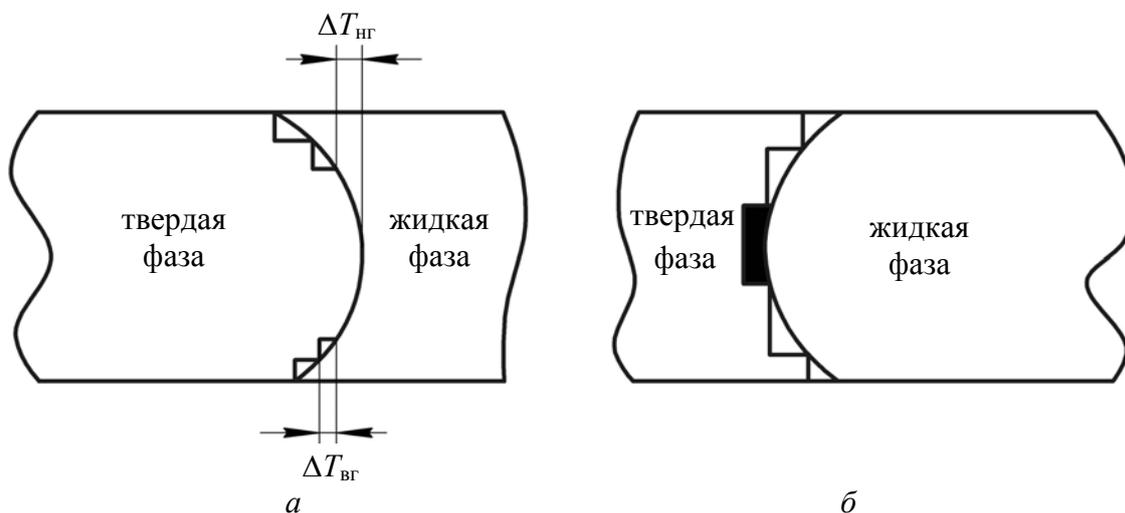


Рис. 73. Схематическое изображение выпуклого (а) и вогнутого (б) фронтов кристаллизации для иллюстрации эффекта грани

В связи с тем, что справедливо неравенство  $\Delta T_{нг} > \Delta T_{вг}$ , скорость роста кристалла, обусловленная скоростью движения грани, будет больше, чем скорость движения фронта кристаллизации на всех других участках кристалла, расположенных вне грани. Это различие в скоростях приводит к тому, что эффективный коэффициент распределения на грани  $k_{нг}$  будет больше, чем вне грани  $k_{вг}$ .

Таким образом, при выращивании монокристаллов в кристаллографическом направлении (111) эффективный коэффициент распределения возрастает в связи с влиянием ретикулярной плотности упаковки атомов и в результате увеличения вблизи грани величины переохлаждения и, соответственно, скорости движения фронта кристаллизации. Описанный эффект образования грани и связанные с этим явления принято называть эффектом грани.

Численные значения  $k_{нг}$  и  $k_{вг}$  для одной и той же примеси значительно различаются между собой. Для характеристики этого различия принято пользоваться некоторым коэффициентом  $R = k_{нг} / k_{вг}$ . В качестве примера укажем, что коэффициент  $R$  для фосфора, мышьяка и

сурьмы в монокристаллах германия, выращенных в направлении (111) при выпуклом фронте кристаллизации, соответственно равен 2,5, 1,8 и 1,4. В отличие от указанных донорных примесей, акцепторные примеси в германии и кремнии не являются поверхностно-активными. Для них коэффициент  $R$  меньше единицы. Наиболее высокие значения  $R$  характерны для донорных примесей в соединениях типа  $A^{III}B^V$ . Например, для антимолида индия  $k_{нг}$  фосфора, мышьяка и сурьмы находится в пределах 4–4,2, а  $k_{вг}$  для тех же примесей – 0,47–0,66. В этом случае коэффициент  $R$  изменяется от 6 до 8,9.

Вследствие того, что эффективные коэффициенты распределения поверхностно-активных донорных примесей на грани значительно больше, чем вне грани, в монокристаллах, выращенных в направлении (111), при выпуклом фронте кристаллизации образуется объем кристалла, обогащенный этими примесями. В результате возникает неравномерное распределение примеси в монокристалле, которое известно как канальная неоднородность.

Все сказанное о природе эффектов, определяющих канальную неоднородность, дает основание заключить, что для устранения этого типа неоднородности распределения примесей необходимо осуществлять выращивание монокристаллов в направлениях, не совпадающих с направлением (111), при несколько вогнутом фронте кристаллизации, в условиях хорошего перемешивания расплава. Кроме того, весьма существенным является правильный выбор скорости движения фронта кристаллизации.

**5.1.1.3. Концентрационное переохлаждение и его роль в процессах направленной кристаллизации расплавов.** Одним из эффектов, который в определенных условиях возникает при направленной кристаллизации расплавов, содержащих примеси, является так называемое концентрационное переохлаждение.

Рассмотрим условия возникновения этого эффекта при кристаллизации расплава компонента  $A$ , легированного компонентом  $B$ . Как видно из рис. 74, где представлена часть диаграммы фазовых равновесий системы  $A - B$ , коэффициент распределения примеси  $B$  меньше единицы. В таком случае при обычно наблюдаемых на практике скоростях движения фронта кристаллизации, вследствие малой скорости процесса диффузионного выравнивания состава расплава, будет происходить накопление примеси в некотором слое расплава толщиной  $\Delta x$ , обычно называемом диффузионным слоем. По истечении некоторого времени будет достигнут профиль распределения, описываемый

кривой (рис. 75). В соответствии с этим профилем концентрация примеси будет изменяться от максимального значения на фронте кристаллизации  $C_{\text{ж}}^0$  до средней исходной концентрации  $C_0$ .

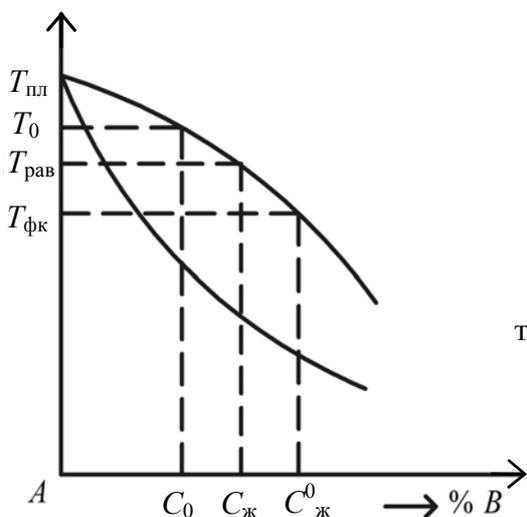


Рис. 74. Фазовая диаграмма системы  $A - B$  в области малых концентраций компонента  $B$

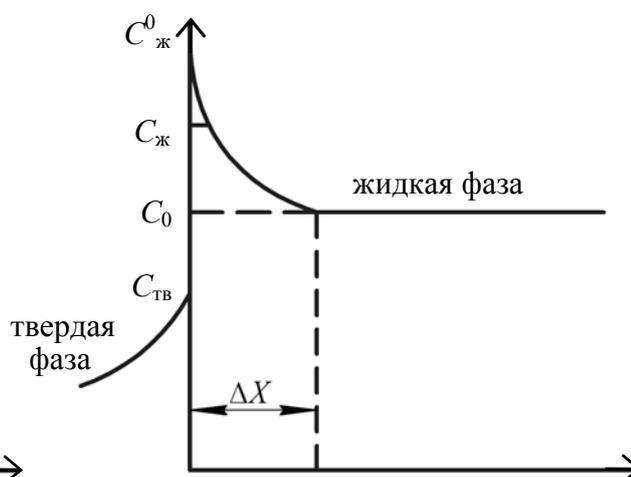


Рис. 75. Изменение концентрации примеси в твердой и жидкой фазах при направленной кристаллизации ( $k < 1$ )

Важно теперь обратить внимание на то, что в пределах диффузионного слоя будет изменяться не только концентрация примеси, но и температура плавления соответствующего состава. Если воспользоваться профилем распределения концентрации примеси (рис. 75) и фазовой диаграммой системы  $A - B$ , то при их совместном рассмотрении можно получить представление о профиле распределения температур расплавов, находящихся в пределах диффузионного слоя. Пример кривой, описывающей указанный профиль, представлен на рис. 76. Здесь же нанесена прямая линия, которая в выбранном масштабе описывает изменение температуры вблизи фронта кристаллизации, обеспечиваемое нагревательным устройством установки. Из сопоставления представленных на рис. 76 зависимостей 1 и 2 следует, что при всех  $x$  меньше  $x_2$  фактическая температура расплава, определяемая заданным линейным градиентом температур, ниже температуры плавления соответствующего состава. Например, в слое расплава, находящегося на расстоянии  $x_1$  от фронта кристаллизации, температура плавления состава  $C_{\text{ж}}$  равна  $T_{\text{равн}}$ , а фактическая температура равна  $T$ . Очевидно, что расплав в слое с координатой  $x_1$  переохлажден на величину, равную  $\Delta T_{\text{конц}}$ . Это переохлаждение и принято называть концентрационным.

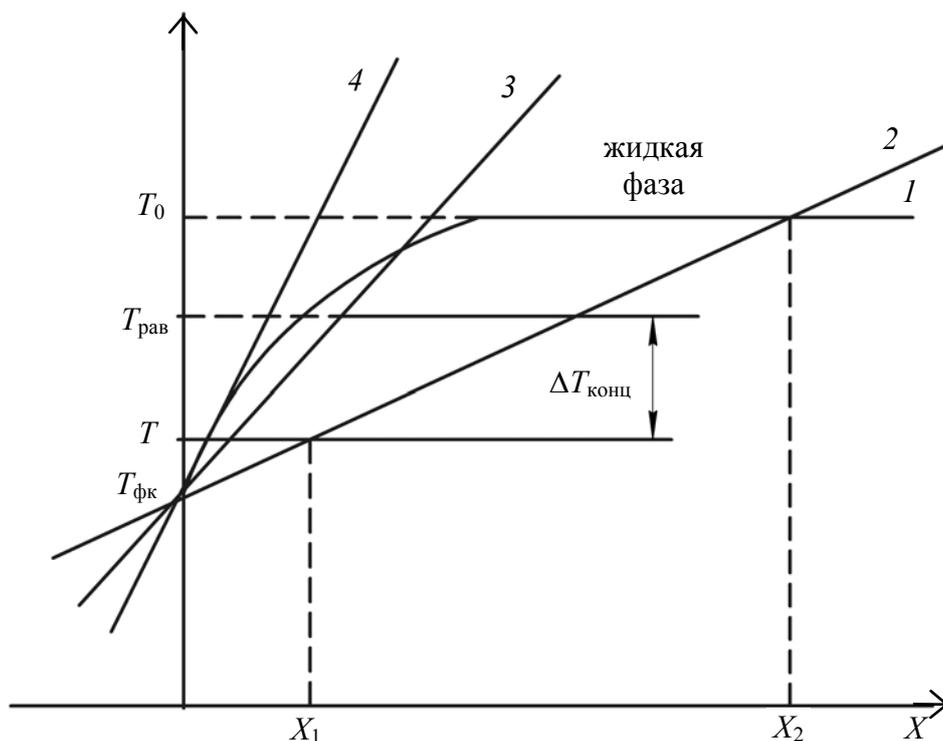


Рис. 76. Изменение температур расплавов (1) и фактические градиенты температур (2, 3, 4) в расплаве вблизи фронта кристаллизации ( $\Delta T_{\text{конц}}$  – концентрационное переохлаждение)

Концентрационное переохлаждение и протяженность переохлажденной области расплава зависят от заданного градиента температур. Как видно на рис. 76, при пологом градиенте (прямая 2) концентрационное переохлаждение наблюдается в значительном слое расплава и имеет относительно большую величину. При градиенте, соответствующем зависимости 3, область концентрационного переохлаждения сильно сужается, а при еще более крутом градиенте (кривая 4) эта область вообще перестает существовать. Вполне очевидно, что концентрационное переохлаждение отсутствует во всех слоях расплава, которые удалены от фронта кристаллизации на расстояние более  $x_2$ .

Для количественного определения условий, при которых появляется или исчезает концентрационное переохлаждение, воспользуемся рис. 75, на котором представлен профиль распределения примеси в расплаве по длине диффузионного слоя и за его пределами. Образование такого профиля является результатом взаимодействия двух потоков примеси, коэффициент распределения которой меньше единицы. Первый из этих потоков возникает вследствие оттеснения примеси от фронта кристаллизации, обусловленного тем, что при

данном коэффициенте распределения концентрация примеси в твердой фазе меньше, чем средняя ее концентрация в расплаве. Величина этого потока  $J_1$ , приходящегося на единицу объема, может быть определена как произведение скорости движения фронта кристаллизации  $f$  на градиент концентрации  $dC/dx$ :

$$J_1 = f \cdot dC / dx.$$

Второй поток является диффузионным. Он обусловлен наличием градиента концентрации и обеспечивает уменьшение этого градиента. Этот поток, отнесенный к единице объема, равен

$$J_2 = D(d^2C / dx^2).$$

При установлении стационарного режима, когда профиль распределения примеси перестает изменяться во времени, величины потоков  $J_1$  и  $J_2$  должны быть равны. На этом основании дифференциальное уравнение, описывающее изменение концентрации примеси в расплаве вблизи фронта кристаллизации, можно записать в виде

$$D(d^2C/dx^2) + f \cdot dC / dx = 0. \quad (109)$$

Из профиля распределения примеси (см. рис. 75) следует, что при  $x = \infty$  концентрация примеси в расплаве равна  $C_0$ . Второе граничное условие объясняется тем фактом, что предельная концентрация примеси в расплаве, контактирующем с твердой фазой, не может быть больше  $C_0 / k$ , так как при такой концентрации примеси в расплаве состав образующейся твердой фазы будет совпадать с составом исходного расплава  $C_0$ . Следовательно, при  $x = 0$   $C_{\text{ж}}^0 = C_0 / k$ .

Решение дифференциального уравнения (109) при указанных граничных условиях имеет вид

$$C_{\text{ж}} = C_0[1 - \{(1 - k) / k\} \cdot \exp(-fx / D)]. \quad (110)$$

Полученное уравнение описывает изменение концентрации примеси в расплаве в пределах диффузионного слоя при установившемся режиме.

Перейдем теперь к определению равновесных температур плавления расплавов с разной концентрацией примеси. Из анализа рис. 74 следует, что соотношение между равновесной температурой  $T_{\text{равн}}$  расплава данного состава, температурой плавления чистого компонента А ( $T_{\text{пл}}$ ) и угловым коэффициентом линии ликвидус  $m = dT / dC$  описывается равенством

$$T_{\text{равн}} = T_{\text{пл}} - mC_{\text{ж}}. \quad (111)$$

После подстановки значения  $C_{ж}$  из (110) в уравнение (111) получим

$$T_{равн} = T_{пл} - m \cdot C_0 [1 - \{(1 - k) / k\} \cdot \exp(-fx / D)]. \quad (112)$$

Уравнение (112) описывает изменение равновесной температуры плавления сплавов, состав которых соответствует найденным согласно (110) значениям  $C_{ж}$ .

При дальнейшем рассмотрении полученных зависимостей важно иметь в виду, что при всех  $x$ , находящихся в пределах от 0 до  $x_2$  (рис. 75), равновесная температура  $T_{равн}$  не является фактической температурой расплава. Последняя определяется действительным градиентом температур  $\Gamma$ , который поддерживается с помощью применяемой в эксперименте системы нагревателей. Эта действительная температура  $T$  может быть определена из соотношения

$$T = T_{пл} - m \cdot C_0 / k + \Gamma_x. \quad (113)$$

В этом уравнении величина  $T_{пл} - m \cdot C_0 / k$  — численно равна температуре на фронте кристаллизации  $T_{фк}$  (рис. 76), а  $\Gamma_x$  характеризует линейный закон изменения температуры расплава в пределах диффузионного слоя, т. е. действительный градиент температур.

Как было показано выше, во всех слоях с координатами  $x$  в пределах от 0 до  $x_2$  (рис. 76) фактическая температура расплава ниже температуры плавления соответствующего состава. Лишь в слое расплава с координатой  $x_2$  эти температуры одинаковы. На этом основании, с учетом уравнений (112) и (113), можно записать:

$$T_{пл} - m C_0 [1 - \{(1 - k) / k\} \cdot \exp(-f \cdot x_2 / D)] = T_{пл} - m C_0 / k + \Gamma \cdot x^2.$$

После некоторых преобразований получим

$$1 - \exp(-f \cdot x^2 / D) = \Gamma \cdot x / [m \cdot C_0 (1 - k) / k]. \quad (114)$$

При использовании уравнения (114), можно определить значение  $x = x_2$ , т. е. расстояние от фронта кристаллизации до того сечения в расплаве, где концентрационное переохлаждение отсутствует.

В практическом смысле имеет значение определение градиента температур, при котором рост кристалла будет осуществляться без концентрационного переохлаждения. Очевидно, что такие условия будут обеспечены, если фактический градиент температур будет описываться некоторой прямой, являющейся касательной к кривой изменения равновесных температур плавления составов в точке пересечения этой кривой с координатой  $x = 0$ . Для нахождения этого условия продифференцируем уравнение (112) по  $x$ :

$$dT_{равн} / dx = m \cdot C_0 \{1 - ((1 - k) / k) \cdot \exp(-f \cdot x / D)\} \cdot f / D. \quad (115)$$

При  $x = 0$  уравнение (115) примет вид

$$dT_{\text{равн}} / dx = m \cdot C_0 \{ (1 - k) / k \} \cdot f / D. \quad (116)$$

Процесс роста кристаллов, легированных примесями, может быть осуществлен без концентрационного переохлаждения. Это происходит тогда, если фактический градиент температур в расплаве, обеспечиваемый выбранным способом нагрева, будет более крутым, чем градиент равновесных температур плавления разных составов, находящихся в пределах диффузионного слоя. Другими словами, рост кристалла, не осложненный эффектом концентрационного переохлаждения, будет возможен в том случае, если выполняется неравенство

$$dT_{\text{равн}} / dx \leq \Gamma. \quad (117)$$

С учетом уравнения (116) это условие можно записать в виде

$$\Gamma / f \geq m \cdot C_0 / D(1 - k) / k. \quad (118)$$

При выполнении расчетов по уравнению (118) некоторые трудности вызывает определение углового коэффициента линии ликвидус  $m$ . В случае кристаллизации расплавов с высокой концентрацией примеси для определения  $m$  можно использовать диаграмму состояния соответствующей системы. При кристаллизации слаболегированных расплавов, что имеет особое значение при выращивании кристаллов полупроводников, для определения углового коэффициента рекомендуется уравнение

$$m = T_{\text{пл}}^2 \cdot R / Q_{\text{пл}}, \quad (119)$$

где  $T_{\text{пл}}$  и  $Q_{\text{пл}}$  – соответственно температура и теплота плавления вещества;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Таким образом, имеется возможность установить сущность концентрационного переохлаждения и условия его возникновения. Однако не менее важен вопрос, какое значение может иметь этот эффект в реальном процессе кристаллообразования.

Накопленный к настоящему времени опыт выращивания кристаллов из расплавов свидетельствует о том, что концентрационное переохлаждение оказывает значительное влияние на механизм и конечный результат этого процесса. Это влияние прежде всего проявляется через изменение строения фронта кристаллизации (рис. 77). Предполагается, что при отсутствии концентрационного переохлаждения фронт кристаллизации представляет собой плоскую ровную поверхность (рис. 77, а).

При относительно небольших переохлаждениях (рис. 77, б) на поверхности фронта кристаллизации появляется так называемая «сыпь», т. е. небольшие бугорки, выступающие в сторону расплава. Появление этих образований связано с тем, что для компенсации концентрационного переохлаждения требуется дополнительный подвод тепла. Очевидно, что источником этого тепла может быть только процесс кристаллизации некоторой порции расплава, сопровождающийся выделением теплоты кристаллизации. Закристаллизованное при этом вещество отлагается на поверхности растущего кристалла в виде «сыпи».

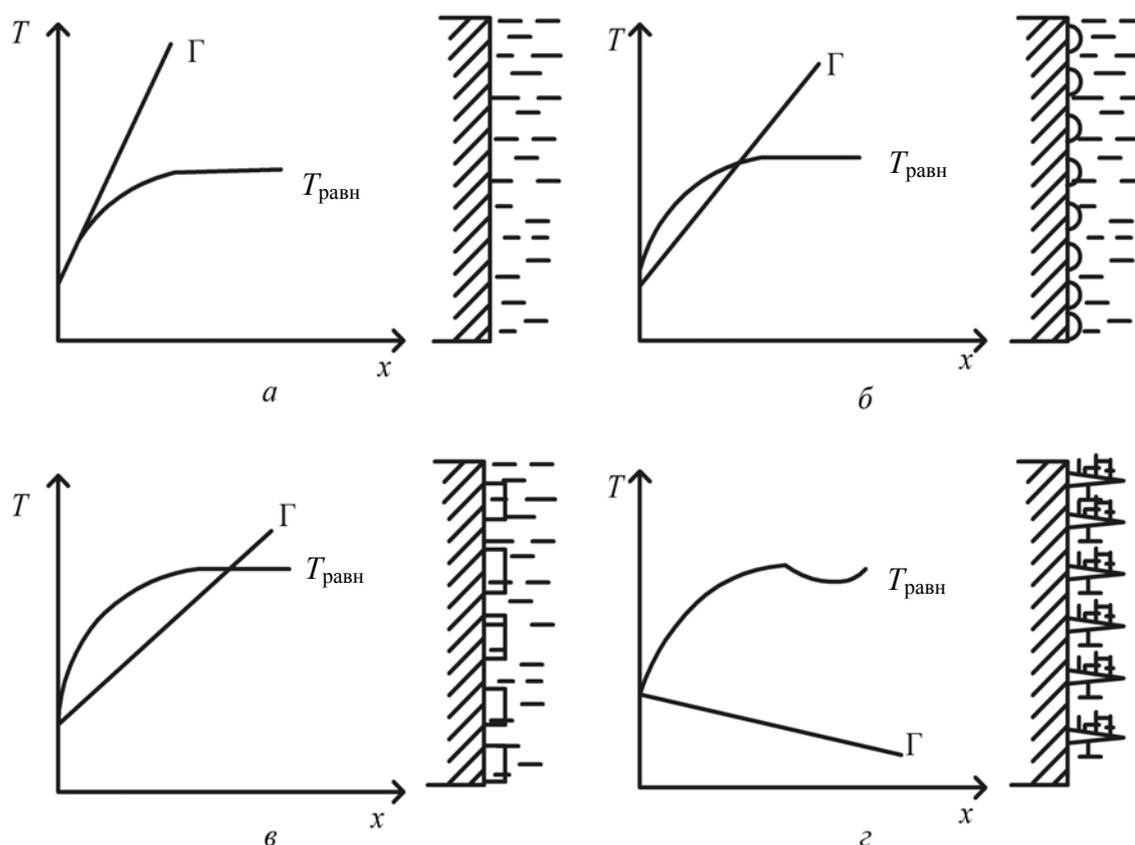


Рис. 77. Изменение строения фронта кристаллизации в зависимости от величины концентрационного переохлаждения

По мере роста концентрационного переохлаждения количество бугорковых образований на поверхности фронта кристаллизации возрастает, а строение этой поверхности непрерывно изменяется. Наконец, при некоторой величине концентрационного переохлаждения эта поверхность приобретает так называемую ячеистую структуру (рис. 77, г). Такой переход от плоского фронта кристаллизации к ячеистой происходит при условии, что для расплава данного состава

соотношение между скоростью движения фронта кристаллизации  $f$ , исходной концентрацией  $C_0$  и градиентом температур  $\Gamma$  соответствует неравенству

$$\Gamma / f \leq m \cdot C_0 / D(1 - k) / k. \quad (120)$$

Из этого соотношения следует, например, что при скорости роста кристалла  $f = 1$  см/мин и градиенте температур  $\Gamma = 10$  град/см в системах, которые характеризуются угловым коэффициентом линии ликвидус  $m = 3$  град/ат. % и коэффициентом диффузии  $D = 5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, переход от гладкого фронта кристаллизации к ячеистому происходит при следующих значениях эффективного коэффициента распределения  $k$  и исходной концентрации примеси в расплаве:

$k$	0,1	0,01	0,001
$C_0$ , ат. %	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$

При использовании соотношения (120) следует иметь в виду, что оно было получено в предположении, что диффузионный поток примеси имеет место только в направлении, перпендикулярном плоскому фронту кристаллизации. Эти соотношения не выполняются, когда образуются хорошо сформированные ячейки, так как в этом случае диффузионный поток может происходить в разных направлениях от границ ячеек.

Особого внимания заслуживает рассмотрение случая, когда рост кристаллов из расплавов, легированных примесями, происходит в условиях очень больших величин концентрационного переохлаждения (рис. 77,  $\varepsilon$ ). Такие условия создаются при очень малом фактическом градиенте температур и, особенно, в тех случаях, когда этот градиент является отрицательным.

На основе обширного экспериментального материала установлено, что в рассматриваемом случае компенсация большого концентрационного переохлаждения происходит путем выделения теплоты кристаллизации при затвердевании части расплава в виде древовидных образований – дендритов. В таком случае вся область переохлажденного расплава оказывается пронизанной ветвями дендритов. В некотором интервале концентрационного переохлаждения на поверхности фронта кристаллизации обнаруживаются как дендриты, так и ячейки. При дальнейшем увеличении этого переохлаждения фронт кристаллизации становится чисто дендритным.

В рассматриваемом случае критические условия перехода от ячеистого фронта кристаллизации к дендритному удалось установить только эмпирическим путем. При этом оказалось, что существует не-

которая критическая величина параметра  $\Gamma / f^{1/2}$ , пропорционального предельной концентрации примеси в расплаве на фронте кристаллизации, равной  $C_0$ .

На этом основании принято считать, что условием перехода ячеистого фронта кристаллизации в дендритный является выполнение неравенства

$$\Gamma / f^{1/2} \leq A \cdot C_0 / k, \quad (121)$$

где  $A$  – некоторая константа, определяемая экспериментальным путем.

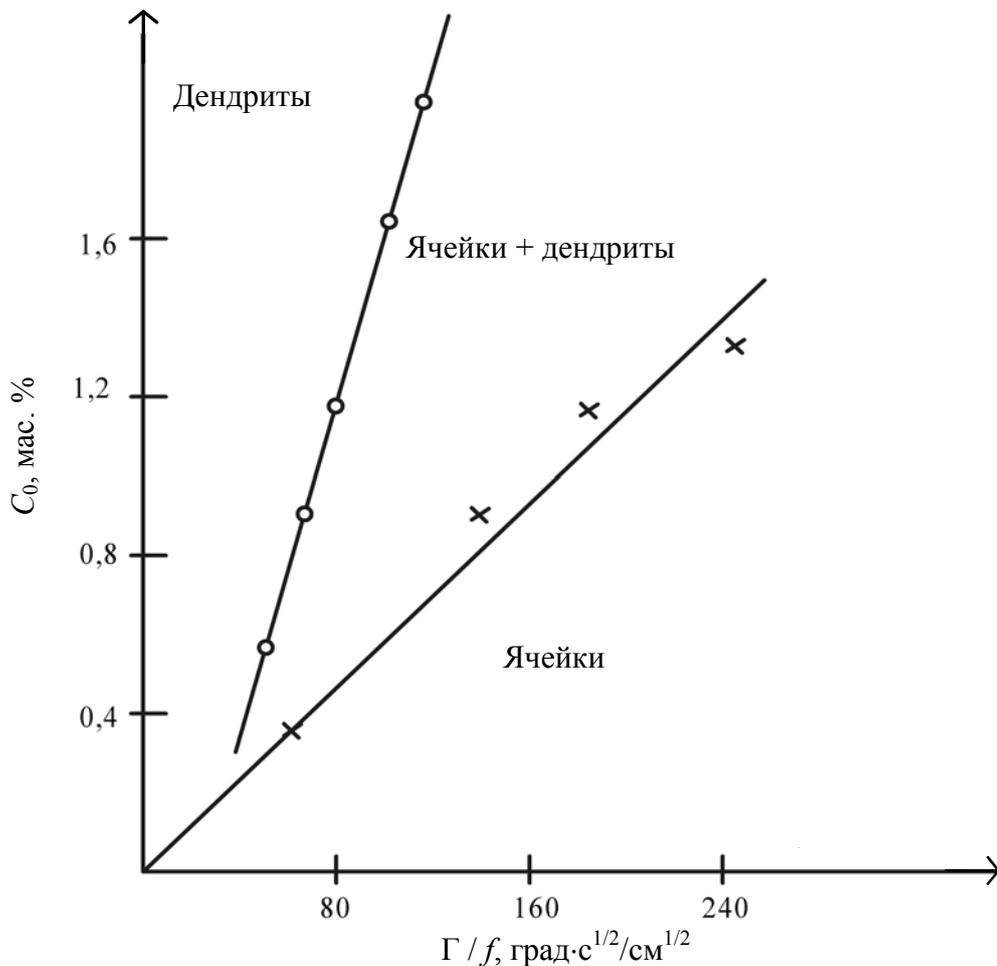


Рис. 78. Условия перехода ячеистого фронта кристаллизации в дендритный при кристаллизации сплавов в системе свинец – олово

Вопрос об условиях перехода ячеистого фронта кристаллизации в дендритный подробно исследовался Тиллером и Руттером на примере выращивания кристаллов из расплавов свинца с добавкой от 0,25 до 2% олова. Полученные при этом результаты представлены на

рис. 78 в координатах  $\Gamma / f^{1/2} - C_0$ . Они свидетельствуют о том, что при заданной исходной концентрации примеси и выбранной скорости движения фронта кристаллизации переход к дендритному росту происходит по мере уменьшения градиента температур, обеспечиваемого выбранной системой нагревателей.

Возникновение концентрационного переохлаждения и связанное с этим изменение строения фронта кристаллизации и механизма роста кристалла приводят к двум крайне нежелательным эффектам. Суть первого состоит в том, что в процессе формирования бугорков, ячеек и, особенно, ветвей дендритов в переохлажденном расплаве могут образовываться новые центры кристаллизации. Кроме того, как показано на примере роста кристаллов германия и кремния, при затвердевании расплава в условиях концентрационного переохлаждения может происходить образование двойников. Вполне очевидно, что при образовании центров кристаллизации или двойников монокристаллический рост кристалла переходит в поликристаллический. Учет возможности появления такого эффекта особенно важен при выборе условий кристаллизации расплавов элементарных полупроводников, поскольку основной задачей в этом случае является получение высококачественных монокристаллов.

Вторым нежелательным эффектом, возникающим при росте кристаллов в условиях концентрационного переохлаждения, является неравномерность распределения примесей. Такая неравномерность возникает в результате того, что при образовании ячеек и дендритов часть расплава, заключенная между стенками ячеек и ветвями дендритов, в течение некоторого времени остается в жидком состоянии. Это происходит потому, что при  $k < 1$  оставшийся незакристаллизованным расплав обогащается примесью и его температура плавления понижается. В результате этого состав твердой фазы на участке кристалла, образовавшегося при затвердевании последней порции расплава, будет существенно отличаться от состава других частей кристалла.

Заканчивая обсуждение роли примесей и градиентов температур, следует обратить внимание еще на одно важное обстоятельство. Как показывает многолетний опыт выращивания из расплавов кристаллов, на структуру и их свойства большое влияние оказывает не только строение, но и форма фронта кристаллизации. Эта форма может быть плоской, выпуклой и вогнутой (рис. 79). Такое различие связано с тем, что в реальных установках для роста кристаллов создаваемые нагревателями температурные поля могут обуславливать появление не только продольных, но и радиальных градиентов температур.

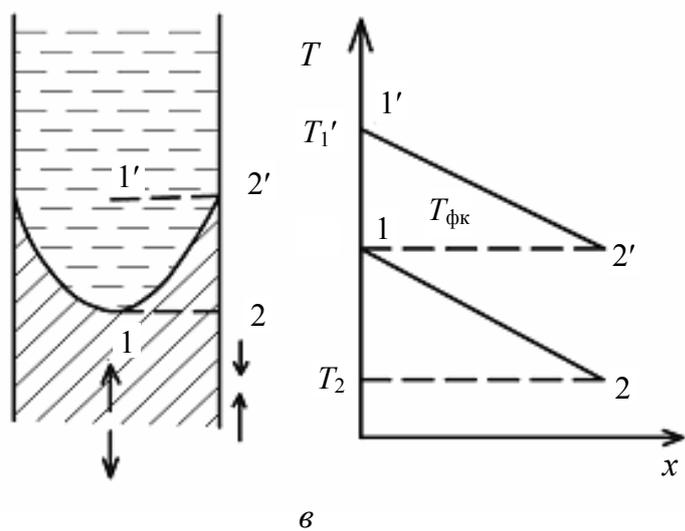
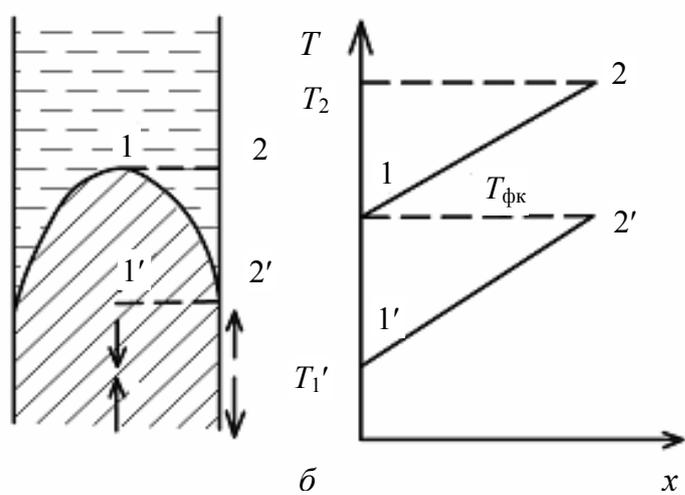
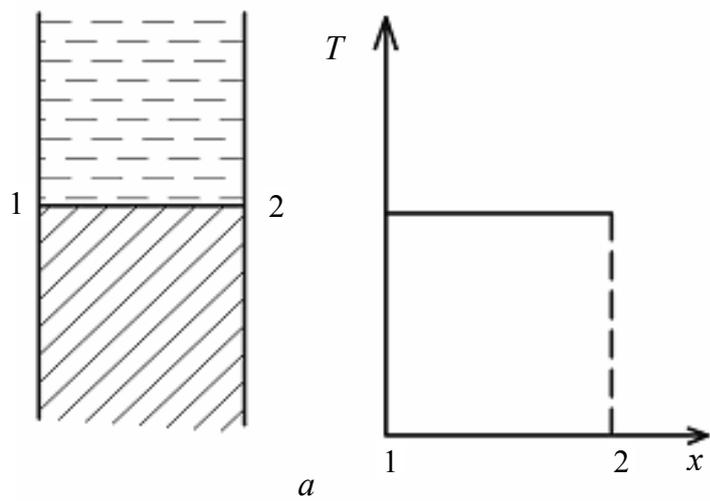


Рис. 79. Схематическое изображение формы фронта кристаллизации и радиальных градиентов температур

Очевидно, что в том случае, когда в данном сечении расплава температура возрастает от центральной части к периферийной, фронт кристаллизации будет выпуклым в сторону расплава (рис. 79, б). При противоположном направлении радиального градиента температур фронт кристаллизации является вогнутым (рис. 79, в).

