

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ,
МЕХАНИКИ И ОПТИКИ**

И.В. Мочалов

ВЫРАЩИВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Конспект лекций

Часть 1



Санкт-Петербург
2012

И.В. Мочалов. Выращивание оптических кристаллов. Часть 1. Конспект лекций. – СПб: НИУ ИТМО, 2012 г. – 75 с.

Изложены основные представления о процессах роста кристаллов. Описаны основные методы выращивания монокристаллов и законы распределения в них примесей. Курс лекций написан с использованием курса лекций профессора А.А.Майера прочитанных им в стенах Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению 200600 «Фотоника и оптоинформатика» при изучении дисциплин «Основы фотоники», «Волноводная фотоника», «Материалы и технологии волоконной и интегральной оптики», а также по направлению 200200 «Оптотехника» при изучении дисциплины «Материалы лазерной оптоэлектроники».

Рекомендовано УМО по образованию в области приборостроения, оптотехники, фотоники и оптоинформатики в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки 200600 - «Фотоника и оптоинформатика» и 200200 – «Оптотехника».



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

© Национальный исследовательский
университет информационных технологий,
механики и оптики, 2012
© Мочалов И.В., 2012

Оглавление

	Стр.
Оглавление	4
Кристаллы в науке и технике	6
Выращивание кристаллов	9
Термодинамика процесса кристаллизации	9
Метастабильное состояние системы, предшествующее появлению зародышей	12
Кинетика кристаллизации	13
Скорость зарождения центров кристаллизации	15
Линейная скорость кристаллизации (ЛСК)	15
Влияние взаимного расположения кривых ЧЦК и ЛСК на процесс кристаллизации	15
Метод принудительной кристаллизации	17
Суммарная (объемная) скорость кристаллизации	18
Влияние внешних воздействий на процесс кристаллизации	23
Влияние звука и ультразвука	23
Влияние вибрации на рост монокристаллов	24
Влияние электрического поля на процесс кристаллизации	25
Влияние магнитного поля	27
Влияние давления	27
Влияния pH среды	28
Влияние затравочного кристалла	30
Влияние радиации	30
Скорость роста граней и огранка кристалла	31
Направления преимущественного роста свободно растущего кристалла	31
Геометрический отбор (конкурирующий рост)	31
Использование явления геометрического отбора при выращивании монокристаллов	33
Условия зарастания и разрастания граней свободно растущего кристалла	34
Пирамиды роста	35
Влияние различия в скорости роста граней на огранку свободно растущего кристалла	36
Грани реальные, физически возможные и физически невозможные при свободном росте кристалла	38
Закон Браве	38
Закон Браве и огранка кристаллов со структурой алмаза	41
Принцип Гиббса-Вульфа- Кюри	43
Экспериментальное определение равновесной формы кристалла	44
Теорема Вульфа	45
Элементарные процессы роста кристаллов	49
Тангенциальная скорость роста	52
Механизм роста кристалла	52
Рост шероховатых граней	52

Рост атомарно гладкой грани в результате образования двумерных зародышей	56
Дислокационный механизм роста атомарно гладких граней	59
Пирамида роста, обусловленная единичной винтовой дислокацией	61
Пирамиды роста, образованные на группах дислокаций	63
Взаимодействие растущего кристалла с примесями	65
Влияние примесей на скорость роста	65
Захват примеси при росте кристалла	67
Элементарные процессы неравновесного захвата примесей	68
Рост атомарно гладких граней	55

I. КРИСТАЛЛЫ В НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

Кристаллы разнообразных веществ находят широкое применение в современной технике. Замечательные достижения квантовой электроники и оптики, электроники и технологии, космонавтики и военной техники в значительной мере обязаны успехам, достигнутым в получении монокристаллов.

Наши представления о кристаллах также изменились - наряду с обычными, трехмерными кристаллами, появились (и сразу нашли применение в радиоэлектронике) двумерные кристаллы - пленки и одномерные - нитевидные кристаллы. Широчайшее использование в электронной технике находят также и жидкие кристаллы.

Даже краткое и далеко не полное перечисление некоторых примеров применения кристаллов в современной технике представляет собой трудную задачу, поскольку с одной стороны для кристаллических материалов находятся все новые и новые применения, а с другой все новые и новые вещества удается получать в виде монокристаллов.

Проводя систематизацию кристаллы по применениям можно условно разделить на следующие направления

1. Кристаллы для проходной оптики в первую очередь УФ и ИК диапазонов спектра. (CaF_2 , BaF_2 , LiF , MgF_2 , Al_2O_3 , Ge , ZnSe , ZnS)
2. Кристаллы для поляризационной оптики (MgF_2 , CaCO_3)
3. Лазерные кристаллы ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$, $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$, $\text{YLiF}_4:\text{Nd}^{3+}$, $\text{YLiF}_4:\text{Ho}^{3+}$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$).
4. Кристаллы для нелинейно-оптических преобразователей (LiNbO_3 , KTiOPO_4 , BBO , LBO).

Разработка технологии производства кристаллов стимулировало развитие смежных областей химии (технология особоочистых веществ и и редкоземельных элементов, соединения которых применяют в качестве исходных шихтных материалов или легирующих добавок, фторсодержащих соединений и т.д.), технологии машиностроения, которые позволили разработать и создать уникальные ростовые установки, обеспечивающие возможность получения высоких температур (до 3000°C и более) и поддержание этих температур с высокой точностью и стабильностью (не хуже $\pm 0.01^\circ\text{C}$), электронной техники (высокоточных регуляторов мощности, высокоточных электронных весов, электронного управления «горячими» процессами), вакуумной техники (глубоковакуумных насосов, осушки и очистки газов).

Даже краткое перечисление примеров применения кристаллов в современной технике представляет достаточно трудную задачу, поскольку список новых веществ, которые удастся получить в виде кристаллов, постоянно растет, и новые области их применения непрерывно расширяются.

В твердотельных лазерах, в качестве активных сред наряду с широко-известными кристаллами гранатовой структуры - $\text{TR}_3(\text{Al}, \text{Sc}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$, активированных неодимом (Nd^{3+}) и/или другими редкоземельными элементами (RE^{3+}), в настоящее время применяют кристаллы корунда, активированного титаном (тикора), александрита, некоторых фторидов, двойных вольфраматов и молибдатов и т.д.

Важное значение в квантовой электронике имеют также нелинейно-оптические кристаллы, используемые для управления пространственными, временными и спектральными характеристиками лазерного излучения. В частности, для управления временными характеристиками лазера (например, модуляции добротности резонатора и пр.), а также для преобразования частоты лазерного излучения используются нелинейные кристаллы, обладающие электрооптическим эффектом – дигидрофосфаты (типа KDP), дигидроарсенаты, дидейтерофосфаты (типа DKDP), тионилфосфаты (типа KTP), простые и сложные ниобаты или танталаты лития, калия, рубидия и аммония; соединения висмута, обладающих кубической структурой силленита ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$) и многих других соединений. Для управления пространственными и спектральными характеристиками могут быть также использованы кристаллы нитрата бария и натрия, кальцита, вольфрамов и молибдатов и др.

В радиотехнике широко применяются кристаллы кварца, железиттриевого граната и др.

Значительное развитие получило производство монокристаллов полупроводников со структурой алмаза и сфалерита (Ge , Si , $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}$ и $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, а также соединений более сложного состава), применяемые при производстве фото- и светодиодов, полупроводниковых лазеров и пр.

Нитевидные кристаллы корунда, периклаза, некоторых нитридов, карбидов и металлов, обладающие прочностью, соизмеримой с теоретической, значительной химической стойкостью и теплостойкостью, представляют чрезвычайно перспективный конструкционный материал.

Монокристаллы некоторых металлов (алюминий, свинец и др.) используются как фильтры при получении монохроматического нейтронного излучения.

Сцинтиллирующие кристаллы (щелочногалогенные кристаллы, легированные таллием, а также антрацен, стильбен, фенантрен и пр.) служат счетчиками ядерного и рентгеновского излучения.

Разнообразные полупроводниковые кристаллические пленочные схемы позволяют создавать новые микроминиатюрные интегральные радиоэлектронные схемы для компьютеров, мобильных телефонов, домашней радиоэлектронике и пр.

Выращивание монокристаллов представляет собой сложную научно-техническую задачу не только из-за необходимости использования веществ особой чистоты, но и благодаря необычайной чувствительности кристаллов к малейшим изменениям условий их роста, а также весьма высоким и постоянно повышающимся требованиям к оптическому качеству кристаллов. Следует так же добавить, что теория роста кристаллов в настоящее время не завершена и находится в стадии развития - многие представления приходится уточнять и пересматривать. Во всяком случае, учение о росте кристаллов - менее стройный и разработанный раздел науки о кристаллах, чем геометрическая кристаллография, кристаллофизика, кристаллооптика и кристаллохимия. Как у нас в стране (А.В.Шубников, Н.Н.Шефтал, А.А.Чернов, Л.М.Беляев, Г.Ф.Добржанский, В.А.Тимофеева, А.В.Белюстин, А.А.Штернберг, Н.Ю.Икорникова и др.), так и за рубежом (Франк, Бартон, Кабрера, Хартман, Амелинкс, Нассау, Ван-Уитерт,

Каишев, Кашпар и др.), идет интенсивная разработка теории, совершенствуются существующие и предлагаются новые способы получения монокристаллов. Полученные ими результаты нашли отражение в предлагаемом конспекте лекций.

II. ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Термодинамика процесса кристаллизации

Как известно, при достаточно низких температурах кристаллическое состояние является равновесным для большинства веществ. Равновесным состоянием или состоянием термодинамического равновесия называется такое состояния термодинамической системы, в котором отсутствуют всякие потоки (энергии, вещества, импульса и т.д.), а макроскопические параметры системы являются установившимися и не изменяются во времени. Простым примером системы находящейся в равновесии может быть шар, лежащий на горизонтальной плоскости.

Процесс кристаллизации относится к фазовым переходам первого рода. Этот процесс, сопровождается выделением энергии, поэтому кристаллизация должна сопровождаться уменьшением изобарно-изотермического потенциала на величину ΔG , независимо от того, происходит ли она из газообразного, жидкого или твердого состояния (рекристаллизация в твердом состоянии - процесс роста крупных кристаллов за счет мелких, происходящий при температуре ниже температуры плавления). Чем дальше система находится от состояния равновесия, тем сильнее будет понижение изобарно-изотермического потенциала в результате кристаллизации, и тем вероятнее процесс кристаллизации.

Изобарно-изотермический потенциал процесса кристаллизации связан с тепловым эффектом фазового превращения ΔH выражением:

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

где: ΔH - теплота плавления, возгонки, перехода из аморфного состояния в кристаллическое или аллотропного превращения,

ΔS - изменение энтропии системы в результате процесса кристаллизации.

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

Для того, чтобы вызвать процесс кристаллизации, надо вывести систему из равновесия, создав переохлаждение:

$$\Delta T = T_0 - T \quad (2)$$

При $\Delta G > 0$ процесс кристаллизации невозможен. Напротив, в этом случае происходит плавление кристаллов. Как и любой другой самопроизвольный процесс, кристаллизация сопровождается приближением системы к состоянию равновесия, при которой

$$\Delta G_{P,T} = 0$$

В состоянии равновесия $\Delta G=0$, т.е. $G_{распл}=G_{крис}$. В этих условиях обе фазы могут сосуществовать сколь угодно долго.

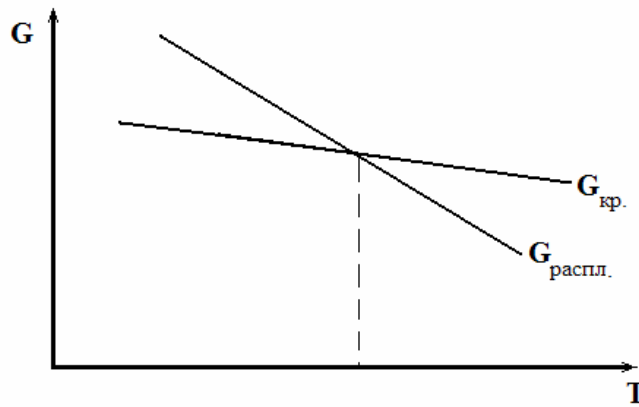


Рис.1. Зависимость $G=f(T)$ для кристалла и расплава.

При $T > T_0$, $G_{крис.} > G_{распл.}$, $\Delta G > 0$ кристаллическая фаза становится неустойчивой и происходит плавление. Кристаллизация в этих условиях невозможна. Кристаллизация будет происходить при

$$T < T_0,$$

$$G_{крис.} < G_{распл.},$$

$$\Delta G < 0.$$

В состоянии фазового равновесия, когда $\Delta G = 0$

$$\Delta S_{фаз.пер.} = \frac{\Delta H_{фаз.пер.}}{T_{фаз.пер.}} \quad (3)$$

Для того, чтобы вызвать процесс кристаллизации, надо вывести систему из равновесия, создав переохлаждение:

$$\Delta T = T_0 - T \quad (4)$$

Изобарный потенциал меняется при этом на величину

$$\Delta G \cong \Delta S \Delta T = - \frac{\Delta H}{T_0} \Delta T \quad (5)$$

Независимо от способа выращивания (из расплава, из раствора или из газовой фазы), для зарождения и роста кристаллов необходимо, чтобы исходная фаза (будь то расплав, раствор или пар) была переохлаждена по отношению к возникающей в ней зарождающейся кристаллической фазе. Иными словами, необходимо, чтобы фактическое p и концентрация c превышали равновесное давление p_0 пара над кристаллами или равновесную концентрацию c_0 вещества в растворе (т.е. растворимость) при данных условиях или фактическая температура T расплава (раствора, пара) была бы меньше равновесной температуры T_0 (например, температуры плавления).

Для оценки степени отклонения системы от состояния равновесия пользуются следующими понятиями:

Пересыщение	$\alpha = p - p_0$ (пар)
	$\alpha = c - c_0$ (раствор)
Переохлаждение	$\alpha = t - t_0$ (расплав)

Относительное пересыщение $\beta = \frac{p - p_0}{p_0}$ (пар)

$\beta = \frac{c - c_0}{c_0}$ (раствор)

Относительное переохлаждение $\beta = \frac{t - t_0}{t_0}$ (расплав)

Чтобы определить величину пересыщения (переохлаждения) необходимо знать диаграмму состояния системы. Фазовые переходы “газ - твердое тело” и “расплав - твердое тело” характеризуются $p - T$ диаграммой, а фазовый переход “раствор - твердое тело” $c - T$ диаграммой (т.е. кривой растворимости). Рассмотрим в качестве примера фазовый переход “газ - твердое тело” Рис.2.

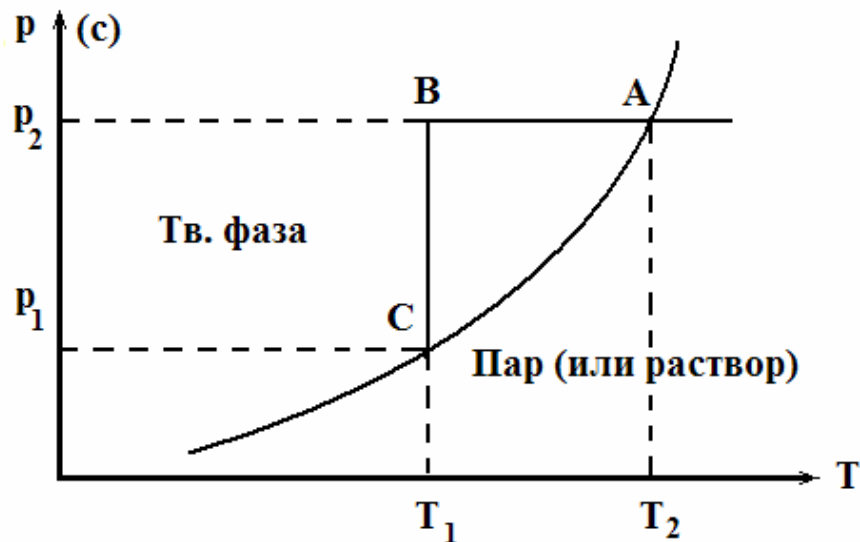


Рис.2. $p - T$ диаграмма системы “пар - твердое тело”

Фигуративные точки, находящиеся на кривой соответствуют равновесному состоянию, под кривой – ненасыщенному, а над кривой пересыщенному пару, т.е. метастабильному состоянию системы. При любом начальном состоянии системы можно, повышая давление от p_1 до p_2 при $T = \text{const}$ или понижая температуру от T_2 до T_1 при $p = \text{const}$, перейти кривую равновесия в точки А или С и перевести систему в метастабильное состояние. Пересыщение в точке В можно непосредственно определить по диаграмме:

$$\alpha_g = p_1 - p_2$$

При непрерывном повышении пересыщения в конце концов начинается спонтанное образование зародышей твердой фазы. Эти зародыши растут за счет газовой фазы до тех пор, пока состояние системы не будет соответствовать точке, лежащей на кривой равновесия. Если при этом температура остается постоянной, то изменение происходит в направлении В→С. Постепенное

пересыщение снижается и становится равным нулю в точке С. В этот момент рост кристаллов полностью прекращается. Поэтому, для того, чтобы рост кристаллов продолжался, необходимо поддерживать определенное переохлаждение Δt в расплаве и пересыщение Δc в растворе и Δp в паре.