Основным следствием наличия радиального градиента температур и искривления поверхности фронта кристаллизации является появление в кристалле внутренних напряжений, которые, в свою очередь, обуславливают генерирование дислокаций и в некоторых случаях появление трещин.

Для выяснения механизма возникновения внутренних напряжений обратимся к рис. 79, на котором схематически представлены формы фронта кристаллизации и направления радиальных градиентов температур. В качестве примера рассмотрим формирование кристалла при выпуклом фронте кристаллизации. В этом случае в любом поперечном сечении кристалла температура в его центральной части ниже, чем в периферийной. Например, температура кристалла в точке 1' меньше, чем в расположенной на поверхности точке 2' (рис. 79). При охлаждении кристалла до некоторой температуры  $T_0$  уменьшение его линейного размера (усадка) в центральной части будет меньше, чем в периферийной, так как температурный интервал  $T_1' - T_0$  меньше интервала  $T_{\text{фк}} - T_0$ . Очевидно, что при таком соотношении величин усадки в центральной части кристалла возникнут сжимающие, а в периферийной – растягивающие термоупругие напряжения. Аналогичное рассмотрение процесса кристаллизации при вогнутом фронте приведет к выводу о том, что в центральной части кристалла будут действовать растягивающие, а в периферийной – сжимающие напряжения (рис. 79, в).

По имеющимся в литературе сведениям, абсолютные значения термоупругих напряжений, возникающих в кристаллах элементарных полупроводников и соединений типа  $A^{III}B^V$ , находятся в пределах  $10^5 - 10^6$  Па. Важно сравнить эти величины со значениями критических напряжений образования дислокаций. С этой целью воспользуемся рис. 80, где приведены температурные зависимости критических напряжений  $t_{\text{кр}}$  для малодислокационных кристаллов германия и кремния, а также некоторых соединений типа  $A^{III}B^V$ . Из анализа этих сведений следует, что вырастить бездислокационные кристаллы германия и соединений типа  $A^{III}B^V$  очень трудно, поскольку критические значения напряжений возникновения дислокаций сопоставимы с величинами напряжений, которые имеются в кристаллах, выращенных из расплавов при наличии радиальных градиентов температур.

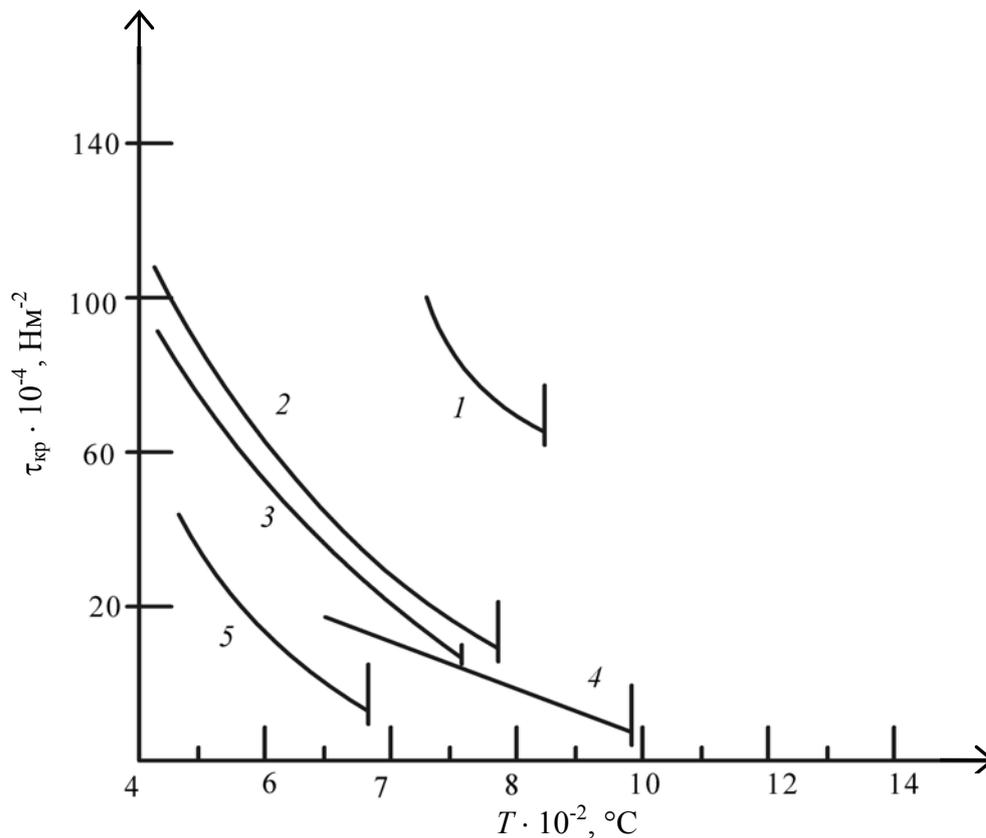


Рис. 80. Критические напряжения образования дислокаций в кристаллах полупроводников:  
 1 – Si; 2 – InP; 3 – Ge; 4 – GaAs; 5 – GaSb

Из рассмотренных полупроводников только кремний характеризуется более высокими значениями критических напряжений образования дислокаций. Это дает возможность осуществлять на практике выращивание свободных от дислокаций кристаллов этого полупроводника.

### 5.1.2. Выращивание монокристаллов методом вытягивания из расплава

*Метод Чохральского.* Метод Чохральского – один из наиболее управляемых и поэтому самый распространенный метод выращивания кристаллов из расплава. В частности, данным методом растят монокристаллы корунда, алюмоиттриевого граната, арсенида галлия, германия, кремния. Предложен в 1925 г. немецким инженером Йозефом Чохральским.

В слегка перегретый расплав опускают предварительно прогретую монокристаллическую затравку, имеющую заданную кристаллографическую ориентацию. Немного оплавливают затравку для удаления дефектов, которые могли возникнуть в ее поверхностных слоях в ре-

зультате механической обработки. Для создания более симметричного теплового поля и перемешивания расплава затравка вращается со скоростью  $\sim 60$  об/мин. После этого несколько снижают мощность нагрева, если это необходимо, и включают подъемный механизм. Продолжая вращаться, затравка начинает медленно подниматься вверх, увлекая за собой столбик расплава (удерживаемый силами поверхностного натяжения). Этот столбик жидкости, поднявшийся над зеркалом расплава, попадает в область пониженных температур; в этих условиях, благодаря отводу тепла через затравку, происходит кристаллизация. Таким образом, фронт кристаллизации оказывается расположенным над зеркалом расплава (рис. 81).

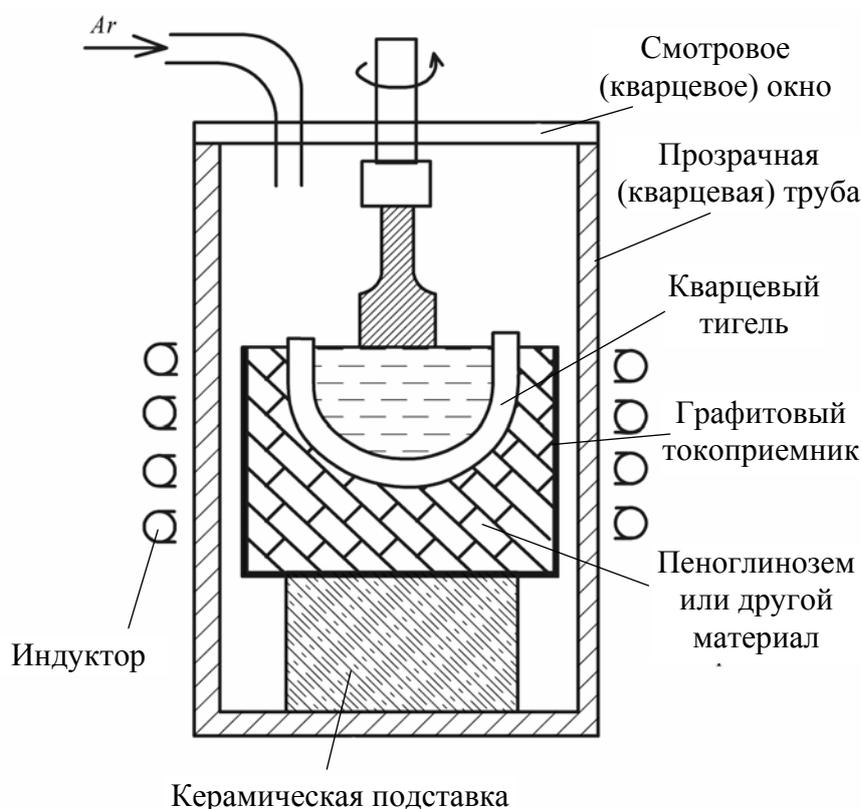


Рис. 81. Схема выращивания монокристалла по методу Чохральского

Максимальная высота  $h$  столбика расплава, поднявшегося над его зеркалом, зависит от поверхностной энергии расплава  $\sigma_L$ , его плотности  $d_L$  и радиуса кристалла  $r$ :

$$h = 2\sigma_L / \sqrt{(rd_Lg)}, \quad (122)$$

где  $g$  – ускорение силы тяжести.

Скорость роста кристалла  $Y$  превышает скорость его подъема  $Y_p$  благодаря постепенному понижению уровня расплава (со скоростью  $Y_{fl}$ ) в тигле по мере роста кристалла:

$$Y = Y_p + Y_{fl}.$$

Из чисто геометрических соображений очевидно, что с увеличением соотношения радиусов растущего кристалла  $r_s$  и тигля с расплавом  $r_{cr}$  понижение уровня расплава ускоряется. Если принять, что объем вещества при кристаллизации не меняется, то из равенства объемов закристаллизовавшегося расплава и выросшего кристалла следует, что:

$$Y \cdot 4\pi r_s^2 = Y_{fl} \cdot 4\pi r_{cr}^2,$$

откуда

$$\begin{aligned} Y_{fl} &= Y \cdot r_s^2 / r_{cr}^2; \\ Y_{fl} &= Y_p r_s^2 / (r_{cr}^2 - r_s^2). \end{aligned} \quad (123)$$

Если вещество при кристаллизации расширяется (это характерно для кристаллов с неплотной, «ажурной» структурой – кремния, германия и других веществ с алмазоподобной решеткой), то очевидно, что  $d_s / d_L = \alpha < 1$ . Данное обстоятельство учитывают следующим образом:

$$\begin{aligned} \alpha Y \cdot \pi r_s^2 &= Y_{fl} \cdot 4 \pi r_{cr}^2; \\ Y_{fl} &= \alpha Y_p \cdot r_s^2 / (r_{cr}^2 - \alpha r_s^2). \end{aligned} \quad (124)$$

Непрерывное понижение уровня расплава в тигле по мере роста кристалла постоянно изменяет тепловой режим кристаллизации. Это изменение на современных установках, управляемых микропроцессорами, удается компенсировать, и кристалл в результате растет с заданной скоростью и заданного диаметра.

Слегка перегретый расплав в тигле при индукционном нагреве непрерывно перемешивается возникшими в нем индукционными токами. При использовании нагревателей сопротивления конвекция создает восходящие потоки расплава близ нагретых стенок тигля и нисходящие – вдоль вертикальной оси тигля, от охлаждаемого растущим кристаллом верхнего слоя расплава. Вращение соприкасающегося с расплавом растущего кристалла создает встречное движение расплава, которое по мере увеличения частоты вращения начинает явно преобладать над конвекционными потоками.

Нестационарность термогравитационной конвекции приводит к пульсации температуры расплава и нестабильности фронта кристаллизации, что, в свою очередь, вызывает мгновенные изменения скорости кристаллизации и эффективного коэффициента распределения примесей, проявляющиеся в появлении так называемых слоев роста или полосчатой неоднородности. Это – один из самых распространенных дефектов в кристаллах, выращиваемых методом Чохральского.

Вскоре после затравления температуру расплава слегка повышают, отчего растущий кристалл сужается; образуется так называемая «шейка». Когда сечение «шейки» станет достаточно малым (оно должно выдержать вес готового монокристалла), температуру расплава снижают до первоначального уровня, и диаметр кристалла вновь возрастает. Этот прием позволяет получить одиночный кристалл, а также уменьшает количество возможных напряжений и дислокаций, переходящих в растущий кристалл из затравки.

После достижения необходимого диаметра мощность медленно повышают для сохранения постоянного диаметра.

По мере роста кристалла мощность регулируется для компенсации теплопотерь от возрастающего теплового излучения кристалла и вследствие уменьшения объема расплава.

Скорость отвода тепла через затравку должна соответствовать скорости ее подъема и мощности нагрева. В свою очередь, скорость подъема должна соответствовать скорости роста кристалла. При слишком быстром подъеме (при недостаточном теплоотводе) кристалл сужается и, наконец, отрывается от поверхности; при слишком медленном подъеме и слишком сильном теплоотводе фронт кристаллизации может опуститься ниже зеркала расплава. В этом случае метод Чохральского превращается в так называемый метод Киропулоса (см. ниже).

Когда кристалл достигает заданной длины, подъем его резко ускоряют или же усиливают нагрев расплава. В результате выросший кристалл отрывается от расплава. Для предупреждения образования термических напряжений, под воздействием которых могут возникнуть дислокации или даже происходить растрескивание кристалла, его медленно охлаждают, не вынимая из аппарата. Часто устанавливают дополнительный нагреватель, отдающий тепло поднимающемуся кристаллу; это обеспечивает достаточно медленное охлаждение кристалла и отжиг.

***Распределение тепловых потоков при выращивании монокристаллов по Чохральскому.*** Для получения кристаллов с низкой концентрацией дефектов нужно на протяжении всего процесса выращивания сохранять плоской границу раздела кристалл – расплав. Для этого необходимо, чтобы изотермы были практически перпендикулярными направлению роста, а также требуется тщательный контроль тепловых потоков как вдоль тигля, так и в перпендикулярном направлении. Если основной тепловой поток входит в растущий кристалл снизу, а радиальный тепловой поток незначителен, изотермы будут перпендикулярными направлению роста. Такая ситуация описывается уравнениями

$$dT / dx = K; \quad (125)$$

$$dT / dr = 0, \quad (126)$$

где  $T$  – температура;  $x$  – расстояние вдоль кристалла;  $K$  – константа,  $r$  – радиальное расстояние.

Теплота кристаллизации должна течь в направлении от расплава к кристаллу и рассеиваться за счет теплоотдачи через кристалл к подъемному механизму и излучения к стенкам или в окружающую среду. Скоростью рассеивания этой теплоты определяется максимально возможная скорость роста кристалла.

При контролируемом выращивании граница роста неподвижна. Это означает, что скорость роста равна скорости вытягивания. Хотя в принципе радиальный градиент температуры  $dT / dr$  должен быть незначительным, в действительности это положение нарушается, поскольку выращиваемый кристалл отдает тепло в окружающую среду. На рис. 82 показано положение изотерм при обычном выращивании методом вытягивания. На рис. 82, *a* изображена ситуация для случая индукционного нагрева вещества в проводящем тигле без применения тепловых экранов. В этом случае тепло поступает от индуктора с тиглем и расплавом, а тепловые потери кристалла достаточно высоки. В случае выращивания с радиочастотным нагревом, но с использованием тепловых экранов или при выращивании в печах сопротивления, когда тигель полностью находится в печи, радиальные тепловые потери могут быть сильно снижены. На рис. 82, *a* буквой *A* обозначены тепловые потери с поверхности расплава, главным образом за счет радиации, буквой *B* – радиальные тепловые потери от сторон выращиваемого кристалла (тоже главным образом за счет радиации), буквой *C* – тепловые потери вдоль кристалла, главным образом за счет теплопроводности.

Изотермы на рис. 82, *a* вогнуты относительно расплава. Если условия эксперимента таковы, что тепловой поток в области  $T_1$  направлен к растущему кристаллу (из-за наличия экранов или если кристалл расположен глубоко в печи сопротивления (рис. 82, *b*)), то  $T_2$  снижается по сравнению с рис. 82, *a* и межфазная граница становится выпуклой. Посмотрим, какова величина теплового потока в различных точках поперечного сечения кристалла на небольшом расстоянии от поверхности роста (рис. 82, *b* и *г*). Предположим, что тепловой поток к кристаллу ( $Q_{in}$ ) через поверхность роста на рис. 82, *b* и *г* одинаков ( $Q_{in}$  есть сумма теплового потока из расплава и теплоты кристаллизации). Тогда, если имеется радиальный теплоотвод в окружающую среду ( $Q_r$ ), тепловой поток по оси кристалла в центре ( $Q_c$ ) будет больше, чем у края кристалла ( $Q_e$ ), а изотерма  $T_1$  и межфазная граница

примут вогнутую форму (рис. 82, в). Если же в радиальном направлении тепло подводится из окружающей среды ( $Q_e > Q_c$ ), то изотерма  $T_1$  и межфазная граница будут выпуклыми. Таким образом,  $Q_e = Q_c$  при  $Q_r = 0$  и межфазная граница плоская. Влияние тепловых экранов на форму поверхности роста сводится в сущности к регулированию  $Q_e$ .

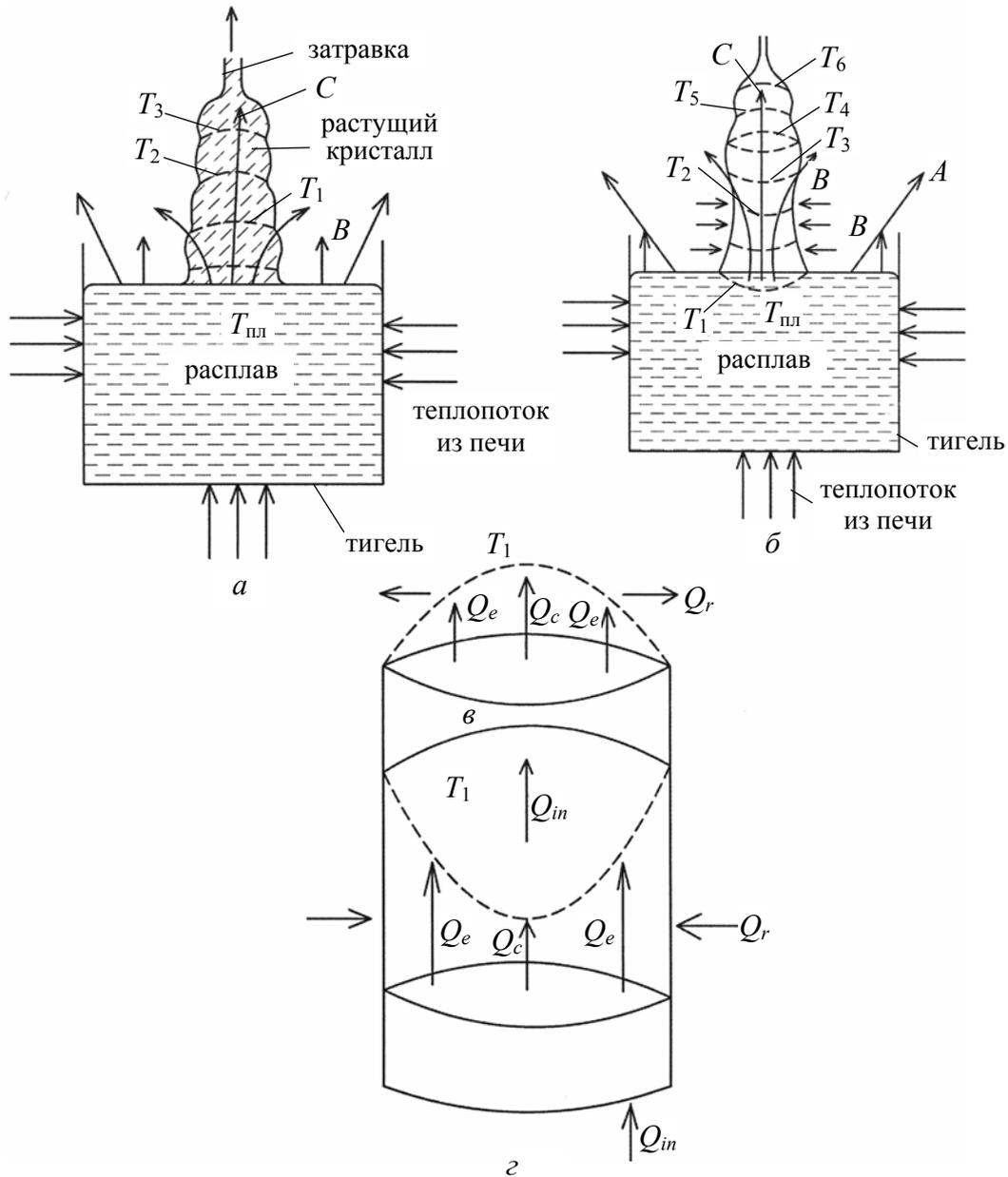


Рис. 82. Тепловые условия при выращивании по методу Чохральского

**Способы нагрева при выращивании монокристаллов методом вытягивания из расплава.** Обычно применяется высокочастотный индукционный нагреватель или печь сопротивления.

При использовании печи сопротивления в качестве обогревателя проще оборудование для силового питания и контроля. Контроль может быть менее тщательным, так как инерция печи сопротивления значительно больше, чем у индукционной печи.

С другой стороны, конструкция индукционного нагревателя (2–3 витка медной трубки, охлажденной изнутри водой) значительно проще. Разделение источника энергии (индуктора) и нагревателя объекта, а также то обстоятельство, что индуктор остается холодным, сильно уменьшает возможность загрязнения расплава. Индукционный нагрев позволяет создавать быстрые изменения теплового режима.

Очевидно, что высокочастотный нагрев можно применять лишь в тех случаях, когда тигель или само вещество обладают достаточной электропроводностью.

**Условия, необходимые для успешного выращивания кристаллов методом Чохральского.** При выращивании монокристалла по методу Чохральского необходимо:

1) перемешивать расплав для отеснения вглубь расплава примесей, которые скапливаются у фронта кристаллизации ( $k < 1$ ). Для этого недостаточно диффузии и конвекционных токов в расплаве. Перемешивание достигается вращением затравочного кристалла (со скоростью ~60 об/мин), тигля или одновременным вращением и тигля, и затравки. При перемешивании расплава распределение примеси в кристалле подчиняется уравнению

$$C_S = kC_0(1 - g)^{k-1} \text{ (при } k < 1) \text{ или } C_S = kC_0(1 - g)^{1-k} \text{ (при } k > 1);$$

2) установить оптимальный перегрев. С ростом перегрева растет высота столбика расплава. При этом затрудняется удаление примесей от фронта кристаллизации;

3) подавить диффузию примесей в кристалле. Близ фронта кристаллизации кристалл имеет высокую температуру, приближающуюся к температуре расплава. В этом случае скорость диффузии в кристалле может оказаться высокой, что ведет к дополнительному увлечению примесей из расплава. Необходимо охладить растущий кристалл.

При выпуклом фронте кристаллизации примеси с  $k < 1$  отесняются к периферии поперечного сечения кристалла, а примеси с  $k > 1$  – к центру. При вогнутом фронте кристаллизации имеет место обратная закономерность.

При увеличении скорости вытягивания граница расплав – кристалл поднимается вверх, при уменьшении – опускается вниз (то же происходит при повышении и понижении температуры расплава). Когда поверхность

раздела поднимается вверх, охлаждение расплава усиливается. Поэтому при повышении скорости подъема возрастает и скорость роста кристалла – происходит своего рода саморегулирование процесса роста.

Если, наоборот, поверхность раздела опускается – она попадает в область более высоких температур; кристаллизация замедляется. Но подъем затравки идет с прежней скоростью. Поверхность раздела снова поднимается. Иными словами, скорость роста соответствует скорости подъема затравки.

Если прекратить подъем кристалла, граница раздела соответствует поверхности с равновесной температурой ( $\Delta T = 0$ ).

Самая высокая температура расплава – у стенок тигля. Это предотвращает появление паразитов. Самая низкая – в центре поверхности расплава, там, где опущена затравка. Однако не удастся достичь симметрии теплового поля. По мере того, как кристалл растет и увеличивается в диаметре, асимметрия теплового поля начинает сильно сказываться. Кристалл быстрее растет в более холодную сторону, в сторону с большим температурным градиентом. Эта часть кристалла содержит больше примесей и дефектов. Внутри кристалла при его вращении создается своеобразная спираль, обогащенная примесями. Шаг этой спирали зависит от скорости подъема и скорости вращения кристалла. Чем больше скорость вращения кристалла, тем менее заметна спираль.

При сравнительно медленном вращении (2–10 об/мин) движение потоков в расплаве в значительной мере обязано тепловому перемешиванию. При быстром вращении кристалла ( $\geq 20$  об/мин) движение потоков в расплаве определяется преимущественно механическим перемешиванием. Интенсивное перемешивание снижает радиальные температурные градиенты, которые могут вызвать неправильный (боковой) рост кристалла при выращивании без вращения.

**Регулирование распределения примеси по длине кристалла.** Выращивая монокристалл, обычно стремятся как можно более равномерно распределить легирующую примесь по длине и сечению кристалла. Коэффициент распределения большинства легирующих примесей меньше единицы. Поэтому по мере роста кристалла расплав обогащается примесью, в результате происходит неравномерное распределение примесей вдоль оси кристалла и, как следствие, изменение свойств (например, удельного сопротивления). Чем больше объем кристалла по сравнению с объемом оставшегося расплава, тем заметнее эта неравномерность (как и следует из уравнения распределения примеси при направленной кристаллизации). Поэтому самый простой прием для получения сравнительно равномерного распределения примеси

вдоль кристалла заключается в том, чтобы объем расплава в тигле значительно (примерно в 10 раз) превышал объем выращенного кристалла. Однако этот прием снижает производительность установки.

Целесообразнее (хотя и значительно сложнее) непрерывно изменять в процессе выращивания эффективный коэффициент распределения примеси, используя его зависимость от скорости вытягивания или вращения растущего кристалла. Ускорение вращения кристалла способствует перемешиванию примеси в расплаве, благодаря чему коэффициент распределения приближается к равновесному значению (рис. 83). Напротив, при ускорении подъема (а стало быть, и роста) кристалла эффективный коэффициент распределения все больше отклоняется от равновесного.

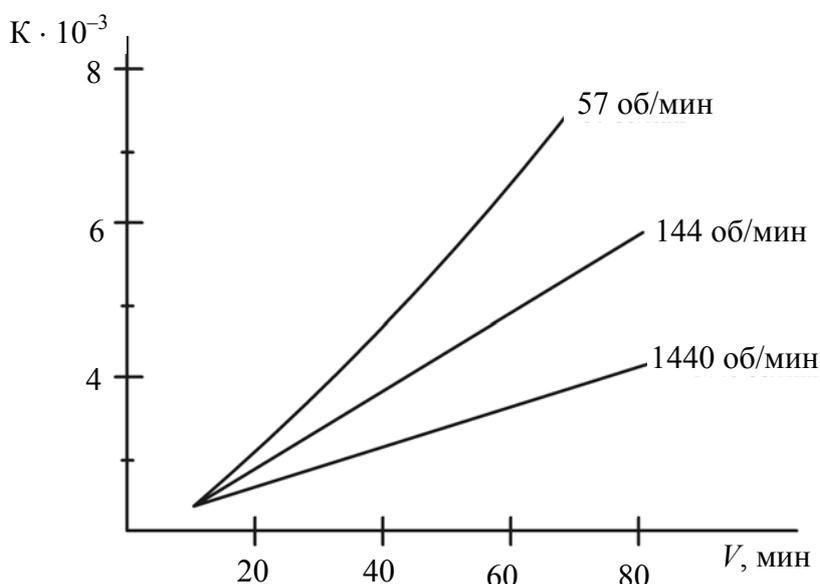


Рис. 83. Зависимость коэффициента распределения сурьмы от скорости роста кристалла германия при различных скоростях вращения затравки

Если скорость вытягивания кристалла замедлить (или ускорить вращение затравки), то одновременно с возрастанием концентрации примеси в расплаве будет уменьшаться коэффициент распределения, и концентрация примеси по длине кристалла окажется одинаковой, если по окончании выращивания в тигле останется еще достаточно большое количество расплава.

#### ***Некоторые особые случаи применения метода Чохральского.***

1. Способ холодного тигля, или способ гарниссажа, который заключается в использовании водоохлаждаемого контейнера, состоящего из нескольких сегментов, изолированных друг от друга (рис. 84).

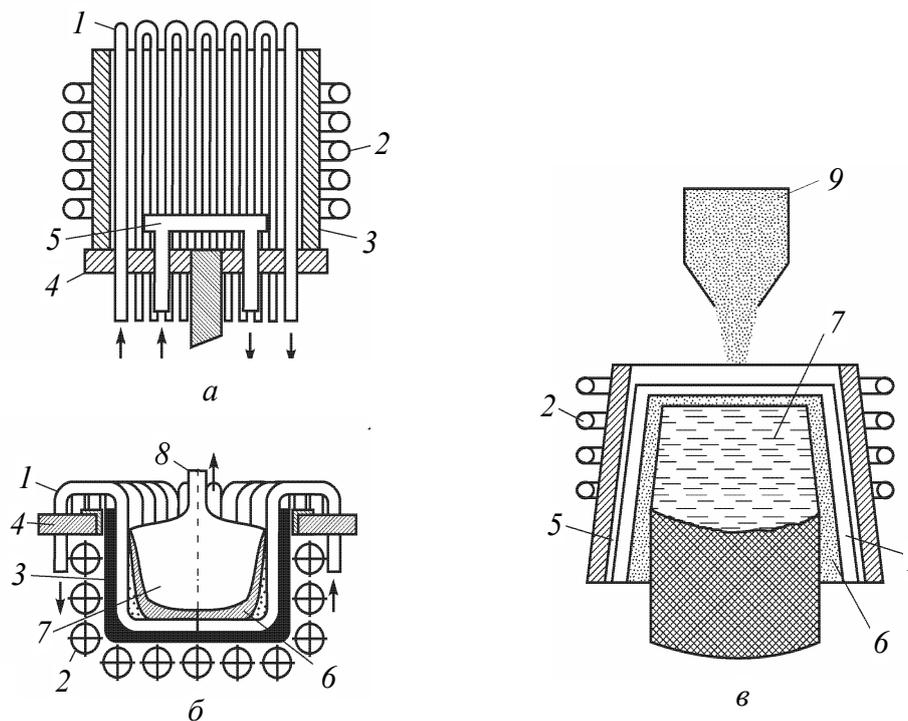


Рис. 84. Конструкция «холодных» контейнеров:  
*а* – многоэлементный контейнер для периодического плавления и кристаллизации тугоплавких неметаллических материалов;  
*б* – модификация контейнера для материалов с теплопроводностью в твердом состоянии выше 6 Вт/м-град;  
*в* – контейнер для непрерывного плавления и кристаллизации;  
 1 – трубчатый водоохлаждаемый элемент; 2 – индуктор высокочастотного генератора; 3 – изолирующий кварцевый цилиндр; 4 – изолирующее кольцо из микалепса; 5 – водоохлаждаемое дно; 6 – гарниссаж; 7 – расплав; 8 – заправка; 9 – бункер с шихтой

Расплавление вещества осуществляется индукционными токами. При этом слой кристаллизующегося вещества, прилегающий к холодному контейнеру, остается нерасплавленным и образует с закристаллизовавшейся корочкой гарниссаж, в котором и содержится расплав. Поддержание устойчивого положения границы раздела расплав – гарниссаж осуществляется путем управления мощностью нагревателя. Если кристаллизующее вещество при комнатной температуре и даже вблизи от температуры плавления имеет низкую электропроводность, то до начала индукционного нагрева используется предварительный подогрев вещества до температуры, при которой его электропроводность резко возрастает (до  $2\text{--}10 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ). Частота токов последующего индукционного нагрева 2–7 МГц. Для предварительного подогрева индукционными токами вводят в исходную шихту кусочки металла,

входящего в состав кристаллизуемого вещества. Например, при выращивании монокристаллов корунда вводимые в шихту кусочки алюминия окисляются при нагревании на воздухе, образуя кристаллизуемое вещество. Таким способом получают кристаллы диаметром  $\sim 20$  мм и длиной  $\sim 100$  мм.

2. Выращивание кристаллов с очень малой плотностью дислокаций (метод Дэша).

Одна из главных причин образования дислокаций – так называемое прорастание дислокаций из затравки в растущий на ней кристалл (см. ниже). Поэтому для выращивания совершенных кристаллов необходимо удалить дислокации, первоначально существовавшие в затравке. На подставку из кремния помещали маленькую таблетку кремния и расплавляли ее индукционным нагревом, чтобы избежать загрязнения (рис. 85).

Используя совершенную, и притом тонкую, затравку, ориентированную в направлении (111) или (100), Дэш удалил дислокации, перешедшие из затравки в растущий кристалл, заставив их «выползти» на поверхность. Для этого Дэш выращивал кристаллы на тонкой затравке, сохраняя на первом сантиметре длины кристалла малый диаметр. Это достигалось выращиванием с большой начальной скоростью роста (3 см/мин). При этом чисто краевые дислокации удалось полностью вывести из кристалла. Возможность удаления винтовых дислокаций зависит от кристаллографической ориентации затравки.

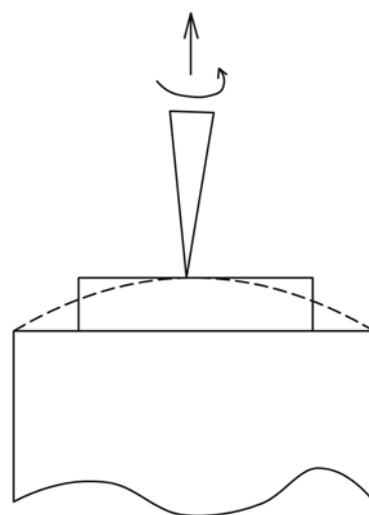


Рис. 85. Выращивание бездислокационных кристаллов методом Дэша

Дэш показал, что бездислокационные кристаллы можно вырастить из затравки, содержащей дислокации, но для этого ее нужно ориентировать так, чтобы плоскость наименьшего скольжения (111) или (100) составляла как можно больший угол с осью роста. При такой ориентации снижается вероятность пересечения границы раздела дислокациями, генерируемыми термическими напряжениями. При этом становится возможным выход дислокаций на поверхность кристалла, чему способствует наличие избыточных вакансий.

3. Получение однородных кристаллов путем поддержания постоянного уровня расплава.

Непрерывное понижение уровня расплава при вытягивании кристалла из расплава, находящегося в обычном тигле, меняет условия

роста кристалла и отрицательно сказывается на его качестве. Чтобы уменьшить влияние этого обстоятельства, стремятся выращивать кристалл, используя достаточно емкие тигли, объем расплава в которых значительно превосходит объем выращенного кристалла. Другой, хотя и малораспространенный из-за конструктивных неудобств прием заключается в использовании двух тиглей, соединенных наподобие сообщающихся сосудов (рис. 86). Из левого тигля вытягивают монокристалл, в правый тигель медленно опускают поликристаллический образец, который плавится и пополняет объем расплава, поддерживая зеркало расплава в левом тигле на постоянном уровне.

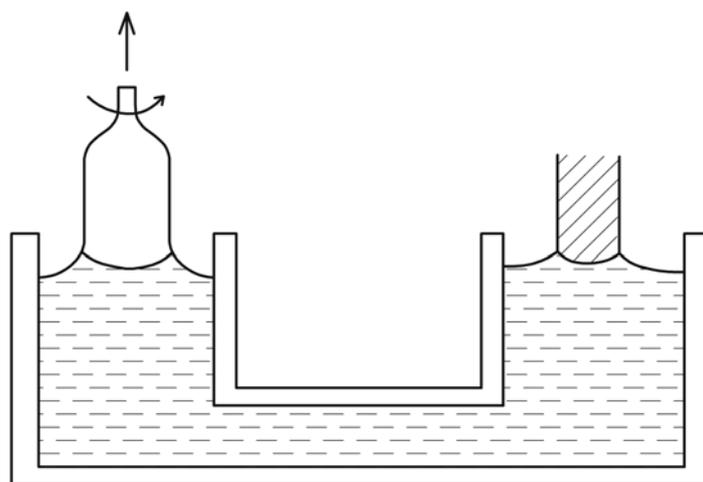


Рис. 86. Выращивание монокристалла методом Чохральского при поддержании постоянного уровня расплава

Следует заметить, однако, что при  $k < 1$  концентрация примесей в расплаве (а стало быть, и в растущем кристалле) будет непрерывно возрастать. Для того чтобы этого не случилось, содержание примесей в поликристаллическом материале должно быть меньше, чем в расплаве. В сущности, указанный метод также представляет собой своеобразный вариант зонной плавки (см. ниже).

4. Выращивание монокристаллов соединений, диссоциирующих при нагревании.

Все неорганические соединения при плавлении становятся нестехиометричными. Это обуславливается различием энергии образования катионных и анионных вакансий. Так, например, хлористый натрий при нагревании теряет часть ионов хлора и становится нестехиометричным. Особые трудности в этом отношении возникают при выращивании соединений, разлагающихся при плавлении. К их числу от-

носятся соединения типа  $A^{II}B^{VI}$  (ZnS, ZnSe и т. п.) и  $A^{III}B^V$  (GaAs, GaP, InP и др.), кристаллы которых обладают полупроводниковыми свойствами. При температуре плавления упругость паров летучего компонента (мышьяка) над расплавами InAs и GaAs равна примерно  $0,3 \cdot 10^5$  Па и  $0,9 \cdot 10^5$  Па соответственно, а давление паров фосфора над расплавом InP достигает  $60 \cdot 10^5$  Па. Для подавления диссоциации кристаллизацию ведут в замкнутой системе, где стехиометрический расплав находится в равновесии с насыщенным паром летучего компонента. Температура внутренней поверхности рабочего пространства должна быть достаточно высокой для предотвращения конденсации летучего компонента. Среди возможных вариантов конструктивного решения следует отметить установки с магнитным приводом и галлиевым затвором (рис. 87).

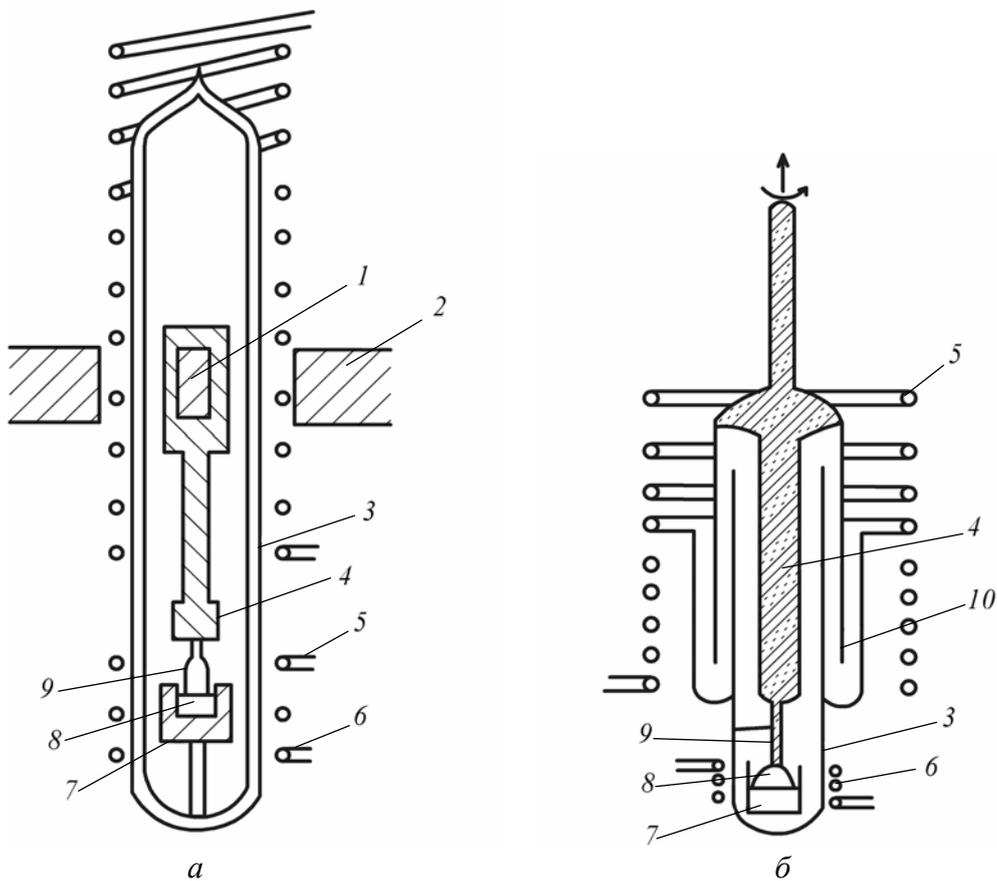


Рис. 87. Принципиальные схемы установок для вытягивания кристаллов GaAs из расплава:  
*а* – с магнитным приводом; *б* – с галлиевым затвором;  
 1 – магнитный сердечник; 2 – магнит; 3 – кварцевая ампула;  
 4 – шток; 5 – нагреватель сопротивления; 6 – высокочастотный нагреватель;  
 7 – графитовый тигель; 8 – расплав; 9 – затравка; 10 – галлиевый затвор

Графитовый тигель с находящимся в нем расплавом нагревается токами высокой частоты, а вся остальная часть установки (выполненной из кварцевого стекла) – нагревателями сопротивления. В первом случае подъем и вращение штока с затравкой осуществляется внешними магнитами; в верхнюю часть штока впаян магнитный сердечник из сплава с высокой температурой Кюри.

Второй вариант предусматривает изоляцию рабочего пространства от внешней среды (инертный газ или вакуум) галлиевым гидравлическим затвором (рис. 87, б). В обоих случаях не должно быть каких-либо металлических деталей, находящихся в контакте с агрессивным паром летучего компонента.

4а. Выращивание кристаллов соединений, диссоциирующих при нагревании, методом Чохральского из-под флюса.

При температуре плавления упругость паров мышьяка над расплавами InAs и GaAs равна  $0,3 \cdot 10^5$  Па и  $1,0 \cdot 10^5$  Па соответственно. Применение инертного флюса ( $B_2O_3$ ,  $BaCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2 + KCl$ ), покрывающего поверхность расплава, позволяет выращивать кристаллы арсенидов индия и галлия в обычных установках Чохральского, используемых для выращивания германия. Для предотвращения разложения соединения над слоем флюса создают давление инертного газа, превышающее равновесное давление паров мышьяка.

Оксид бора, растворяя следы оксидов и возможные примеси, способствует очистке полупроводникового соединения.

Указанный метод можно применять и для выращивания кристаллов веществ, окисляющихся на воздухе, особенно при высокой температуре. Так, например, монокристаллы алюминия можно выращивать методом Чохральского с использованием в качестве флюса смеси  $NaCl + KCl$  (50 мол. %), температура плавления которого составляет  $640^\circ C$ .

Совершенно очевидно, что флюс должен быть более легкоплавким и более легким, чем кристаллизующее вещество, и вместе с тем не реагировать с ним и не оказывать на него заметного растворяющего действия. Вытягивание кристаллов в вакууме. Этот метод устраняет вредное влияние газов, которые могут находиться в растворенном состоянии в расплаве и оттуда переходить в растущий кристалл. Так, например, в кристаллах кремния и германия могут присутствовать водород и кислород. Последний вызывает сильное изменение электрических свойств кремния и германия. Выращивание полупроводниковых кристаллов часто проводят в атмосфере инертного газа, например гелия, аргона и т. п. Однако инертные газы могут содержать следы примесей, вредных для полупроводниковых кристаллов. Вакуумная техника практически полностью устраняет этот возможный источник загрязнения расплава.

6. Применение стартового подогрева для выращивания кристаллов из керамических тиглей при высокочастотном нагреве.

Замена платиновых тиглей менее дефицитными и к тому же более тугоплавкими керамическими тиглями из оксидов алюминия, циркония и т. д., в принципе, весьма желательна. Однако если в этом случае применять внешний обогрев нагревателями сопротивления, тигель оказывается нагретым сильнее расплава, и это усиливает и без того имеющийся место процесс растворения тигля в расплаве; загрязнение расплава отрицательно сказывается на качестве выращиваемого кристалла. Этот нежелательный эффект резко уменьшается, если использовать нагреватель сопротивления только для стартового нагрева; электропроводность разогретого материала возрастает, и, выключив или убрав нагреватель сопротивления, дальнейший нагрев, плавку и выращивание кристалла проводят с использованием обычного высокочастотного нагрева. Тигель в этом случае имеет более низкую температуру, чем расплав, и его коррозия резко уменьшается. Поскольку растворение керамики идет в первую очередь по границам зерен, следует использовать плотные, крупнокристаллические огнеупорные тигли.

Дальнейшее развитие метода Чохральского было осуществлено Степановым. Он предложил вытягивать кристалл через фильеру-поплавок, помещенный на поверхность расплава (рис. 88). Фильера задает форму кристалла и называется формообразователем.

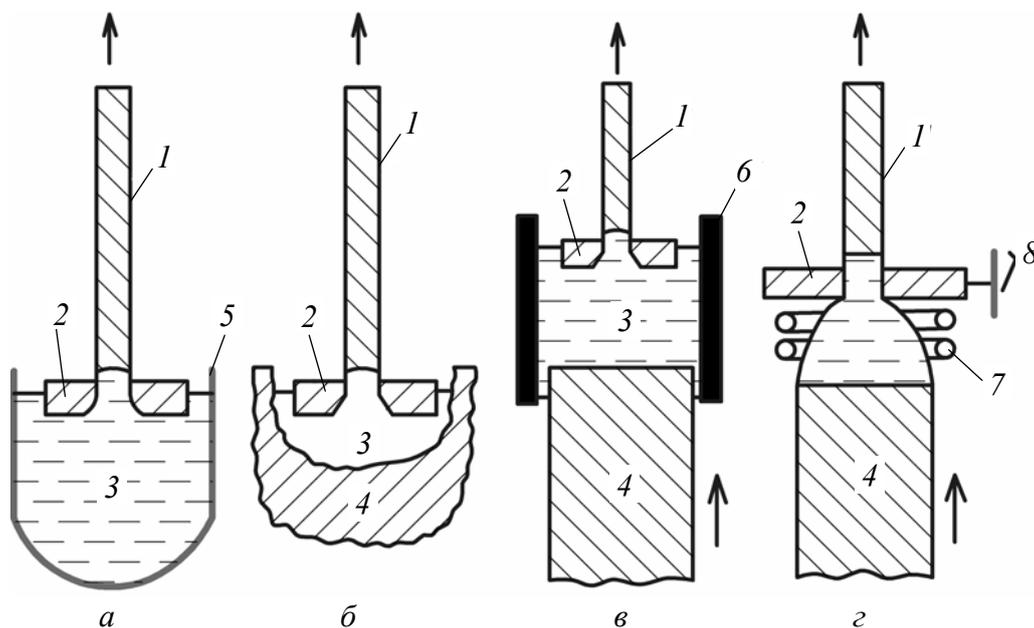


Рис. 88. Схемы вариантов способа Степанова:

- 1 – растущий кристалл; 2 – формообразователь; 3 – расплав;  
 4 – твердый материал для плавки; 5 – тигель; 6 – держатель расплава;  
 7 – индуктор для плавления; 8 – опора для формообразователя

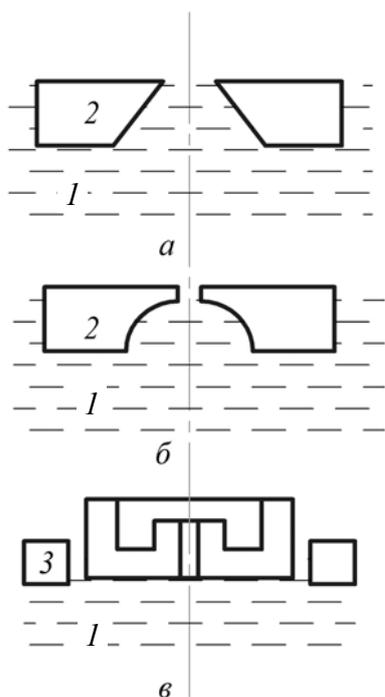


Рис. 89. Различные типы формообразователей:  
 1 – расплав;  
 2 – формообразователь;  
 3 – крышка, закрывающая поверхность расплава

На рис. 89, а, б, в показаны различные виды формообразователей, позволяющие выращивать монокристаллы сложных геометрических форм: стержни, трубки, пластины и др. Принцип формообразования заключается в том, что нужная форма вещества создается первоначально в жидком состоянии (главным образом за счет капиллярного эффекта) и затем переводится в твердое состояние. Условия ведения процесса определяются следующими основными характеристиками: температурой в зоне кристаллизации, скоростью вытягивания и интенсивностью охлаждения растущего кристалла.

С целью вытягивания нитей, пластин и монокристаллов, имеющих поперечное сечение сложной формы, Млавским с сотрудниками был предложен способ, который, по существу, явился дальнейшим развитием способа Степанова. Этот способ заключается в том, что расплав по капиллярам формообразователя заданного профиля натекает на его торец (рис. 90). При вытягивании кристалла пленка расплава непрерывно пополняется за счет капиллярных сил, движущих расплав из тигля к торцу формообразователя. Скорость вытягивания корундовых нитей диаметром 0,1 мм равна 500 мм/мин.

Метод Чохральского (его видоизменения) оказался одним из первых, на основе его создана система полной автоматизации процесса выращивания монокристаллов с управлением от ЭВМ. Основным элементом этих систем – датчик регулирования, который обладает высокой чувствительностью и точностью, а также высокой надежностью при длительной его эксплуатации.

Автоматические системы, разработанные для метода Чохральского, основываются на точном и непрерывном взвешивании тигля с расплавом или кристалла в процессе его выращивания. Задавая определенную программу изменения веса тигля с расплавом во времени, можно, соответственно, задать закон изменения веса кристалла, так как эти характеристики взаимосвязаны.

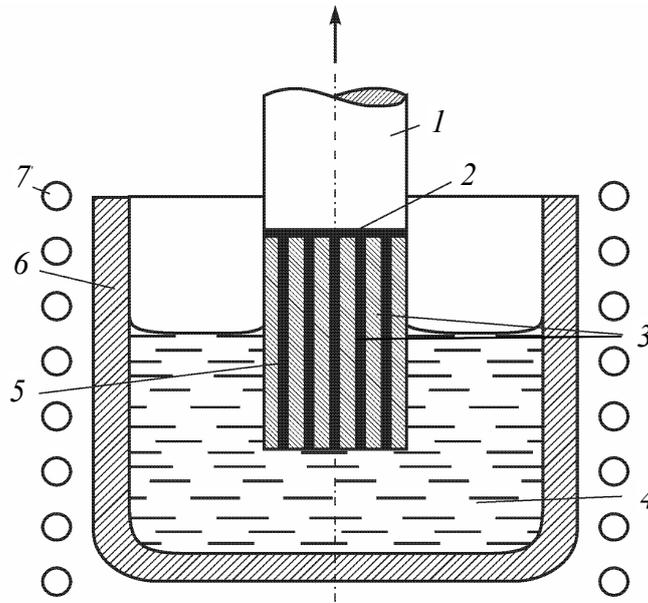


Рис. 90. Схема вытягивания кристалла с помощью капиллярного формообразователя:  
 1 – растущий кристалл; 2 – пленка расплава;  
 3 – капилляры; 4 – расплав;  
 5 – формообразователь; 6 – тигель; 7 – индуктор

#### Достоинства метода Чохральского.

1. Возможность наблюдать за растущим кристаллом и поверхностью расплава, позволяющая в любой момент прекратить выращивание кристалла или повторить вытягивание снова, если началась побочная кристаллизация. Процесс хорошо поддается регулировке: изменяя скорость вытягивания, можно непосредственно управлять линейной скоростью роста кристалла.

2. Доступность поверхности расплава, позволяющая в нужный момент вводить легирующие добавки и размешивать их в расплаве во время выращивания (рис. 91).

3. Отсутствие контакта кристалла и фронта кристаллизации с контейнером резко уменьшает возможность загрязнения растущего кристалла и его механическую деформацию, возникающую при охлаждении в тигле. Например, кристаллы кремния получают вытягиванием из расплава, находящегося в тигле из плавленного кварца, хотя расплавленный кремний очень хорошо смачивает стенки тигля и даже реагирует с ним.

4. Фронт кристаллизации не соприкасается со стенками; это позволяет избежать образования побочных зародышей, которые могут возникнуть у стенок тигля. Тепловой поток направлен от стенок тигля в расплав, в расплаве – к фронту кристаллизации и оттуда – в расту-

щую часть кристалла; скорость роста монокристалла определяется скоростью отвода тепла через растущий кристалл. Так как стенки тигля горячее центральной части, где расположена зона кристаллизации, вероятность образования «паразитов» у стенок сведена к минимуму.

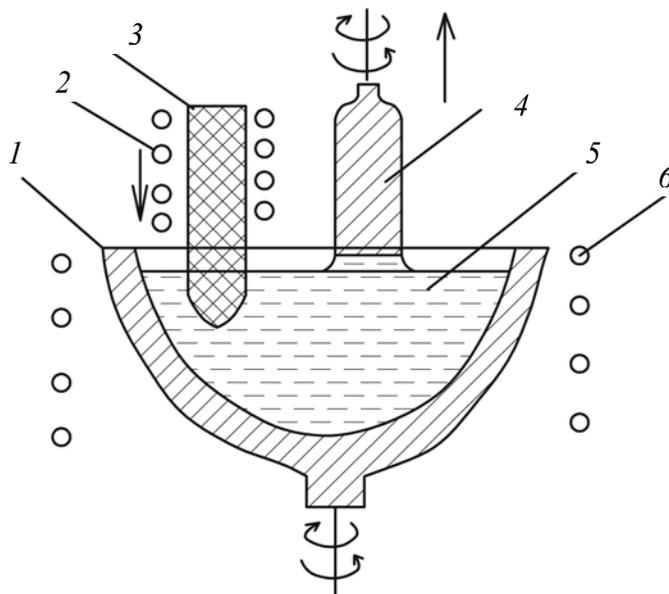


Рис. 91. Введение легирующих добавок во время роста кристалла:

- 1 – тигель; 2 – дополнительный нагреватель;
- 3 – подпитывающий кристалл;
- 4 – выращиваемый кристалл;
- 5 – расплав; 6 – основной нагреватель

#### Недостатки метода Чохральского.

1. Оптимальные условия, необходимые для выращивания, во время вытягивания непрерывно меняются. По мере того как расплав истощается, а кристалл становится все крупнее, меняется соотношение тепловых потоков. Отсюда – неравномерность диаметра растущего кристалла. Также необходимо тщательно следить за формой кристалла.

2. Асимметрия теплового поля вызывает неравномерное распределение примесей по сечению кристалла.

3. Выпуклый фронт кристаллизации вызывает неравномерное распределение примесей по сечению кристалла, а вогнутый, кроме того, еще и пластическую деформацию (более холодная наружная часть кристалла действует подобно трубке, стремящейся сжать более теплую внутреннюю часть), возникают дислокации, образующие плоскости скольжения.

4. Концентрация примеси по длине слитка непрерывно изменяется.

5. Довольно сложная аппаратура, особенно для герметичных систем.

6. Чтобы избежать засорения примесями, необходимо иметь инертный тигель.

Некоторые из этих недостатков в равной мере присущи и другим методам выращивания кристаллов из расплава. Вместе с тем ряд мероприятий, о которых говорилось выше (бестигельный метод, поддержание расплава на постоянном уровне, изменение скорости вытягивания и вращения кристалла и т. д.), позволяет устранить или уменьшить отмеченные отрицательные явления.

**«Гибридный» метод выращивания профилированных кристаллов из расплава (метод Майера – Провоторова).**

Сущность «гибридного» метода заключается в том, что кристалл вытягивается из капли расплава, находящегося в непосредственном соприкосновении с нагревателем, который одновременно служит формообразователем и контейнером при непрерывной подаче шихты в расплав.

Главная особенность метода, обеспечивающая его исключительную экономичность и удобство применения, – наличие узла, совмещающего функции контейнера для расплава, нагревателя и формообразователя. Вытягивание профилированного кристалла вниз избавляет его от включения выделяющихся на фронте кристаллизации пузырьков. Поскольку для выращивания кристалла нужно очень небольшое количество расплава, мощность установки (0,7–1,0 кВт) намного уступает мощности установок Степанова (25–50 кВт), к тому же она не требует подвода охлаждающей воды.

Анализ показал, что существует 24 варианта конструктивного оформления метода в зависимости от наличия отдельной зоны плавления или ее отсутствия, вида подаваемой шихты, формы нагревателя-формообразователя около фронта кристаллизации, формы сечения монокристалла.

Электрический ток в 250–300 А, протекающий по пластинам нагревателя-формообразователя (являющихся, по существу, параллельными проводниками, расположенными на малом (1–2 мм) расстоянии друг от друга), обуславливает сильное переменное магнитное поле в расплаве около фронта кристаллизации. Благодаря магнитному полю при выращивании пластин толщиной 0,5–2 мм фактически полностью подавлена конвекция при больших ( $200\text{--}300\text{ К см}^{-1}$ ) градиентах температуры. Поэтому изменение скорости вытягивания и, особенно, прекращение вытягивания кристаллов влияет на характер сегрегации расплава в мениске. В расплаве возникает градиент концентрации вещества в соответствии с градиентом температуры в расплаве и равновесной диаграммой состояния. Расплав перед фронтом кристаллизации

обогащается легкоплавким компонентом, а более высокотемпературные слои – тугоплавким компонентом. В результате температурный профиль расплава становится нелинейным.

Применение нагревателя-формообразователя с нижними кромками, расположенными на разной высоте, позволяет направить фронт кристаллизации под углом  $\sim 135$  градусов к оси вытягивания. Замена горизонтального фронта кристаллизации на наклонный устраняет растрескивание толстых (3–4 мм) пластин при больших градиентах температуры ( $200\text{--}300\text{ K cm}^{-1}$ ) на фронте кристаллизации.

По сравнению с методом Чохральского гибридный метод снижает в 5–7 раз количество исходных реактивов, требует в 10–15 раз меньше дефицитного иридия, а также на порядок меньше электроэнергии для выращивания монокристалла объемом  $2\text{--}3\text{ cm}^3$ , на котором можно осуществить полный комплекс физико-химических исследований. Например, для кристалла гадолиний-скандий-алюминиевого граната ГСАГ:  $\text{Cr, Nd}^{+3}$  (температура плавления  $2088\text{ K}$ ) длиной 50 мм и сечением  $100\text{ mm}^2$  суммарная потребляемая мощность установки составляет  $1,8\text{--}2\text{ кВт}$ . Отсутствие процедур наплавления и выплавления тигля, присущих методу Чохральского, позволяет гибридным методом получать в месяц монокристаллических образцов с одной установки в 2–3 раза больше, чем методом Чохральского.

Неконсервативный характер кристаллизации в гибридном методе, обуславливающий перечисленные выше достоинства, требует, однако, применения реактивов повышенной чистоты.

Метод оказался очень удобным при быстром выращивании кристаллов «концентрационных серий» лазерных кристаллов с целью выбора оптимальной концентрации активатора, профилированных кристаллов для сенсоров влажности и других целей. Малое количество удерживаемого капиллярными силами расплава в сочетании с малой энергоемкостью и способностью обходиться без подвода охлаждающей воды делает гибридный метод перспективным для выращивания кристаллов на космических станциях.

### **5.1.3. Метод Киропулоса**

Этот метод отличается от метода Чохральского тем, что фронт кристаллизации расположен под зеркалом расплава (рис. 92). Аппаратурное оформление метода примерно такое же; усилив охлаждение растущего кристалла и замедлив его подъем, можно перевести фронт кристаллизации под поверхность расплава и, таким образом, перейти от метода Чохральского к методу Киропулоса.

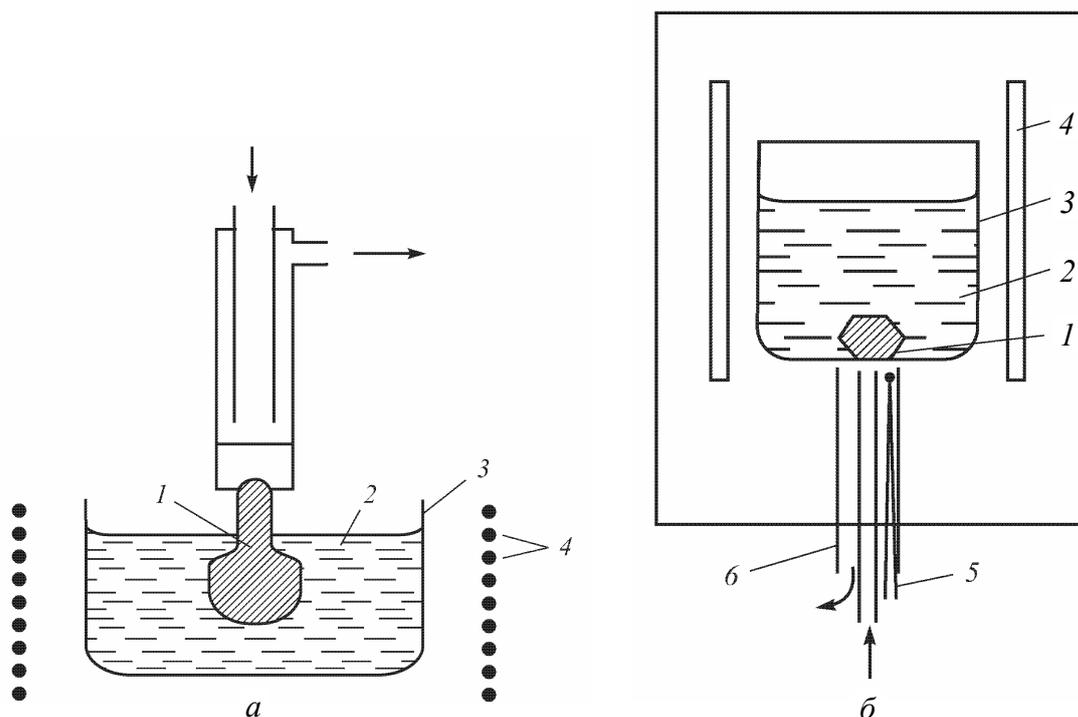


Рис. 92. Выращивание монокристаллов методом Кирпулоса на затравку (а) и путем спонтанной кристаллизации (б):  
 1 – растущий кристалл; 2 – расплав; 3 – тигель;  
 4 – нагреватель; 5 – термopара; 6 – охлаждение воздухом

В вертикальной цилиндрической электропечи устанавливают тигель, наполненный мелкокристаллической солью, из которой требуется вырастить монокристалл. Подобрав нужную мощность нагрева, плавят соль. Последующими добавками соли доводят уровень расплава до 3/4 высоты тигля. Температуру расплава устанавливают на 100–120°C выше точки плавления соли. На поверхность перегретого расплава опускают затравочный кристалл, укрепленный в охлажденном изнутри водой стержне-кристаллоносце.

После оплавления наружного, поврежденного слоя затравки начинают осторожно понижать температуру расплава, уменьшая силу тока.

В некоторый момент, обычно при температуре расплава на 15–20°C выше точки кристаллизации, между слегка перегретым расплавом и интенсивно охлаждаемым затравочным кристаллом устанавливается тепловое равновесие и оплавление затравки прекращается. При дальнейшем незначительном понижении температуры на границе раздела кристалл – расплав возникает переохлаждение и на затравочном кристалле начинает расти монокристалл (рис. 93, а).

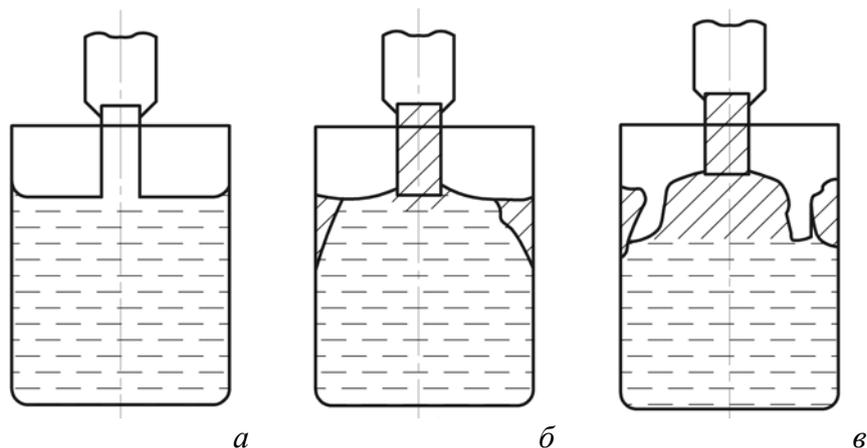


Рис. 93. Три последовательные стадии роста монокристалла по методу Кирпулоса

Вначале монокристалл растет в радиальных направлениях от затравки к стенкам тигля и лишь немного вглубь расплава (рис. 93, б). После того как диаметр растущего кристалла достигнет величины, несколько меньшей внутреннего диаметра тигля,

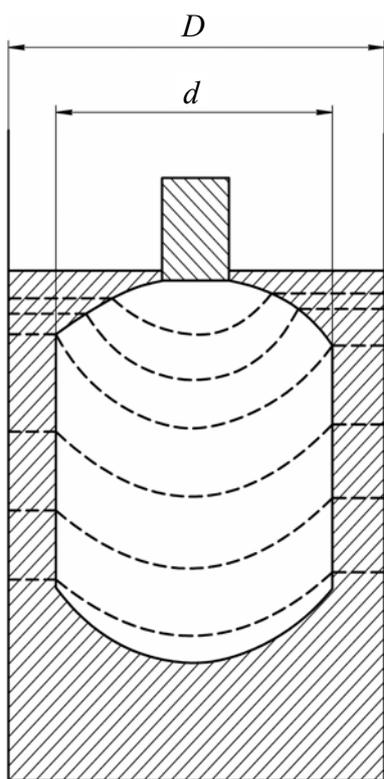


Рис. 94. Рост крупного кристалла по методу Кирпулоса благодаря уменьшению объема расплава при кристаллизации

штوك вместе с растущим кристаллом начинают медленно поднимать. Скорость подъема должна быть немного меньше скорости роста монокристалла, с тем чтобы фронт кристаллизации находился под поверхностью расплава. В результате вырастет монокристалл в форме более или менее правильного цилиндра (рис. 93, в). При этом у стенок тигля обычно образуются наросты паразитных кристаллов.