Метастабильное состояние системы, предшествующее появлению зародышей

Современная теория зарождения кристаллов основана на работах Гиббса, опубликованных еще в 1875-1878 годах. Во времена опубликования этих работ точка зрения Гиббса на процессы образования новой фазы была не сразу принята его современниками. Лишь по прошествии 50 лет Формер использовал представления Гиббса для создания теории зарождения центров кристаллизации. Гиббсом было введено понятие о метастабильном состоянии, определяемом, как одно из возможных при данных условиях устойчивых состояний системы, которое, однако, не соответствует наименьшему значению свободной энергии. Согласно классической термодинамике, устойчивая система может быть выведена из состояния устойчивости только при внешнем воздействии, при затрате определенной работе, принимаемой Гиббсом за меру устойчивости метастабильной системы. Примерами метастабильного состояния, в частности, являются и состояние пересыщенного пара, и пересыщенного раствора, и переохлажденного расплава. В метастабильном состоянии данная фаза может существовать неопределенно долго, пока не появится зародыш другой фазы. При появлении зародыша метастабильная фаза превращается в более устойчивую стабильную фазу.

Процесс перехода метастабильной фазы в стабильную, сопровождающийся уменьшением свободной энергии, является самопроизвольным, за исключением стадии образования зародышей. Для возникновения зародыша необходима затрата свободной энергии расходуемой на создание новой поверхности раздела двух фаз – стабильной и метастабильной, а это термодинамически не выгодно. Образование новой поверхности раздела фаз происходит с поглощением теплоты из окружающей среды и сопровождается охлаждением если не подводить тепло извне. Поскольку переход метастабильной фазы в стабильную на первой – зародышевой стадии всегда сопровождается не уменьшением, а увеличением свободной энергии. Он не может происходить самопроизвольно до тех пор, пока зародыш не достигнет определенной величины, после чего переход продолжает совершаться сам собой.

Кинетика кристаллизации

В процессе кристаллизации различают два связанных друг с другом явления: а) возникновение зародыша новой фазы и б) его дальнейший рост. В соответствие с этим кинетику процесса кристаллизации можно описать следующими параметрами:

1. скорость зарождения центров кристаллизации

2. линейная скорость кристаллизации
3. объемная скорость кристаллизации.

Эти параметры зависят от степени отклонения системы от равновесного состояния (переохлаждения расплава, пересыщения раствора или пара), а так же от ряда внешних воздействий: механические сотрясения или вибрации, ультразвуковое или электрическое поля, наличия механических примесей и пр..

Для начала рассмотрим понятия скорость зарождения центров кристаллизации и линейная скорость кристаллизации. Они были предложены немецким физиком Густавом Тамманом.

Скорость зарождения центров кристаллизации

Скорость зарождения центров кристаллизации характеризуется числом зародышей, образующихся в единице объема метастабильной системы за единицу времени при постоянной температуре.

Скорость образования центров кристаллизации J можно выразить в виде уравнения скорости реакции Аррениуса

$$J = C \cdot \exp(-\Delta G_c / RT) \quad (6)$$

где:

ΔG_c - энергия образования зародыша при данном пересыщении (переохлаждении) системы;

C - константа, зависящая от свойств вещества. (Вычислить её на основании термодинамических соображений нельзя.)

Подставляя в уравнение (6) значение ΔG , получаем:

$$J = c \exp \left[-\frac{16\pi\sigma^3 M^2}{3R^3 T^3 p^2 (\ln \gamma)^2} \right] \quad (7)$$

Это уравнение показывает, что скорость образования центров кристаллизации для данного вещества зависят от температуры T , степени пересыщения $\gamma = p/p_0$ и поверхностной энергии σ на границе раздела. Решающее влияние оказывает степень пересыщения γ .

Для определения скорости образования зародышей J Тамман разработал методику подсчета числа центров N , образовавшихся при определенной температуре в объеме V за время τ :

$$J = N/V\tau$$

Небольшое количество вещества расплавляли, создавая достаточный перегрев (*ab* на Рис.12), а затем быстро охлаждали до заданной температуры экспозиции T , (*bc*, Рис.12); таким образом создавалось определенное, заданное переохлаждение $\Delta T = T_0 - T$,

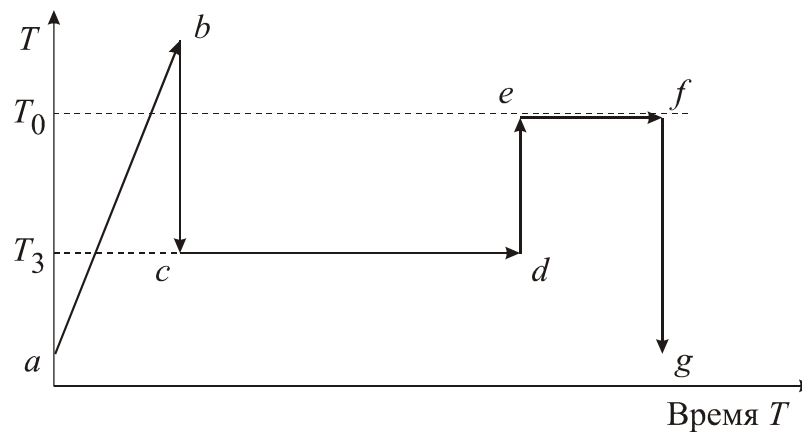


Рис.12 Схема опыта по определению ЧЦК

При температуре экспозиции вещество выдерживали в течение определенного времени **cd** (Рис.12). После этого образовавшиеся центры кристаллизации "проявлялись", т.е. выращивались до хорошо видимых размеров при температуре настолько близкой к температуре плавления (**ef**), что новые центры кристаллизации уже не могли образовываться.

Зависимость ЧЦК от переохлаждения $\Delta T = T_0 - T$, представлена на Рис.13. При температуре плавления T_0 центры кристаллизации отсутствуют (ЧЦК = 0). При увеличении переохлаждения ЧЦК сначала растет и достигает максимума (уменьшается критический размер и работа образования критического зародыша), а затем уменьшается и, наконец, практически достигает нуля, т.к. увеличивается вязкость расплава и замедляется диффузия. При нулевом значении ЧЦК вещество уже неспособно к самопроизвольной кристаллизации и застывает в виде стекла.

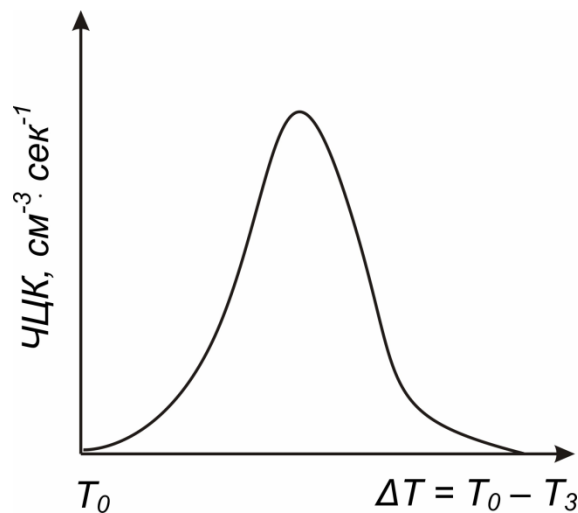


Рис.13. Зависимость ЧЦК от степени переохлаждения

Максимум скорости возникновения центров кристаллизации располагается обычно на несколько десятков градусов ниже температуры плавления. Положение максимума в определенной мере зависит от присутствия в системе посторонних веществ как растворимых, так и нерастворимых.

Существенное значение имеет и "термическая предыстория" системы: чем выше температура перегрева, тем меньше центров кристаллизации возникает при переохлаждении.

Линейная скорость кристаллизации (ЛСК)

Линейная скорость кристаллизации есть скорость, с которой перемещается граница между расплавом и закристаллизовавшимся веществом (монокристаллом или поликристаллическим сростком):

$$C = dl/d\tau.$$

Для определения линейной скорости кристаллизации легкоплавкое вещество расплавляют в тонкой пробирке и вносят в термостат, устанавливая заданное переохлаждение расплава. Сверху в расплав вносят мелкие затравочные кристаллы данного вещества. В результате геометрического отбора (см. ниже) вдоль пробирки растут лишь те кристаллы, у которых скорость роста по направлению оси пробирки максимальная. Кристаллы, ориентированные иначе, подавляются быстрорастущими. Измеряют скорость перемещения границы, между расплавом и кристаллизующимся веществом.

При температуре плавления скорость кристаллизации равна нулю. При увеличении переохлаждения она увеличивается, достигает максимума и затем вновь падает до нуля, когда диффузия (или самодиффузия) настолько замедляется из-за возросшей вязкости расплава, что прекращается подвод строительного материала к фронту кристаллизации (Рис.11).

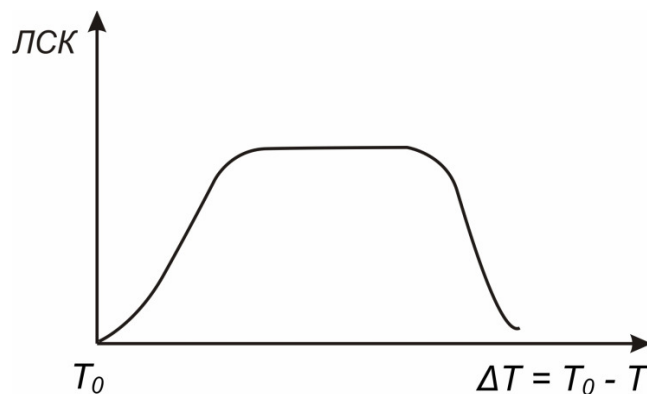


Рис.11. Зависимость линейной скорости кристаллизации от степени переохлаждения

Влияние взаимного расположения кривых ЧЦК и ЛСК на процесс кристаллизации

Скорость охлаждения расплава оказывает решающее влияние на процесс кристаллизации. Однако это влияние, в свою очередь, зависит от взаимного расположения кривых ЧЦК и ЛСК. Рассмотрим наиболее характерные примеры взаимного расположения кривых ЧЦК и ЛСК.

Пример I (Рис.14). При медленном охлаждении до температуры T_I (где расплав полностью застывает) получается мелкозернистый слиток, т.к. в температурном интервале $T_0 - T_I$ образуется большое количество центров кристаллизации, а скорость их роста мала. Напротив, при быстром охлаждении

до температуры T_2 получается крупнозернистый слиток. Этот на первый взгляд парадоксальный результат обусловлен образованием сравнительно небольшого количества быстро растущих центров кристаллизации.

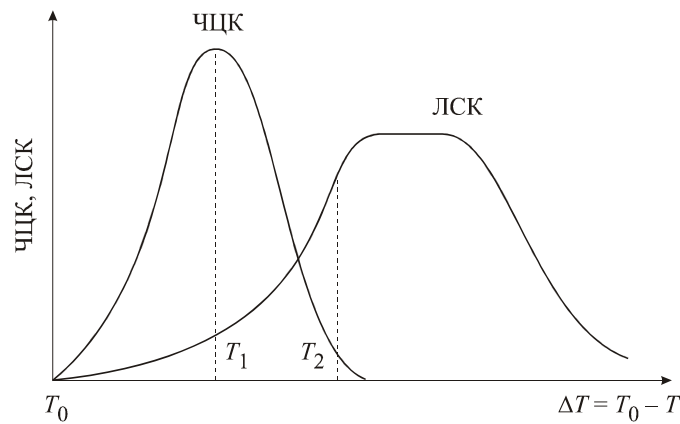


Рис.14. Зависимость ЧЦК и ЛСК от переохлаждения расплава (пример 1)

Пример 2 (Рис.15). При медленном охлаждении до температуры T_1 , получается крупнозернистый слиток. Более интенсивное охлаждение до температуры T_2 приводит к образованию мелкозернистого слитка; еще более интенсивное охлаждение до температуры T_3 вызывает рост небольшого количества центров кристаллизации, а при охлаждении до T_4 образование отдельных кристаллов в расплаве, застывшем в виде стекла.

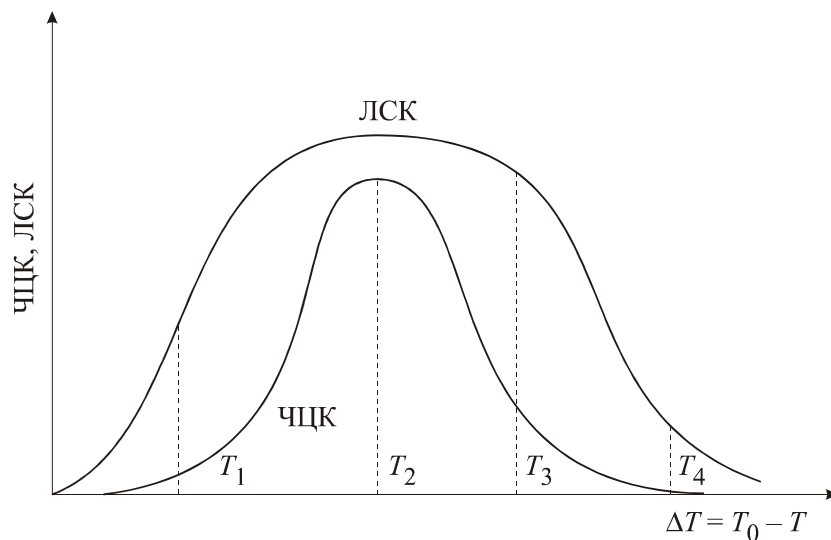


Рис.15. Зависимость ЧЦК и ЛСК от переохлаждения расплава(пример 2)

Пример 3 (Рис.16). Охлаждение до температуры T_1 вызывает медленный рост малочисленных зерен. Быстрое охлаждение до T_2 приводит к тому, что зародыши, образовавшиеся в интервале $T_0—T_2$, не успевают вырасти и расплав застывает в стеклообразном состоянии.

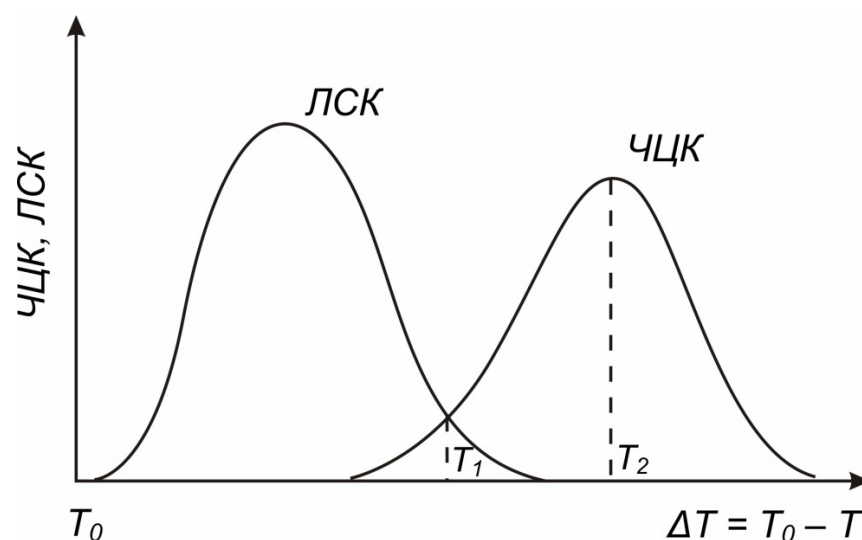


Рис.16. Зависимость ЧЦК и ЛСК от переохлаждения расплава (пример 3)

Изложенные закономерности имеют большое значение для технологии стекла, где важно перевести расплав в стекловидное состояние, быстро минуя опасный (в смысле образования кристаллов) температурный интервал, и для технологии, где необходимо вызвать умеренный рост большого количества центров кристаллизации, чтобы создать равномерную мелкокристаллическую структуру. Чтобы стекло не кристаллизовалось (не "расстекловывалось", как обычно говорят технологи), расплав должен обладать резко выраженной способностью к переохлаждению, малой способностью к самопроизвольной кристаллизации и малой скоростью роста кристаллов.

Интерес к этому вопросу усилился после 1914 года, когда в связи с приближением фронта к французскому заводу Баккара температура в стекловаренной печи была в течение 20 дней снижена с 1350 до 800°С. Это вызвало массовую кристаллизацию хрусталя.

Метод принудительной кристаллизации

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 отдельному определению ЧЦК и ЛСК, что особенно ценно для практики.

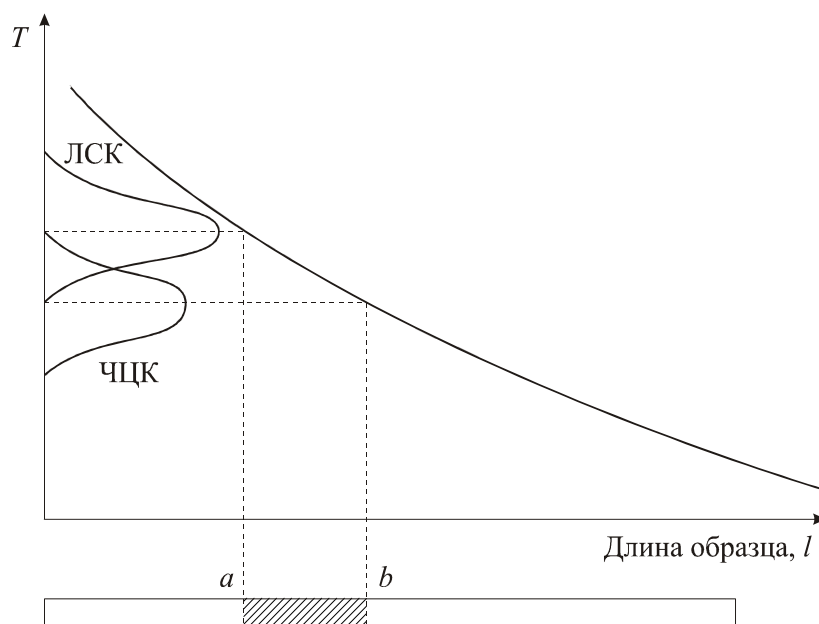


Рис.17. Распределение температуры в образце при определении интервала кристаллизации методом принудительной кристаллизации.