При выращивании крупных монокристаллов – диаметром более 150 мм – необходимость в подъеме кристалла отпадает, так как по мере роста кристалла уровень расплава опускается за счет сокращения его объема при кристаллизации (для NaCl, KCl на 15–17%) (рис. 94). Процесс можно вести и при отсутствии готовой затравки. В тигель с расплавом опускают охлаждаемый изнутри водой штук, нижний конец которого обычно имеет округленную форму. Через несколько минут на конце штока образуется сферолит (рис. 95, а). Осторожно поднимают штук та-

ким образом, чтобы центральный участок сферолита касался расплава. При этом вглубь расплава продолжают расти лишь несколько кристаллов, находящихся в центральном участке сферолита (рис. 95). Повторяя эту операцию, можно благодаря явлению геометрического отбора довольно быстро добиться такого положения, при котором растет лишь один кристалл. Ускоряя время от времени подъем растущего кристалла, можно сужать сечение кристалла, создавая так называемые перетяжки, уменьшающие плотность дислокаций и блочность в нарастающих за ними частях кристалла.

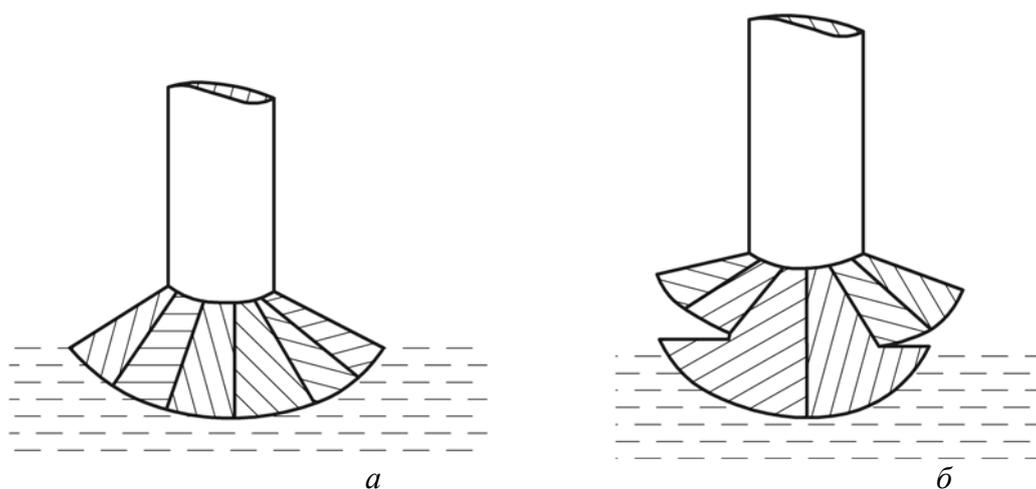


Рис. 95. Выращивание монокристалла по Киропулосу при отсутствии готовой затравки

Аппаратура и методика выращивания по методу Киропулоса проще, чем по методу Чохральского. Этот метод успешно применяется для выращивания крупных оптически совершенных кристаллов щелочно-галогидных солей, активированных таллием (NaCl, NaBr, KCl, KBr, KI, LiF и т. д.). В течение 24 ч вырастает кристалл KCl массой 2 кг.

Следует отметить интересную особенность метода Киропулоса. Значительная часть растущего кристалла находится под поверхностью расплава и поэтому оказывается, так сказать, в «состоянии невесомости». Это благоприятствует выращиванию крупных кристаллов и уменьшает тем самым вероятность отрыва крупного кристалла, растущего на сравнительно тонкой затравке.

Несмотря на очевидную простоту метода, при выращивании кристаллов по методу Киропулоса возникают некоторые специфические трудности. К ним относится прежде всего образование наростов паразитных кристаллов, которое обычно происходит на стенках тигля близ

поверхности расплава и реже – у дна тигля, и в той или иной мере подавляет рост основного кристалла. Чем крупнее тигель, тем сильнее сказывается это явление. Меняя соотношение мощностей обогрева отдельных участков тигля, необходимо свести к минимуму соотношение скоростей роста паразитных и основного монокристаллов.

Изогнутая форма фронта кристаллизации и большие размеры кристалла вызывают образование дефектов вследствие термических напряжений и высокой пластичности щелочно-галогидных кристаллов при температурах роста. При расколе такого кристалла можно наблюдать изгиб плоскостей спайности.

#### 5.1.4. Зонная плавка

**Принцип и области применения зонной плавки.** Перед началом кристаллизации по методу зонной плавки расплавляют не весь слиток, а только отдельную узкую область – так называемую «зону» (рис. 96). Эта расплавленная зона перемещается вдоль слитка, например, слева направо.

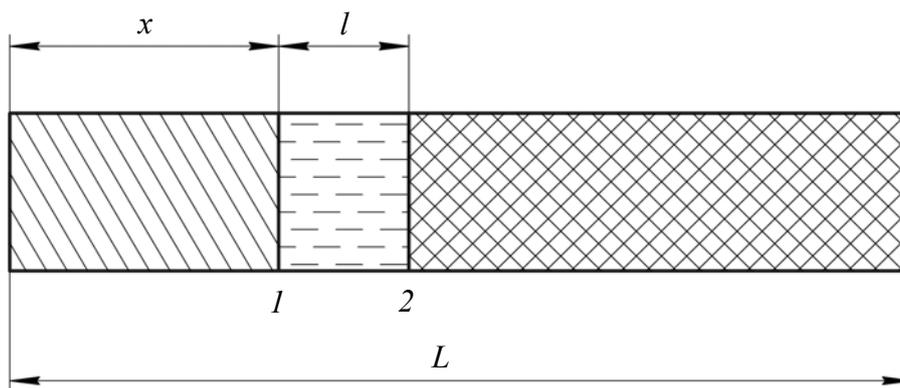


Рис. 96. Принцип зонной плавки:  
1 – фронт кристаллизации; 2 – фронт плавления

Перед надвигающейся зоной (на фронте плавления) твердая фаза плавится и питает зону новым материалом. Позади зоны (на фронте кристаллизации) затвердевает более чистое вещество (если  $k < 1$ ), чем в зоне. Наличие узкой перемещающейся расплавленной зоны создает известную специфику в распределении примесей, причем ширина (длина) зоны имеет в этом отношении весьма важное значение.

Возможность одновременного прохождения вдоль слитка нескольких зон открывает большие возможности для повышения производительности метода, а то обстоятельство, что расплавлено не все вещество, а только его часть, уменьшает загрязнение вещества мате-

риалом контейнера. К тому же специальные методы так называемой «бестигельной» зонной плавки позволяют практически полностью избежать загрязнения материала.

Области применения зонной плавки:

1. Зонная очистка вещества (периодическая или непрерывная).

2. Зонное выравнивание. Практически невозможно получить одинаковую концентрацию примеси по всей длине кристалла, выращенного из расплава. Зонное выравнивание почти полностью устраняет сегрегацию примеси.

3. Выращивание монокристаллов.

4. Создание  $p$ – $n$ -переходов в полупроводниковых материалах.

**Зонная очистка.** В расплавленной зоне у фронта кристаллизации происходит накапливание примесей; эти примеси должны быть оттеснены слева направо в глубину зоны. В противном случае они будут захватываться растущим кристаллом. Вместе с тем вещество, переходящее в зону на фронте плавления, должно беспрепятственно транспортироваться справа налево к фронту кристаллизации. Если в расплавленной зоне нет искусственного перемешивания, то перенос вещества в зоне происходит за счет медленно идущих процессов конвекции и диффузии. В этом случае скорость движения зоны должна быть соизмерима со скоростью процессов естественного перемешивания.

**Распределение примеси после одного прохода зоны.**

Сделаем следующие допущения:

а) зона имеет постоянную длину и постоянное поперечное сечение;

б)  $k = \text{const}$ ;

в) при затвердевании расплава отсутствуют объемные изменения (на самом деле они происходят и вызывают нарушение условия «а»);

г) в жидкой фазе происходит полное перемешивание примеси; диффузией примеси в твердой фазе пренебрегаем.

Введем следующие обозначения:  $l$  – длина (ширина) зоны расплава;  $x$  – длина пройденного зоной участка;  $C_0$  – исходная концентрация примеси в слитке;  $C_L$  – концентрация примеси в расплавленной зоне;  $C_S$  – концентрация примеси в перекристаллизованном материале на расстоянии  $x$  от начала слитка.

Пусть зона переместилась вправо на бесконечно малое расстояние  $dx$ . При этом на фронте плавления расплавился бесконечно тонкий кристаллический слой  $dx$  состава  $C_0$ , а на фронте кристаллизации проявился такой же слой кристаллического вещества состава  $C_S$ . Состав зоны при таком перемещении изменится на величину

$$dC = (C_0 \cdot dx - C_S \cdot dx) / l = (C_0 - C_S) \cdot dx / l, \quad (127)$$

откуда

$$dx = l \cdot dC / (C_0 - C_S).$$

Поскольку  $C_S = k \cdot C_L$ ,

$$x = l \cdot \int_{C_0}^{C_L} dC / (C_0 - kC_L). \quad (128)$$

Для взятия интеграла (128) примем, что  $C_0 - k \cdot C_L = Y$ .

Дифференцируя это выражение, получим:  $-k \cdot dC = dY$ , откуда  $dC = -dY / k$ .

Подставим это выражение в формулу (128):

$$x = -l / k \cdot \int_{Y_0}^Y dY / Y = -(l / k) \cdot \ln(Y / Y_0). \quad (129)$$

Подставим значения  $Y$  и  $Y_0$ :

$$\begin{aligned} x &= -l / k \cdot \ln(C_0 - k \cdot C_L) / (C_0 - k \cdot C_0); \\ -k \cdot x / l &= \ln(C_0 - k \cdot C_L) / C_0(1 - k). \end{aligned}$$

Отсюда

$$e^{-k \cdot x / l} = (C_0 - k \cdot C_L) / C_0(1 - k)$$

или

$$k \cdot C_L = C_0 - C_0(1 - k) \cdot e^{-kx/l},$$

а поскольку  $k \cdot C_L = C_S$ , то

$$C_S = C_0[1 - (1 - k) \cdot e^{-kx/l}] \quad (k < 1); \quad (130)$$

$$C_S = C_0[1 - (k - 1) \cdot e^{-kx/l}] \quad (k > 1). \quad (131)$$

Формулы (130), (131) позволяют вычислить содержание примеси в твердой фазе на любом расстоянии от начала слитка, исключая конечную часть, равную длине зоны. Как только зона достигает конца слитка, нарушаются условия непрерывного питания зоны. Начиная с этого момента, распределение примеси характеризуется выражением  $C_S = kC_0(1-q)^{k-1}$ . Концентрационный профиль имеет следующий вид (рис. 97).

Оценим влияние длины зоны на эффективность очистки.

Если длина зоны мала ( $l \rightarrow 0$ ), то  $(1-k) \cdot \exp(-kx/l) \rightarrow 0$  и  $C_S \rightarrow C_0$ , то есть затвердевшая фаза будет иметь такой же состав, что и до зонной плавки. Очистка не происходит после одного прохода зоны.

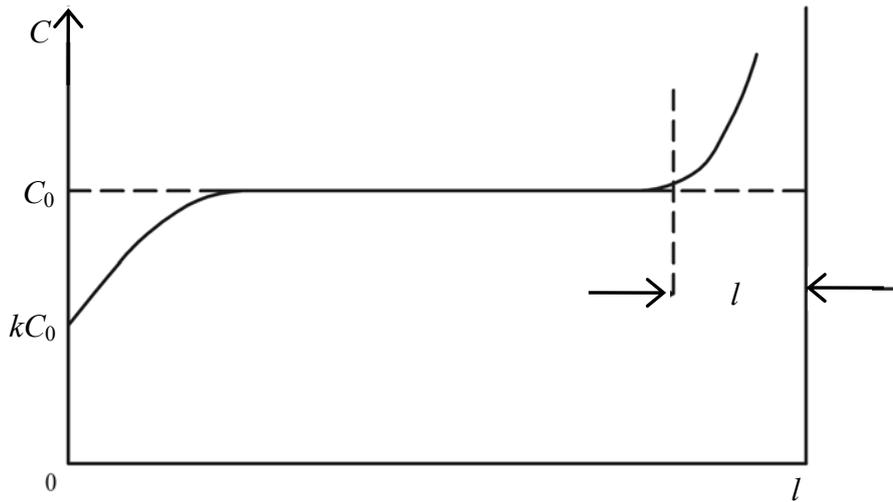


Рис. 97. Концентрационный профиль после одного прохода зоны

По мере увеличения длины зоны (относительно длины слитка) эффективность очистки возрастает (рис. 98). Очистка наиболее эффективна, когда длина зоны равна длине слитка. При этом весь слиток расплавляется и затем происходит направленная кристаллизация, то есть, по существу, метод зонной плавки превращается в метод Бриджмена. Однако при большой длине зоны затрудняется (особенно без перемешивания) транспортировка основного вещества от фронта плавления к фронту кристаллизации, а примесей – в глубину зоны. Поэтому зона должна быть не очень длинной, но и не слишком узкой. Таким образом, уровень зонной очистки в случае одного прохода зоны ниже, чем очистка, достигаемая при кристаллизации методом Бриджмена или Чохральского.

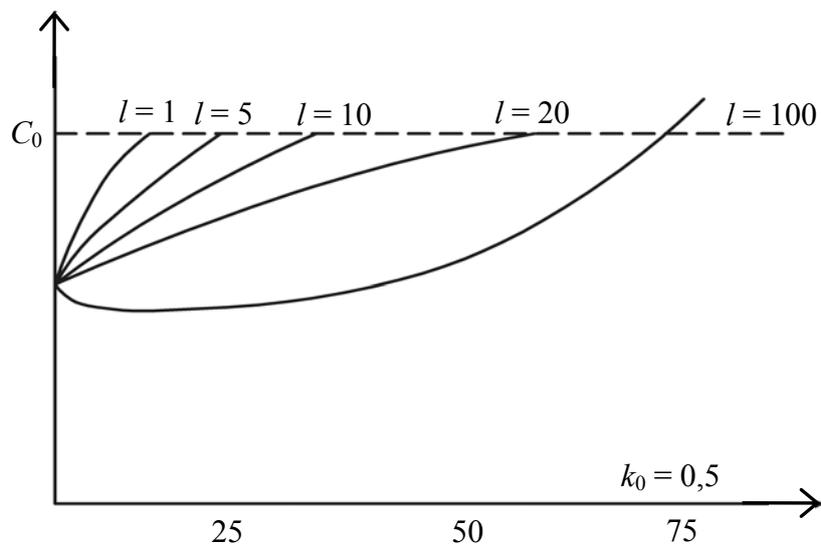


Рис. 98. Влияние длины зоны на эффективность зонной очистки

Но чтобы осуществить следующий цикл при использовании, скажем, метода Чохральского, необходимо охладить печь, извлечь слиток из аппарата, удалить ту его часть, в которую оттеснены примеси, и затем начать весь цикл сначала. К тому же при резке и промывке слитка вносятся дополнительные примеси. Все это делает очистку методом вытягивания малопродуктивной. В случае же зонной плавки можно сделать сколько угодно проходов, не извлекая слиток из аппарата; можно осуществить прохождение вдоль слитка одновременно нескольких зон. Метод зонной плавки при многократном проходе зоны обладает значительно большей производительностью, чем метод Чохральского.

Кроме того, как уже отмечалось, вещество почти не загрязняется материалом тигля, так как в расплавленном состоянии находится лишь узкая зона. При бестигельных же вариантах загрязнение вообще практически исключено.

**Конечное (равновесное) распределение.** После многих проходов распределение примеси приближается к конечному (равновесному) состоянию. В этом случае перемещающаяся зона во всех точках слитка находится в равновесии с прилегающим к ней кристаллическим веществом. При достижении конечного распределения новый проход зоны уже не изменяет концентрацию, т. е.

$$C_{n(x)} = C_{n-1(x)}.$$

Согласно Пфанну, концентрационный профиль при достижении этого конечного (предельного) распределения выражается уравнением

$$C = A \cdot e^{Bx}, \quad (132)$$

где  $A$  и  $B$  – постоянные величины, значения которых зависят от значений  $k$ ,  $C$  и  $L/l$ .

Для определения теоретического выхода годного материала можно воспользоваться уравнением

$$q_{\text{теор}} = 1 + (1/kA) \cdot \ln[1 - (1-p) \cdot kA / (1+p)], \quad (133)$$

где  $A = L/l$ ;  $p$  – допустимое отклонение от заданной средней концентрации, выраженное в относительных единицах.

Однако на практике добиться распределения, описываемого уравнением (132), не удастся, так как с увеличением числа проходов возрастает влияние загрязнений, вносимых из газовой среды и контейнера, что в определенный момент перекрывает эффект очистки. Обычно число проходов  $n$ , необходимых для достаточно глубокой очистки, рассчитывают по эмпирическому выражению:

$$n \approx 2L/l + (1+2). \quad (134)$$

**Оптимальные условия зонной очистки.** Выбор оптимальных условий означает: 1) выбор оптимальных параметров, обеспечивающих требуемое разделение за кратчайшее время (число проходов зоны  $n$ , длина зоны  $l$ , расстояние между зонами  $i$ , скорость перемещения зоны  $Y$ , толщина диффузионного слоя  $\delta$ ); 2) выбор контейнера; 3) выбор способа нагрева; 4) выбор механизма перемещения зоны.

**Выбор оптимальных параметров процесса.** Выбирая скорость перемещения зоны, исходят из заданного значения эффективного коэффициента распределения  $k$ . Согласно формуле (100),

$$k = k_0 / (k_0 + (1 - k_0) \cdot e^{-Y\delta/D}).$$

Чем меньше приведенная скорость движения зоны  $Y\delta/D$ , тем ближе  $k$  и  $k_0$ , тем больше степень разделения. Чтобы увеличить скорость перемещения зоны  $Y$ , не ухудшая коэффициент распределения  $k$ , необходимо уменьшить толщину диффузионного слоя  $\delta$ .

При отсутствии перемешивания и конвекции примесь переносится только за счет диффузии и толщина диффузионного слоя равна длине зоны:  $\delta = l$ . Однако обычно и при отсутствии перемешивания конвекция достаточна, чтобы значительно уменьшить толщину диффузионного слоя по сравнению с длиной зоны; так, если объем зоны равен  $\sim 15 \text{ см}^3$ , то при отсутствии перемешивания  $\delta \approx 0,1 \text{ см}$ , при умеренном перемешивании  $\sim 0,01 \text{ см}$ , при сильном  $\sim 0,001 \text{ см}$ .

При  $Y\delta/D = 0,1$  эффективный коэффициент распределения  $k$  достаточно близок к равновесному  $k_0$ . Если  $D \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , то при отсутствии перемешивания ( $\delta = 0,1 \text{ см}$ )  $Y = 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}/\text{с}$ , а при энергичном перемешивании ( $\delta = 0,001 \text{ см}$ )  $Y = 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}/\text{с}$ , т. е. в 100 раз больше.

Практически, однако, более выгодно (идя на некоторое ухудшение коэффициента распределения) увеличить скорость прохождения зоны  $V$  и число проходов зоны  $n$ . Таблицы и графики, позволяющие сделать соответствующие расчеты, приведены в специальной литературе, в частности в монографии Дж. Пфанна [12].

Желательно иметь зону небольшой длины. Это позволяет одновременно пропускать через слиток несколько зон, что улучшает разделение. Расстояние между ними должно быть примерно равно длине зоны; для материалов, обладающих высокой теплопроводностью (германий), – в несколько раз больше. Максимальная длина слитка определяется временем, за которое должно быть сделано  $n$  проходов зон длиной  $l$ , отделенных расстоянием  $i$ .

Существует три способа, позволяющих обеспечить  $n$  проходов зоны через слиток:

1)  $n$  проходов одного нагревателя (рис. 99, а). Установка имеет минимальные размеры, но затраты времени совершенно непроизводительны;

2) Один проход  $n$  нагревателей (рис. 99, б). Время очистки сводится к минимуму, но сильно возрастают размеры установки и потребляемая ею мощность;

3) Возвратно-поступательное движение  $L / d$  нагревателей ( $d$  – расстояние между нагревателями, равное длине одного прохода:  $d = l + i$ , рис. 99, в). Этот рациональный метод получил наибольшее распространение.

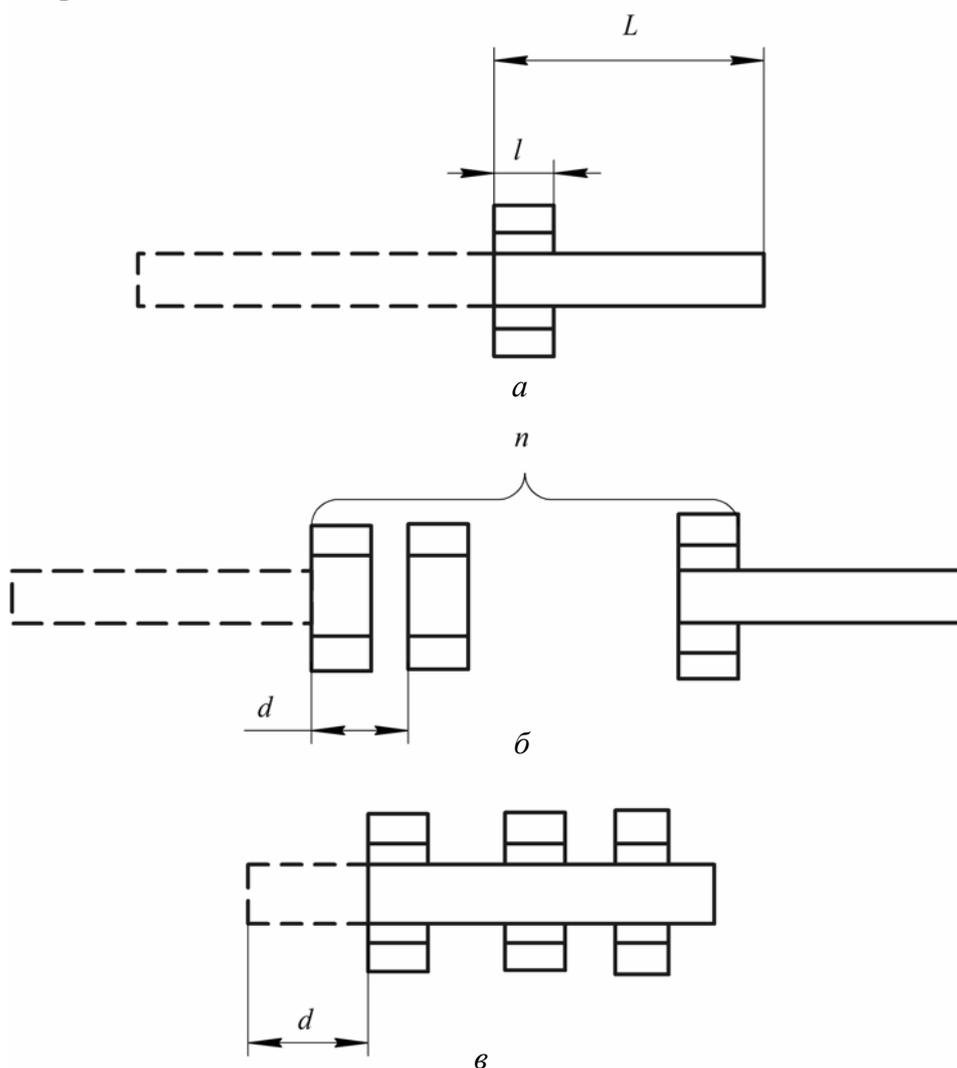


Рис. 99. Возможные варианты многократного прохождения расплавленной зоны через слиток

**Выбор контейнера.** Материал контейнера должен как можно меньше загрязнять вещество, подвергаемое зонной очистке. Для зон-

ной очистки таких активных веществ, как кремний, железо, титан и цирконий, применяют бестигельную зонную плавку. Для менее активных веществ используют контейнеры из графита, стекла, плавленного кварца, оксида алюминия, оксида магния, нитридов бора и алюминия, вольфрама и т. д. Для уменьшения химической агрессии внутреннюю поверхность лодочки иногда покрывают тонким слоем графита.

Форма контейнера должна быть удобной для контроля длины зоны и междузонного расстояния. Теплопроводность контейнера в продольном направлении должна быть меньше или сравнима с теплопроводностью загрузки, тогда как теплопроводность в радиальном направлении должна быть максимальной. Этим требованиям отвечает тонкостенный контейнер.

Наиболее распространенная форма контейнера – прямой цилиндр. Реже применяются контейнеры круглой и спиральной формы; их преимущество заключается в том, что перемещение расплавленных зон по слитку достигается простым вращением.

Поперечное сечение контейнера обычно округлое. При этом поверхность контакта материала с контейнером и атмосферой минимальна, что уменьшает возможность загрязнения.

**Выбор метода перемещения зоны.** Механизм должен обеспечивать плавное, без толчков, перемещение зоны, так как внезапное затвердевание слоя толщиной, скажем, 50 мкм приведет к захвату примеси. Скорость перемещения должна составлять несколько сантиметров в час.

#### ***Методы нагрева при зонной плавке.***

1. Использование нагревателей сопротивления – простой и недорогой метод в том случае, когда речь идет о зонной очистке сравнительно легкоплавких неорганических и органических диэлектриков.

Довольно остроумный вариант этого метода заключается в перемещении блока, вырезанного из теплоизоляционного материала, вдоль трубы, обмотанной нагревательной спиралью. На изолированном блоком участке слитка из-за меньшего теплоотвода происходит плавление материала (рис. 100).

К сожалению, при использовании нагревателей сопротивления контейнер и жаровая труба установки должны быть нагреты значительно сильнее, чем подвергаемый очистке материал. Это создает опасность его загрязнения.

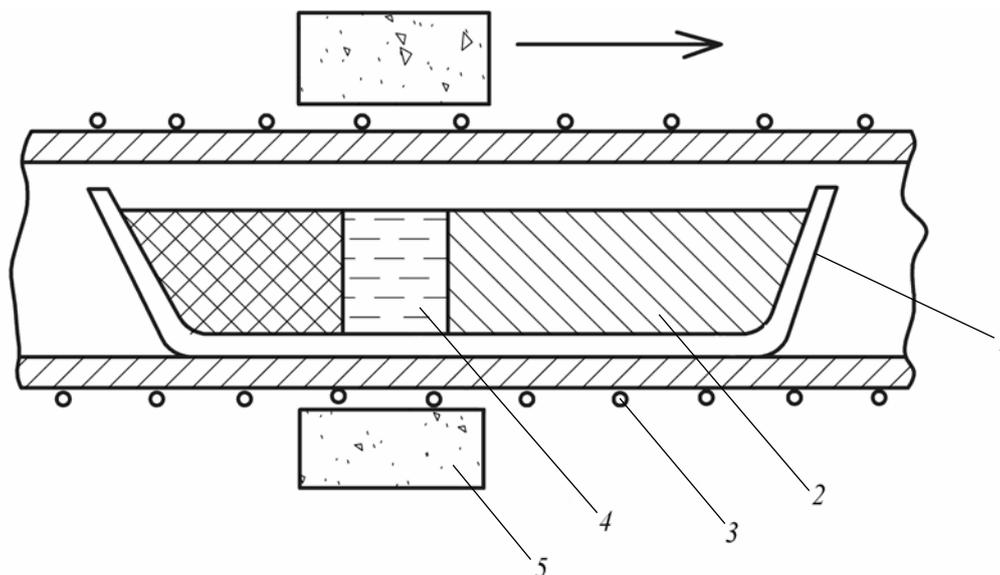


Рис. 100. Создание расплавленной зоны благодаря перемещению блока из теплоизоляционного материала:  
 1 – контейнер; 2 – слиток; 3 – нагреватель сопротивления;  
 4 – зона; 5 – блок из теплоизоляционного материала

2. Индукционный нагрев идеален при зонной плавке металлов и полупроводников. В этом случае, особенно при использовании так называемого метода «плавающей» зоны (см. ниже), возможность загрязнения во время очистки практически полностью устраняется. Весьма важно, что при этом происходит перемешивание расплава возникающими за счет индукции вихревыми потоками.

3. Нагрев излучением лампы накаливания (рис. 101) и электронно-лучевой нагрев не только позволяют вести процесс в любой

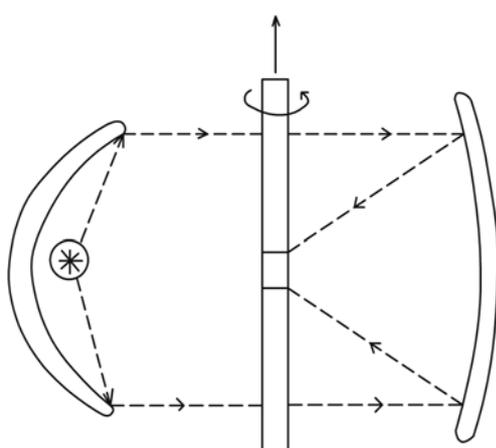


Рис. 101. Схема зонной плавки с использованием нагрева излучением

заданной атмосфере – в вакууме или под давлением – в условиях, практически исключающих загрязнение материала, но и дают возможность получать монокристаллы тугоплавких соединений, имеющих температуру плавления до  $3000^{\circ}\text{C}$ . Кристаллы, полученные методом оптической зонной плавки, отличаются высокой степенью совершенства. Так, в монокристаллах рубина плотность дислокаций примерно на порядок меньше, чем в кристаллах, выращенных методом Вернейля.

**Метод плавающей зоны.** Среди методов бестигельной зонной плавки, позволяющих избежать загрязнения вещества материалом тигля, метод плавающей зоны – наиболее распространенный. Образующаяся в вертикальном слитке расплавленная зона удерживается силами поверхностного натяжения расплава (рис. 102). Максимальная длина зоны, при которой последняя еще может удерживаться поверхностным натяжением, тем больше, чем больше диаметр стержня и поверхностное натяжение расплава и чем меньше его плотность.

Поэтому метод плавающей зоны оказывается особенно эффективным для очистки материалов, обладающих в расплавленном состоянии малой плотностью и большим поверхностным натяжением.

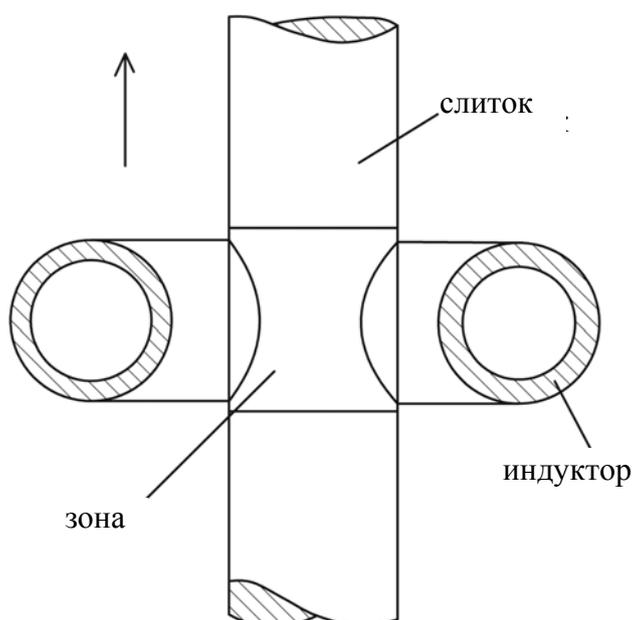


Рис. 102. Принцип метода плавающей зоны

Метод плавающей зоны широко используется при выращивании и очистке монокристаллов кремния. Нагрев обычно индукционный. Значительно реже применяются графитовые или вольфрамовые нагреватели сопротивления и электронно-лучевой нагрев.

Окружающая атмосфера – естественный возможный источник загрязнения кристалла. Проводя процесс в вакууме, можно исключить и эту последнюю причину загрязнения. Очистку кремния осуществляют в защитной, обычно водородной, атмосфере. При этом из него удаляются все электрически активные примеси (кроме бора, у которого коэффициент распределения близок к 1).

Выращивание монокристаллов методом зонной плавки. В конце горизонтального контейнера с поликристаллическим материалом помещают монокристаллическую затравку (рис. 103).