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.17).

Температурный интервал кристаллизации расположен между обоими максимумами. Исследуя после опыта образец под микроскопом, можно определить влияние температуры на скорость роста и габитус кристаллов.

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

Суммарная (объемная) скорость кристаллизации

Суммарная скорость кристаллизации v характеризует скорость увеличения количества кристаллической фазы и зависит от условий опыта: времени, температуры, линейной скорости кристаллизации « c », скорости зарождения центров кристаллизации J и объема незакристаллизовавшегося расплава « b »

$$v = f(\tau, T, c, J, b)$$

Эта зависимость является довольно сложной, поскольку все эти параметры меняются во время кристаллизации. Поэтому рассмотрим эту проблему в упрощенном виде, не искажая, однако, понятия суммарной скорости кристаллизации. Для этого примем, что

$$T = \text{const}; c = \text{const}; J = \text{const}.$$

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

$$V=8l^3.$$

Считая, что линейная скорость кристаллизации постоянна $c = dl/d\tau = const$, получаем, что $c=l/\tau$. Тогда

$$V = 8c^3\tau^3 \quad (8)$$

Отсюда объемная скорость кристаллизации кубического кристалла:

$$v = dV/d\tau = 24 c^3\tau^2 \quad (9)$$

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

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 объемов отдельных кристаллов, вычисленных по формуле (28).

При встрече (столкновении) границ растущих кристаллов рост на этих границах прекращается т.к. создаются чисто механические препятствия дальнейшему росту. К моменту окончания процесса кристаллизации большинство кристаллов контактирует друг с другом и выключается из процесса кристаллизации. Это вызывает торможение процесса, который отклоняется от уравнения

$$v = 24 C^3\tau^2.$$

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 котором зарождаются новые центры, по мере роста твердой фазы все время уменьшается и вместе с тем уменьшается в вероятность образования новых центров кристаллизации.

Этот процесс можно схематически иллюстрировать при помощи двумерной модели (Рис.18). 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 c .

В свободных от «кристаллов» частях площадки наносим новые точки,

соответственно выбранной СЗЦ и оставшейся незанятой площадке, пропорциональной объему жидкой Фазы.

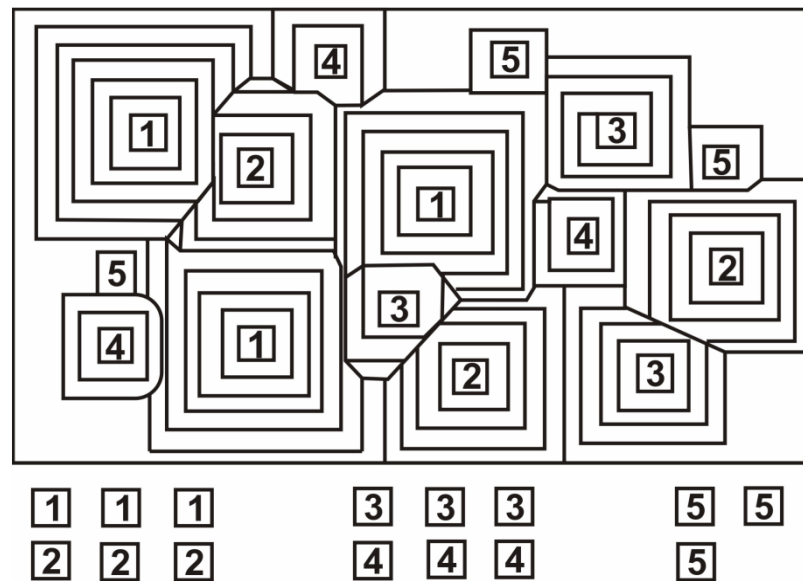


Рис.18. Двумерная модель кристаллизации из многих центров

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 в начальной и конечной стадиях процесса увеличивается незначительно, тогда как в средней стадии процесса оно возрастает весьма интенсивно. Кривая имеет *S*-образный вид, причем результаты эксперимента совпадают с кривой $v = 24 c^3 \tau^2$ только в начальный период (Рис.19-а).

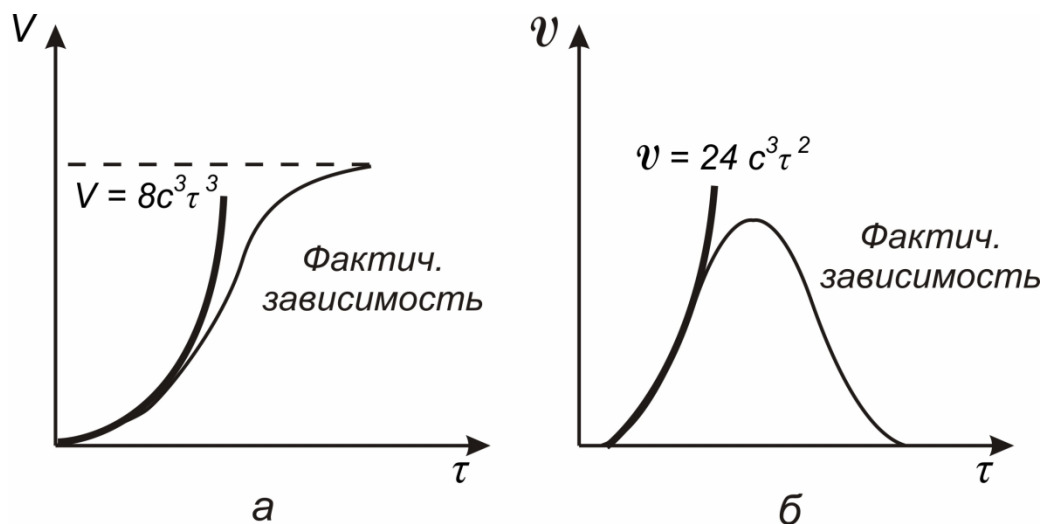


Рис.19. Общий объем твердой фазы (а) и суммарная скорость кристаллизации (б) при кристаллизации из многих центров

Иными словами, объемная скорость кристаллизации обнаруживает в средней части процесса довольно резкий максимум (Рис.19-б).

Увеличение скорости зарождения центров кристаллизации уменьшает общую продолжительность процесса кристаллизации (Рис.20-а) и увеличивает максимальное значение объемной скорости кристаллизации (Рис.20-б).

Математическое описание процесса без учета столкновений растущих кристаллов (при условии их независимого роста), выполненное Гелером и Заксом, приводит к следующим выводам:

А. Время полной кристаллизации имеет продолжительность:

$$t_r = \pi/2p = 1.57/p \quad (10)$$

причем $p^4 = 12 Jc^3$.

Б. Число кристаллов в единице объема после полной кристаллизации составляет величину:

$$N = 0.05J/p \quad (11)$$

В. Максимальный линейный размер кристаллов составляет:

$$l_m = 2Ct_r = \pi C/p \quad (12)$$

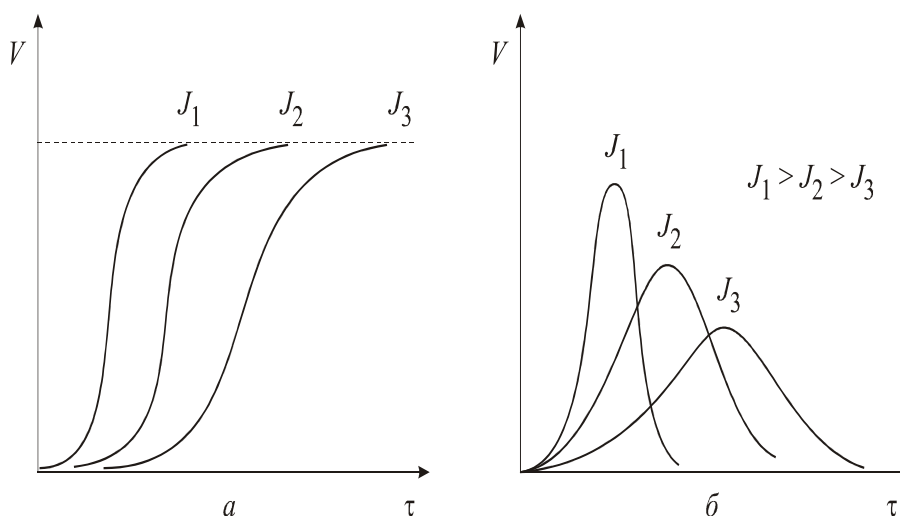


Рис.20. Влияние скорости зарождения центров кристаллизации на общий объем твердой фазы (а) и суммарную скорость кристаллизации (б)

Теория с учетом столкновений растущих кристаллов разработана акад. А.Н.Колмогоровым. Как мы уже говорили, столкновение границ растущих кристаллов тормозит процесс кристаллизации, особенно на его заключительных стадиях. В разработанной Колмогоровым теории это находит свое отражение в том, что для завершения процесса кристаллизации необходимо неограниченно долгое время

$$t_r = \infty \quad (13)$$

Если принять за время практического конца кристаллизации t_r' - время, в течение которого успеет закристаллизоваться 0,999 исходного объема расплава, то

$$t_r' = 2.54/p \quad (14)$$

Полное число кристаллов в единице объема по окончании кристаллизации:

$$N(t_r') = 0.065 J/p \quad (15)$$

Влияние внешних воздействий на процесс кристаллизации

Различные внешние воздействия могут оказывать значительное влияние на образование кристаллических зародышей и линейную скорость кристаллизации, и, тем самым, вызывать существенные изменения процесса кристаллизации. Так, например, экспериментально доказано, что радиоактивные лучи, электрическое, магнитное и ультразвуковое поля влияют на ход кристаллизации, способствуя зарождению новых центров кристаллизации и вызывая некоторые другие изменения. Ниже кратко охарактеризовано влияние некоторых факторов на процесс кристаллизации.

Влияние звука и ультразвука

Человек способен слышать звук с частотой от 16 до 20000 гц. Частота колебаний ультразвуковых волн превышает 20000 гц. Скорость распространения звука в воздухе ~ 340 м/сек, в воде - 1450 м/сек, в стекле - 5200 м/сек.

Результат воздействия звука на процесс кристаллизации зависит от частоты и интенсивности звука, концентрации раствора и степени его пересыщения, взаимного расположения грани и фронта волны. Ультразвук малой интенсивности ($\leq 0,2$ Вт/см²) способствует перемешиванию раствора и поэтому ускоряет рост кристаллов из слабо пересыщенных растворов. При этом ускоряется рост не только той грани, которая обращена к источнику излучением, но и других граней.

Под действием ультразвука кривая ЛСК при кристаллизации из расплава смещается в сторону более низких температур (Рис.21).

Воздействие относительно мощного звукового и ультразвукового излучения на процесс кристаллизации обусловлено главным образом явлением кавитации. Оно заключается в образовании в жидкости полостей, заполненных в той или иной мере паром жидкости и растворенным в ней газом (обычно - воздухом), и в захлопывании этих полостей, сопровождающимся интенсивными ударными волнами.

Ударные волны, возникающие при захлопывании полостей, создают в жидкости значительные давления. Даже при мощности ультразвука 10 Вт/см² (частота $f = 3 \times 10^6$ Гц) амплитуда давления в среде достигает ± 5 атм. Максимальная скорость частиц в этих условиях достигает 40 м/сек, а ускорение в 10 раз превышает ускорение силы тяжести. Эти давления способны вызвать разрушение твердого вещества. В результате под действием звуковых и ультразвуковых волн (в широком диапазоне частот от $f = 2 \times 10^2$ до $f = 9 \times 10^6$ Гц) происходит отщепление микрокристаллов, играющих роль новых центров кристаллизации.

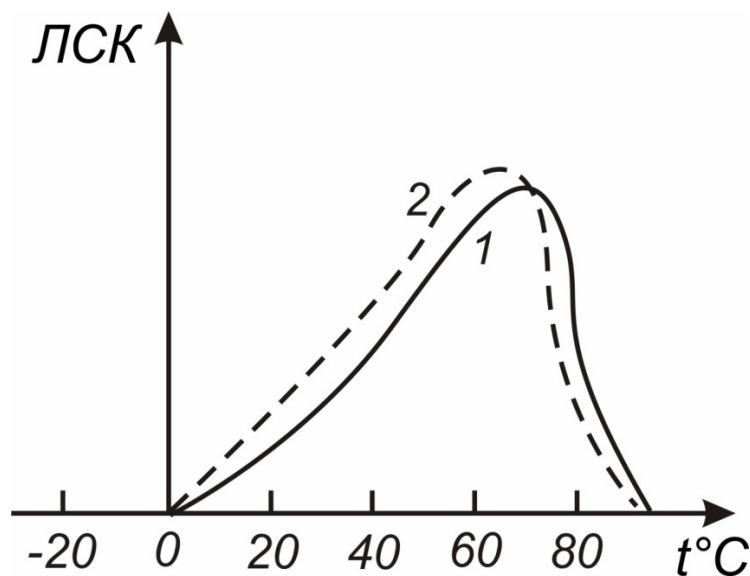


Рис.21. Температурная зависимость ЛСК:
1 - без действия ультразвука; 2 - при его воздействии

Вполне естественно, что образование множества мелких затравочных кристаллов в сочетании с интенсивным перемешиванием раствора ускоряет снятие пересыщения, причем необходимое для этого время почти вдвое меньше в том случае, когда кристалл помещен в пучность, а не в узел стоячей волны (12 и 30 минут, соответственно, при интенсивности ультразвука $0,4 \text{ Вт/см}^2$ и переохлаждении 10°C).

Поликристаллические сростки, образовавшиеся при охлаждении расплава в ультразвуковом поле, обладают большей прочностью, чем поликристаллы, выросшие вне поля. По-видимому, аналогичная закономерность относится и к монокристаллам. Так, монокристаллы цинка, выросшие в ультразвуковом поле ($f = 800 \text{ кГц}$), обладали в 6 раз большим пределом упругости.

Имеются сведения о том, что ультразвук, способствуя перемешиванию раствора, уменьшает захват примесей растущим кристаллом.

В заключение следует заметить, что ультразвук ускоряет и растворение кристаллов. Это обстоятельство можно использовать при травлении кристаллов с целью выявления дислокаций.

Влияние вибрации на рост монокристаллов

В большинстве случаев вибрация оказывает вредное влияние на рост монокристаллов, вызывая появление различных дефектов. Так, например, при выращивании монокристаллов методом Вернейля вибрация или изменение положения були вызывает различные дефекты роста (непроплавы, оплавления и т.д.). Поэтому обычно стремятся свести к минимуму вибрацию, так или иначе вызванную работой двигателей кристаллизационной установки или какими-либо побочными причинами.

Однако в ряде случаев вибрация может оказаться полезной. Так, например, при выращивании монокристаллов бинарных и квазибинарных систем (Ge-Si,

InSb-GaSb) методом вытягивания из расплава (по Чохральскому) у фронта кристаллизации образуется слой, обогащенный оттесняемым в расплав легкоплавким компонентом. Наличие этого слоя не позволяет увеличить скорость роста кристаллов бинарного соединения, не нарушая локальной равновесности кристалла. Допустимые скорости роста на порядок меньше тех, которые обычно используются для выращивания кристаллов отдельных составляющих этих соединений (например, Ge или InSb).

Вместе с тем никакое механическое перемешивание расплава не может уничтожить этот слой. Его разрушению способствует вибрация кристалла, направленная вдоль оси роста (Рис.22). Это позволяет резко ускорить выращивание монокристалла. Так, локально равновесные кристаллы (Ge-Si) можно получить при скорости роста до 10 мм/час, тогда как без вибрации допустимая скорость роста составляет 1,5-3,0 мм/час.

Увеличение амплитуды вибрации способствует вхождению примеси в растущий кристалл, по-видимому, в результате разрушения обогащенного примесью диффузного слоя расплава у фронта кристаллизации, а также влияет на форму растущего кристалла. Так, например, Г.М.Иконникова и А.П.Изергин выращивали из расплава монокристаллы $KCl-PbCl_2$ методом Чохральского при вибрации с частотой 100 Гц. С возрастанием амплитуды концентрация Pb в кристаллах увеличивалась (Рис.23).