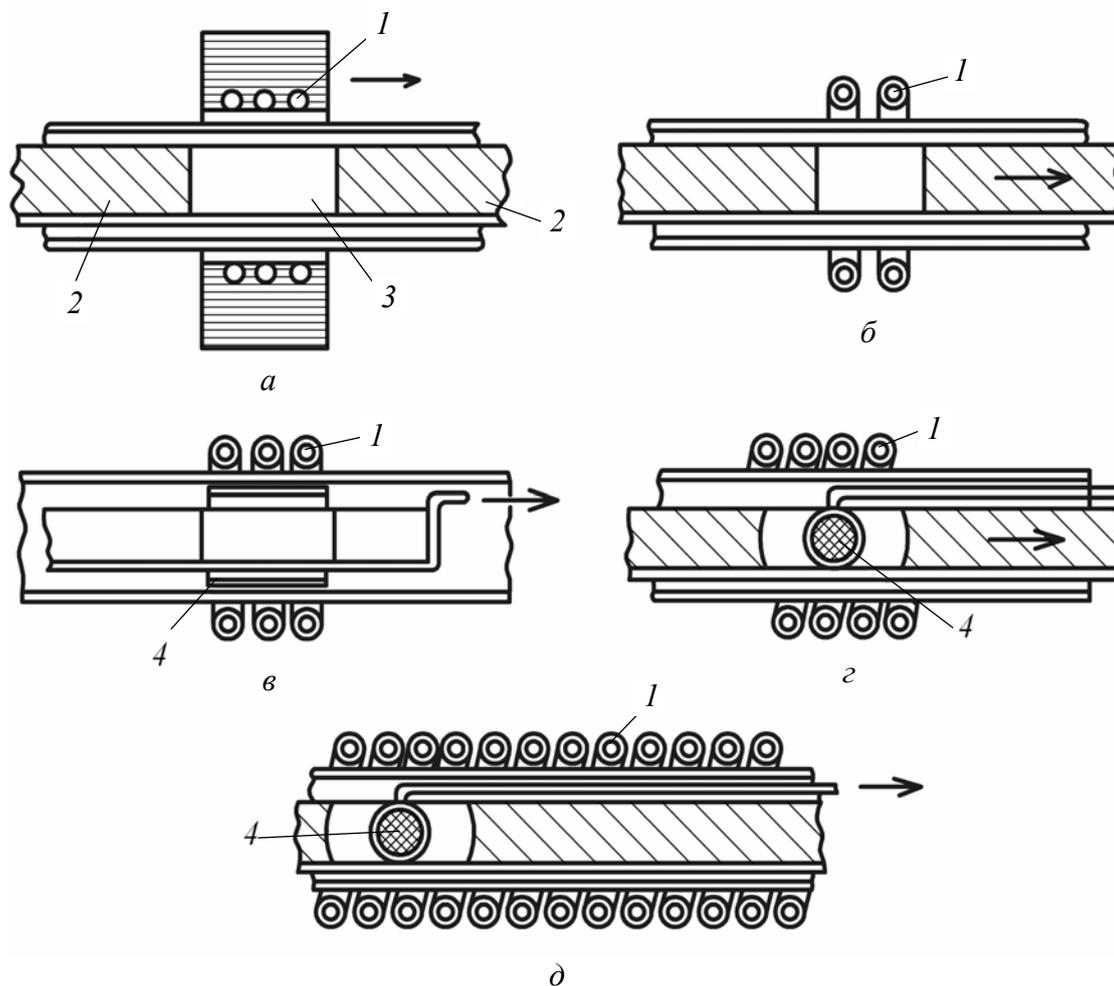


Рис. 103. Выращивание монокристаллов методом горизонтальной зонной плавки:  
 1 – нагреватель; 2 – поликристаллический материал;  
 3 – расплав; 4 – промежуточный нагреватель

В поликристаллическом материале близ затравки создают расплавленную зону, которую медленно подводят к затравке, добиваясь оплавления и полного смачивания последней. Затем продвигают зону с заданной скоростью от затравки. Позади зоны на затравке растет монокристалл.

Подобным образом можно выращивать монокристаллы и при вертикальной зонной плавке, например методом плавающей зоны. Оптимальные условия при выращивании монокристалла сводятся к уменьшению механических и температурных колебаний (они должны быть

меньше, чем при зонной очистке), достаточно малой скорости роста и созданию плоской (в крайнем случае – слегка выпуклой) формы фронта кристаллизации.

**Зонное выравнивание.** Так называемый метод зонного выравнивания позволяет практически полностью устранить сегрегацию, т. е. неравномерность распределения примесей по длине кристалла. При однократном проходе зоны в средней части слитка образуется участок с равномерным распределением примеси. Чем больше коэффициент распределения отличается от единицы, тем длиннее начальный участок слитка с неравномерным распределением примеси (рис. 104), тем дальше приходится продвинуть зону для того, чтобы концентрация примеси в ней достигла значения  $C_0 / k$ . Только после этого возможно получение постоянной концентрации вдоль кристалла (или слитка). При  $k < 0,5$  это неудобно и невыгодно (рис. 104).

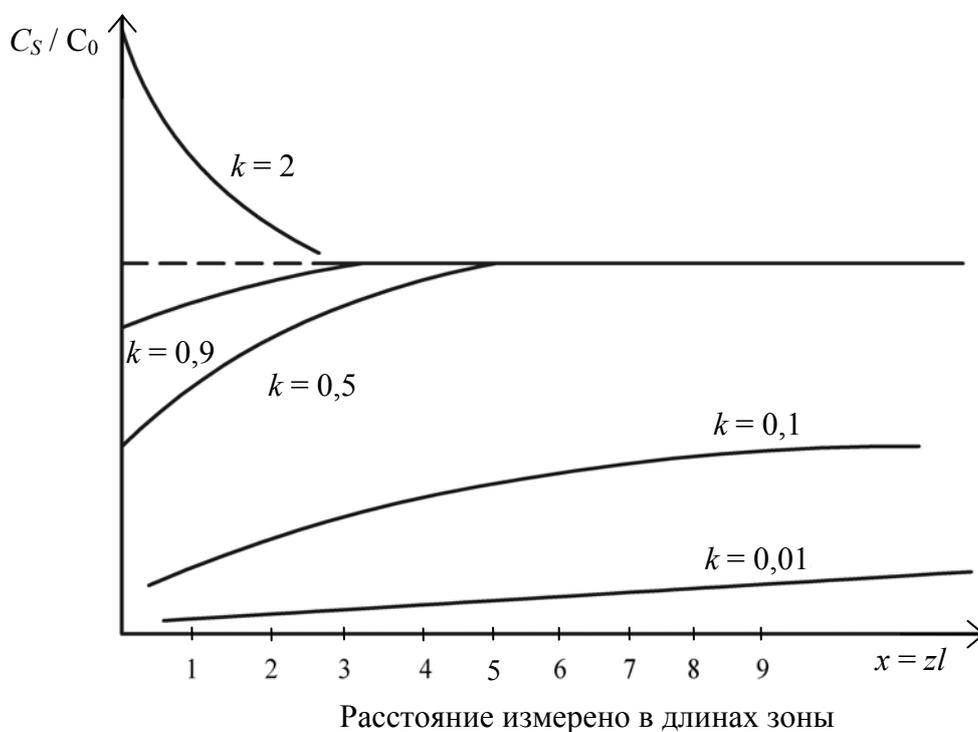


Рис. 104. Концентрационный профиль после одного прохода зоны при различных коэффициентах распределения примеси

Однако начальный переходный период можно избежать, если заранее создать в загрузке на начальном участке длиной  $l$  концентрацию примесей, равную  $C_0 / k$ , сохранив в остальной части загрузки концентрацию  $C_0$  (так называемая зонная плавка с целевой загрузкой), рис. 105.

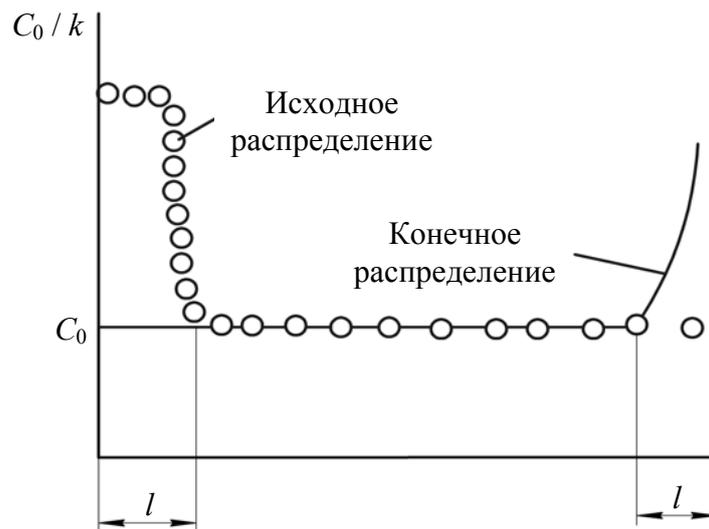


Рис. 105. Исходное и конечное распределение примеси в случае зонной плавки с целевой загрузкой

Зонная плавка удобна для создания в полупроводнике локальных градиентов легирующих добавок, обеспечивающих резкое изменение характера проводимости.

### 5.1.5. Метод Багдасарова

Метод Багдасарова, схематично представленный на рис. 106, заключается в следующем: в контейнер, имеющий форму лодочки, помещают кристаллизуемое вещество (в виде порошка, кристаллического боя или керамики), расплавляют его путем перемещения контейнера сквозь зону нагрева и закристаллизуют. Для получения строго ориентированного монокристалла в вершину лодочки устанавливают затравку и визуально наблюдают как за моментом затравления, так и за формой фронта кристаллизации. Так как в данном методе высота расплава много меньше ее поверхности, то возникают условия эффективного удаления примесей за счет испарения.

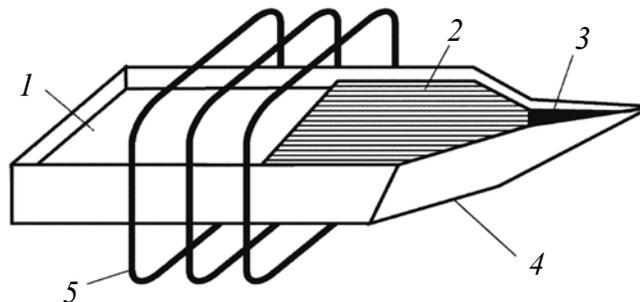


Рис. 106. Схема метода Багдасарова:  
1 – расплав; 2 – монокристалл; 3 – затравка; 4 – контейнер; 5 – нагреватель

Эти же условия способствуют снижению интенсивности конвективных потоков, влияющих на степень стабильности процесса кристаллизации. Кроме того, открытая поверхность расплава дает возможность вводить активирующую примесь на любом этапе кристаллизации. Данный метод позволяет проводить многократную кристаллизацию в том случае, если необходима дополнительная химическая очистка исходного вещества.

Можно осуществить непрерывный процесс путем направленного перемещения эшелона контейнеров через зону кристаллизации. При реализации метода Багдасарова технически просто создать управляемое температурное поле, крайне необходимое для выращивания совершенных крупных монокристаллов.

Несмотря на отмеченные преимущества, к которым можно причислить еще и очень слабую зависимость скорости выращивания от ширины растущего монокристалла, а также простоту и надежность, данный метод, однако, имеет определенные недостатки. Среди них следует выделить достаточно малую, по сравнению с шириной, высоту монокристалла, поскольку в ряде случаев требуются монокристаллические изделия изометричных размеров.

Не во всех случаях поверхность расплава, характерная для данного метода, приемлема, особенно при выращивании монокристаллов химически нестойких веществ.

### **5.1.6. Метод Вернейля**

Работа по созданию бестигельного метода выращивания монокристаллов из стехиометрического расплава была начата Огюстом Вернейлем в 1886 г.

Метод Вернейля относится к методам кристаллизации с ограниченной зоной расплава (рис. 107). Он заключается в том, что вещество в виде порошка (размер частиц 2–100 мкм) сыплется из бункера через газовую горелку и попадает на верхний оплавленный торец монокристаллической затравки, медленно опускающейся с помощью специального механизма. Пролетая через кислородно-водородное пламя, частицы шихты оплавляются и попадают в тонкую (толщиной 0,1 мм) пленку расплава. Так как затравка медленно опускается, то пленка расплава кристаллизуется с нужной скоростью, постоянно пополняясь сверху. При согласованном расходе шихты, водорода и кислорода и скорости опускания затравки толщина пленки поддерживается практически постоянной. Созданы установки, позволяющие выращивать кристаллы рубина в форме стержней  $d = 20$  мм и  $l = 500$  мм. С целью уменьшения остаточных на-

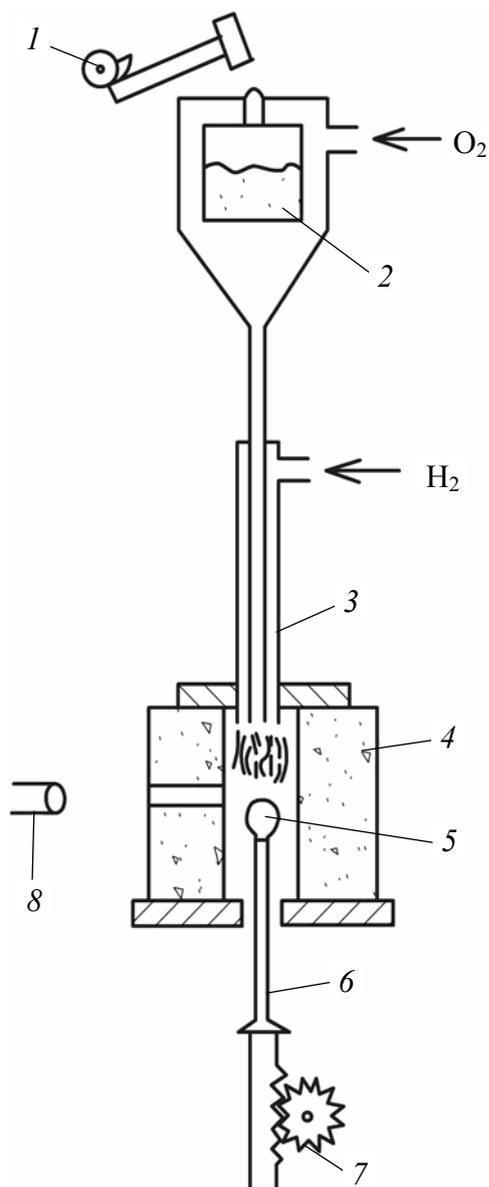


Рис. 107. Схема установки для выращивания кристаллов по методу Вернейля:

- 1 – механизм встряхивания;  
 2 – бункер; 3 – горелка;  
 4 – муфель; 5 – растущий кристалл;  
 6 – кристаллодержатель;  
 7 – механизм опускания кристалла; 8 – катетометр

– возможность попадания в расплав примесей из рабочих газов, поскольку расход их значителен ( $O_2$   $0,7 \text{ м}^3/\text{ч}$ ,  $H_2$   $1,5\text{--}2 \text{ м}^3/\text{ч}$ ), а также из воздуха и керамики печи;

пряжений в кристаллах разработаны различные конструкции газовых горелок, создающие дополнительный обогрев кристалла при его росте. В этом случае диаметр кристалла может достигать 40 мм. Распространение метода Вернейля связано с успешным его применением для выращивания монокристаллов рубина, лейкосапфира, шпинели  $MgAl_2O_4$  и рутила  $TiO_2$ , кроме того, этим методом выращивают монокристаллы  $BaTiO_3$  и  $SrTiO_3$ , оксиды Cr, Co, Fe, ферриты.

Метод Вернейля обладает рядом преимуществ, среди которых следует выделить:

– отсутствие контейнера, в результате чего снимаются проблемы физико-химического взаимодействия расплава с материалом контейнера, а также проблема возникновения остаточных напряжений из-за упругого воздействия стенок контейнера;

– возможность проведения процесса кристаллизации в области  $2000^\circ\text{C}$  на воздухе, причем окислительно-восстановительный потенциал атмосферы кристаллизации регулируется за счет изменения относительного содержания  $O_2$  и  $H_2$  в пламени;

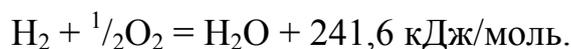
– техническую простоту и доступность наблюдения за ростом кристаллов.

Метод Вернейля, однако, имеет определенные недостатки, к которым следует отнести:

– трудность подбора оптимального соотношения между скоростью опускания затравки, подачей шихты и расходом рабочих газов;

– развитие высоких температурных градиентов в зоне кристаллизации (30–50 град/мм), способствующих возникновению в кристаллах больших внутренних напряжений (до  $(10-15) \cdot 10^3$  Па).

Метод Вернейля технически просто позволяет видоизменять форму растущего кристалла. Например, несоосность горелки и механизма перемещения дает возможность выращивать кристаллы в форме труб (рис. 108, *а*). Этот способ позволяет также получать керамические трубы, используемые для изготовления муфелей печи аппарата Вернейля. На рис. 108, *б*, *в* приведены различные схемы аппарата Вернейля, позволяющие выращивать монокристаллы пластинчатой формы, а также в форме дисков, полусфер, конусов. Газопламенный нагрев, используемый в аппарате Вернейля, основан на выделении теплоты при реакции



Максимально возможная температура в кислородно-водородном пламени  $\sim 2500^\circ\text{C}$ . Она ограничена тем, что при более высоких температурах идет диссоциация продуктов горения, сопровождающаяся поглощением тепла.

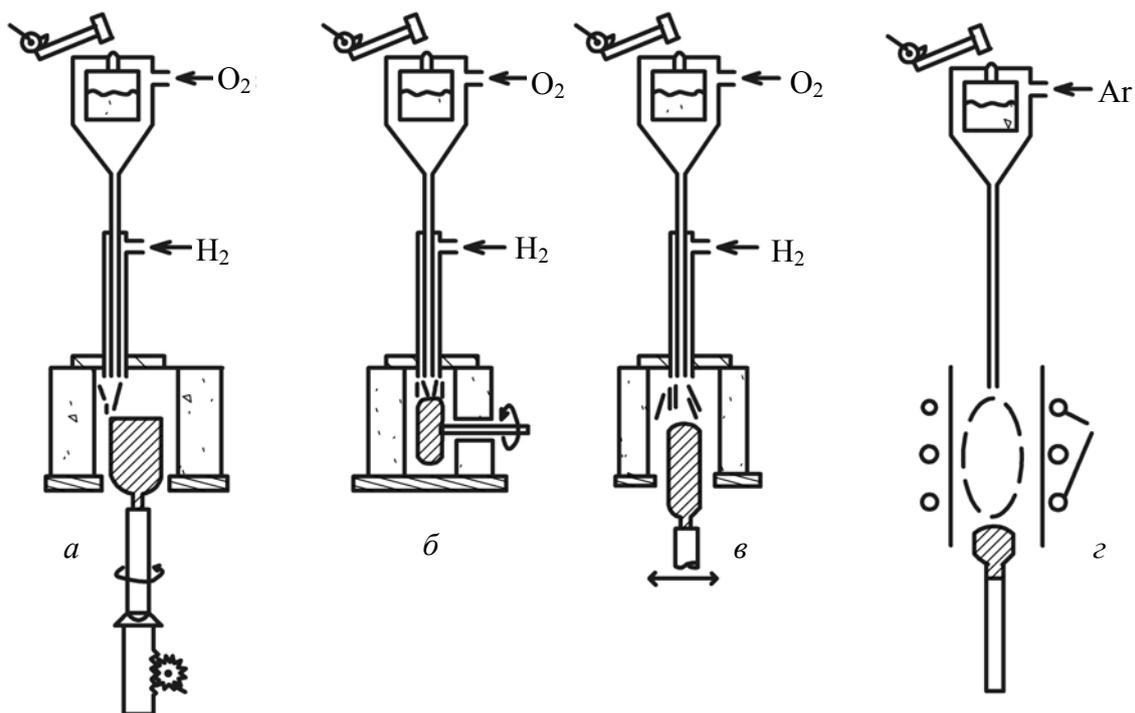


Рис. 108. Видоизмененные установки для выращивания монокристаллов в форме труб (*а*), дисков (*б*), пластин (*в*) по методу Вернейля.

На рис. 108, *в* стрелкой показано движение кристалла, а на рис. 108, *з* – использование дополнительного нагрева

Для повышения температуры в аппарате Вернейля используют другие источники нагрева: плазменный, электронно-лучевой, радиационный, электродуговой и др.

### **5.1.7. Образование дефектов в кристаллах, растущих из расплава**

Многие оптические, электрические, механические и другие свойства кристаллов зависят не только и не столько от структуры идеальной решетки, сколько от ее дефектов, под которыми в настоящее время подразумеваются любые отклонения от идеально правильной кристаллической решетки. Так, проводимость полупроводников целиком определяется ничтожными количествами химически инородных примесей и нарушениями стехиометрии вещества. Окраска многих кристаллов вызвана имеющимися в них дефектами. Люминесценция кристаллов почти всегда связана с наличием примесей. Диффузия в твердых телах значительно ускоряется при наличии дефектов. Прочность и пластические свойства твердых тел определяются наличием дислокаций и т. д.

Высокие требования к однородности и стабильности свойств, которые предъявляют к кристаллам квантовая электроника, полупроводниковая техника, радиопромышленность и целый ряд других областей техники, делают проблему образования дефектов в кристаллах весьма актуальной.

Все реальные кристаллы в какой-то мере несовершенны, однако природа этих отклонений от идеальной структуры выяснена не для всех классов твердых тел в равной степени. Лучше других изучено образование дефектов в кристаллах галогенидов щелочных металлов и серебра, германия, кремния, меди, олова.

Согласно существующей классификации, дефекты тонкой структуры подразделяются на:

1) нульмерные (точечные), в том числе энергетические (фононы и возбужденные состояния), электронные (избыточные электроны, дырки и экситоны) и атомные (вакансии, дефекты по Шоттки и Френкелю, примесные атомы);

2) одномерные (линейные) – дислокации;

3) двумерные: поля дислокаций, границы тонкой структуры (границы под малыми углами), межзеренные границы, а также поверхность кристалла.

Кроме того, существуют и более грубые, трехмерные (объемные) дефекты – пустоты, включения второй фазы и т. д.

В зависимости от размеров и энергии образования дефекты могут быть равновесными (существующими в тепловом равновесии с решеткой) и неравновесными. Чаще всего равновесными являются точечные дефекты, неравновесными – все остальные.

К числу наиболее изученных точечных дефектов относятся дефекты по Френкелю и по Шоттки. Дефект по Френкелю – атом, перемещенный со своего «законного» места в междоузлие. Дефект по Шоттки – пара: вакансионный узел – атом на поверхности. Поэтому образование дефектов по Шоттки понижает плотность кристалла, а дефекты по Френкелю не оказывают на нее существенного влияния.

Дефекты по Шоттки – более общий случай нарушения решетки, так как с геометрической точки зрения условия для их существования являются менее жесткими, чем для дефектов по Френкелю. Для кристаллов с идентичными атомами или двумя сортами атомов или ионов приблизительно одинакового размера размещение атома или иона в междоузлии энергетически менее выгодно (сравните энергию образования дефектов по Шоттки и Френкелю). Поэтому в плотноупакованной решетке с приблизительно одинаковыми по величине анионами и катионами дефекты по Шоттки будут превалировать над дефектами по Френкелю. Дефекты по Френкелю чаще встречаются в решетке, характеризующейся значительным различием ионных радиусов катиона и аниона, например в кристалле  $\text{AgBr}$  ( $R_{\text{Ag}} = 1,13 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Br}} = 1,95 \text{ \AA}$ ).

Энергия образования точечных дефектов сравнительно невелика. В кристаллах лития, натрия, калия, меди, серебра, золота, теллура, германия энергия образования дефекта по Френкелю составляет примерно 2 эВ, по Шоттки – 0,4–1 эВ. Благодаря столь незначительному энергетическому барьеру равновесие обычно успевает установиться и концентрация дефектов в кристалле данного вещества однозначно определяется температурой. Следует заметить, что вопрос о том, реализуются ли равновесные условия или нет, определяется скоростью, с которой устанавливается термодинамическое равновесие (периодом релаксации).

Как уже отмечалось, к неравновесным относятся дефекты с более крупными областями нерегулярности (дислокации, межзеренные границы, поверхность кристалла). Все они характеризуются высокой энергией образования и поэтому не могут находиться в равновесии с решеткой. Например, энергия образования дислокаций составляет величину от 10 до 100 эВ. Это означает, что не только при комнатной температуре, но и при нагреве почти до температуры плавления их равновесная концентрация должна быть исчерпывающе малой. Иными словами, если бы дислокации относились к числу дефектов, находящихся

в тепловом равновесии с решеткой, – реальные кристаллы были бы практически полностью лишены дислокаций. Между тем в реальных кристаллах плотность дислокаций редко составляет менее  $10^4 \text{ см}^{-2}$  (в металлических кристаллах –  $10^6$ – $10^8 \text{ см}^{-2}$ , в ионных –  $10^4$ – $10^8 \text{ см}^{-2}$ , в кристаллах соединений с ковалентной связью – несколько меньше).

Важнейшим видом дефектов являются дислокации. Многие типы неравновесных дефектов можно, так или иначе, представить в виде дислокаций (например, границы под малыми углами – как ряды краевых дислокаций и т. д.).

Ниже перечислены основные причины, вызывающие появление дислокаций в растущем кристалле.

### **1. Прораствание дислокаций из затравки в растущий кристалл.**

Те дислокации затравочного кристалла, которые пересекают границу раздела кристалл – расплав, будут проникать в растущий кристалл. Это объясняется тем, что дислокации могут оканчиваться только на свободной поверхности кристалла или на дислокациях с другой ориентацией.

Если бы не образовывались новые дислокации, плотность дислокаций уменьшалась бы по мере увеличения длины кристалла, так как дислокации, не параллельные направлению роста, в конце концов, оканчиваются на поверхности кристалла. Кроме того, часть дислокаций, распространяющихся в направлении роста, также исчезнет благодаря взаимной аннигиляции дислокаций противоположных знаков.

Таким образом, из расплава, в принципе, можно вырастить бездислокационные кристаллы, если помешать образованию новых дислокаций во время и после роста. Действительно, Дэшу удалось получить бездислокационные кристаллы кремния (см. выше). Используя весьма совершенную затравку, он удалил дислокации, перешедшие в растущий кристалл, заставив их «выползти» на поверхность.

Обычно в кристаллах, выращенных методом Чохральского, плотность дислокаций выше в осевой части кристалла, куда они переходят из затравки, и у краев, где сказывается влияние искривленной поверхности.

К числу дефектов, переходящих из затравки в кристалл, можно отнести также дислокации, образовавшиеся на поврежденных участках поверхности затравки.

### **2. Образование дислокаций под воздействием термических или внешних механических напряжений.**

Поскольку при неоднородном распределении температуры соседние участки кристалла расширяются неодинаково, в решетке должны возникнуть нарушения однородности. Для сохранения непрерывности кристалла необходима дополнительная деформация, в результате которой достигается со-

вмещение соседних, претерпевших различное расширение участков кристалла. Эта дополнительная (сверх обычного теплового расширения) деформация называется «тепловой».

Если тепловая деформация очень мала, она может быть целиком упругой, т. е. не вызовет остаточных смещений атомов. За пределами некоторой критической величины, которая зависит от природы кристалла и температуры, тепловая деформация уже не является упругой и приводит к пластическому течению с образованием новых дислокаций. Появление дислокаций в результате термических напряжений вызывается как осевым, так и радиальным градиентами температуры в зависимости от конкретной ситуации.

Поскольку пластическая деформация происходит из-за неоднородности теплового расширения кристалла, обратный процесс будет иметь место, когда кристалл окажется в области с однородным распределением температуры, например при комнатной температуре. В данном случае вновь произойдет пластическая деформация и число дислокаций увеличится. Однако увеличение числа дислокаций при комнатной температуре будет меньшим, чем при повышенных температурах, так как напряжение, необходимое для генерации дислокаций, увеличивается с понижением температуры (особенно это относится к кристаллам кремния и германия, которые не деформируются пластически при температурах ниже  $900^{\circ}\text{C}$  и  $400^{\circ}\text{C}$  соответственно). Поэтому в кристаллах германия и кремния, выращенных методом Чохральского, плотность дислокаций увеличивается при увеличении температурного градиента в кристалле. Быстрое охлаждение кристалла, когда кристалл выводится из контакта с расплавом и помещается в более холодную часть установки, может привести к увеличению плотности дислокаций примерно на 2 порядка.

Природа и прочность связей сильно сказываются на образовании дислокаций. Так, в металлах размножение дислокаций под действием термических напряжений происходит значительно легче, чем в кристаллах полупроводников – германия и кремния, у которых энергия образования дислокаций намного больше, а подвижность дислокаций меньше. В металлах напряжения, вызывающие пластическое течение, обычно много ниже, чем в таких хрупких материалах, как германий и кремний. Поэтому в металлах плотность дислокаций выше, чем в германии и кремнии.

Вырастить бездислокационные металлические и ионные кристаллы до сих пор не удалось. Очевидно, за исключением кремния и, возможно, других ковалентных кристаллов со структурой алмаза, в на-

стоящее время невозможно исключить образование новых дислокаций во время и (или) после роста.

В таких хрупких материалах, как корунд, напряжения обычно разрушаются путем создания блочной структуры.

Когда кристаллизация происходит в контейнере, различие в коэффициентах теплового расширения (к. т. р.) кристалла и контейнера может вызывать очень сильные напряжения при охлаждении (особенно если к. т. р. кристалла меньше, чем к. т. р. контейнера), увеличивающие плотность дислокаций, особенно если расплав смачивает тигель и прилипает к нему.

**3. Образование дислокаций в результате захвата примесей.** Локальный захват растущим кристаллом повышенного количества примесей вызывает изменение параметров решетки тем больше, чем больше различие атомных радиусов примеси и растворителя. В результате возникают напряжения, которые, достигнув достаточной величины, снимаются благодаря образованию дислокаций.

Наличие примеси может вызвать концентрационное переохлаждение, в результате которого образуется ячеистая субструктура (см. выше). Границы ячеек представляют собой ряды дислокаций (рис. 109).

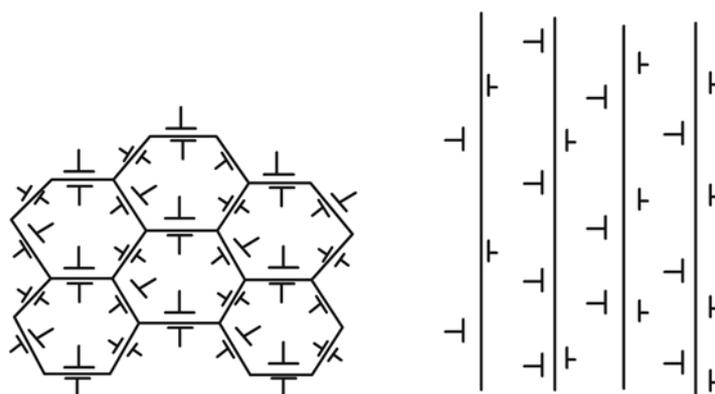


Рис. 109. Образование дислокаций при концентрационном переохлаждении

Постепенное обогащение растущего кристалла примесями сопровождается постепенным увеличением плотности дислокаций, а образование ячеистой субструктуры сопровождается резким повышением плотности дислокаций. Так, например, в нижней части кристаллов кремния, легированных висмутом, плотность дислокаций возрастает скачкообразно от  $10^3$  до  $10^6$ – $10^7$  см<sup>-2</sup>. Эта причина появления дислокаций является настолько «веской», что вызывает появление дислокаций при самых, казалось бы, благоприятных условиях роста. Дэш установил, что в окрестности нитей, образующихся на острых концах монокристал-

лов кремния (затвердевшая последняя порция расплава), где концентрация примесей максимальна, происходит генерация дислокаций.

Наконец, вращение в кристалл микровключений посторонних фаз вызывает образование множества дислокаций.

**4. Образование дислокаций при дендритном росте.** Дендритный рост кристаллов неизбежно сопровождается образованием значительного количества дислокаций. Растущие ветви дендрита обычно слегка разориентированы по отношению друг к другу. Поэтому их постепенное срастание неизбежно сопровождается образованием дислокаций. Между ветвями дендрита возможно защемление тонких прослоек расплава, кристаллизация которого происходит, как правило, с изменением объема. Это также вызывает образование дислокаций. К тому же прослойки не затвердевшего еще расплава между ветвями дендрита обязательно обогащены примесями (при  $k < 1$ ), которые, как уже сказано, служат причиной образования дислокаций.

Имеются и другие причины аналогичного характера, вызывающие образование дислокаций. Рост реального кристалла происходит посредством присоединения не только отдельных атомов (молекул), но и целых комплексов – дозародышей. Такие комплексы могут присоединяться даже тогда, когда между ними и поверхностью растущего кристалла нет точного соответствия, что приводит к возникновению дислокаций. Возможно, что дислокации образуются также при срастании двух зародышей.

Резкое изменение условий роста всегда сопровождается образованием дислокаций. Поверхность растущего кристалла не всегда бывает плоской. Вследствие местного переохлаждения и неравномерной скорости роста на поверхности могут образовываться выступы, которые при слиянии захватывают дефекты.

**5. Образование дислокаций в результате распада скоплений вакансий.** При выращивании из расплава в кристалле существует температурный градиент. На контакте с расплавом кристалл имеет температуру, близкую к температуре плавления. По мере удаления от фронта кристаллизации температура кристалла понижается, температурный градиент обычно параллелен направлению роста.

Равновесная концентрация вакансий в кристалле экспоненциально зависит от температуры и поэтому достигает максимума близ фронта кристаллизации. По мере охлаждения количество вакансий в кристалле все больше отклоняется от равновесного значения.

Существует предположение (Франк, Зейтц, Круссард и др.), что избыточные вакансии собираются в скопления, имеющие форму

плоских дисков. После того как такой диск образовался, он служит стоком для других вакансий. Следовательно, при понижении температуры размеры диска увеличиваются. По достижении некоторых критических размеров диск распадается с образованием кольца дислокаций (пары дислокаций противоположного знака), которое может расти дальше посредством механизма переползания дислокаций. К сожалению, эта остроумная гипотеза, по-видимому, не выдерживает количественной проверки, предпринятой Шуком и Тиллером. Рассчитав концентрацию избыточных вакансий, необходимую для образования и роста петель, и зависимость скорости переползания дислокаций от степени пересыщения вакансиями, они пришли к заключению: если избыточные вакансии полностью удаляются путем расширения дислокационных петель, то скорость переползания петель по направлению к поверхности раздела при равновесной температуре будет меньше скорости перемещения самой поверхности раздела ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  см/с). Следовательно, петли никогда не смогут догнать продвигающийся вперед фронт кристаллизации.

Каким же образом удаляется избыточное количество вакансий во время охлаждения кристалла? Некоторое количество вакансий (зависящее от градиента температуры в кристалле и скорости роста) будет исчезать на поверхности кристалла и на фронте кристаллизации (вакансии диффундируют обратно к поверхности раздела кристалл – расплав и там участвуют в равновесной концентрации).

Часть вакансий поглощается переползающими дислокациями.

При отсутствии дислокаций вакансии могут образовывать мельчайшие гроздьи. Атомы примесей оседают на гроздьях вакансий.

#### **5.1.8. Условия, необходимые для выращивания высококачественных монокристаллов**

Хороший монокристалл обладает совершенной макро- и микроструктурой. Совершенство в макромасштабе предполагает отсутствие случайных зерен, двойниковых границ и вообще любых границ с большой угловой разориентацией.

Совершенство в микромасштабе означает отсутствие дислокаций и таких точечных дефектов, как вакансии и чужеродные атомы.

Образование макро- и микродефектов – явления взаимно связанные. Поэтому многие условия, необходимые для достижения совершенства в макро- и микромасштабе, совпадают.

Комплекс мероприятий для подавления случайных, паразитных зародышей включает следующие требования.

1. Исходный материал должен быть чистым, насколько это возможно. Например, высококачественные кристаллы аценафтана (обладающие пьезоэлектрическими свойствами) удается вырастить методом Стокбаргера только после дополнительной очистки исходного реактива марки «ч». При использовании неочищенного реактива марки «ч» кристаллы обладают грязно-желтой окраской и рост их сильно затруднен. Аналогичное явление наблюдается при выращивании корунда, флюорита, шеелита, кварца и т. д. Кроме того, возникающее при наличии примеси концентрационное переохлаждение ведет к возникновению дефектов.

2. Необходимо свести к минимуму объем переохлажденного расплава близ фронта кристаллизации. Для этого в расплаве должен существовать резкий перепад температур.

3. Скорость роста должна быть достаточно малой.

4. Создание заданной атмосферы (вакуум, восстановительная или инертная атмосфера, фторирующая атмосфера при выращивании кристаллов типа флюорита и т. д.).

5. Правильный выбор материала тигля, не разъедаемого и не смачиваемого расплавом. Попадание посторонних частиц (окислов, кусочков огнеупорного тигля и пр.) и возникновение напряжений на поверхности раздела или вблизи нее ведет к возникновению зародышей и других дефектов.

6. Фронт кристаллизации должен быть плоским или слегка выпуклым.

## **5.2. Выращивание монокристаллов из растворов**

Под кристаллизацией из растворов подразумевается рост кристалла соединения, химический состав которого заметно отличается от химического состава исходной жидкой фазы. Широко распространенным растворителем является вода. Растворителями могут также служить многокомпонентные водные или неводные растворы (ацетон, толуол, бензин) и, наконец, расплавы каких-либо других химических соединений или элементарных веществ.

В зависимости от температуры процесса и химической природы растворителя различают процессы выращивания из низкотемпературных водных растворов (как правило, при температуре не выше 80–90°C), перегретых водных растворов (гидротермальный метод,  $T < 800^\circ\text{C}$ ), солевых и несолевых расплавов (методы кристаллизации из раствора в расплаве, температура кристаллизации обычно не превышает 1200–1300°C, но иногда достигает 1500°C).

Кристаллизация из растворов является, по-видимому, самым распространенным способом выращивания кристаллов.

Данный метод применяют, если кристаллизуемое вещество плавится инконгруэнтно; разлагается при  $T$  ниже точки плавления; существует заметная зависимость растворимости вещества от  $T$  и  $P$ , концентрации растворителя.

Преимущества метода – относительная простота аппаратуры, высокое структурное совершенство кристаллов, возможности широкого варьирования условий кристаллизации: температуры, состава кристаллизационной среды, типа примесей. Поскольку рост кристаллов, как правило, осуществляется при температурах намного более низких, чем  $T_{\text{плавл}}$ , кристаллы лишены многих дефектов, характерных для расплавленных образцов.

Недостатки и особенности метода – рост кристалла протекает в многокомпонентной системе, и присутствие других компонентов (растворителя) оказывает существенное влияние на кинетику кристаллизации и механизм роста кристалла. В частности, затрудняется миграция питающего вещества к кристаллическим граням, и поэтому важную роль играют диффузионные процессы. Адсорбция растворителя на растущей поверхности кристалла и взаимодействие частиц кристаллизующегося вещества с растворителем (гидратация в водных растворах, сольватация в неводных) усложняют характер гетерогенных реакций на межфазной границе кристалл – раствор.

Необходимым условием роста кристалла из раствора является создание пересыщения. По принципу создания пересыщений способы кристаллизации из растворов разделяются на несколько групп.

1. Кристаллизация за счет изменения температуры раствора. Сюда относятся методы кристаллизации, связанные с перепадом температур в растворе, а также кристаллизация в изотермическом объеме при общем снижении или подъеме температуры.

2. Кристаллизация за счет изменения состава раствора (испарение растворителя).

3. Кристаллизация при химической реакции.

Остановимся на основных предпосылках протекания процесса кристаллизации из водных растворов.

Рассмотрим участок диаграммы  $T - C$  для наиболее типичного случая, когда растворимость исследуемого вещества возрастает с увеличением температуры (рис. 110). Кривые растворимости разделяют все поля диаграммы на три главные области: область ненасыщенных растворов 3, область пересыщенных растворов 2 и лабильная область 1. В стабильной области 3 кристаллизация невозможна. Образование метастабильной области 2 связано с необходимостью затраты энергии на обра-

зование кристаллического зародыша критического размера. Лабильные растворы – это неустойчивые сильно пересыщенные растворы, в силу чего в них легко образуются кристаллические зародыши за счет самопроизвольных флуктуаций концентрации вещества. Граница, разделяющая метастабильную область и лабильную зоны, характеризует максимальное пересыщение, при котором избыток (относительно равновесной растворимости) растворенного вещества еще не кристаллизуется.

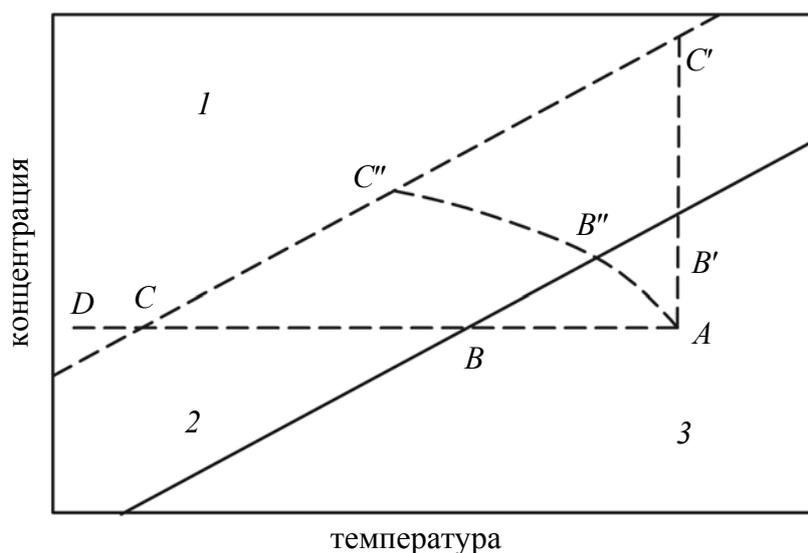


Рис. 110. Диаграмма «концентрация – температура»: 1 – лабильная; 2 – метастабильная; 3 – стабильная области

В метастабильном состоянии растворы являются относительно устойчивыми. Это связано с высокими значениями работы образования зародышей критического размера, в силу чего энергетический барьер не может быть преодолен за счет естественных флуктуаций концентрации вещества. Наиболее простой способ инициировать кристаллизацию из пересыщенного раствора – ввести в него затравку – кристаллики растворенного вещества или какую-нибудь механическую примесь, которые являются центрами зарождения. Последними могут быть и коллоидные частицы. Некоторые метастабильные растворы теряют устойчивость под влиянием светового и механического воздействия, электрического разряда и т. д.

Поскольку устойчивость пересыщенных растворов зависит от многих факторов, то положение границы между лабильной и метастабильной зонами обычно не может быть четко зафиксировано. В частности, оно определяется не только природой растворов и характером протекающих в них процессов, но и степенью очистки исходных веществ от

примесей. Обычно растворы выдерживают пересыщения, создаваемые переохлаждением на несколько градусов. Специально очищенные растворы выдерживают переохлаждения на десятки градусов.

Управляемое выращивание монокристаллов возможно только из метастабильных растворов. Если раствор, представленный точкой  $A$  (рис. 110), охлаждается без испарения растворителя (линия  $ABC$ ), то спонтанная кристаллизация не произойдет до тех пор, пока не будут достигнуты условия, представленные точкой  $C$ . Здесь кристаллизация может происходить спонтанно либо ее можно вызвать затравкой. Для начала кристаллизации может потребоваться переохлаждение до некоторой точки  $D$ .

Пересыщение может достигаться также при испарении из раствора некоторого количества растворителя. Линия  $AB'C'$  представляет данный процесс, осуществляемый при постоянной температуре.

Процесс одновременного охлаждения и испарения представлен линией  $AB''C''$ .

Очевидно, что при кристаллизации веществ со значительной растворимостью и высоким температурным коэффициентом растворимости (т. к. р.) наиболее эффективным методом создания пересыщения является переохлаждение раствора (рис. 111, *a*), а для веществ со средней или малой растворимостью и небольшим т. к. р. – метод испарения растворителя (рис. 111, *б*). Метод кристаллизации в условиях температурного градиента оказывается эффективным при значительном т. к. р., и даже если растворимость относительно невелика. Как правило, т. к. р., представляющий собой, в сущности,  $dC/dT$ , часто выражают в граммах на градус 100 г растворителя, что весьма удобно для практических расчетов процесса кристаллизации. Очевидно, что при такой размерности т. к. р. вещества, обладающие невысокой растворимостью, формально будут неизбежно обладать и малым т. к. р.

Тем не менее относительное изменение их растворимости может оказаться весьма значительным (например, при гидротермальном синтезе кристаллов), что и оправдывает применение метода температурного градиента.

Как правило, выращивание из раствора ведут на готовой затравке, но иногда, особенно при кристаллизации из раствора в расплаве, пользуются методом спонтанной кристаллизации. В этом последнем случае желательно иметь достаточно емкий кристаллизатор – это увеличивает вероятность образования зародышей и тем самым позволяет начать процесс кристаллизации при меньшем переохлаждении; в результате критический радиус зародыша оказывается достаточно большим и опасность возникновения паразитных зародышей уменьшается.

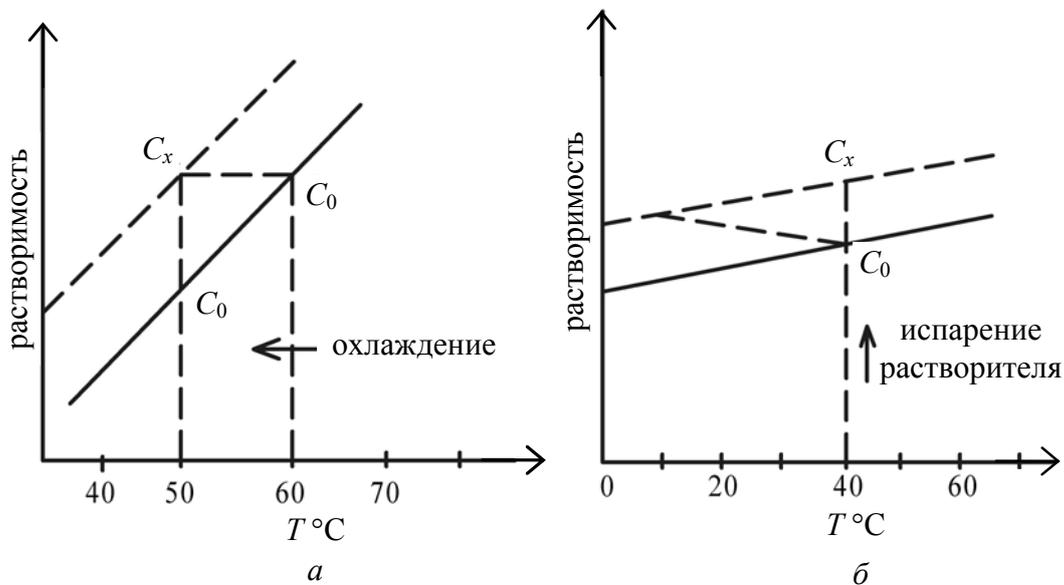


Рис. 111. Выбор метода выращивания кристаллов из раствора на основе диаграммы «температура – растворимость»:  
 а – предпочтителен метод охлаждения раствора;  
 б – предпочтителен метод испарения растворителя

В непосредственной близости от поверхности растущего кристалла находится неподвижный слой раствора, сквозь который вещество переносится к поверхности растущего кристалла только в результате диффузии, – так называемый диффузионный слой. Концентрация пересыщенного раствора  $C$  в этом слое, имеющем толщину  $d$ , уменьшается до некоторой величины  $C_i$ , превышающей, однако, концентрацию насыщенного раствора  $C_0$  (рис. 112).

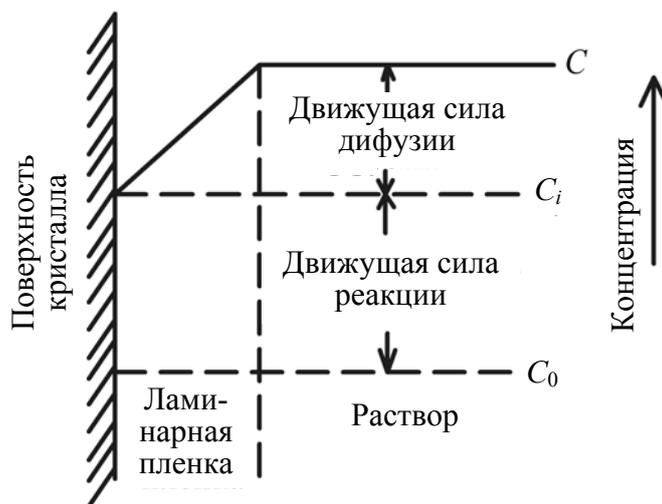


Рис. 112. Схема движущих сил процесса кристаллизации из раствора

Скорость роста кристалла  $dn / d\tau$  определяется переносом вещества сквозь диффузионный слой:

$$dn / d\tau = S \cdot D / d (C - C_i), \quad (135)$$

где  $S$  – поверхность кристалла;  $D$  – коэффициент диффузии.

К сожалению, истинное значение  $C_i$  определить трудно (или даже невозможно). Поэтому пользуются формулой

$$dn / d\tau = KS(C - C_0), \quad (136)$$

где  $K$  – общий коэффициент массопередачи.

Если при выращивании отсутствует какое-либо механическое перемешивание раствора (хотя бы за счет вращения кристалла), рост кристалла происходит в статическом режиме. Перенос вещества в этом случае осуществляется за счет конвекции или диффузии. Над

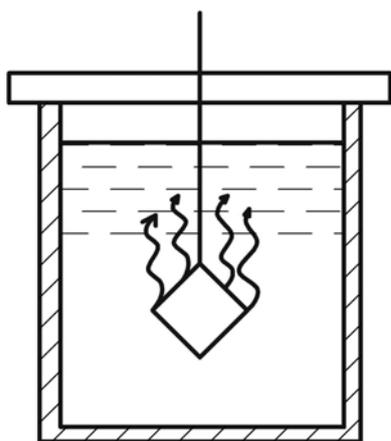


Рис. 113. Восходящие токи роста над кристаллом, растущим в растворе

кристаллом, растущим в прозрачном кристаллизаторе, нетрудно заметить восходящие токи роста – это всплывает раствор, отдавший часть растворенного вещества кристаллу и ставший менее пересыщенным (рис. 113).

При повышении температуры движение токов роста прекращается и затем сменяется токами растворения – раствор становится ненасыщенным и начинается растворение кристалла. Отмечая момент прекращения движения концентрационных потоков, можно довольно точно определить температуру насыщения раствора данной концентрации, особенно если наблюдать на экране теневое изображение концентрационных потоков.

Методы перемешивания наиболее разработаны для выращивания из водных растворов. Чаще всего применяют перемешивание раствора под растущим кристаллом при помощи магнитной мешалки, перемешивание раствора над растущим кристаллом посредством лопастной мешалки с односторонним или реверсивным вращением, одностороннее или реверсивное вращение самого кристалла и, наконец, перемешивание раствора при помощи центробежной помпы (рис. 114).

Реверсивное вращение делает более равномерной подачу вещества к различным граням кристалла и позволяет избавиться от включений раствора.

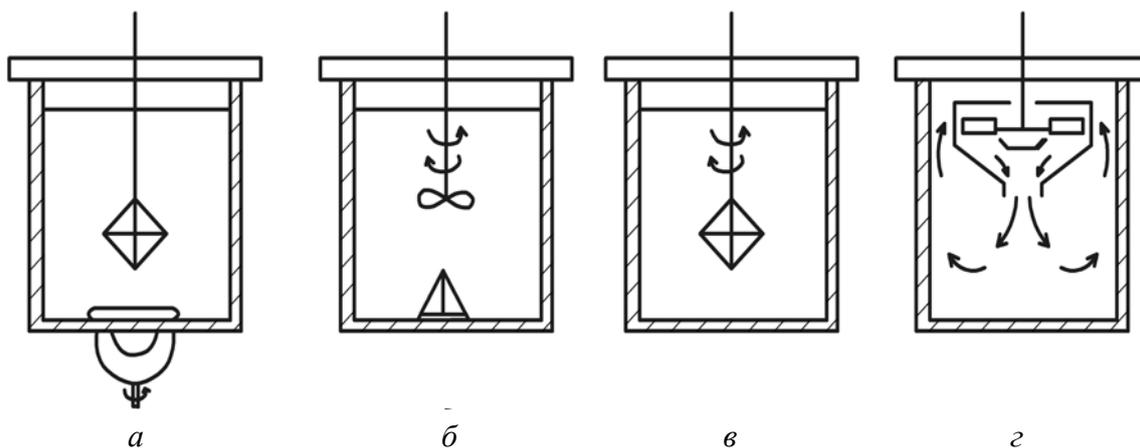


Рис. 114. Наиболее распространенные способы перемешивания раствора: магнитной мешалкой (а), лопастной мешалкой (б), вращением кристалла (в), центробежной помпой (г)

Выбор того или иного варианта выращивания монокристалла зависит от величины растворимости вещества и величины т. к. р. ( $dC / dT$ ).

Можно сформулировать ряд правил, которыми следует руководствоваться при выборе того или иного метода кристаллизации.

1. Если т. к. р. заметно отличается от 0, возможно использование методов кристаллизации путем изменения температуры раствора. Здесь следует различать несколько вариантов:

а) при т. к. р., равном 0,01–0,10 г/л град, независимо от абсолютной величины растворимости предпочтительнее методы кристаллизации за счет перепада температуры. Эти методы обеспечивают длительный непрерывный рост кристаллов в одной части кристаллизатора за счет постоянного растворения в другой его части. Методы охлаждения здесь мало пригодны, поскольку для выделения из раствора заметных количеств вещества требуется охлаждение в большом температурном интервале;

б) при высоком т. к. р. (более 1 г/л град), но низкой абсолютной величине растворимости вещества (несколько мас. %) также предпочтительнее пользоваться методом температурного перепада, поскольку охлаждение раствора даже в широком температурном интервале приведет к выделению лишь небольших количеств вещества;

в) при высокой растворимости и высоком т. к. р. целесообразнее использовать метод охлаждения раствора (соответственно нагрева, если т. к. р. отрицательный). Методы температурного перепада здесь тем менее пригодны, чем выше т. к. р., поскольку трудно регулировать бурный процесс спонтанного зарождения кристаллов.

2. Если т. к. р. очень мал, кристаллизацию можно проводить методом испарения растворителя или за счет химической реакции. Абсолютная величина растворимости при этом не очень важна, но в методах испарения не должна быть очень низкой.

3. Для слаборастворимых веществ целесообразно использовать кристаллизацию при химической реакции.

4. Рост при  $T = \text{const}$  и  $\Delta C = \text{const}$  в зоне роста лучше всего обеспечивается методами подпитки. При их использовании вещество непрерывно подается в кристаллизатор по мере роста кристалла. В других вариантах возможно добавление пересыщенного раствора в кристаллизатор, кристаллизация в режиме вынужденной конвекции раствора. Кроме величины растворимости и т. к. р., на выбор методов выращивания часто оказывают влияние и другие факторы. Например, для вязких растворов мало применимы методы кристаллизации за счет перепада температуры, поскольку затруднена конвекция раствора. Поэтому эти методы сравнительно редко используются при выращивании из раствора в расплавленных солях. В гидротермальных условиях из-за ограниченного объема кристаллизатора и относительно слабой растворимости веществ выращивание путем снижения общей температуры раствора малоэффективно, и поэтому применяются в основном методы, использующие конвекцию под действием перепада температур.

### **5.2.1. Кристаллизация из водных растворов и растворов органических жидкостей при нормальном давлении**

1. Кристаллизация путем изменения температуры раствора.

На рис. 115 схематически изображен кристаллизатор, применяемый для выращивания кристаллов методом охлаждения раствора. Стеклобанка с раствором, герметически закрытая крышкой 4, помещена на подставке 9 в наполненный водой стеклянный сосуд-термостат. Гайки 3, перемещаясь по резьбе шпилек 2, пропущенных сквозь крышку термостата, регулируют положение сосуда – кристаллизатора в термостате.

Температуру в термостате контролируют термометром 1 и поддерживают на заданном уровне при помощи контактного термометра 5. Нагрев воды в термостате осуществляют при помощи наружного нагревателя 6 и внутреннего нагревателя 7. При необходимости устанавливают дополнительный наружный нагреватель 8. Примерно 75% потребляемой мощности подается на нагреватель 6, остальное – на нагреватель 7 или 8.

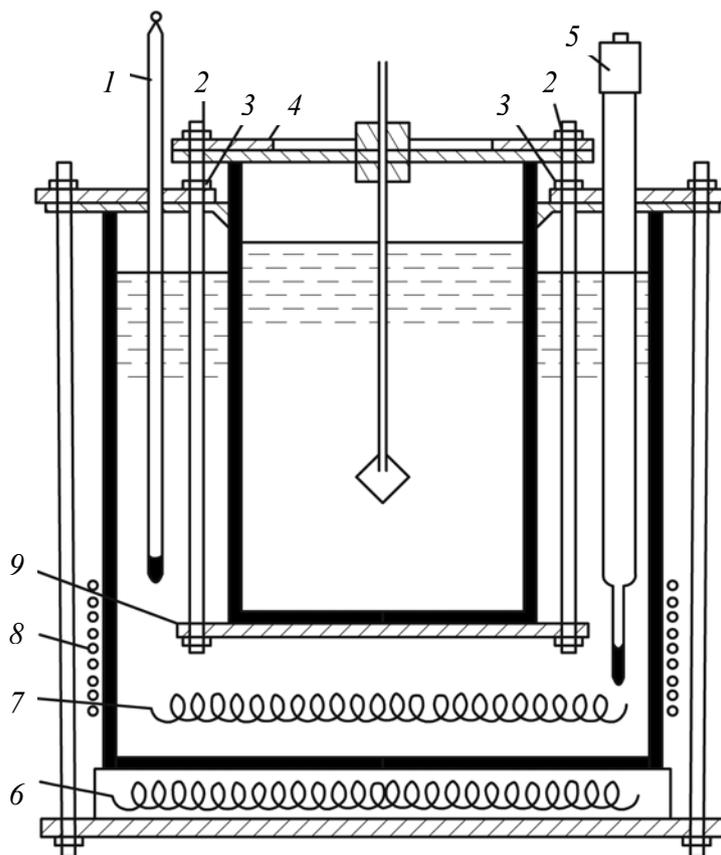


Рис. 115. Схема установки для выращивания кристаллов методом изменения температуры раствора

Нагреватель 7, включением и выключением которого через реле управляет контактный термометр 5, служит для поддержания температуры на заданном уровне. Если аппарат изготовлен из органического стекла, нагревателями могут служить электролампы, малая инерционность которых обеспечивает весьма точное термостатирование. Вода в термостате перемешивается пропеллерной мешалкой (на рисунке не показана). Если требуется вести кристаллизацию при температуре свыше  $70^{\circ}\text{C}$ , воду в термостате заменяют маслом. Для хорошего термостатирования термостат должен иметь достаточно большой объем – до 10 л и более.

В первые несколько суток, пока растущий кристалл имеет небольшие размеры, температуру снижают медленно – со скоростью примерно  $0,1$  град/сут, затем ускоряют охлаждение до  $0,5$ – $1,0$  град/сут. В течение одного – двух месяцев этим методом можно вырастить кристаллы дигидрофосфата калия (КДР), триглицинсульфата (ТГС), бензофенона и других веществ, растворимость которых сильно меняется с температурой, весом в несколько сотен граммов.

Некоторый недостаток метода заключается в том, что для выращивания крупного кристалла приходится существенно снижать температуру, благодаря чему разные участки одного и того же кристалла образуются при разных температурах. Это обстоятельство, вообще говоря, сказывается на коэффициенте распределения примесей и тем самым вызывает известную неравномерность свойств кристалла. Для того чтобы вырастить кристалл данного размера при меньшем понижении температуры, необходимо увеличить размеры кристаллизатора.

## 2. Метод испарения растворителя.

Как уже отмечалось, этим методом выращивают кристаллы веществ со средней и малой растворимостью и незначительным или отрицательным температурным коэффициентом растворимости.

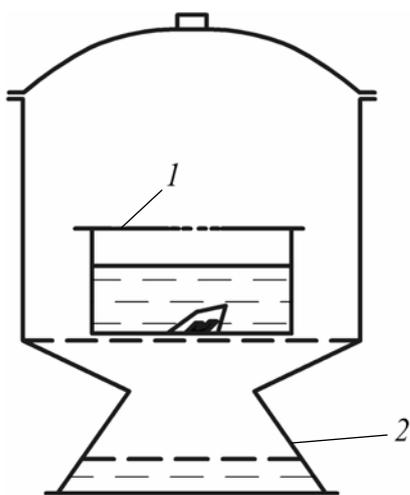


Рис. 116. Кристаллизатор в эксикаторе:

- 1 – крышка, регулирующая скорость испарения;
- 2 – концентрированная серная кислота или хлористый кальций для поглощения паров воды

Схема простейшего кристаллизатора для выращивания кристаллов в статическом режиме настолько ясно представлена на рис. 116, что не нуждается в каких-либо комментариях. Вместе с тем из вышеизложенного столь же очевидно, что, пользуясь подобным кристаллизатором, невозможно получить кристаллы высокого качества.

Кристаллы достаточно высокого качества можно вырастить динамическим методом, используя кристаллизатор, конструкция которого показана на рис. 117.

Стеклянный кристаллизатор *б* является разъемным. Верхняя часть его представляет собой стеклянный цилиндр (4) с крышкой (2), на которой монтируется мотор с мешалкой (1). Кольцо (5) с желобком служит для сочленения двух частей кристаллизатора и одновременно для слива конденсата, осаждающегося на верхней части. По трубке (7) конденсат стекает в мерный стакан (8). Регулировка скорости испарения обеспечивается изменением положения нагревателя (3) на цилиндре и своевременным открыванием крана спускной трубочки. Последнее может производиться по заданной программе. Избыток конденсата по стенкам кристаллизатора вновь стекает в раствор.

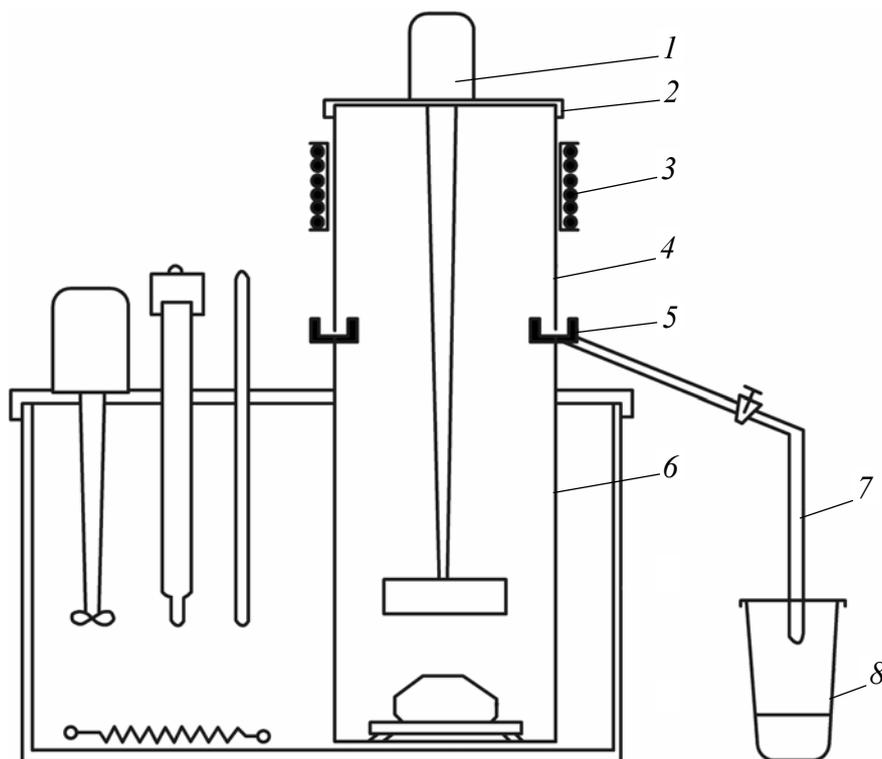


Рис. 117. Аппарат для выращивания кристаллов методом испарения растворителя

### 3. Методы температурного перепада.

Основаны на том, что в кристаллизаторе создаются две области с разными температурами. В одной из них происходит растворение вещества, которое всегда находится в избытке в виде твердой фазы, а в другой – рост кристалла. Простейшим вариантом является высокий сосуд, в нижней части которого помещается исходное вещество, а в верхней подвешивается затравка. Температура в нижней части сосуда поддерживается более высокой, чем в верхней. В результате возникает конвекция раствора, обеспечивающая постоянный перенос вещества снизу вверх, в зону роста. В таком варианте метод температурного перепада применяется при гидротермальном выращивании кристаллов и подробнее будет рассмотрен ниже. Для кристаллизации из низкотемпературных водных растворов чаще используются два сосуда, соединенных трубками. В одном сосуде с более высокой температурой происходит растворение вещества, в другом – рост (рис. 118).

Обмен между сосудами осуществляется как за счет естественной конвекции раствора, так и путем перемешивания мешалкой. В начале опыта в обоих сосудах устанавливают одинаковую температуру и

поддерживают ее до полного насыщения раствора. Затем раствор в сосуде роста перегревается на несколько градусов и вводится затравка. После непродолжительной выдержки этот сосуд охлаждается до тех пор, пока не установится требуемая разность температур между обоими объемами.

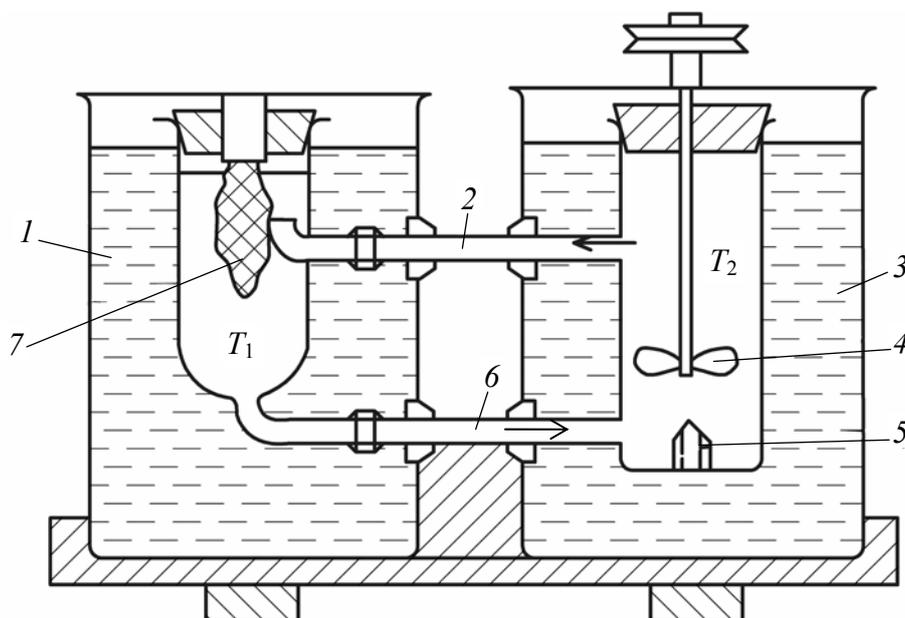


Рис. 118. Выращивание кристаллов из раствора методом температурного перепада:

- 1 – термостат для растворения с температурой  $T_1$ ;  
 2, 6 – соединительные трубки; 3 – термостат для роста с  $T_2$ ,  $T_2 < T_1$ ;  
 4 – лопастная мешалка; 5 – растущий кристалл;  
 7 – исходное вещество;

При естественной конвекции в описанной установке раствор из камеры растворения по верхней трубе движется в камеру роста, а по нижней – в обратном направлении. Чтобы избежать кристаллизации в узких соединительных трубках, их теплоизолируют. С помощью мешалки можно заставить раствор течь в камеру роста по нижней трубке. Тогда реализуется режим вынужденной конвекции (рис. 119).

В левом сосуде происходит рост кристалла, закрепленного на вращающемся кристаллодержателе, в среднем – растворение исходного вещества, а в правом – перегрев раствора выше температуры насыщения для предотвращения образования паразитных кристаллов. Такая установка использовалась для выращивания кристаллов  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ADP).