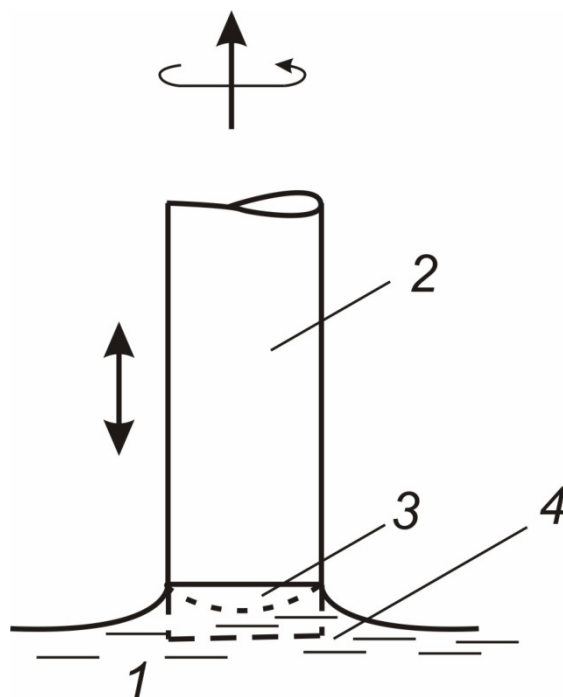


Рис.22. Схема, поясняющая механизм действия вибраций: 1 - расплав; 2 - растущий кристалл; 3 - "диффузионный" слой при росте кристалла без вибраций; 4 - амплитуда колебаний твердой фазы (нижнее положение фронта кристаллизации)

Вместе с тем при увеличении амплитуды вибрации от 0 до 0,2 мм происходит переход от цилиндрической формы к форме, ограниченной плоскостями $\{hkl\}$, а затем $\{100\}$.

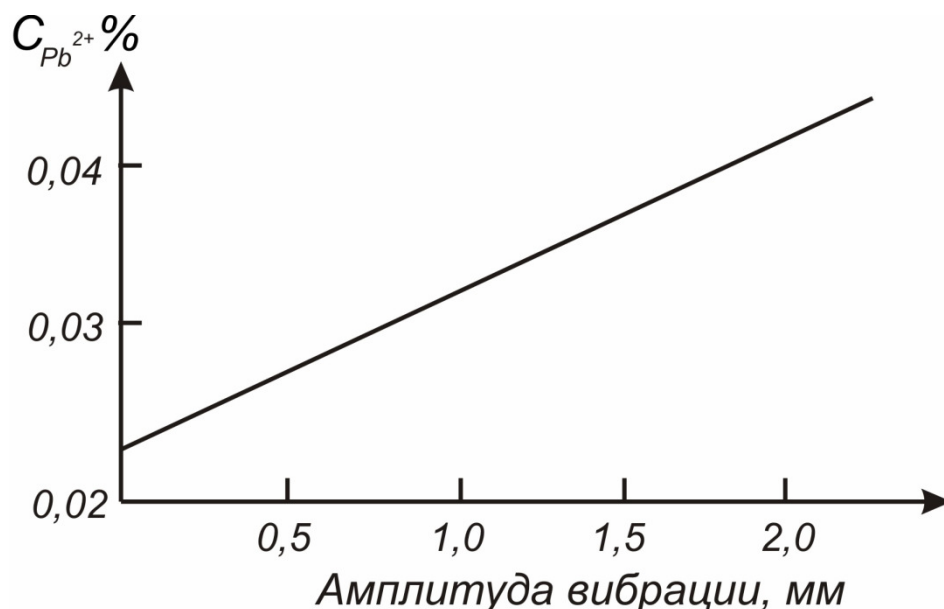


Рис. 23. Влияние амплитуды вибрации на вхождение ионов Pb^{2+} в состав кристаллов KCl

Влияние электрического поля на процесс кристаллизации

Наложение электрического поля смещает кривую ЧЦК и в меньшей степени ЛСК в сторону большего переохлаждения (Рис.24).

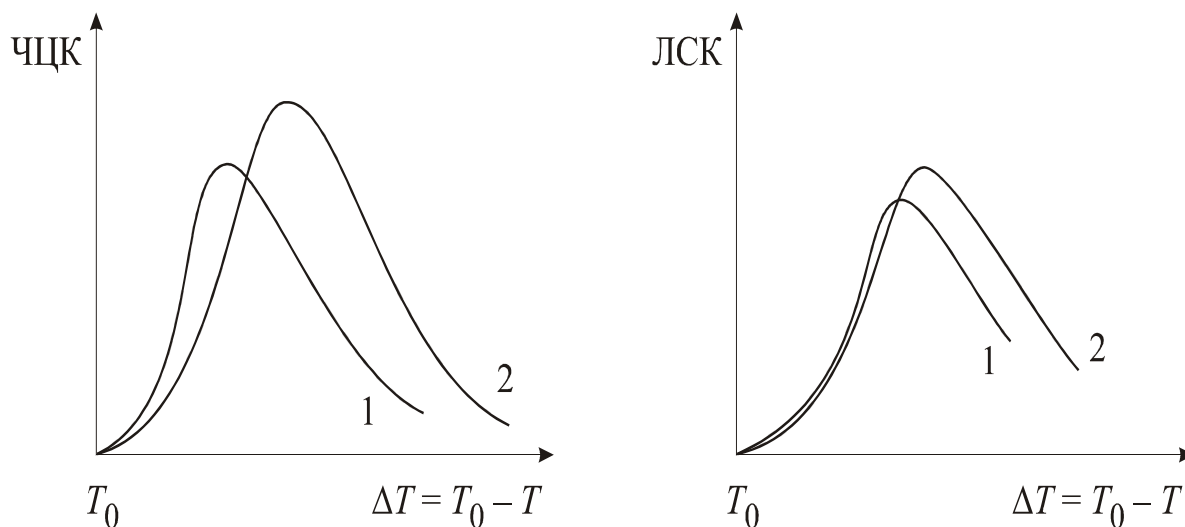


Рис.24. Температурная зависимость ЧЦК и ЛСК:
1 - при отсутствии; 2 - при наложении электрического поля

Увеличение частоты сначала увеличивает, а затем уменьшает величину смещения кривых ЧЦК и ЛСК, т.к. при повышении частоты молекулы не успевают переориентироваться и эффект влияния поля уменьшается.

Электрическое поле напряженностью от 1000 до 30000 в/см оказывает значительное влияние на кристаллизацию пересыщенных растворов NH_4Cl , NH_4Br , NH_4J , $NaCl$, $NaBr$, NaF , KJ , KCl и CdJ_2 , ускоряя появление новых центров

кристаллизации.

Скорость появления новых центров кристаллизации прямо пропорциональна пересыщению и квадрату напряженности поля.

Электрическое поле напряженностью свыше 500 в/см на один - два порядка ускоряет рост кристаллов льда из пара, вероятно благодаря увеличению длины пути миграции молекул воды на поверхность кристаллов льда.

Электрическое поле существенно ускоряет рост монокристаллических пленок германия, легированного галлием, и кремния, легированного фосфором, из газовой фазы (из паров GeI и смеси паров $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$, соответственно).

Приложение постоянного электрического поля к границе кристалл - расплав позволяет выращивать монокристаллы, например, ниобата лития методом вытягивания кристаллов из расплава. Направление поля совпадает с направлением полярной оси растущего кристалла. В начальный период, когда сопротивление кристалла мало, для получения тока оптимальной силы (~1 ма) требуется незначительное (5-20 в) напряжение. На заключительной стадии процесса напряжение достигает примерно 600 в.

Возможность получения таким путем монокристаллов имеет важное практическое значение, поскольку полидоменная структура резко ухудшает электрооптические и оптические нелинейные свойства кристалла (например, ниобата лития), что связано с постепенной переориентацией доменов под действием внешнего поля.

Влияние магнитного поля

Магнитное поле снижает критический размер и работу образования зародыша. Поэтому при наложении магнитного поля число центров кристаллизации резко увеличивается. Постепенно скорость зарождения центров кристаллизации уменьшается и с течением времени наступает насыщение переохлажденной жидкости центрами кристаллизации. При увеличении напряженности поля состояние насыщения нарушается и происходит образование дополнительного количества центров кристаллизации.

Влияние давления

Влияние давления на кристаллизационные процессы обусловливается изменениями температуры фазового превращения, энергии активации и поверхностной межфазовой энергии на границе кристалл-расплав.

При повышении давления кривая ЧЦК сдвигается в сторону более высоких температур (Рис.25-а)

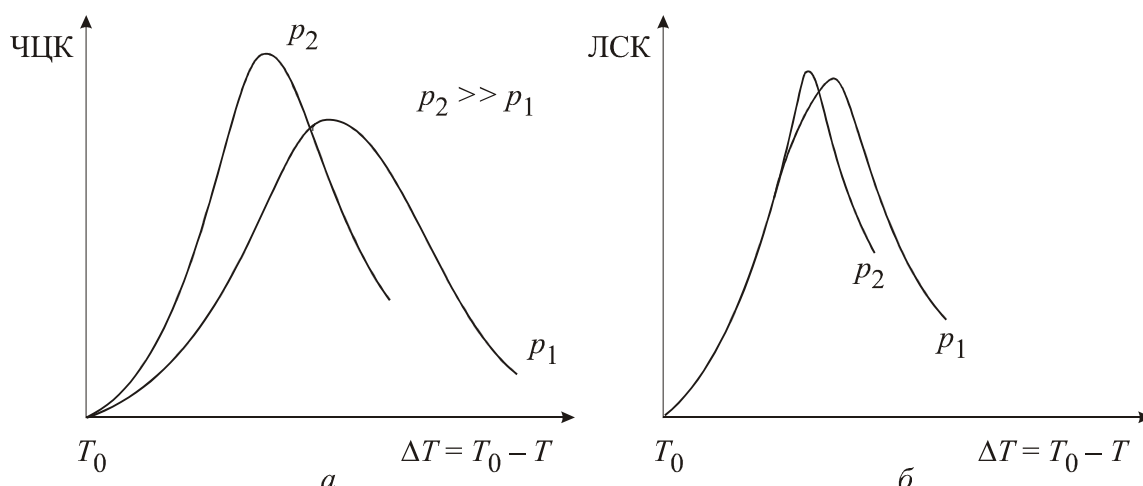


Рис. 25. Влияние давления на температурную зависимость ЧЦК (а) и ЛСК (б)

Этот сдвиг кривых ЧЦК в область более высоких температур объясняет, например, влияние давления на кристаллизацию селена. Повышение давления от 1 до 400 атм смещает начало заметной кристаллизации аморфного селена от 60 к 110-115°C.

В сторону более высоких температур сдвигаются и максимумы кривых ЛСК (Рис.25-б). Однако влияние давления на кривую ЛСК менее значительно, чем на кривую ЧЦК.

Большую чувствительность кривых ЧЦК к воздействию давления и других физических факторов можно объяснить тем, что вероятность образования трехмерных зародышей (ЧЦК) зависит от третьей степени поверхностной энергии границы кристалл-среда, а вероятность образования двумерных зародышей (ЛСК) - от второй степени этой величины:

$$J=f(\Delta G); \Delta G_3=f(\sigma^3); \Delta G_2=f(\sigma^2)$$

Влияния pH среды

Изменение pH среды, не влияя на огранку кристаллов, изменяет их габитус, иными словами, новые грани не появляются, изменяются лишь их относительные размеры. Так, например, из кислых растворов ($\text{pH} \leq 3,5$) ADP (дигидрофосфата аммония, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) вырастают кристаллы, более удлиненные по оси "с", чем из раствора с большим pH (Рис.26). Аналогичное явление наблюдается при кристаллизации KDP. При добавлении серной кислоты кристаллы $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ становятся плоскими, а кристаллы триглицинсульфата удлиняются.

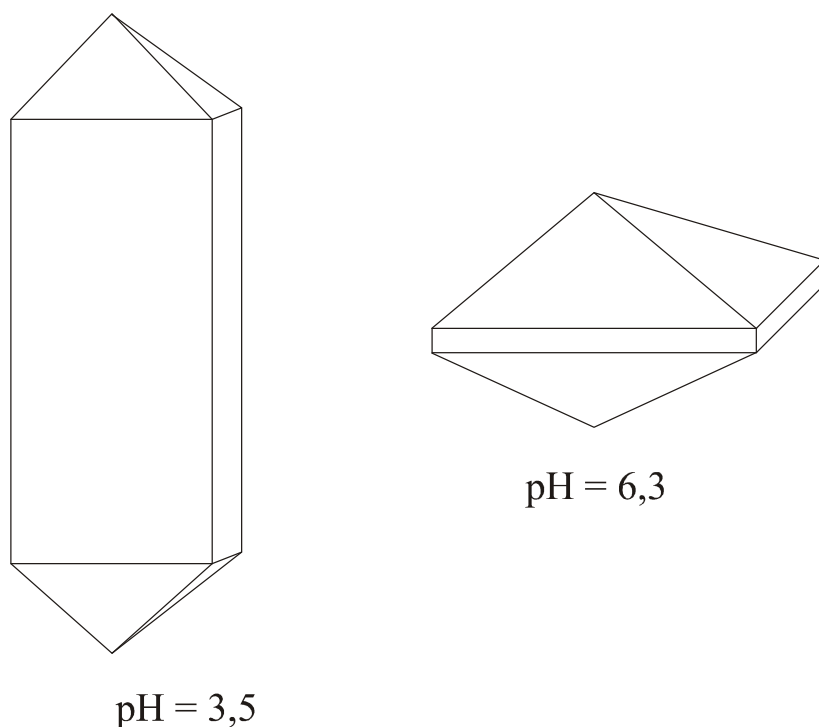
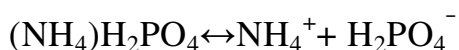


Рис. 26. Влияние pH раствора на форму кристаллов ADP

В растворах ионы взаимодействуют с растворителем и друг с другом. При различных pH раствора это взаимодействие оказывается различным. Поэтому скорость роста отдельных граней кристалла и, следовательно, его форма будет зависеть от pH раствора. Так, например, при росте грани пирамида {011} образуются слои, целиком состоящие из ионов H_2PO_4^- . Введение в раствор NH_4OH смещает влево равновесие



Количество свободных ионов H_2PO_4^- уменьшается. Это затрудняет образование слоев из частиц H_2PO_4^- на гранях {011} и отношение скоростей v_{011}/v_{100} уменьшается (Рис.27).

Изменение pH влияет также на захват примесей растущим кристаллом. Захват одних примесей усиливается, других - уменьшается.

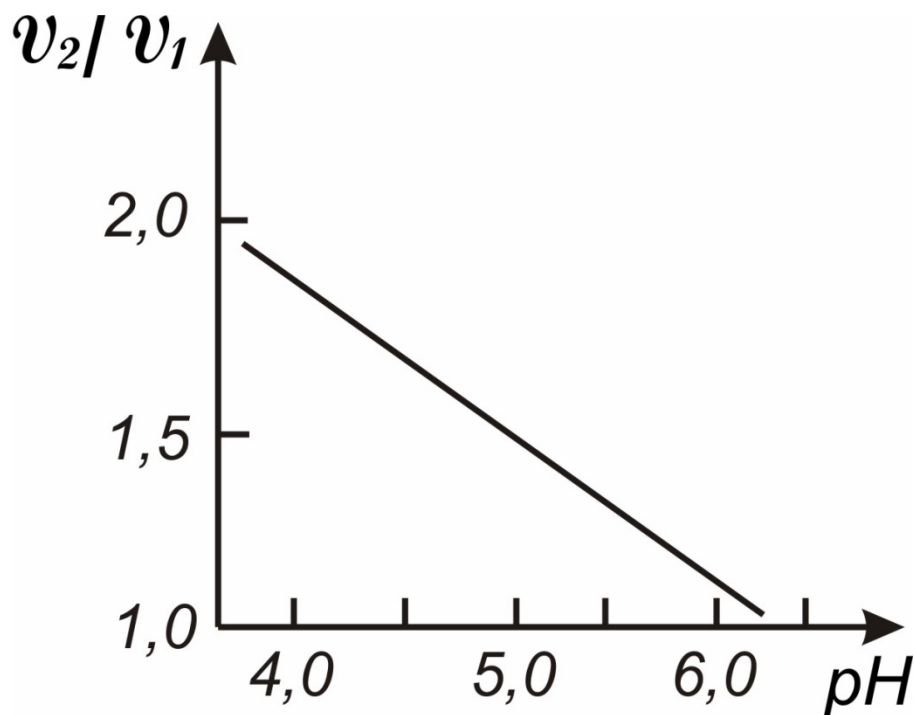


Рис.27. Зависимость отношения скоростей роста граней пирамиды и призмы ($v_2:v_1$) от pH раствора ADP.

Влияние затравочного кристалла

В той области пересыщений, где возможность самопроизвольного возникновения центров кристаллизации очень мала, наличие кристалла в расплаве или в растворе способствует образованию новых центров кристаллизации.

Предположительное объяснение этого малоисследованного явления заключается в том, что частицы механических примесей, соприкасаясь с поверхностью внесенного в раствор кристалла, могут активизироваться и превращаться в центры кристаллизации.

Роль затравки может сыграть первый из возникших кристаллов. Аналогичную роль может выполнить кристалл совершенно постороннего вещества, например, кварца.

Влияние радиации

Радиация способствует появлению дополнительных центров кристаллизации, следствием чего является неравномерный рост кристаллов, появление на их поверхности неровностей, выступов и других дефектов. В результате, вырастают дисперсные и неоднородные кристаллы. Например, для кристаллов серы это явление отмечается, начиная с активности 10 мКюри/г, а для кристаллов MoO_3 , начиная с 4 мКюри/г и усиливается при возрастании радиоактивности.

В тех случаях, когда для практических целей необходимы кристаллы с

сильно нарушенной структурой и развитой поверхностью, применение радиации может оказаться весьма полезным.

Скорость роста граней и огранка кристалла

Во время роста кристалла его грани перемещаются параллельно самим себе, даже если вследствие тех или иных причин форма кристалла во время роста изменяется. Благодаря этому углы между гранями кристалла на разных стадиях его роста остаются постоянными (закон постоянства углов).

Скорость перемещения грани измеряется в направлении, перпендикулярном к грани - по нормали к грани – и, поэтому, называется нормальной скоростью роста грани.

Направления преимущественного роста свободно растущего кристалла

Если бы скорость роста была одинаковой во всех направлениях, свободно растущий кристалл представлял бы собой не многогранник, а шар. Следовательно, скорость роста кристалла есть величина векторная, различная в разных кристаллографических направлениях. Это различие может быть весьма значительным; например, игольчатые кристаллы представляют собой призмы, у которых скорость роста вдоль главной кристаллографической оси на два порядка больше, чем в поперечном к ней направлении.

Из чисто геометрических соображений очевидно, что направления наиболее быстрого роста кристалла от его центра проходят не по нормальям к его граням, а в сторону его ребер или вершин. Например, в кристалле, имеющем форму куба, $V_c > V_b > V_a$ (Рис.28), причем отношение максимальной скорости роста V_c (в направлении вершин) к минимальной V_a (в направлении граней) составляет:

$$V_c : V_a = \sqrt{3}$$

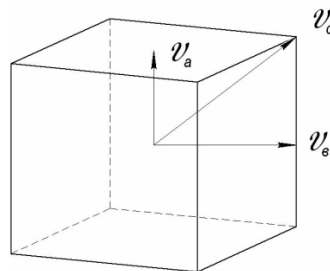


Рис.28. Соотношение скоростей роста кубического кристалла в направлении граней, ребер и вершин

Геометрический отбор (конкурирующий рост)

Анизотропия скорости роста кристалла в различных кристаллографических направлениях лежит в основе явления геометрического отбора (конкурирующего роста).

Рассмотрим процесс кристаллизации слегка переохлажденного расплава помещенного в тонкой пробирке. Будем переохлаждать нижний конец пробирки

до тех пор, пока не начнется кристаллизация. Весьма вероятно, что в начале процесса кристаллизация одновременно возникнут несколько зародышей кристаллов - по-разному ориентированных: А, В и С (рис.29).

Кристалл В ориентирован длинной диагональю ромба вдоль оси пробирки, кристалл С - короткой диагональю, а кристалл А произвольно (мы рассматриваем двумерную модель).

После возникновения в расплаве жизнеспособных зародышей скорость их роста определяется лишь скоростью отвода скрытой теплоты кристаллизации. Если кристалл растет в перегретом расплаве, тепло отводится через растущий кристалл каким-либо источником поглощения тепла (стенкой тигля, охлаждаемым держателем затравки и т.д.). Когда кристалл растет в переохлажденном расплаве, основной поток скрытой теплоты кристаллизации поглощается переохлажденным расплавом. Именно этот случай мы здесь и рассматриваем, хотя явление геометрического отбора имеет место независимо от способа отвода выделяющейся теплоты кристаллизации.

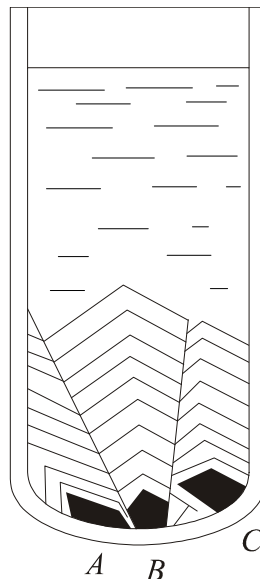


Рис.29. Конкурирующий рост кристаллов А, В и С в переохлажденном расплаве.

Поскольку образовавшиеся зародыши находятся в одинаковых температурных условиях, нормальная скорость их роста одинакова. Поэтому пространство, занятое расплавом над зародышами, разделим на участки, ширина которых в произвольном масштабе соответствует нормальной скорости роста кристаллов А, В и С. Из-за различной ориентации их скорость роста вдоль оси трубки оказывается неодинаковой. Наибольшей скоростью роста в этом направлении обладает кристалл В. Разрастаясь, он постепенно занимает все большую долю сечения трубки, подавляя рост кристаллов А и С. Вначале перестает расти кристалл С, затем кристалл А.

Если бы в трубке не было наиболее удачно ориентированного зародыша В, то наиболее благоприятно ориентированным оказался бы зародыш А. В этом случае кристалл А вырос бы до значительно больших размеров.

После того, как один из кристаллов заполнит все сечение пробирки, в ней - при условии равномерного охлаждения остающегося расплава - будет расти

монокристалл.

Геометрический отбор происходит при роста кристаллов не только из расплава, но и из раствора и газовой фазы. Буквально в капле раствора можно наблюдать это явление. При высыхании капли раствора какой-либо соли, кристаллизация обычно начинается с края капли. При этом, если испарение жидкости идет быстро, на периферии капли образуется твердый тонкий ободок, состоящий из множества микроскопических произвольно ориентированных кристалликов. Из них "выживают" в результате геометрического отбора только те, которые своей длинной стороной направлены нормально к краю капли (Рис.30-а). Столбчатая кристаллизация стали у стенок изложницы (Рис.30-б) - также результат геометрического отбора.

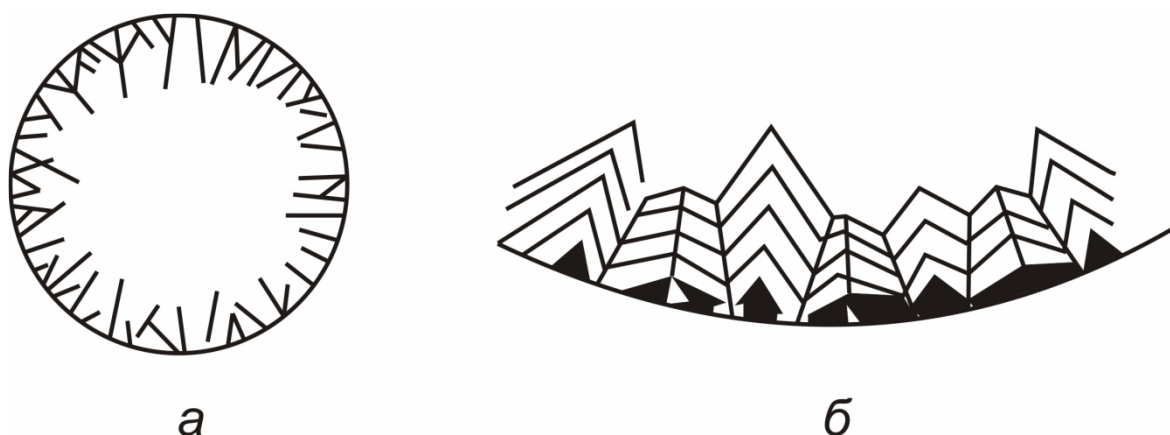


Рис.30. Явление геометрического отбора при кристаллизации капли раствора (а) и расплавленной стали у стенок изложницы (б)

Таким образом, и в неживой природе происходит своего рода отбор, выживание "наиболее приспособленных" (наиболее удачно ориентированных) кристаллов, между соседними кристаллами идет борьба за свободные ионы и свободное пространство. Это явление геометрического отбора мы используем для выращивания одиночного монокристалла, так же как селекционер использует искусственный отбор для выведения нужной породы.

Использование явления геометрического отбора при выращивании монокристаллов

Выращивание монокристаллов без внесения готовой затравки целиком основано на явлении конкурирующего роста. В этом случае сразу же после образования множества зародышей создаются условия для конкурирующего роста. Например, если кристалл растет в вертикальном контейнере (методы Бриджмана, Обреимова-Шубникова, Стокбаргера - см.ниже), то нижний его конец оттягивают в виде капилляра (Рис.31-а). Охлаждая нижний конец контейнера, вызывают появление множества зародышей в расплаве, заполняющем капилляр. Из них должен "выжить" лишь один, иначе в тигле образуется не монокристалл, а сrostок нескольких кристаллов. Чтобы условия конкуренции оказались более жесткими, капилляр иногда делают изогнут (Рис.31-б). Той же цели служат и сужения, так называемые "перетяжки", как бы

"отфильтровывающие" лишние кристаллы (Рис.31-в). Такие же сужения делают, - выращивая кристалл методом вытягивания из расплава. Они оказываются особенно эффективными, если выращивание производится без использования готовой затравки. В этом случае на охлаждаемом стержне, опущенном в расплав, нарастает множество мелких кристаллов, оси роста которых ориентированы нормально к поверхности стержня (по существу - это столбчатая кристаллизация, явление ортотропизма). Вынув стержень из расплава, его вновь опускают лишь до соприкосновения с расплавом.

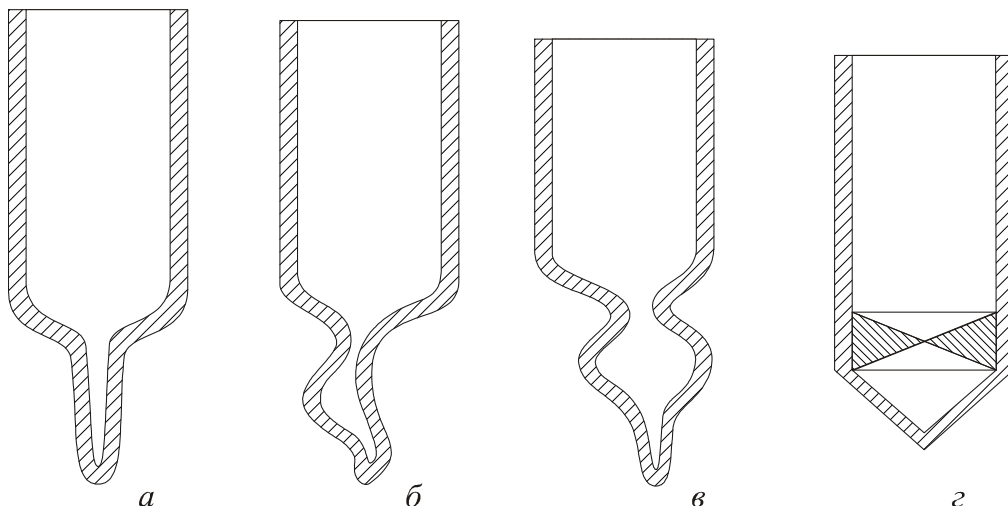


Рис.31. Использование явления конкурирующего роста для получения монокристалла из расплава методом направленной кристаллизации

В этом случае продолжать рост могут лишь немногие соприкасающиеся с расплавом кристаллы. Повторяя эту операцию, т.е., по существу, создавая "перетяжки", добиваются образования и дальнейшего роста монокристалла. Следует заметить, что, периодически сужая в начальный период роста сечение растущего кристалла, можно значительно снизить в нем плотность дислокаций и уменьшить блочность.

Условия зарастания и разрастания граней свободно растущего кристалла

То обстоятельство, что кристалл в разных направлениях растет с разной скоростью, лежит в основе явления геометрического отбора (конкурирующего роста) кристаллов. Однако подобная конкуренция существует не только между разными кристаллами, но и между разными гранями одного и того же кристалла (точнее, между группами, граней, принадлежащих к разным простым формам, например, октаэдру с одной стороны, и кубу с другой). Результаты этой конкурентной борьбы определяются соотношением скоростей роста граней. Как ни парадоксально, но грани, обладающие наибольшей нормальной скоростью роста, обычно зарастают, постепенно исчезая, и грани, медленно растущие, разрастаются; при этом немаловажное значение имеет взаимное расположение конкурирующих граней. Если две медленно растущие граня "b" пересекаются под углом α с внешней стороны быстро растущей грани "a", то быстро растущая грань не меняет своих размеров, если $V_b/V_a = \sin \alpha/2$, разрастается, если $V_b/V_a >$

$\sin \alpha/2$ и зарастает, когда $V_b/V_a < \sin \alpha/2$, (Рис.32-а).

Если быстрорастущая грань "а" пересекает грани "b" под прямым углом, она не зарастает, но размеры грани "b" увеличиваются значительно быстрее, чем размеры этой грани (Рис.32-б)

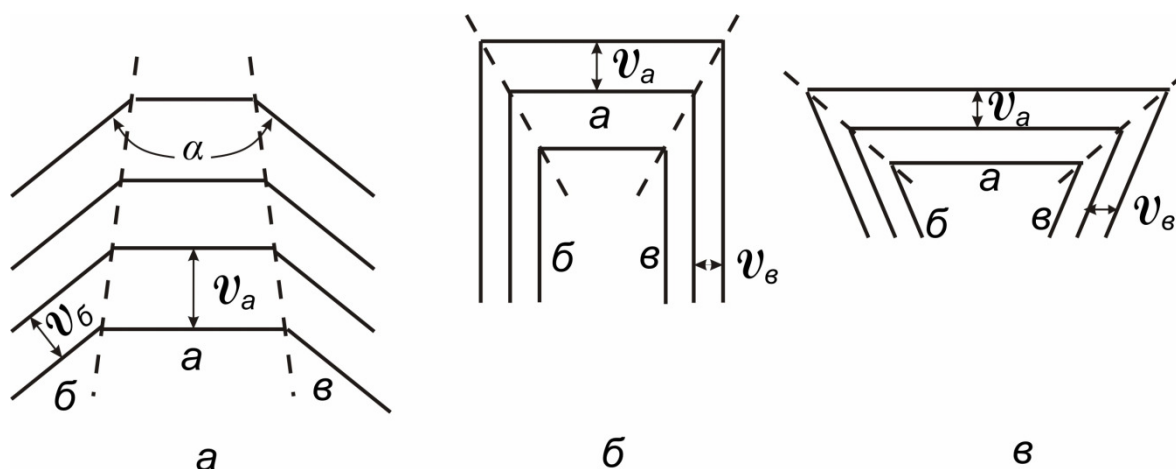


Рис.32. Рост трех граней кристалла с различными скоростями

Наконец, если быстро растущая грань "а" пересекает две медленно растущие грани "в" под острым углом, она также не зарастает и ее размеры увеличиваются довольно быстро (Рис.32-в). Последний случай довольно редкий, но возможен в кристаллах низших сингоний.

Пирамиды роста

Перемещаясь при росте кристалла параллельно самой себе, зарастая или разрастаясь, каждая грань описывает в пространстве так называемую пирамиду роста, опирающуюся на данную грань как на основание (Рис.33-а). На Рис.32 эти пирамиды также были показаны пунктиром. При изменении скоростей роста граней пирамиды роста могут иметь довольно сложную криволинейную форму (Рис.33-б).

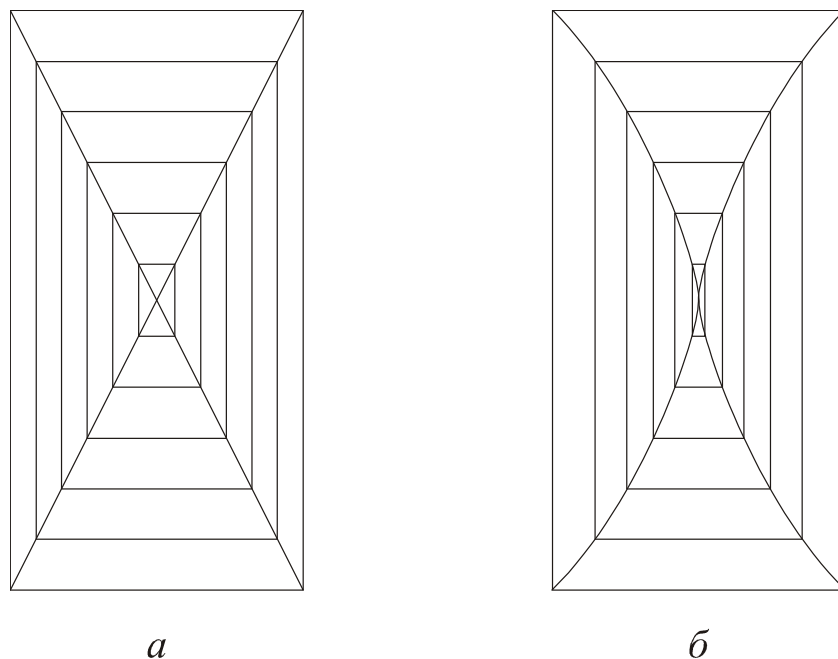


Рис.33. Пирамиды роста: а- при постоянной; б - при переменной скорости роста граней призмы и пинакоида.

Реальный кристалл сложен пирамидами роста. Пирамиды роста граней, принадлежащих разным простым формам, неравноценны по свойствам, в частности по содержанию примесей, дефектности твердости и т.д. Этим реальный кристалл отличается от идеального, совершенно однородного кристалла, у которого пирамиды роста отсутствуют.

Влияние различия в скорости роста граней на огранку свободно растущего кристалла

Свободно растущий кристалл стремится ограняться медленно растущими гранями. Если в качестве затравки использовать выточенный из монокристалла шар, то вначале он покрывается множеством граней. После того, как эти грани входят в соприкосновение, значительная часть их, обладающая повышенной скоростью роста, с течением времени исчезает. Если прекратить рост слишком рано, кристалл не успевает развиваться до характерной для него в этих условиях конечной формы, и мы увидим различные "формы роста" кристаллов данного вещества.