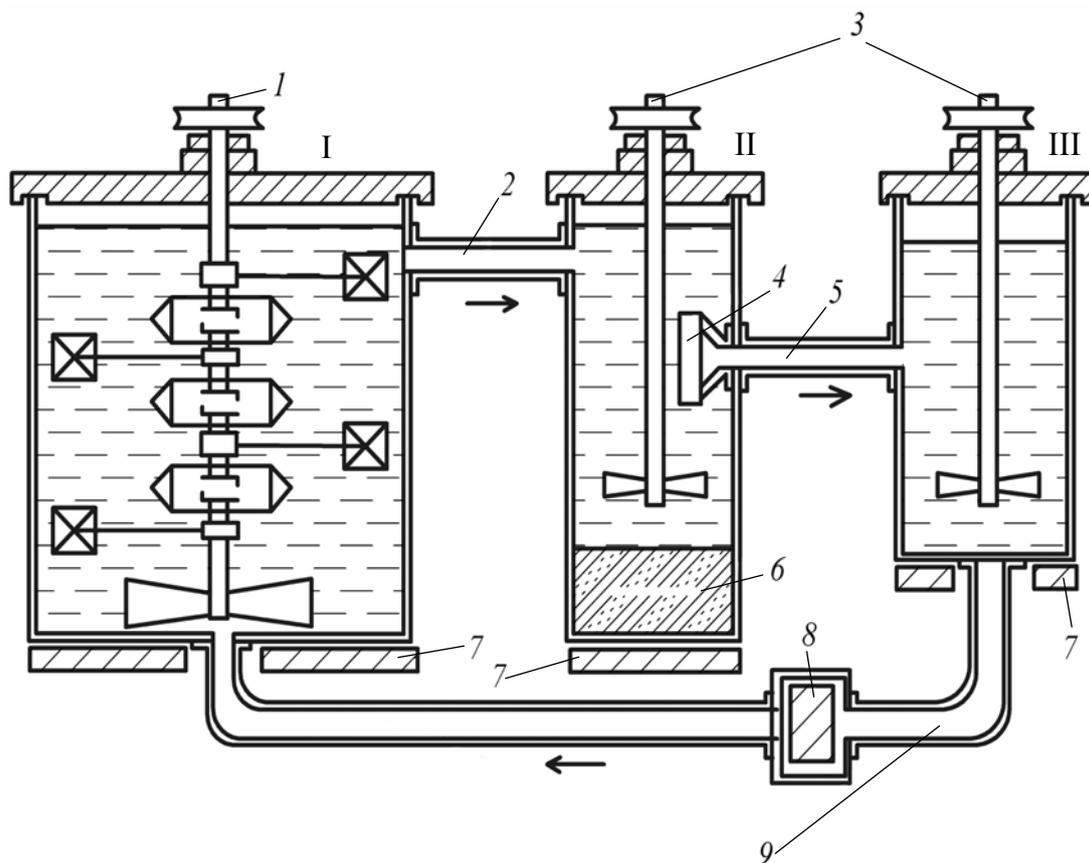


Рис. 119. Трехбаковая установка для выращивания кристаллов:

- I – кристаллизатор; II – сатуратор; III – перегреватель;
- 1 – держатель с кристаллом и мешалкой;
- 2, 5, 9 – соединительные трубки; 3 – мешалка; 4 – фильтр;
- 6 – исходное вещество; 7 – подставка; 8 – насос

#### 4. Кристаллизация при концентрационной конвекции.

В отличие от описанных выше способов при кристаллизации в случаях концентрационной конвекции обмен раствором между зонами растворения и роста обеспечивается за счет разности плотностей насыщенного и ненасыщенного раствора. Питающее вещество помещается в верхнюю часть кристаллизатора, а затравки подвешиваются внизу. Температура в верхней зоне поддерживается более высокой, чем в нижней. Таким образом, тепловая конвекция полностью подавляется (рис. 120). Рост кристалла происходит в стеклянной трубке с  $D = 40\text{--}50$  мм, нижняя часть которой сужена на конце, чтобы предотвратить разрастание падающих паразитных кристаллов. Более плотный насыщенный раствор опускается из верхней камеры в нижнюю, здесь он становится пересыщенным и происходит рост кристаллов.

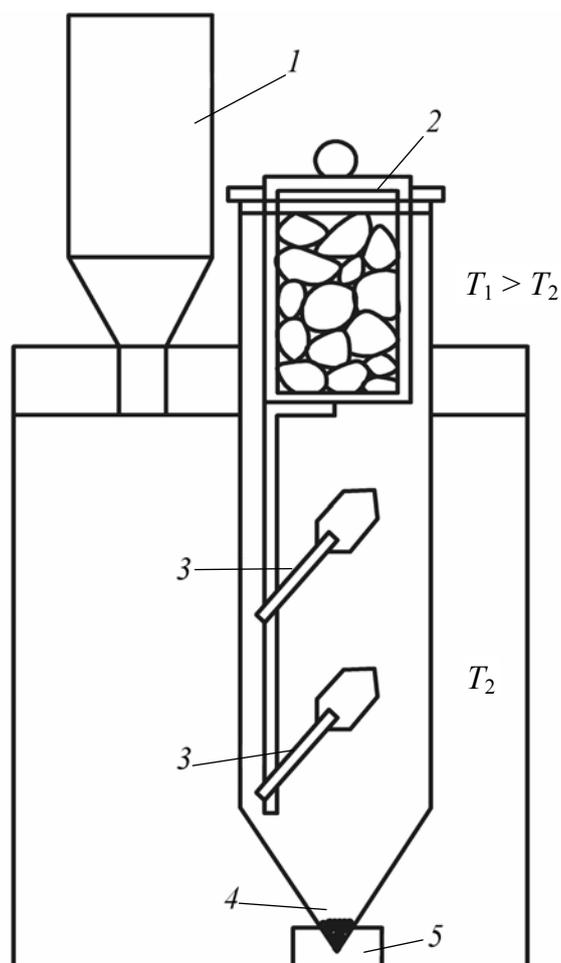


Рис. 120. Схема установки для выращивания кристаллов методом концентрационной конвекции раствора:  
 1 – сосуд для пополнения термостата водой;  
 2 – камера растворения с веществом для подпитки;  
 3 – кристаллодержатели; 4 – паразитные кристаллы;  
 5 – резиновая прокладка

Камеру с питательным веществом чаще всего изготавливают из оргстекла, она имеет в боковых стенках отверстия под углом  $\sim 45$  град со скосом внутрь для предотвращения попадания мелких кристаллов шихты в камеру роста. Хороший результат дают тигли с пористыми стенками.

### 5.2.2. Гидротермальный метод выращивания кристаллов

Общие признаки данного метода: наличие водной среды, температура выше  $100^{\circ}\text{C}$  и давление выше атмосферного.

Существенной особенностью гидротермального способа выращивания кристаллов является применение минерализатора В, вводимого в

систему  $A + H_2O$  для увеличения растворимости труднорастворимого компонента. Ростовые системы как минимум трехкомпонентные типа  $A-B-H_2O$ , где  $A$  – соединение, кристаллы которого желательнее вырастить,  $B$  – хорошо растворимое соединение, минерализатор. Чаще всего в качестве минерализатора используют углекислые соли и гидроксиды щелочных металлов, а также фториды (аммония, калия, натрия).

Сущность гидротермального метода выращивания кристаллов – создание условий, позволяющих перевести в растворимое состояние кристаллизуемое вещество, обеспечить необходимое пересыщение раствора и кристаллизацию вещества. Величиной пересыщения можно управлять, варьируя следующие параметры: температуру, давление, тип и концентрацию минерализатора, а также температурный градиент между зоной растворения и зоной роста. Гидротермальный метод позволяет выращивать монокристаллы тугоплавких соединений при  $T < T_{пл}$ , иногда он является единственно возможным методом роста. Наиболее характерные примеры: выращивание монокристаллов  $\alpha$ -кварца и  $ZnS$  (сфалерита).

Рассмотрим возможные варианты выращивания кристаллов из гидротермальных растворов.

***Метод температурного перепада.***

Исходный материал (шихту) помещают в нижнюю часть сосуда высокого давления – автоклава, заполняемого определенным количеством растворителя. Автоклав нагревают таким образом, чтобы создать по высоте его две температурные зоны; температура в нижней части автоклава (зоне растворения)  $T_1$  выше температуры верхней зоны (зоны роста)  $T_2$ . Обозначим через  $C_1$  и  $C_2$  концентрации кристаллизуемого вещества  $A$  в нижней и верхней частях автоклава. Плотность раствора  $\rho_c$  определяется температурой и концентрацией раствора и меняется вдоль оси автоклава. Обычно увеличение концентрации  $C$  приводит к возрастанию плотности, а увеличение температуры – к ее уменьшению. Если  $\rho_c(C_1, T_1) < \rho_c(C_2, T_2)$ , т. е.

$$d\rho_c / dC(C_1 - C_2) + d\rho_c / dT(T_1 - T_2) < 0, \quad (137)$$

то более холодный и, соответственно, более плотный раствор в верхней части автоклава опускается вниз, а встречный поток более легкого раствора поднимается вверх. Таким образом, по достижении определенного перепада температур  $\Delta T = T_1 - T_2$ , специфического для каждого из соединений, в зоне растворения тепловое расширение жидкости будет сильнее уменьшать плотность раствора, чем растворение шихты будет увеличивать ее, и в автоклаве возникает конвекционное движение раствора снизу вверх, где он из насыщенного становится пересыщенным.

Величина пересыщения  $\Delta C$  задается величиной  $\Delta T$ . При этом количество вещества  $dm / dt$ , выкристаллизовавшегося в единицу времени, определяется в большей степени скоростью конвекции; связь этих двух величин может быть линейной или более сложной. Данный метод применяется наиболее часто и является практически единственным при промышленном выращивании кристаллов из гидротермальных растворов. Методом температурного перепада были выращены крупные монокристаллы кварца ( $\text{SiO}_2$ ), рубина ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ), цинкита ( $\text{ZnO}$ ). Другие, известные из лабораторной практики гидротермальные методы выращивания монокристаллов: метод общего снижения температуры, метод снижения температуры с постоянным перепадом температуры между зоной роста и зоной растворения, метод «метастабильной фазы», метод разделенной шихты, метод разделения исходных компонентов с использованием различных минерализаторов – применяются очень редко ввиду их большей сложности и меньшей эффективности.

Для лучшего понимания особенностей гидротермального синтеза кристаллов целесообразно обратиться к диаграмме состояния воды (рис. 121). На рис. 121, *а* приведена диаграмма  $p$ – $T$  воды без учета кристаллизующихся фаз.

Нанесенные линии одинаковых плотностей (обозначенных через степень заполнения), или изохоры, позволяют определить состояние системы в автоклавах при известной начальной степени заполнения. Если при нормальных условиях автоклав заполнен водой на 20 об. %, то при нагревании вода переходит в состояние пара, при  $370^\circ\text{C}$  остается одна фаза с плотностью  $0,2 \text{ г/см}^3$ . Если же, напротив, выбрана высокая степень заполнения (80 об. %), то при  $245^\circ\text{C}$  наступает полное заполнение, т. к. изохора кривой давления пара АК, соответствующая плотности  $0,8 \text{ г/см}^3$ , берет начало у  $245^\circ\text{C}$ . Дальнейшее повышение температуры при степени заполнения 80 об. % способствует увеличению давления, которое при  $300^\circ\text{C}$  достигает 2000 атм. Так как автоклавы в термодинамическом смысле представляют собой изохорную систему, часто в качестве независимых термодинамических переменных вместо  $T$  и  $P$  используются температура и объем  $V$  (или плотность). На рис. 121, *б* показана диаграмма  $V$ – $T$  воды, на которой в противоположность диаграмме  $P$ – $T$  имеется двухфазная область Д. Вдоль кривой равновесия плотность фазы Ж до точки К снижается медленнее, чем возрастает плотность фазы Г в направлении К. Вблизи критической точки небольшие изменения температуры вызывают очень сильные колебания плотности, которые обуславливают интенсивные хаотические течения, и тем самым можно достичь хорошего перемешивания.

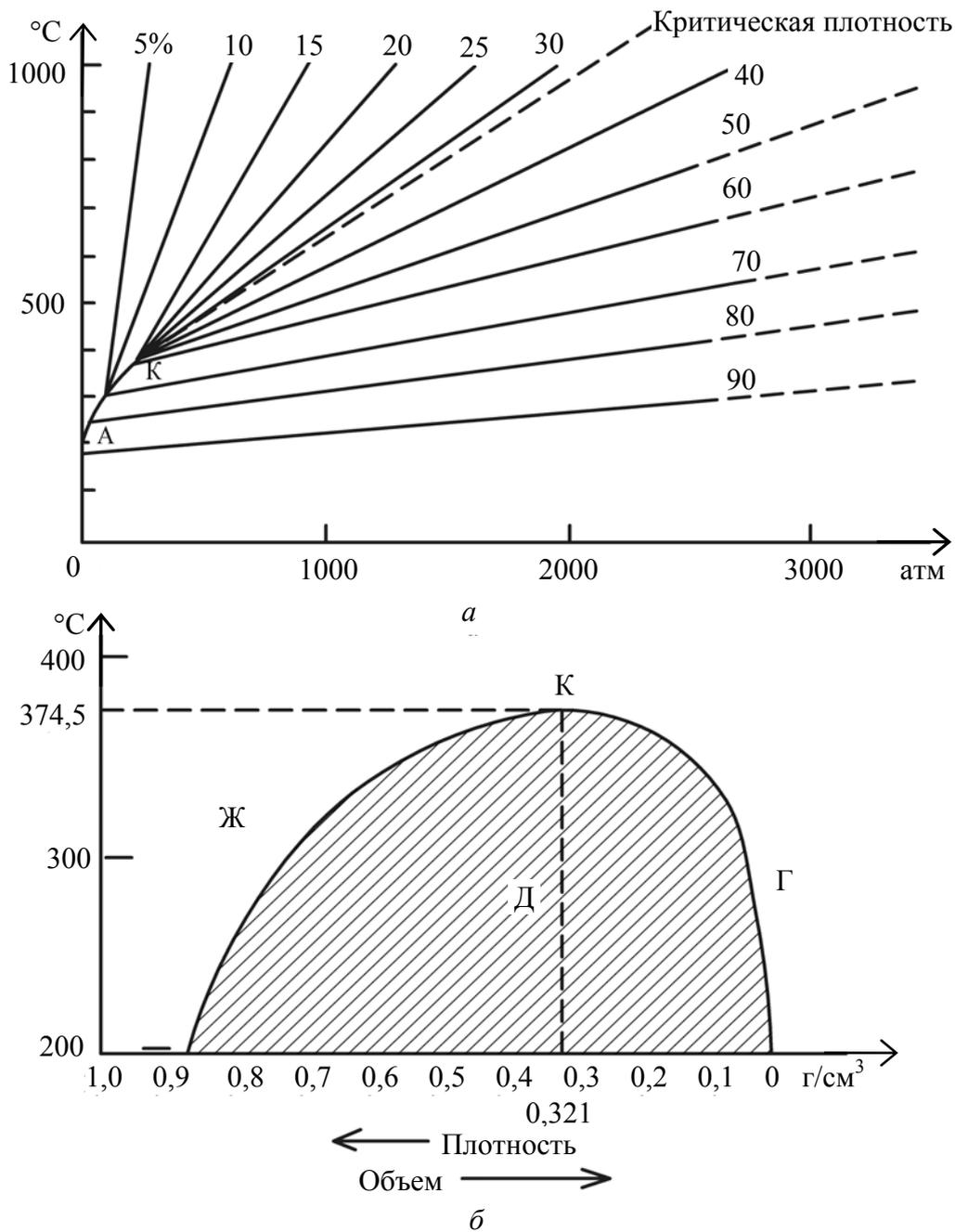


Рис. 121.  $P-T$  (а) и  $T-V$  (б) диаграммы воды

Критическая точка К для чистой воды имеет координаты:  $P_{\text{к}} = 225,65 \text{ атм}$ ;  $T_{\text{к}} = 374,15^{\circ}\text{C}$ ;  $V_{\text{к}} = 3,2 \text{ см}^3/\text{г}$ . Кривая равновесия АК разделяет газообразное (сверху) и жидкое (снизу) состояние. На диаграмму нанесены линии одинаковой плотности, они отвечают линиям одинакового объема (изохорам).

Диаграммы состояния разбавленных водных растворов, находящихся в автоклаве, имеют вид, приближающийся к диаграмме состояния

воды. Отличие заключается в том, что данной температуре соответствует меньшее давление, и с возрастанием концентрации минерализатора расхождение между диаграммами увеличивается. К настоящему времени исследованы  $P$ – $F$ – $T$ – $C$ -соотношения водных растворов и ряда других соединений. По данным  $P$ – $F$ – $T$ – $C$ -соотношений, зная коэффициент заполнения автоклава  $F$ , температуру опыта и концентрацию растворителя, можно оценить давление в автоклавах, в которых нет манометров или каких-либо иных датчиков для определения давления.

***Взаимодействие кристаллизуемого вещества с растворителем.***

Управляемое выращивание монокристаллов из высокотемпературных водных растворов возможно, когда при взаимодействии кристаллизуемого вещества  $A$  с растворителем обеспечивается выполнение следующих условий.

1. Конгруэнтность растворения кристаллизуемого вещества.

2. Достаточно высокое значение растворимости кристаллизуемого вещества, необходимое для роста кристалла с заметной скоростью. В подавляющем большинстве случаев растворимость веществ в условиях гидротермального выращивания кристаллов колеблется в пределах 1–5 мас. %, например, растворимость кварца в растворах  $\text{NaOH}$  составляет 2–4 мас. %, корунда в растворах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 3–4 мас. % при  $500^\circ\text{C}$ . Лишь в редких случаях, например для  $\text{YFeO}_3$ , растворимость не превышает 0,3–0,4 мас. %. По-видимому, эта величина близка к нижнему пределу, ниже которого вещество практически не кристаллизуется на затравке в гидротермальных условиях.

3. Достаточно резкое изменение растворимости кристаллизуемого соединения с изменением температуры или давления. Исследование зависимости растворимости вещества от  $T$  и  $P$  составляет необходимую подготовительную стадию работы при выращивании любого нового кристалла.

Экспериментально определив растворимость вещества, затем по уравнению

$$(d\ln K_0 / dT) = -\Delta H / RT^2, \quad (138)$$

где  $K_0$  – константа равновесия реакции, в данном случае равновесная растворимость соединения;  $\Delta H$  – теплота растворения, оценивают теплоту растворения и используют для подбора теплового режима выращивания.

Зависимость растворимости большинства соединений от давления обычно более слабая, чем от температуры, и описывается уравнением

$$d\ln X_{\alpha} / dP = (V_{\alpha\text{ж}} - V_{\alpha\text{т}}) / RT - d\ln \gamma / dP, \quad (139)$$

где  $X_{\alpha}$  – мольная доля данного компонента в системе;  $V_{\alpha\text{ж}}$  – парциальный мольный объем компонента  $\alpha$  в насыщенном растворе;  $V_{\alpha\text{т}}$  – мольный объем твердого компонента  $\alpha$  при тех же  $T$  и  $P$ ;  $\gamma$  – коэффициент активности компонента  $\alpha$ . Влияние давления на растворимость определяется величиной разности  $V_{\alpha\text{ж}} - V_{\alpha\text{т}}$ . Поскольку эта разность обычно мала, то растворимость слабо зависит от давления. В общем случае, если энергия взаимодействия частиц соли и  $\text{H}_2\text{O}$  при низких температурах высока, а растворимость соли мала, то, как правило, увеличение давления приводит к повышению растворимости.

4. Образование в растворе подвижных комплексов, легко разлагающихся при изменении температуры. Максимальный перенос вещества обеспечивается тогда, когда константа равновесия реакции образования комплекса близка к 1.

Как правило, выращивание крупных монокристаллов осуществляют путем непосредственной перекристаллизации шихты того же состава, что и требуемый кристалл, в ранее найденных  $P$ – $F$ – $T$ – $C$ -условиях.

Для получения крупных монокристаллов нужной ориентации используют ориентированный рост на затравке. Затравки помещают в верхней зоне автоклава, отделенной от «горячей» зоны специальными перегородками с отверстиями или со струенаправляющими трубками. Перегородки служат для дополнительного регулирования направления и скоростей движения раствора и создания  $T$ -градиента. В условиях непрерывного равномерного поступления питательного раствора в зону роста кристалл растет на затравку с определенной скоростью, постоянной для данных условий кристаллизации.

Основные параметры, влияющие на скорость роста кристалла на затравке, следующие: кристаллографическая ориентация затравки, величина пересыщения, температура, давление, концентрация минерализатора, значение т. к. р., химическая природа растворителя, отношение площади поверхности шихты  $S$  к площади поверхности затравки  $S_1$ , величина и расположение отверстий во внутренней перегородке автоклава. Два последних параметра определяют количество поступающего в зону роста материала. Отношение  $S / S_1$  выбирается исходя из соотношения между скоростями роста и растворения. На примере кварца и корунда при  $S / S_1 \geq 5$  ( $\text{SiO}_2$ ),  $S / S_1 \geq 20$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) показано, что скорость роста не лимитируется процессами растворения шихты. По этой причине целесообразно использовать достаточно крупнозер-

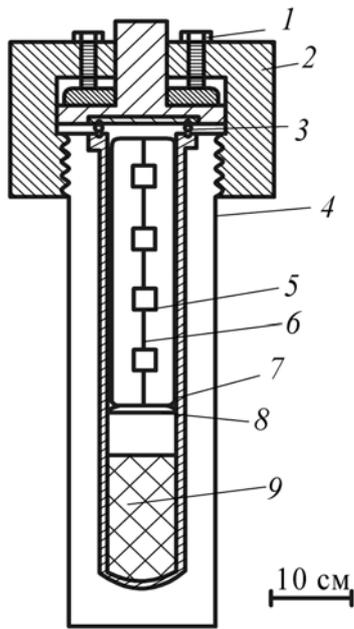


Рис. 122. Схема автоклава для промышленного выращивания кристаллов: 1 – болты для закрепления автоклава; 2 – крышка с резьбой; 3 – уплотнение; 4 – автоклав; 5 – затравки; 6 – кристаллодержатель; 7 – внутренний вкладыш автоклава; 8 – диафрагма; 9 – шихта

нистую пористую шихту. Аморфная и мелкопористая шихта может конвекционными потоками увлекаться в камеру роста и ухудшать качество выращиваемых кристаллов, а также спрессовываться, существенно уменьшая поверхность контакта с раствором. Суммарная площадь отверстий в перегородке  $f$  влияет на скорость конвекции раствора и тем самым на перенос вещества в зону роста. При  $f < 1\%$  от площади поперечного сечения автоклава в сосуде могут создаваться как бы две зоны конвекционного движения раствора – ниже и выше перегородки, массообмен между которыми ограничен. В этих условиях кристалл либо растет с очень малой скоростью либо вообще наблюдается растворение затравки. В большинстве случаев  $f$  составляет 3–8% от  $S_{\text{внутр}}$  сечения автоклава, что, видимо, близко к оптимальному значению.

Режим работы крупного промышленного автоклава (рис. 122) примерно следующий: в течение двух суток температуру поднимают до заданного уровня

(250–350°C). После этого производят травление затравок, растворяя наружный наиболее дефектный слой, поврежденный при их изготовлении. Для этого температуру верхней части автоклава в течение около 30 ч поднимают на несколько градусов. Вслед за этим снижают температуру верхней части автоклава, с тем чтобы температурный перепад между обеими зонами составлял примерно 10°C. Охлаждают автоклав по окончании процесса выращивания несколько быстрее, чем выведение на заданный режим. Общая продолжительность цикла достигает 180 сут. Примерные условия роста кристаллов некоторых соединений приведены в табл. 3.

Гидротермальный метод позволяет вести процесс при неизменном составе раствора и постоянном соотношении объемов кристаллов и раствора, что в сочетании с относительно низкой температурой кристаллизации позволяет в принципе получать кристаллы весьма совер-

шенной структуры. Например, в кристаллах лейкосапфира  $Al_2O_3$ , ортоферритов РЗЭ и иттрия максимальная разориентация блоков не превышает 3'. В то же время кристаллам, выращенным в автоклаве, присущи и специфические технологические дефекты, важнейшие из которых указаны ниже.

Таблица 3

Условия гидротермального роста некоторых кристаллов

Вещество	Температура зоны растворения, °С	$\Delta T$ , °С	Степень заполнения автоклава ( $F$ ), %	Растворитель
ZnO	450	30	75	15% NaOH + + 5% $Na_2CO_3$ + 5% NaCl
TiO <sub>2</sub>	550	40–60	60	10–20% KF, NaF
Рубин	530–600	10–40	50–70	20% $KHCO_3$
Кварц	220–300 400	10–20 50	60–80	5% $Na_2CO_3$ 0,5н NaOH
CaWO <sub>4</sub>	380	40–50	60–70	6% NaOH

1. Твердые включения. Микрочастицы (0,05–0,50 мм) основного вещества и продуктов его взаимодействия с электролитом (например, микрочастицы железисто-натриевых силикатов при выращивании кварца) переносятся конвекционными потоками и оседают на поверхности кристалла, преимущественно на обращенных вверх гранях (так называемая «присыпка»). С увеличением дисперсности шихты ускоряется ее растворение и увеличивается количество мелких частиц, переносимых конвекционными потоками в зону кристаллизации. Включения вызывают напряжения, которые могут привести к появлению трещин.

2. Газово-жидкие включения («вакуоли»), обычно веретенообразной формы, располагаются чаще всего на границе с затравкой и представляют собой включения раствора, окружающего кристалл в момент роста. Поэтому степень заполнения такого включения точно соответствует коэффициенту заполнения автоклава. Сюда же можно отнести и так называемые «проколы» – тонкие игольчатые полости, ориентированные перпендикулярно быстро растущей грани пинакоида. По-видимому, «прокольный рост» представляет начальную стадию перехода к поликристаллическому росту. Он может быть вызван плохой подготовкой поверхности затравочного кристалла (из-за недостаточного перемешивания раствора), а возможно, и некоторыми посторонними примесями в растворе.

3. Двойникование может быть связано с наличием двойника в затравке и вызвано посторонней примесью в растворе.

4. Коллоидно-дисперсные включения формируются вследствие секториального или зонарного поглощения особого типа примеси, условно названной неструктурной. В кристаллах кварца неструктурная примесь, по-видимому, представляет собой коллоидно-дисперсные силикаты натрия, являющиеся промежуточным продуктом взаимодействия щелочного раствора с кремнеземом. Захват неструктурной примеси зависит от природы грани и возрастает с увеличением скорости роста. При этом для каждой грани существует «пороговая скорость роста», при которой начинается интенсивный захват неструктурной примеси.

Наличие трещин – один из наиболее распространенных дефектов в кристаллах, полученных гидротермальным методом. Одной из главных причин возникновения дефектов в гидротермальных кристаллах являются дефекты затравки. Как правило, структурные дефекты затравочного материала наследуются растущим кристаллом. Поэтому наличие высококачественных затравок является важным условием получения совершенных кристаллов. Наиболее целесообразно использовать в качестве затравок кристаллы, ранее выращенные гидротермальным методом.

Помимо перечисленных специфических дефектов, которые можно отнести к разряду трехмерных, кристаллам, выращенным в автоклаве, присущи также точечные, одномерные и двумерные дефекты, встречающиеся при выращивании кристаллов всеми остальными методами. Точечные дефекты связаны обычно с захватом посторонних атомов, который оказывается неодинаковым для разных граней и, следовательно, неравновесным. Одномерные дефекты представляют собой дислокации, а двумерные – граничные поверхности, отделяющие монокристалл от трехмерных включений. Строение этих граничных поверхностей пока не установлено.

### **5.2.3. Выращивание монокристаллов из раствора в расплаве**

В этом случае происходит кристаллизация вещества, растворенного в двух- или поликомпонентном расплаве. Ход процесса определяется в первую очередь диаграммой состояния системы. Простейшим примером может служить кристаллизация  $\text{BaTiO}_3$  в двухкомпонентной системе  $\text{KF} - \text{BaTiO}_3$ , где  $\text{KF}$  используется в качестве инертного растворителя, не вступающего во взаимодействие с  $\text{BaTiO}_3$  (рис. 123).

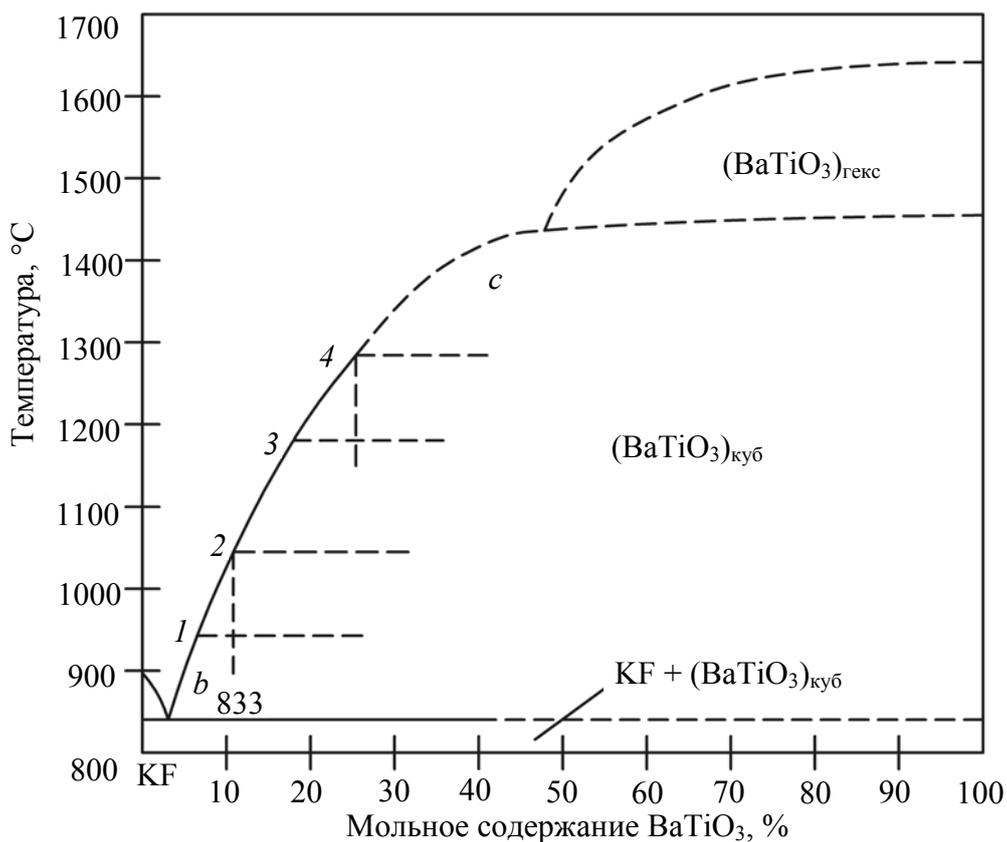


Рис. 123. Кристаллизация BaTiO<sub>3</sub> в системе KF – BaTiO<sub>3</sub>

Кривая ликвидуса *bc* характеризует температурную зависимость растворимости BaTiO<sub>3</sub> в расплаве KF + BaTiO<sub>3</sub> в координатах концентрация – температура. Очевидно, что на участке 3–4 температурный коэффициент растворимости больше, чем на участке 1–2.

В соответствии с правилом рычага, при охлаждении расплава на одну и ту же величину  $\Delta T$  на участке 3–4 выделится больше кристаллов, чем на участке 1–2. По мере кристаллизации состав расплава меняется, и это изменение описывается кривой ликвидуса *bc*. Количество расплава непрерывно уменьшается, и при температуре эвтектики  $T_E$  происходит полное затвердевание системы. Очевидно, выращенные кристаллы нужно отделить от расплава до этого момента, иначе придется растворять застывший расплав, подбирая растворитель таким образом, чтобы он не оказывал заметного воздействия на кристалл BaTiO<sub>3</sub>, что не всегда просто. Если в системе образуется плавящееся без разложения соединение  $A_xB_y$ , кристаллы которого надлежит вырастить, ход рассуждений остается прежним, так как эту систему с точки зрения процесса кристаллизации мысленно можно разделить на две:  $A - A_xB_y$  и  $A_xB_y - B$ .

Несколько более сложным оказывается случай, когда в системе образуется инконгруэнтно (с разложением) плавящееся соединение  $A_xB_y$  (рис. 124), кристаллы которого нужно вырастить.