Тенденцию к изменению формы в процесса роста зависят от соотношения скоростей роста различных граней, эти соотношения выводятся из простых геометрических построений, примеры которых приведены ниже

Пример I. Рост гипотетического двумерного кристалла (Рис.34).

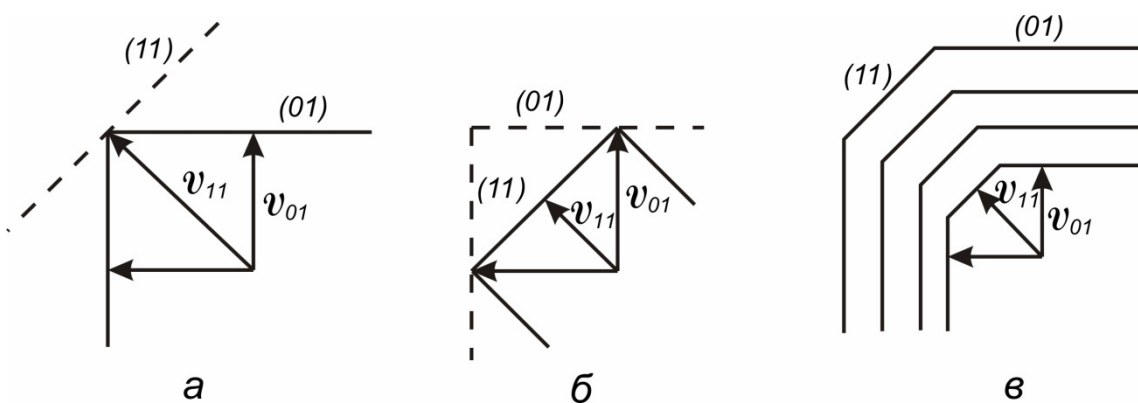


Рис.34. Влияние скоростей роста граней на огранку двумерного кристалла

Если $V_{11}/V_{01} \geq \sqrt{2}$ (Рис.34-а), форма роста будет ограничена только ребрами (01). При $V_{11}/V_{01} \leq \sqrt{2}/2$ (Рис.34-б) в огранке участвуют только края (11). Если же $\sqrt{2}/2 < V_{11}/V_{01} < \sqrt{2}$ (Рис.34-в), существуют и (01) и (11).

Пример 2. Огранка кристалла кубической сингонии часто определяется соотношением скоростей роста граней октаэдра и куба V_{111}/V_{001} . На основании геометрических построений (Рис.35) можно вывести следующие закономерности:

$V_{111}/V_{100} \geq \sqrt{3}$	– грани {100} (куб)
$V_{111}/V_{100} = 2/\sqrt{3}$	– грани {100} и {111} (кубооктаэдр)
$1/\sqrt{3} < V_{111}/V_{100} < \sqrt{3}$	– тоже (комбинации куба и октаэдра)
$V_{111}/V_{100} \leq 1/\sqrt{3}$	– грани {111} (октаэдр)

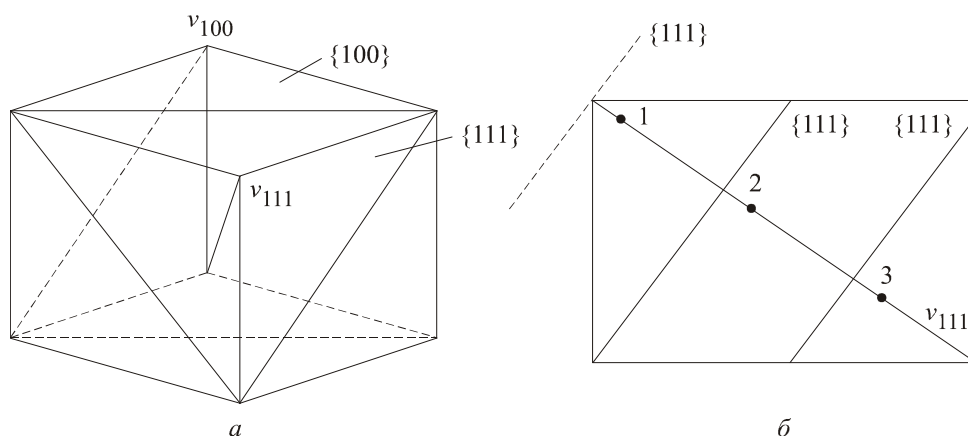


Рис.35. Влияние соотношения скоростей роста граней куба и октаэдра на огранку кристалла.

Откладывая от центра кристалла в определенном масштабе нормальную скорость роста различных граней, можно построить поверхность V_N для кристалла, пространственную диаграмму скорости роста. Сечение такой диаграммы для кристалла NaCl показано на Рис.36.

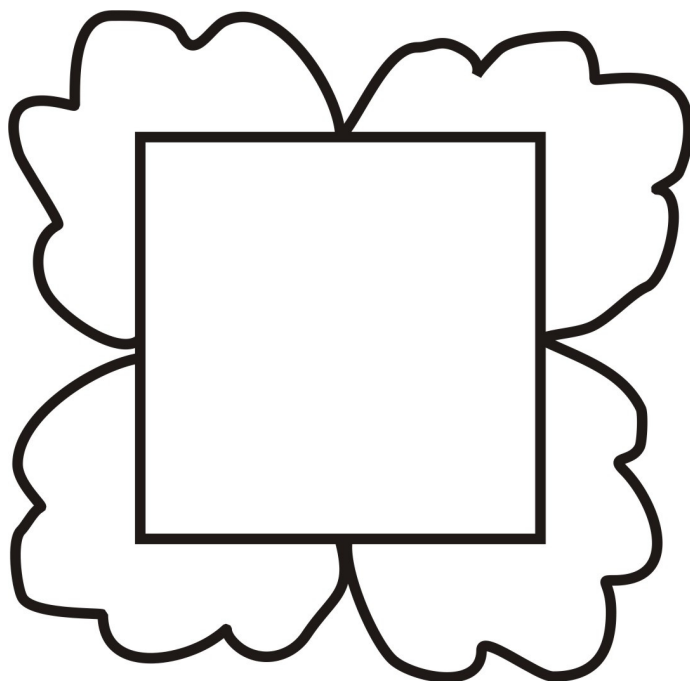


Рис.36. Сечение поверхности скоростей роста V_N кристалла NaCl (схема)

Грани реальные, физически возможные и физически невозможные при свободном росте кристалла

Если бы в огранении кристалла принимали участие все возможные для его решетки плоскости, а их число бесконечно велико, - невозможно было бы найти какие-либо простые закономерности в огранке кристалла. В действительности же дело обстоит иначе: развиваются лишь немногие грани.

Существуют грани реальные, действительно ограняющие кристаллы, и грани, физически возможные, такие, которые могут возникать у кристаллов данного вещества только при определенных условиях роста (например, при использовании затравочного кристалла в виде шара - см. выше). Но большинство плоскостей в кристаллической решетке - грани, физически невозможные. Никогда и ни при каких условиях кристалл ими не ограняется.

Какие же грани растут быстро и зарастают, исчезая в огранке кристалла, а какие медленно - и разрастаются, принимая всё большее участие в огранке кристалла?

Закон Браве

Согласно Браве, огранка кристалла зависит от ретикулярной плотности (плотности упаковки) граней различных простых форм. Ретикулярная плотность равна числу узлов плоской сетки, приходящихся на единицу ее поверхности.

Чем меньше ретикулярная плотность какой-либо грани растущего кристалла, тем больше ее нормальная скорость роста. Поэтому, чем больше ретикулярная плотность данной плоскости, тем чаще она встречается в качестве

реальной грани на кристаллах данного вещества.

Все грани, принадлежащие одной простой форме, например, октаэдру $\{111\}$, додекаэдру $\{110\}$, кубу $\{100\}$ и т.д., имеют одинаковую ретикулярную плотность и поэтому с точки зрения закона Браве должны обладать одинаковой скоростью роста, а отсюда - и одинаковыми размерами. Ниже мы увидим, что так бывает не всегда.

Рассмотрим расчет ретикулярной плотности некоторых плоскостей кубической решетки.

1. Простая кубическая решетка (Рис.37)

Если принять сторону элементарной ячейки за единицу, то за единицу площади плоскости $\{100\}$ приходится одна структурная единица; для грани $\{110\}$ это число составляет $1/1 \cdot \sqrt{2} \sim 0.71$, а для грани $\{111\}$ - $0.5 \cdot \sqrt{3}/0.5 = 0,58$. Очевидно, наибольшей ретикулярной плотностью овладеет грань $\{100\}$.

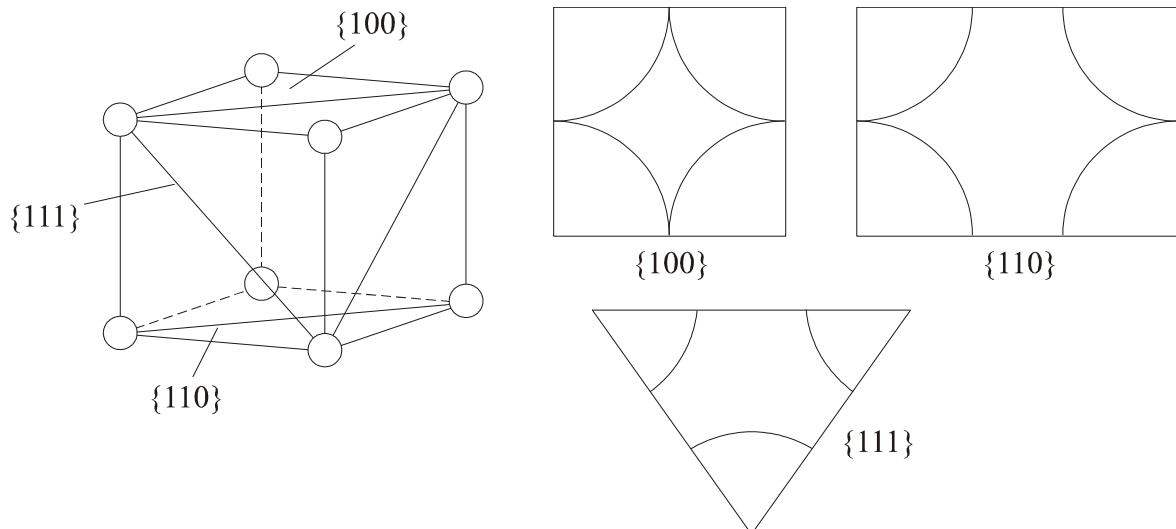


Рис.37. Простая кубическая решетка и ее сечения $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$

2. Объёмноцентрированная решетка (Рис. 38)

Ретикулярная плотность грани $\{100\}$ равна единице, грани $\{111\}$ - 0,58. Наибольшей ретикулярной плотностью ($2/\sqrt{2} = 1,4$) обладает грань $\{110\}$.

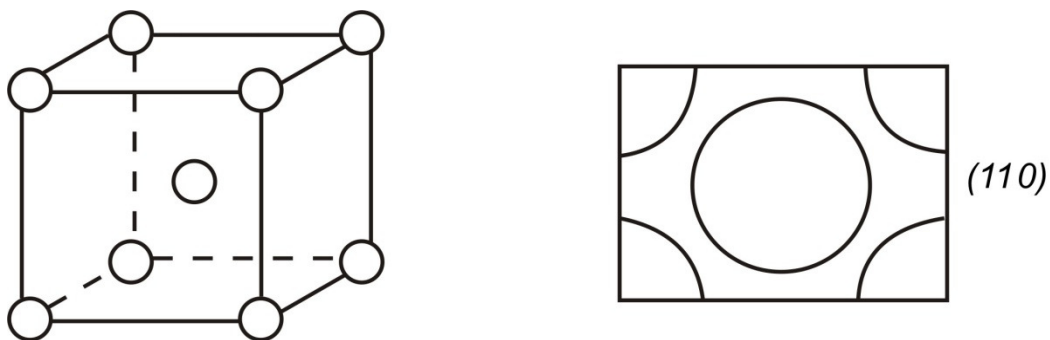


Рис. 38. Элементарная ячейка объемноцентрированной решетки и ее сечение $\{110\}$

3. Гранецентрированная решетка (Рис. 39)

Ретикулярная плотность грани $\{100\}$ составляет 2,0;

грани $\{110\}$ - $2/\sqrt{2} = 1,4$.

Наиболее плотноупакованной оказывается грань $\{111\}$. Её ретикулярная плотность равна $2/\sqrt{3}/2 = 4/\sqrt{3} = 2,3$.

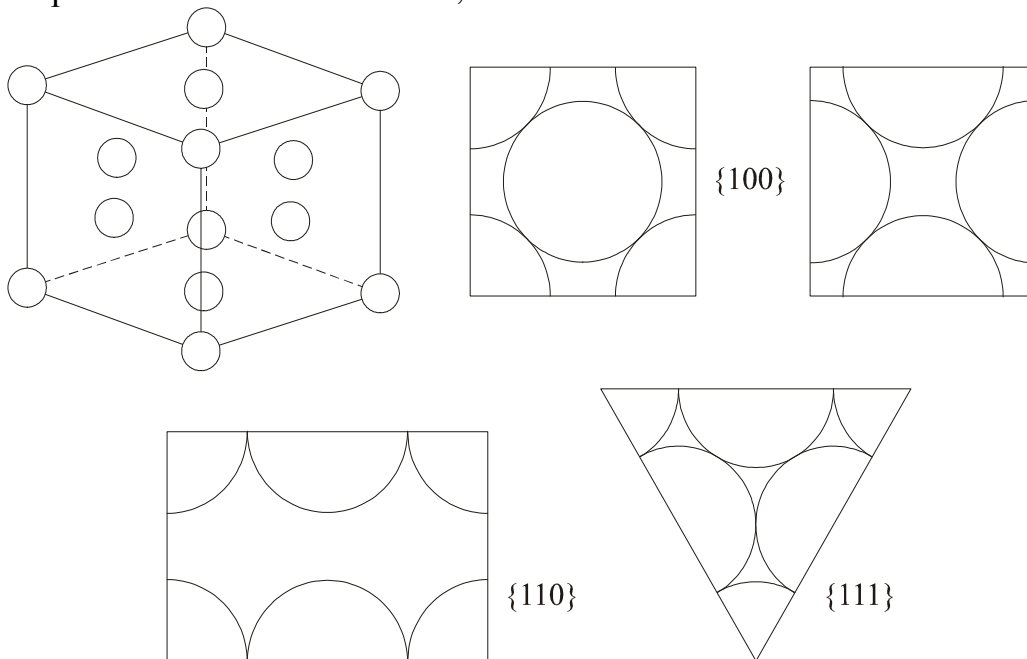


Рис.39. Гранецентрированная решетка и ее сечения: $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$.

Как уже отмечалось, в процессе роста кристалла, быстро растущие грани зарастают и исчезают, и кристалл покрывается медленно растущими гранями. Происходит постепенное изменение огранки кристалла. Закон Браве указывает направление этого изменения, основную тенденцию в изменении огранки. Конечный пункт этого изменения - приобретение кристаллом так называемой равновесной формы, которая уже не подлежит дальнейшим изменениям. С точки зрения закона Браве равновесная форма ограна самыми плотноупакованными гранями.

При таком подходе становится понятным многообразие форм кристаллов одного и того же вещества - все это различные формы роста, в большей или меньшей степени приближающиеся к равновесной форме. Кристалл может иметь

различные формы роста, но обязательно одну равновесную форму. Например, алмаз обычно встречается в следующих формах: 1) октаэдр, 2) ромбододекаэдр, 3) куб, 4) комбинации (октаэдра, куба, додекаэдра), б) различные кривогранные кристаллы. Всё это разные формы роста, а равновесная форма - октаэдр.

Каждый легко может убедиться в том, что из пересыщенного раствора какой-либо соли обычно выпадают кристаллы различной формы - это разные формы роста.

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

В соответствие с законом Браве, кристаллы кубической сингонии чаще всего покрываются наиболее плотноупакованными гранями. $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$. Например, при выращивании монокристаллов свинца (ГЦК) основной формой роста являются грани $\{111\}$. Даже при кристаллизации дендритов свинца последовательность появления граней подчиняется закону Браве: $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$, $\{311\}$.

Закон Браве с успехом оправдывается не только на примере свинца, Для всех металлов с ГЦК-решеткой (Al, Cu, Ag, Au, Pb, γ -Fe, Pt, Ni и др.) наиболее плотноупакованной гранью является, грань $\{111\}$ и действительно равновесной формой этих кристаллов является октаэдр.

Для металлов гексагональной системы (Mg, Zn, Cd) наиболее плотноупакованной гранью является 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.

Закон Браве и огранка кристаллов со структурой алмаза

Равновесная форма кристаллов целого ряда веществ с алмазной или алмазоподобной решеткой на первый взгляд на подчиняется закону Браве. Таковы германий, кремний, а также кристаллы с решеткой типа сфалерита - соединения типа АПВV и АПВVI (GaAs, GaP, ZnS, CdS и т.п.). У них равновесная форма - октаэдр, а не ромбододекаэдр, как следовало бы, судя по ретикулярной плотности граней. Однако это расхождение кажущееся. Разделим мысленно элементарную ячейку алмаза на 8 октантов (Рис.40). Четыре из этих восьми октантов содержат в центра атомы С (октанты, соединенные по ребру, а остальные октанты - "пустые").

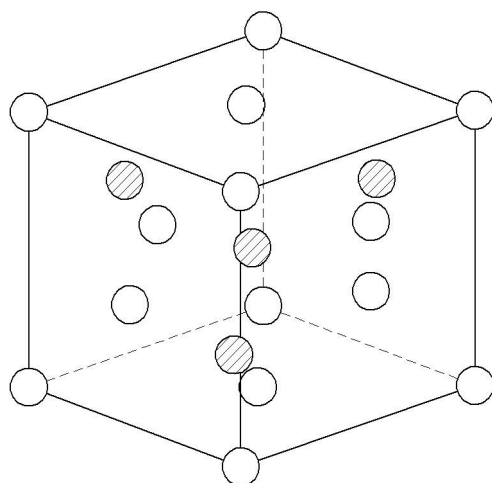


Рис.40. Элементарная ячейка алмаза. Затемнены атомы, занимающие центр октантов.

Рассмотрим плоскость, принадлежащую ромбододекаэдру $\{110\}$ (Рис.41-а). В этой плоскости площадью $1 \times \sqrt{2} = \sqrt{2}$ элементарной ячейке принадлежат 4 атома. Ретикулярная плотность плоскости $\{110\}$ составляет $4/\sqrt{2}$.

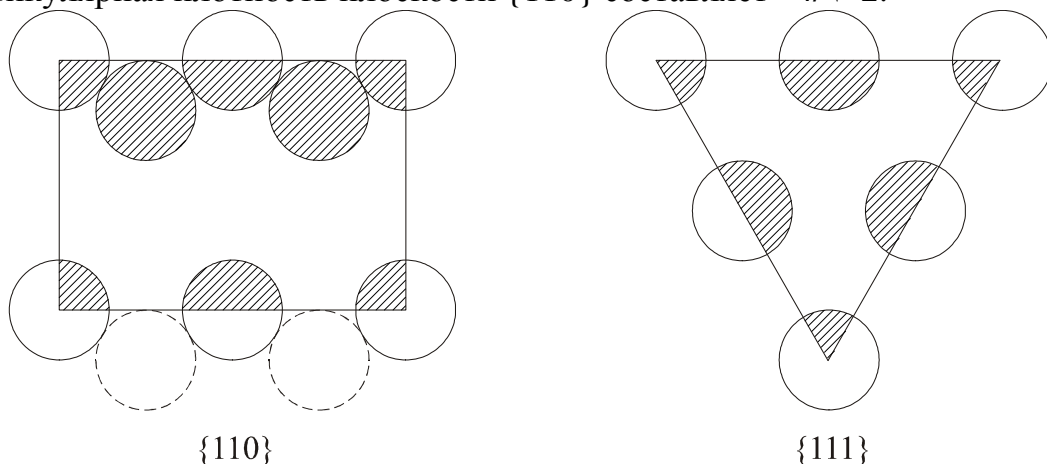


Рис. 41. Сечения элементарной ячейки алмаза по $\{110\}$

Площадь треугольного сечения элементарной ячейки, принадлежащего плоскости $\{111\}$, составляет $\sqrt{3}/2$; на это сечение приходится 2 атома. Ретикулярная плотность сечения $\{111\}$ составляет $4/\sqrt{3}$.

Следовательно, формально ретикулярная плотность сечения $\{110\}$ выше, чем у $\{111\}$.

Однако грани $\{111\}$ расположены не на равных расстояниях друг от друга; они как бы соединены попарно, образуя так называемый "двойной слой". Общая ретикулярная плотность двух граней составляет $8/\sqrt{3}$, среднему положению будет соответствовать ретикулярная плотность $\sim 6/\sqrt{3}$. Эта величина превышает ретикулярную плотность граней ромбододекаэдра. Таким образом, огранка кристаллов с алмазоподобной решеткой соответствует закону Браве.

В заключение следует указать, что, хотя закон Браве и имеет фундаментальное значение, он является приближенной, чисто геометрической схемой, объясняющее далеко не все особенности в развитии кристаллических граней. Ему подчиняется равновесная форма кристаллов 75-80% веществ.

Принцип Гиббса-Вульфа- Кюри

В 1885 году, через несколько лет после появления теории Браве, Пьер Кори сформулировал свою теорию роста кристаллов, согласно которой кристалл, находящийся в равновесия с паром, раствором или расплавом, принимает такую огранку, при которой его поверхностная энергия имеет наименьшее значение.

Подобный же принцип высказал в 1878 г. Гиббс, исходя из термодинамических соображений, но его работы долгое время оставались неизвестными, т.к. были опубликованы в малоизвестном журнале, были насыщены математикой и казались его современникам абстрактными и отвлеченными, многие работы Гиббса остались неизвестными и потом заново "открывались" другими исследователями. Так произошло и с принципом о равновесной форме, который Кюри выдвинул независимо от Гиббса.

Свободная энергия кристалла складывается из его объемной энергии, а также энергии его граней, ребер и вершин. Вклад ребер и вершин кристалла в общий энергетический баланс играет заметную роль только у очень малых кристаллов. Таким образом, во внимание следует принимать лишь объемную и поверхностную энергию кристалла.

Согласно Гиббсу, равновесная форма кристалла обладает минимальной свободной объемной и поверхностной энергией.

У идеальных кристаллов равного объема свободные объемные энергии одинаковы. Поэтому среди всех форм, возможных при данном объеме кристалла, равновесная форма обладает минимальной свободной поверхностной энергией.

$$\sum \sigma_i S_i = \min \quad (V = \text{const}) \quad (16)$$

где σ_i - удельная свободная поверхностная энергия i -той 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 (16) оказывается недостаточным. Свободная объемная энергия равных по объему реальных кристаллов может быть различной в зависимости от числа, качества и распределения дефектов. Свободная объемная энергия внутренних напряжений вызывает образование дислокаций, микротрещин и других дефектов, изменяющих абсолютные и относительные скорости роста граней. Колебания свободной объемной энергии у реальных кристаллов могут оказаться значительно больше их поверхностной энергии, и таким образом перекрывать её влияние на огранку и габитус кристаллов равновесной формы. Поэтому для равновесной формы реального кристалла необходимо учитывать также условие минимума объемной свободной энергии пирамид роста кристалла. Если допустить, что плотность объемной свободной энергии, связанной с нарушениями неоднородности кристалла, постоянна в пределах каждой пирамиды роста и может быть различной у разных пирамид роста, то уравнение Гиббса для реального кристалла можно записать следующим образом:

$$\frac{\rho}{M} \sum_{i=1}^n \mu_i V_i + \sum_{i=1}^n \sigma_i S_i = \min \quad (17)$$

причем $V_1 + V_2 + \dots + V_i = V$

где ρ - теоретическая плотность кристалла;

M - молекулярный вес вещества;

V_1, V_2, \dots, V_i - объемы/пирамид роста;

V - общий объем кристалла;

$\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_i$ - молярные свободные энергии для каждой пирамиды роста;

S_i - площадь i -той грани;

σ_i - ее удельная свободная поверхностная энергия.

Экспериментальное определение равновесной формы кристалла

Если кристалл находится в равновесии с раствором, паром или расплавом, то с точки зрения термодинамики лишь одна форма (равновесная) будет находиться в наиболее устойчивом состоянии. Все остальные формы являются формами роста. Они менее устойчивы и поэтому должны постепенно трансформироваться, все более приближаясь к равновесной. Это обусловливается тем, что равновесное давление пара, равновесная концентрация в растворе и температура плавления для граней равных 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 граней одной простой формы и пересыщенным относительно граней другой простой формы одного и того же кристалла, в результате чего одни грани могут растворяться, а другие расти за их счет. Действительно, на выточенном из кристалла шара, 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, 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 мм 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 ромбододекаэдра {110} исчезли последними, уступив место граням октаэдра {111}.

Эта последовательность соответствует отношению нормальных скоростей роста граней: $V_{111} : V_{110} : V_{100} : V_{122} : V_{112} : V_{120} = 1 : 4,8 : 5,9 : 9,5 : 11,1 : 26,7$. Через шесть месяцев, благодаря попеременному растворению в росту, шар превратился в октаэдр, который в дальнейшем уже не изменялся при небольших колебаниях температуры.

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.

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

Какова же геометрическая форма равновесного кристалла? Гиббс и Кюри не установили связи между выдвинутым ими принципом минимума свободной энергии и геометрической формы кристалла. Это сделал в 1895 году основоположник советской физической кристаллографии Г.В.Вульф.

Теорема Вульфа

В равновесном кристалла расстояния от центра кристалла до граней пропорциональны их удельным свободным поверхностным энергиям (Рис.42):

$$\sigma_i/h_i = \text{const} \quad \text{или} \quad \sigma_1:\sigma_2:\sigma_3:\dots = h_1:h_2:h_3:\dots$$

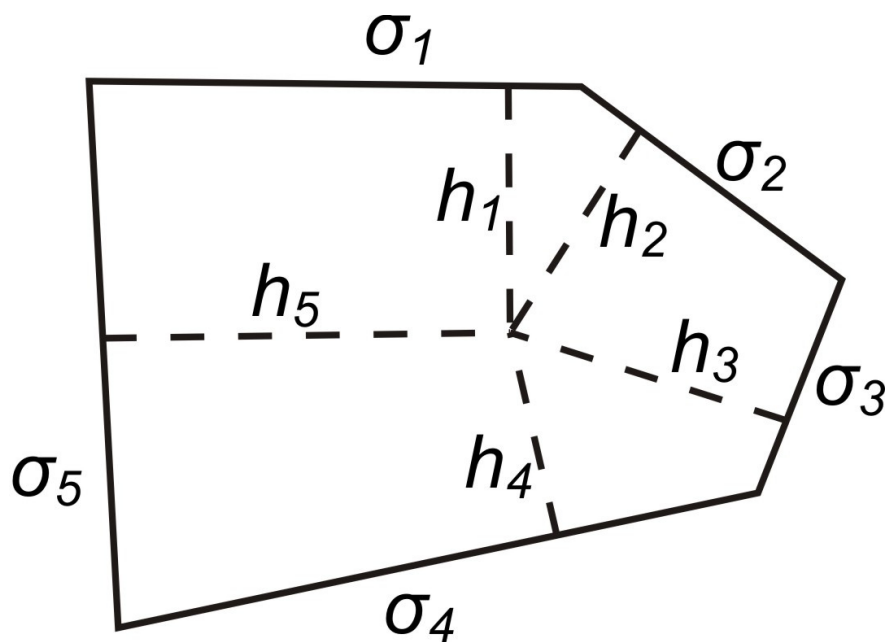


Рис.42. Расстояния от центра до граней в равновесном кристалле

Это положение Вульф вывел исходя из принципа Гиббса-Кюри который с этого времени получил название принципа Гиббса-Вульфа-Кюри (или Гиббса-Вульфа или Кюри-Вульфа).

Теорема Вульфа указывает способ построения равновесной формы. Проведем из некоторой точки ко всем физически возможным граням i перпендикуляры и отложим на них отрезки h_i , пропорциональные соответствующим значениям σ_i . Через полученные точки проводим плоскости, перпендикулярные отрезкам. Полученный таким образом наименьший многогранник представляет собой искомую равновесную форму.

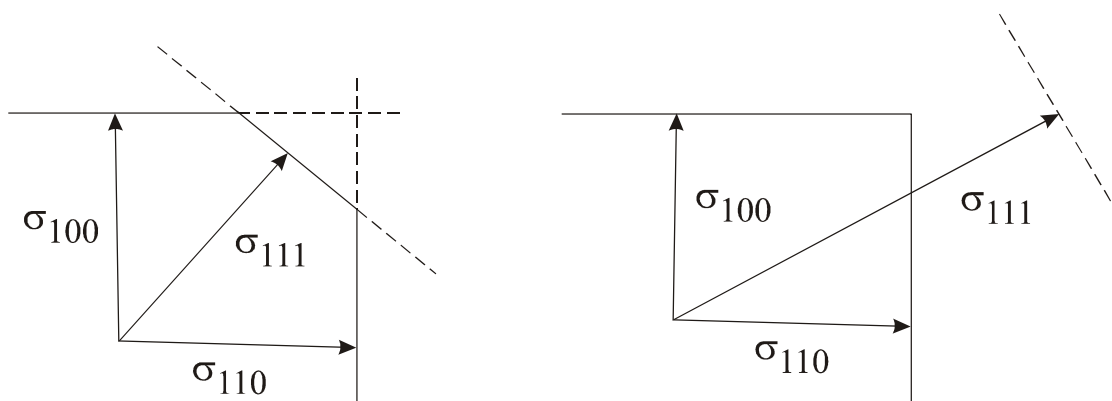


Рис.43. Построение равновесной формы по теореме Вульфа

Грани, более удаленные и пересекающиеся с ближайшими, окажутся физически возможными, они могут существовать в формах роста, но не участвуют в огранке равновесного кристалла (Рис.43).

Очевидно, что аналогичное построение равновесной формы реального кристалла окажется более сложным, поскольку в этом случае следует учитывать не только поверхностную энергию граней, но также и объемную энергию

пирамид роста.

Из Рис.43 напрашивается вывод о том, что скорости роста граней пропорциональны их расстояниям от центра. Иными словами, скорости роста граней пропорциональны удельным поверхностным энергиям этих граней относительно питательной среды, окружающей кристалл; каждая грань растет тем быстрее, чем больше ее поверхностная энергия: $V_{111}/V_{100} = \sigma_{111}/\sigma_{100}$ и т.д. С этих позиций можно вновь вернуться к вопросу о влиянии соотношения скоростей роста граней $\{111\}$ и $\{100\}$ на огранку кристалла - кубической сингонии, поставив форму кристалла в зависимость от поверхностной энергии граней σ_{111} и σ_{100} :

Соотношение $\sigma_{111}/\sigma_{100} > \sqrt[3]{3}$ огранка $\{100\}$

Соотношение $\sigma_{111}/\sigma_{100} < 1/\sqrt[3]{3}$ огранка $\{111\}$

Соотношение $1/\sqrt[3]{3} < \sigma_{111}/\sigma_{100} < \sqrt[3]{3}$ огранка $\{111\}$ и $\{100\}$

Однако все приведенные выше соображения нуждаются в существенной оговорке. Равновесная форма кристалла характеризует его огранку в условиях равновесия со средой. Но при равновесии рост кристалла невозможен. Поэтому учение Гиббса о равновесной форме применимо к действительности лишь в том случае, если принять, что кристаллы, выросшие при весьма малых пересыщениях, имеют формы роста, близкие к равновесным. Иными словами, приведенные выше рассуждения справедливы при условиях, минимально отличающихся от равновесных и обеспечивающих очень медленный рост кристалла.

Поэтому принцип Гиббса-Вульфа-Кюри нельзя применять непосредственно для определения формы крупного растущего кристалла.

Аналогичные соображения можно высказать и в ответ на вопрос о том, как согласуется образование дендритных, т.е. весьма разветвленных и явно не обладающих минимальной поверхностной энергией кристаллов с принципом Гиббса-Вульфа-Кюри. Принцип Гиббса-Вульфа-Кюри указывает термодинамическое направление процесса, а скорость роста граней - это уже вопрос кинетики. Скорость роста и многообразие форм кристаллов данного вещества определяются в основном элементарными процессами, происходящими на фазовой границе и переносом вещества и теплоты в маточной среде и в кристалле. Однако и дендритные кристаллы стремятся ограняться гранями с наименьшей поверхностной энергией. Таким образом, тенденцию в изменении огранки принцип Гиббса-Вульфа-Кюри все же показывает.

Чем крупнее кристалл, тем дальше друг от друга отстоят его грани, тем более разными оказываются реальные условия их роста, тем сильнее сказывается кинетические процессы. Лишь форма микрокристалла вполне определяется поверхностной энергией его граней.