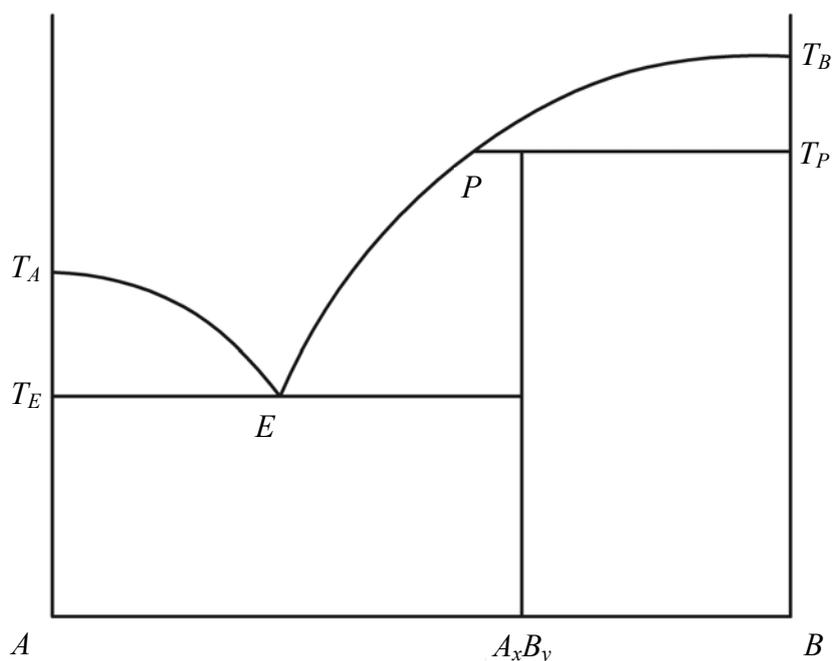


Рис. 124. Система А – В с образованием инконгруэнтно плавящегося соединения  $A_xB_y$

Если начать охлаждение расплава, имеющего состав  $A_xB_y$ , то вначале – вплоть до температуры  $T_P$  – выделяются кристаллы фазы  $B$ , которые при охлаждении до температуры перитектики  $T_P$  должны полностью прореагировать с расплавом с образованием при этой же температуре соединения  $A_xB_y$ . Процесс кристаллизации в данном случае заканчивается при температуре  $T_P$ . Однако в практических, отклоняющихся от равновесия условиях эксперимента перитектическая реакция в той или иной мере не успевает завершиться, и часть выделившихся кристаллов  $B$  остается. Поэтому выгоднее использовать для кристаллизации расплава, состав которых лежит влево от точки  $P$ . В этом случае кристаллизация фазы  $B$  не происходит и первыми выделяются кристаллы  $A_xB_y$ . Кристаллизация заканчивается при температуре эвтектики  $T_E$ .

На рис. 125 приведена фазовая диаграмма системы  $Fe_2O_3 - YFeO_3$ , из которой видно, что исходный состав шихты для выращивания железиттриевого граната  $Y_3Fe_5O_{12}$  необходимо выбирать слева в окрестности точки  $B$ . На практике для снижения температуры плавления в шихту вводят бор-бариевые или свинцовые растворители.

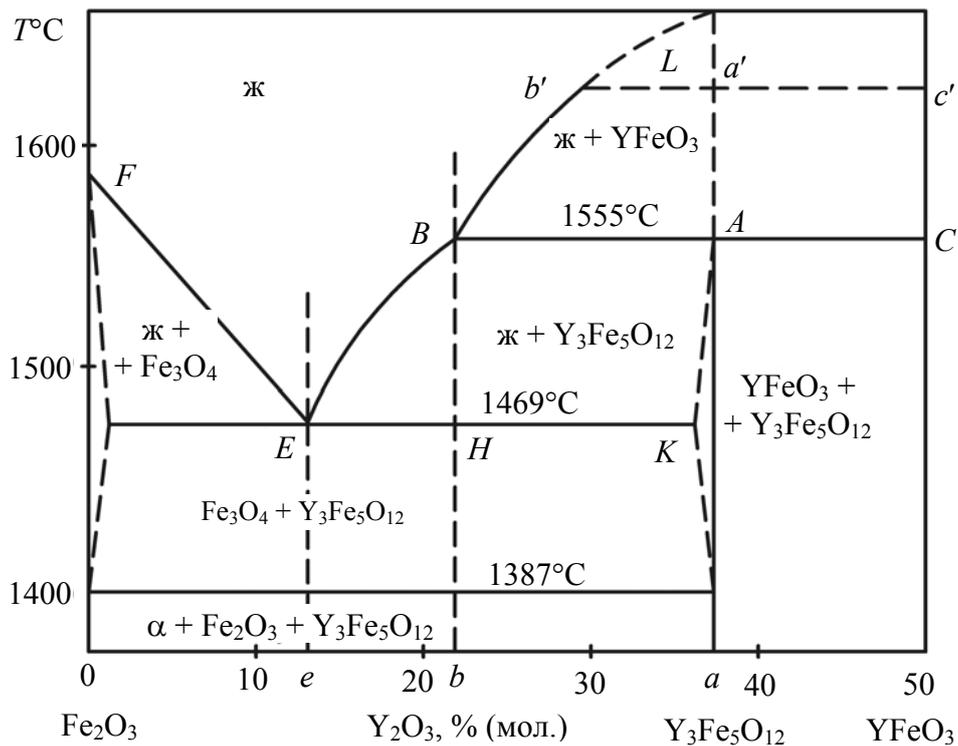


Рис. 125. Изобарические сечения фазовой диаграммы системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{YFeO}_3$

Когда в системе  $A - B$  образуется химическое соединение  $A_xB_y$ , часто бывает целесообразным для снижения температуры кристаллизации добавить третий компонент  $C$ , играющий роль своеобразного растворителя. Желательно, чтобы соединение  $A_xB_y$  конгруэнтно растворялось в этом растворителе. Изотермические разрезы трехкомпонентных систем, где  $A_xB_y$  конгруэнтно и инконгруэнтно растворяется в компоненте  $C$ , представлены на рис. 126. Очевидно, что в первом случае испарение компонента  $C$  вызовет, а во втором – не вызовет кристаллизацию  $AB$ .

Зачастую полное изучение всей диаграммы состояния системы представляет значительные трудности, и поэтому определяют только температурную зависимость растворимости в расплаве того или иного конкретного состава.

Поскольку почти для всех веществ можно подобрать соответствующий растворитель, метод кристаллизации из раствора в расплаве является довольно эффективным приемом выращивания монокристаллов.

Следует отметить, что аппаратное оформление метода сложнее, чем при выращивании из водных и органических растворов, поэтому его применяют только для выращивания монокристаллов веществ, нерастворимых в воде и органических растворителях.

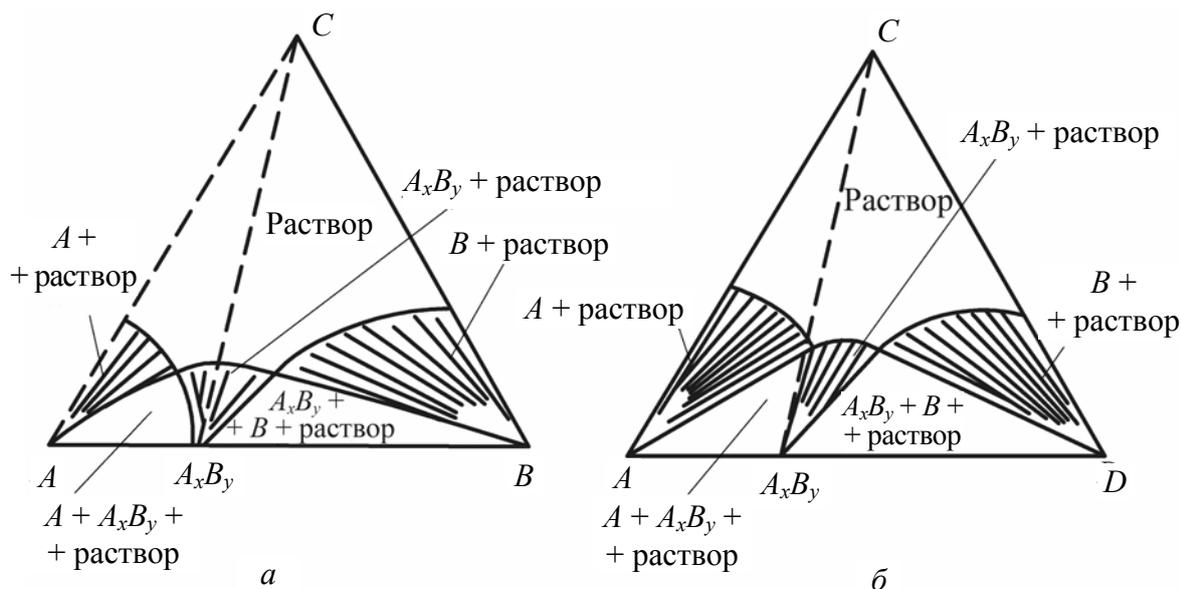


Рис. 126. Изотермические разрезы трехкомпонентной системы с конгруэнтным (а) и инконгруэнтным (б) растворением соединения  $A_xB_y$

Вместе с тем этот метод уступает выращиванию из расплава в скорости роста кристалла; кроме того, всегда имеется возможность появления в растущем кристалле включений застывшего маточного расплава – растворителя. Это заставляет прибегать к методу кристаллизации из раствора в расплаве в случаях, когда выращивание из расплава представляет известные технические трудности (выращивание кристаллов тугоплавких веществ) либо в принципе оно невозможно (вещества, плавящиеся с разложением, и вещества, претерпевающие полиморфные превращения, сопровождающиеся изменением объема). Таким образом, из раствора в расплаве выращивают, например, кристаллы корунда  $Al_2O_3$  и шпинели  $MgAl_2O_4$  (температура плавления 2050 и 2135°C соответственно), железиттриевых гранатов  $Y_3Fe_5O_{12}$  (плавятся с разложением) и хлористой меди  $CuCl$  (плавится уже при 430°C, но претерпевает полиморфное превращение при 407°C). Поскольку выращивание кристаллов тугоплавких веществ происходит при значительно более низкой температуре и температурный градиент в кристалле значительно меньше, чем при выращивании из расплава, этим методом можно получать кристаллы, например, корунда, обладающие более совершенной структурой, что выражается, в частности, в меньшей (примерно на порядок) плотности дислокаций.

При выращивании из раствора в расплаве применяются, в сущности, те же методы, что и при выращивании из водных растворов

(понижение температуры раствора, испарение растворителя, метод температурного градиента). Охлаждение должно быть столь же медленным, как и при выращивании из водных растворов. Практически, однако, охлаждают быстрее – со скоростью от 0,5 до 3 град/ч. Более быстрое охлаждение приводит к появлению паразитных кристаллов.

Аппаратурное оформление кристаллизации из раствора в расплаве оказывается более разнообразным, так как в этом случае используется также аппаратура, применяемая при выращивании кристаллов из расплава методами зонной плавки, Чохральского, Стокбаргера. Схема кристаллизационной установки для выращивания  $Y_3Fe_5O_{12}$  приведена на рис. 127.

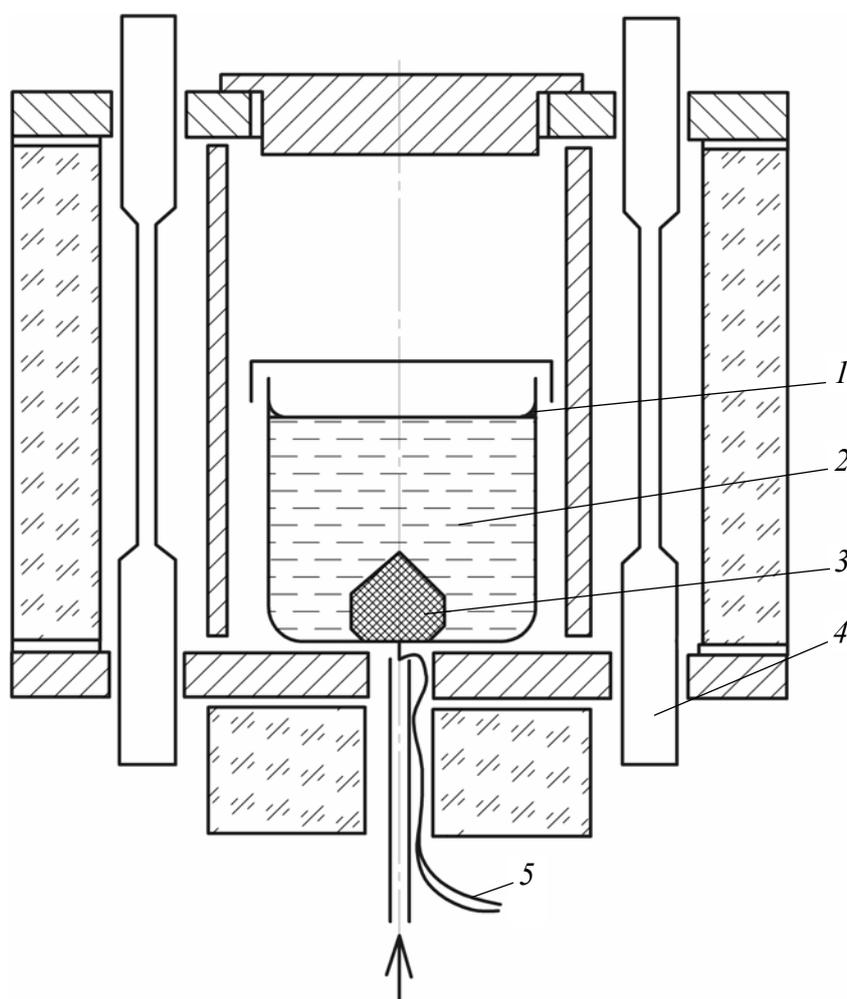


Рис. 127. Схема кристаллизационной установки для выращивания кристаллов  $Y_3Fe_5O_{12}$ :  
 1 – тигель; 2 – раствор; 3 – растущий кристалл; 4 – нагреватель;  
 5 – термопара. Стрелкой показан поток холодного газа (аргона)

Вместе с тем проведение процесса при высокой температуре затрудняет конструирование аппаратуры, обеспечивающей столь же тщательное перемешивание расплавленного раствора, как и при выращивании кристаллов из водных растворов. Очевидно, в этом кроется причина того, что при выращивании из раствора в расплаве часто применяют метод спонтанной кристаллизации, который, в принципе, хуже выращивания на затравку, и поэтому никогда не применяется при выращивании из водных и органических растворов.

Успешное проведение процесса во многом определяется правильным выбором растворителя, к которому предъявляют следующие требования.

1. Растворитель должен значительно понижать температуру кристаллизации вещества при возможно большей его концентрации в расплаве и значительном температурном коэффициенте растворимости. Это условие определяет количество вещества, которое выделится из раствора в процессе кристаллизации. Наиболее выгодной с этой точки зрения оказывается бинарная система с эвтектикой  $E$ , «вырожденной» в сторону растворителя  $A$  (рис. 128). Практически выполнение первого требования означает, что температура плавления растворителя  $A$  должна быть значительно ниже температуры плавления кристаллизующего вещества  $B$ .

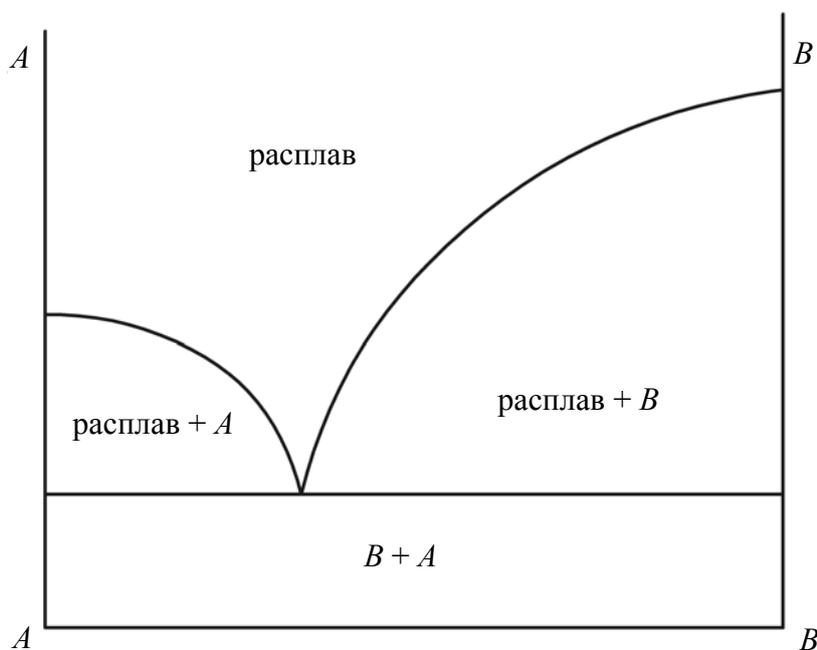


Рис. 128. Идеальная фазовая диаграмма для выращивания кристаллов  $B$  из раствора в расплаве

2. Упругость паров растворителя при рабочих температурах должна быть низкой, чтобы не происходило интенсивное испарение растворителя в процессе кристаллизации; в противном случае раствор у поверхности становится пересыщенным и происходит образование паразитов. Практически это означает, что температуры кипения и плавления растворителя должны сильно отличаться.

3. Растворитель не должен образовывать твердых растворов с кристаллизуемым веществом. Для этого радиусы ионов растворителя должны как можно сильнее отличаться от ионных радиусов кристаллизуемого вещества. Другой способ предотвратить вхождение в растущий кристалл посторонних примесей заключается в использовании растворителей, содержащих те же катионы или анионы, что и кристаллизуемое вещество. Так, для растворения шеелита  $\text{CaWO}_4$  можно использовать какое-либо соединение кальция (например,  $\text{CaCl}_2$ ) или соль вольфрамовой кислоты (например,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ). Вместе с тем следует заметить, что иногда оказывается желательным вводить легирующие примеси в кристалл, растущий из раствора в расплаве. Например, кристаллы корунда могут быть легированы (и притом очень равномерно) хромом.

4. Образующийся расплав должен обладать минимальной вязкостью в рабочем интервале температур. Это ускоряет рост кристалла ( $V_N = A / h$ ) и уменьшает возможность захвата растворителя растущим кристаллом.

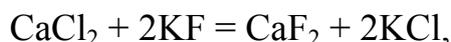
5. Растворитель не должен реагировать с материалом тигля. Количество примесей в растворителе и коэффициент их распределения должны быть настолько малы, чтобы не загрязнять растущий кристалл.

6. Выращенные кристаллы должны легко отделяться от растворителя. Для этого растворитель, в отличие от синтезированных кристаллов, должен хорошо растворяться в воде (или других растворителях). В противном случае кристаллы должны быть вынуты до полного затвердевания расплава или слит расплав. В состав растворителей, используемых в виде расплавленных солей, входят чаще всего  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Выбор растворителя для выращивания монокристаллов проводят исходя из максимального соответствия вышеперечисленным требованиям, предъявляемым к растворителю.

В табл. 4 приведены условия роста некоторых монокристаллов из раствора в расплаве.

При использовании кристаллизации из раствора в расплаве можно осуществлять синтез и одновременно очистку некоторых веществ,

применяемых для выращивания монокристаллов. Например, сплавляя  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{KF}$  («хч»), можно получить весьма чистый фтористый кальций. Происходит реакция



в результате в расплаве вырастают мелкие кубооктаэдры  $\text{CaF}_2$ . Хлористый калий и избыток хлористого кальция удаляют, промывая застывший расплав дистиллированной водой; аналогичным образом можно получить весьма чистые  $\text{BaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ .

Таблица 4

**Примеры кристаллов, выращиваемых из раствора в расплаве**

Соединение	Формула	Растворитель	Условия
Иттрий железистый гранат	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$\text{PbO}$	Медленное охлаждение раствора от температуры $1370^\circ\text{C}$ со скоростью 1–5 град/ч
Титанат бария	$\text{BaTiO}_3$	$\text{TiO}_2$	Вытягивание из раствора в расплаве при охлаждении от температуры $1200^\circ\text{C}$ со скоростью 0,1–0,5 град/ч
Иттрий алюминевый гранат	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$\text{PbO-PbF}_2$	Медленное охлаждение от температуры $1150^\circ\text{C}$ до $700^\circ\text{C}$ со скоростью 4–5 град/ч
Феррит магния	$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	$\text{PbP}_2\text{O}_7$	Медленное охлаждение от температуры $1310^\circ\text{C}$ до $900^\circ\text{C}$ со скоростью 4,3 град/ч
Берилл	$\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$	$\text{Li}_2\text{O-MoO}_3$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{PbO-PbF}_2$	Медленное охлаждение от температуры $975^\circ\text{C}$ со скоростью 6 град/ч
Ванадат иттрия	$\text{YVO}_4$	$\text{V}_2\text{O}_5$	Медленное охлаждение от температуры $1200^\circ\text{C}$ до $900^\circ\text{C}$ со скоростью 3 град/ч
Тугоплавкие оксиды	$\text{HfO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{ThO}_2$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{PbF}_2$ или $\text{BiF}_3$ + $+ \text{B}_2\text{O}_3$	Испарение при $1300^\circ\text{C}$

Своеобразным вариантом выращивания кристаллов из раствора в расплаве является так называемая зонная плавка с температурным градиентом (метод перемещающегося растворителя). В этом случае между монокристаллической затравкой  $B$  и спрессованным поликристаллическим порошком того же вещества  $B$  помещают тонкий слой растворителя  $A$ .

По оси слоеного образца создают температурный градиент с таким расчетом, чтобы температура слоя вещества  $A$  была достаточно высокой для его плавления, а максимальная температура образца не превышала температуру плавления вещества  $B$  (рис. 129).

Вначале растворение  $B$  происходит у обеих поверхностей раздела, в результате чего толщина расплавленного слоя несколько увеличивается. Растворяется затравочный кристалл до тех пор, пока при температуре  $T_1$  концентрация раствора не достигнет значения  $C_1$ . У более горячей поверхности, имеющей температуру  $T_2$ , растворение продолжается до тех пор, пока концентрация  $B$  не достигнет значения  $C_2$ . Вследствие возникающего в расплавленном слое градиента концентраций вещество из поликристаллического блока диффундирует сквозь слой расплава, кристаллизуясь на затравке. В результате расплавленный слой самопроизвольно перемещается, оставляя за собой растущий монокристалл.

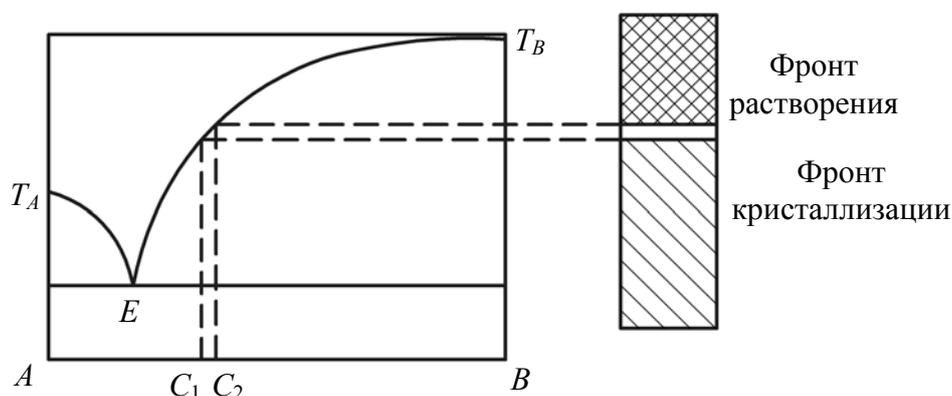


Рис. 129. Принципиальная схема метода перемещающегося растворителя

Скорость движения зоны лимитируется скоростью диффузии и поэтому возрастает с увеличением температурного градиента  $dT/dx$  и коэффициента диффузии  $D$  в расплаве и с уменьшением наклона кривой ликвидуса  $dT/dC$  (даже небольшое изменение температуры вызывает существенное изменение растворимости). Отсутствие радиального температурного градиента стабилизирует плоскую форму зоны. В этом случае даже очень тонкая ( $\sim 0,1$  мм) зона перемещается только в направлении осевого температурного градиента и сохраняет свою плоскую форму. Если поле температурного градиента неоднородно (линии теплового потока параллельны), то плоская зона растекается и разрывается.

Для иллюстрации метода можно вкратце описать выращивание монокристаллов  $KCl$  ( $T_{пл} = 776^\circ C$ ) из раствора в расплаве  $AgCl$

( $T_{пл} = 455^{\circ}\text{C}$ ). Температура эвтектики в системе  $\text{KCl} - \text{AgCl}$  составляет  $\sim 300^{\circ}\text{C}$ , что позволяет выращивать монокристаллы  $\text{KCl}$  при температурах почти вдвое меньших температуры плавления. Затравки различных ориентаций выкалывались из монокристаллов  $\text{KCl}$ . Поликристаллический блок, по плотности почти не уступавший монокристаллу, получили прессованием порошка  $\text{KCl}$  под давлением  $2500\text{--}3000 \text{ кг/см}^2$ .  $\text{AgCl}$  наносили тонким ( $0,005\text{--}0,100 \text{ г/см}^2$ ) слоем на поверхность затравки, испаряя каплю раствора  $\text{AgCl}$  в аммиаке при  $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ . Слоеный образец помещался в вакууме между графитовыми нагревателями. При градиенте температуры  $G = 120 \text{ град/см}$  скорость роста составляла  $\sim 0,3 \text{ мм/ч}$ . Скорость роста не зависела от количества растворителя ( $0,005\text{--}0,100 \text{ г/см}^2$ ) и начальной температуры на нижней границе зоны ( $430\text{--}500^{\circ}\text{C}$ ) и линейно возрастала с увеличением градиента температуры.

Зонная плавка с температурным градиентом, особенно при наличии тонкой («листовой») зоны, обладает следующими преимуществами перед обычной зонной плавкой:

1) простота аппаратуры – отсутствуют движущиеся части, нет необходимости изменять температуру;

2) нет надобности в контейнере из-за малого объема расплава; это устраняет возможность загрязнения материала;

3) снижение вероятности спонтанного образования центров кристаллизации благодаря малому объему зоны и отсутствию перемешивания.

Вместе с тем, сравнивая этот метод с другими вариантами выращивания из раствора в расплаве, можно заметить, что в данном случае отсутствует проблема отделения растущего кристалла от растворителя.

***Достоинства и недостатки выращивания кристаллов из раствора.***

Подводя итоги, можно сказать, что метод выращивания кристаллов из раствора обладает рядом достоинств. Он позволяет выращивать кристаллы при более низких температурах, менее напряженные и с более совершенной структурой, чем при кристаллизации расплава. Он оказывается и более универсальным, так как позволяет выращивать кристаллы веществ, разлагающихся при нагревании (до или во время плавления) или претерпевающих полиморфные превращения.

Вместе с тем скорость роста кристаллов из раствора примерно на два порядка меньше, чем у расплава, и имеется постоянная опасность загрязнения кристалла точечными или трехмерными включениями растворителя.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Багдасаров, Х. С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава / Х. С. Багдасаров. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 160 с.
2. Блистанов, А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики: учеб. пособие / А. А. Блистанов. – М.: МИСИС, 2000. – 432 с.
3. Вильке, К.-Т. Выращивание кристаллов / К.-Т. Вильке. – Л.: Недра, 1977. – 599 с.
4. Гусев, А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А. И. Гусев. – Екатеринбург: УРО РАН, 1998. – 200 с.
5. Зверев, Г. М. Лазеры на кристаллах и их применение / Г. М. Зверев, Ю. Д. Голяев. – М.: Радио и связь, 1994. – 247 с.
6. Козлова, О. Г. Рост и морфология кристаллов / О. Г. Козлова; под ред. Н. В. Белова. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980. – 357 с.
7. Кристаллизация и фазовые переходы / под ред. акад. АН БССР Н. Н. Сироты. – Минск: Изд-во АН БССР, 1962. – 445 с.
8. Лодиз, Р. Рост монокристаллов / Р. Лодиз, Р. Паркер. – М.: Мир, 1974. – 540 с.
9. Майер, А. А. Процессы роста кристаллов: учеб. пособие / А. А. Майер. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1999. – 176 с.
10. Нашельский, А. Я. Монокристаллы полупроводников / А. Я. Нашельский. – М.: Металлургия, 1978. – 199 с.
11. Выращивание кристаллов из растворов / Т. Г. Петров [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Недра, 1983. – 200 с.
12. Пфанн, В. Дж. Зонная плавка / В. Дж. Пфанн; пер. с англ. – М.: Мир, 1970. – 387 с.
13. Пополитов, В. И. Выращивание монокристаллов в гидротермальных условиях / В. И. Пополитов, В. Н. Литвин. – М.: Наука, 1986. – 198 с.
14. Современная кристаллография: в 3 т. / А. А. Чернов. [и др.]. – М.: Наука, 1980. – Т. 3: Образование кристаллов. – 404 с.
15. Сонин, А. С. Курс макроскопической кристаллофизики: учеб. пособие / А. С. Сонин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 256 с.
16. Тимофеева, В. А. Рост кристаллов из растворов-расплавов / В. А. Тимофеева. – М.: Наука, 1978. – 265 с.
17. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1984. – 376 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ .....</b>	<b>3</b>
<b>УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ.....</b>	<b>5</b>
<b>1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.....</b>	<b>7</b>
1.1. Классификация процессов кристаллизации .....	7
1.2. Термодинамические основы кристаллизации.....	7
1.2.1. Движущая сила кристаллизации и способы ее выражения.....	9
1.2.2. Метастабильная область и предельные пересыщения	15
1.2.3. Лимитирующая стадия и режим кристаллизации .....	16
1.2.4. Гомогенное зарождение: основные представления.....	16
1.2.5. Термодинамика процессов гетерогенного зародышеобразования.....	22
<b>2. КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ .....</b>	<b>27</b>
2.1. Скорость гомогенного зародышеобразования .....	30
2.1.1. Методы исследования зарождения кристаллов .....	39
2.1.2. Особенности процесса зародышеобразования в сильно переохлажденных средах .....	40
2.1.3. Кинетико-статистические модели зародышеобразования	43
2.2. Линейная скорость кристаллизации.....	47
2.3. Объемная скорость кристаллизации .....	51
<b>3. МОРФОЛОГИЯ И КИНЕТИКА РОСТА КРИСТАЛЛОВ.....</b>	<b>55</b>
3.1. Морфология кристаллов.....	55
3.1.1. Пирамиды роста кристаллов .....	56
3.1.2. Влияние примесей на форму роста кристаллов и совершенство граней .....	57
3.1.3. Влияние физико-химических свойств среды на последовательность кристаллизации и форму роста кристаллов.....	59
3.1.4. Кристаллизационное давление .....	62
3.1.5. Влияние температуры, $\Delta C$ , $\Delta T$ и движения раствора (расплава) на форму роста кристаллов .....	64
3.1.6. Явление геометрического отбора (конкурирующий рост)	65
3.2. Влияние различия в скорости роста граней на огранку свободно растущего кристалла.....	67
3.3. Принцип Гиббса – Вульфа – Кюри.....	70

<b>4. MORFOLOGIA POVERKHNOSTI I MEKHAHIZMY POC TA KPHCTAЛЛOB .....</b>	<b>77</b>
4.1. XapaKTePHCTHKa noBepxHOCTH KPHCTAЛЛa .....	77
4.2. OCHOBы Teopии HoPMaЛьHOro POC Ta KPHCTAЛЛOB .....	81
4.3. OCHOBы Teopии ПОCЛOЙHOro POC Ta KPHCTAЛЛOB .....	85
4.4. BзaиMoдeйCTBиe POC Tyщeгo KPHCTAЛЛa C ПPHMeCями .....	93
4.5. ЭЛeMeHTapHыe ПPOЦeCCы HePaBHOBeCHOro зaxBaTa ПPHMeceй .....	96
<b>5. OCHOBHыE METOДы BыPACцИBAHИЯ MOHOKPHCTAЛЛOB ...</b>	<b>100</b>
5.1. BыPacцИBAHИe MOHOKPHCTAЛЛOB из CTexиOMeTричeCKиx Pac- пЛaBов .....	101
5.1.1. MeToды HaПpяBлeHHoй KPHCTAЛЛИзaции .....	102
5.1.1.1. YCЛoBия KPHCTAЛЛИзaции Ha ГpAHИЦe KPHCTAЛЛ – PacпЛaB .....	107
5.1.1.2. PacПpeдeлeHиe ПPHMeceй B KPHCTAЛЛax, BыPac- щeHHыx из PacпЛaBa MeToдoM HaПpяBлeHHoй KPHCTAЛЛ- лизaции .....	110
5.1.1.3. KoHцeHTpациoHHoe ПepeoxлaждeHиe и eгo Poль B ПPOЦeCCax HaПpяBлeHHoй KPHCTAЛЛИзaции PacпЛaBов .....	121
5.1.2. BыPacцИBAHИe MOHOKPHCTAЛЛOB MeToдoM BыTягИBAHИЯ из PacпЛaBa .....	133
5.1.3. MeToд KиpoПyлoCa .....	152
5.1.4. ЗoHHая ПЛaBKa .....	156
5.1.5. MeToд BaгдaCaPова .....	168
5.1.6. MeToд Bepнейля .....	169
5.1.7. OбpaзoBaHиe дeфeKToB B KPHCTAЛЛax, POC TyщИx из PacпЛaBa .....	172
5.1.8. YCЛoBия, HeoбxoдиMыe для BыPacцИBAHИЯ BыCOKoKa- чeCTBeHHыx MOHOKPHCTAЛЛOB .....	178
5.2. BыPacцИBAHИe MOHOKPHCTAЛЛOB из PacTBopов .....	179
5.2.1. KPHCTAЛЛИзaция из BодHыx PacTBopов и PacTBopов oрганичeCKиx жидкocтeй Пpи HoPMaЛьHOм дaBлeHии .....	186
5.2.2. ГидpoTepмaльHый MeToд BыPacцИBAHИЯ KPHCTAЛЛOB .....	192
5.2.3. BыPacцИBAHИe MOHOKPHCTAЛЛOB из PacTBopa B PacпЛaBe .....	200
<b>ЛИTEPATYPA .....</b>	<b>211</b>

Учебное издание

**Мурашкевич** Анна Николаевна  
**Жарский** Иван Михайлович

**ТЕОРИЯ И МЕТОДЫ  
ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ**

Учебное пособие

Редактор *Р. М. Рябая*  
Компьютерная верстка *О. Ю. Шантарович*

Подписано в печать 06.12.2010. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 12,4. Уч.-изд. л. 12,0.  
Тираж 120 экз. Заказ .

Отпечатано в Центре издательско-полиграфических  
и информационных технологий учреждения образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220006. Минск, Свердлова, 13а.  
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.  
ЛП № 023330/0150477 от 16.01.2009.

Переплетно-брошюровочные процессы  
произведены в ОАО «Полиграфкомбинат им. Я. Коласа».  
220600. Минск, Красная, 23. Заказ .