Вообще говоря, принцип Гиббса-Вульфа-Кюри не противоречит закону Браве - с увеличением плотности упаковки, по мере сближения атомов свободная поверхностная энергия грани уменьшается. Однако прямой зависимости здесь не существует, т.к. поверхностная энергия является функцией не только ретикулярной плотности, но зависит также от характера связи между атомами (ионами), энергии связи и т.д. Поэтому сведения, которые дает принцип Гиббса-

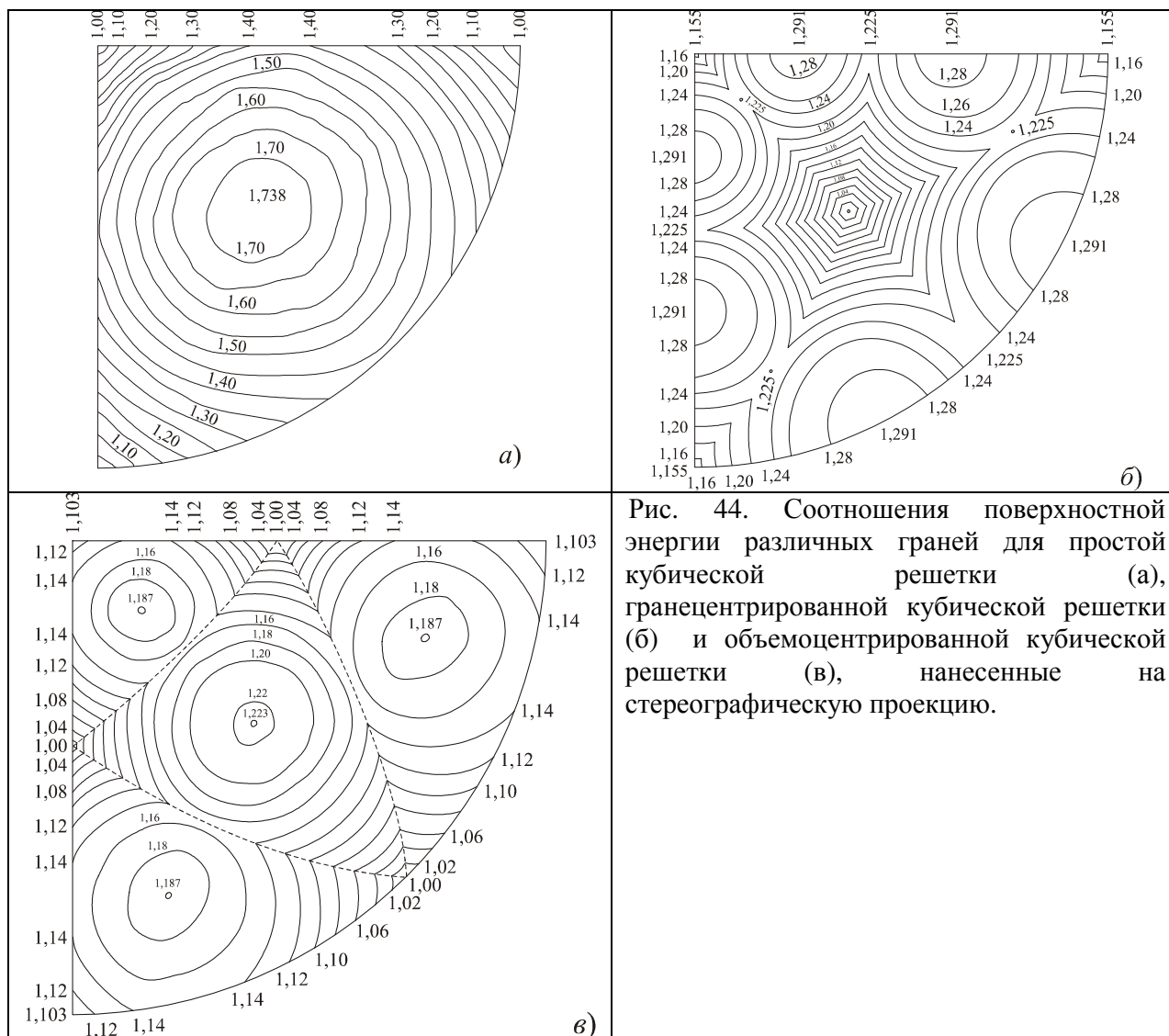
Вульфа-Кюри, оказываются более полными.

Так, например, изменение огранки кристаллов при добавлении поверхностно активных веществ необъяснимо с точки зрения закона Браве (ретикулярная плотность граней не меняется) и хорошо объясняется с позиции принципа Гиббса-Вульфа-Кюри. По-разному адсорбируясь на разных гранях, поверхностно-активные вещества по-разному уменьшают их свободную поверхностную энергию, изменяя соотношение между поверхностной энергией граней разных простых форм. В результате изменяется соотношение нормальных скоростей роста граней разных простых форм и отсюда - и огранка кристалла.

Другим примером может служить огранка кристаллов соединений с алмазоподобной решеткой ($A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$). В соответствии с законом Браве равновесной формой этих кристаллов является октаэдр. При этом закон Браве не учитывает того обстоятельства, что при наличии атомов двух типов (например, галлия и мышьяка) решетка оказывается полярной. Если одна из граней (111) образована атомами галлия, то противоположная грань кристалла (111) - атомами мышьяка. Четыре грани октаэдра оказываются "галлиевыми" и четыре - "мышьяковистыми". При одинаковой ретикулярной плотности грани, образованные атомами галлия и мышьяка, физически различны. Это обстоятельство сказывается на огранке кристалла: "мышьяковистые" грани стремятся разрастись и вытеснить "галлиевые", хотя в огранке участвуют и те и другие грани. Отсюда вывод: "мышьяковистые" грани обладают меньшей поверхностной энергией, чем "галлиевые".

Это обстоятельство, в свою очередь, подтверждается при травлении граней. Если травить грани для определения дислокаций, то на "мышьяковистых" гранях ямки травления - невыразительные, плохо оформленные. Напротив, на "галлиевых" гранях ямки травления очень четкие, и процесс травления идет быстрее (поверхностная энергия этих граней больше).

Таким образом, определение равновесной формы позволяет оценить относительные значения поверхностной энергии различных граней кристалла. Это весьма существенно, ибо до сих пор не существует способа, позволяющего вполне достоверно рассчитать или измерить поверхностную энергию реального кристалла. Как экспериментальные, так и расчетные данные, полученные разными авторами для различных граней одного и того же вещества, отличаются очень сильно. Положение осложняется еще и тем, что свободная поверхностная энергия грани зависит от того, в какой среде находится кристалл. Расчетные данные обычно относятся к кристаллу, находящемуся в вакууме. Однако растущий кристалл находится не в вакууме, а в расплаве, паре или растворе (даже, если в силу каких-то причин ампула, в которой растет кристалл, эвакуирована), и интерес представляет именно свободная энергия кристалла на границе его раздела с расплавом, паром или раствором, огранка равновесной формы, а также изучение форм роста и тенденции в их изменении позволяют судить об относительной свободной энергии граней разных простых форм кристалла данного вещества. Диаграммы поверхностной энергии разных граней некоторых решеток кубической системы представлены на Рис. 44.



Элементарные процессы роста кристаллов

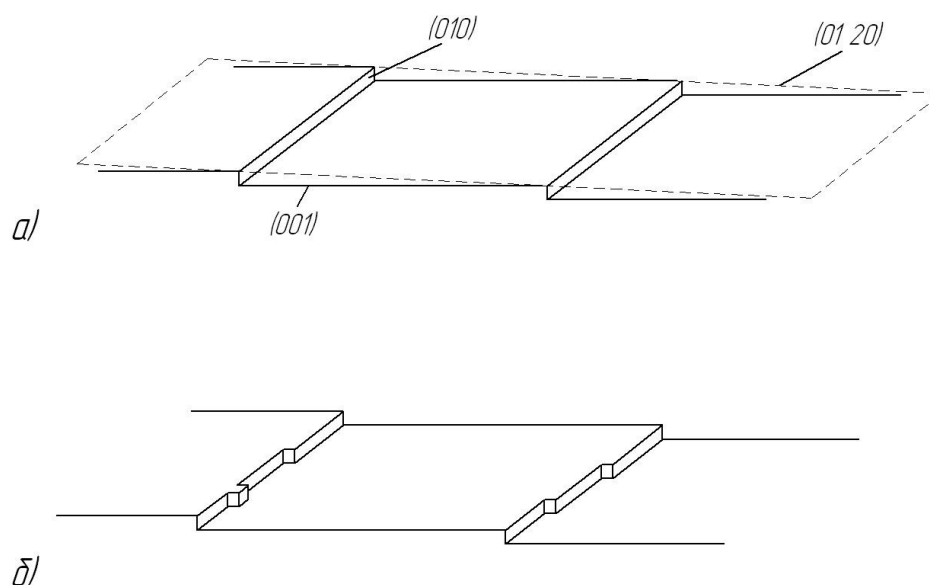


Рис.45. Ступени на грани кристалла: а - $T=0^\circ\text{K}$; б- $T>0^\circ\text{K}$

Температурная зависимость количества изломов определяется множителем $e^{-W/kT}$, где W - энергия, необходимая для образования излома на ступени. Если принимать во внимание лишь взаимодействие с ближайшими соседями ϕ_1 , то энергия образования излома $W=\phi_1/2$. Это значение W соответствует увеличению энергии боковой поверхности ступени при образовании излома. Поскольку W мало, количество изломов будет значительным. При $T \sim 300^\circ\text{K}$, ($\phi_1 = 0,15 \text{ эВ}$) один излом приходится на каждые десять молекул ступени. При повышении температуры изломы на ступенях становятся более многочисленными. При температуре $0,5 - 0,8 T_{\text{пл}}$ один излом приходится на каждые четыре молекулы ступени.

Во время роста кристалла вероятность присоединения частиц к поверхности грани, в двугранный и трехгранный углы оказывается различной, поскольку энергия связи частиц в этих положениях сильно отличается (ϕ_1 , $2\phi_1$, и $3\phi_1$ соответственно, учитывая взаимодействие лишь с ближайшими соседями). Эти соображения показывают, что с энергетической точки зрения наиболее выгодно присоединение новых частиц в изломах. При этом увеличивается объем кристалла, но не изменяется площадь его поверхности (т.е. в уравнении (19) $\Delta G'$ уменьшается, а $\Delta G''$ остается без изменения).

Изломы играют исключительно важную роль при росте кристалла, т.к. именно здесь происходит присоединение к кристаллу новых атомов или молекул. Иными словами, кристалл растет только тогда, когда на его гранях имеются ступени - недоукомплектованные атомные плоскости, на которых существуют изломы.

Следует заметить, что ребра, и вершины кристалла в смысле возможности флуктуации эквивалентны ступеням; при $T>0^\circ\text{K}$ они оказываются в атомарном масштабе размытыми. Поэтому возможно присоединение новых атомов на ребрах и вершинах кристалла, тем более что питание ребер и особенно вершин - более обильное, чем граней.

Торцевая поверхность ступеней очень мала и составляет $\sim 0,01\%$ всей поверхности кристалла. Поэтому большинство частиц, приходящих к кристаллу

из материнской фазы, не попадает сразу в изломы или на боковые поверхности ступеней. Столкнувшись с кристаллом, они адсорбируются и диффундируют по его поверхности до тех пор, пока не найдут устойчивого положения (в излома ступени), либо вновь не перейдут в окружающую среду (Рис.46). Эти процессы особенно характерны для роста из газовой фазы.

Поступление частиц к поверхности кристалла происходит и тогда, когда кристалл не растет, а находится в равновесии с материнской фазой. В этом случае число адсорбированных частиц равно числу частиц, уходящих с поверхности кристалла (испаряющихся) в материнскую фазу (динамическое равновесие).

Для характеристики поверхностной диффузии воспользуемся понятием среднего диффузионного пробега λ_s частицы за время τ_s ее жизни на поверхности в адсорбированном состоянии. Согласно Эйнштейну,

$$\lambda_s^2 = D_s \tau_s \quad (18)$$

где D_s - коэффициент диффузии.

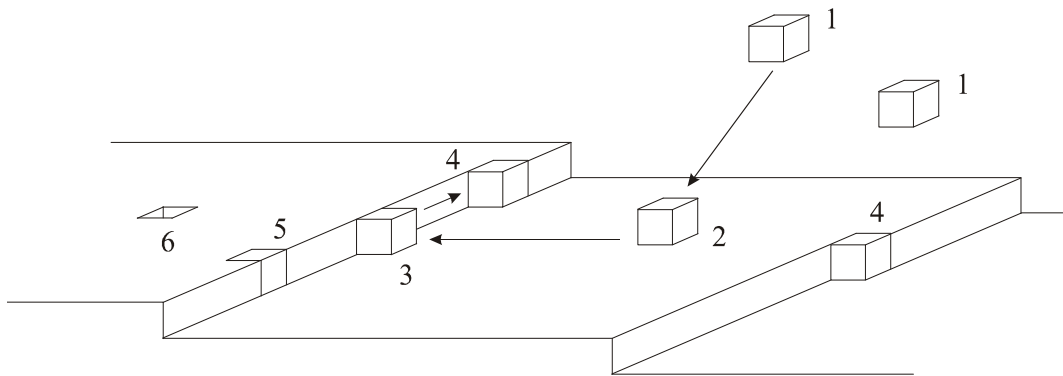


Рис.46. Различные положения частиц у поверхности растущего кристалла.

1 - Частица в материнской фазе; 2 - частица, адсорбированная на поверхности; 3 - частица, адсорбированная на ступени; 4 - частица в изломе; 5 - частицы, составляющие край ступени; 6 - вакансии в поверхностном слое.

Для простых молекул

$$D_s = \alpha^2 \nu \exp(-U_s/kT),$$

$$1/\tau_s = \nu \exp(-W'/kT)$$

где U_s - энергия активации перехода между двумя соседними положениями равновесия молекулы на поверхности;

α - расстояние между этими положениями;

W' - энергия испарения молекулы с поверхности

($W' = 1/2 W$, где W - теплота сублимации),

ν - средняя частота колебания адсорбированных частиц. Для моноатомных веществ она примерно такая же, как частота атомных колебаний.

Тогда из уравнения (18) получаем:

$$\lambda_s = \alpha \exp[(W' - U_s)/2kT] \quad (19)$$

Диффузия на поверхности играет существенную роль, если $\lambda_s \gg \alpha$, а это возможно, если $W' > U_s$. Практически последнее условие всегда соблюдается. Следовательно, $\lambda_s \gg \alpha$ (и быстро возрастает с уменьшением температуры).

Для разных граней λ_s имеет разное значение, т.к. значения W' и U_s для разных граней разные. Для грани (100) ГЦК решетки $\lambda_s \sim 3 \times 10^3 \alpha$, т.е. на порядок больше, чем для плотно-упакованной грани (111) ($\lambda_s = 4 \times 10^2 \alpha$).

Концентрация изломов значительно превышает концентрацию молекул, диффундирующих в адсорбированном слое и вдоль ребра ступени. Например, при 300°K и $\phi_1 = 0,15$ эВ одна диффундирующая вдоль ребра ступени молекула приходится на 100 молекул ступени.

В заключение следует заметить, что наряду с отдельными атомами к поверхности кристалла могут присоединяться и целые агрегаты - "дозародыши". По мере отклонения от равновесия количество агрегатов увеличивается, а критический размер зародыша уменьшается. Поэтому процесс присоединения агрегатов приобретает все большее значение, в общем балансе. Присоединение агрегатов вызывает появление дефектов решетки и может превратить растущий кристалл в поликристалл. Для повышения качества нужно выращивать кристаллы при малых переохлаждениях, например, медленно (0,1°С в сутки) снижая температуру раствора в кристаллизаторе. Для того, чтобы при этом скорость роста не уменьшалась, кристаллизатор должен иметь достаточно большие размеры.

Тангенциальная скорость роста

В результате присоединения атомов ступени перемещаются вдоль граней кристалла. Скорость этого перемещения называется тангенциальной скоростью роста кристалла V_T . Она значительно превышает нормальную скорость роста V_N : $V_T \gg V_N$

Каково же происхождение ступеней, без которых невозможен рост кристалла?

Механизм роста кристалла

Поверхность растущего кристалла в атомарном масштабе может быть либо гладкой, либо шероховатой. От рельефа грани и условий роста зависит и механизм роста. Различают три основных механизма роста кристаллов.

Рост шероховатых граней

Если принять, что частицы вещества имеют форму кубиков, то шероховатые грани будут или ступенчатыми или состоять из большого количества трехгранных пирамид (Рис.47). Ступенчатые грани растут в результате образования одномерных зародышей, а грани, состоящие из трехгранных пирамид, - в результате присоединения одиночных атомов.

Учитывая высокую концентрацию изломов на ступенчатых гранях, присоединение новых частиц практически не требует преодоления потенциального барьера.

Поэтому такие грани растут при минимальном пересыщении или переохлаждении системы. Температура и концентрация в маточной среде вблизи шероховатых граней близка к равновесным значениям.

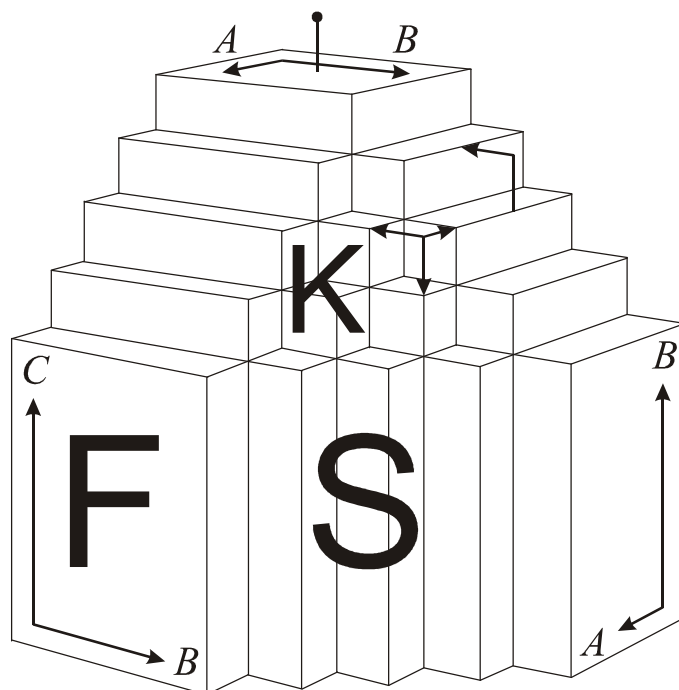


Рис.47. Атомарно гладкие (F) и шероховатые грани в кристаллах с решеткой типа NaCl: S- грани ступенчатые; K- состоящие из трехгранных пирамид. Грани ступенек и пирамид являются гранями куба $\{100\}$.

Скорость отложения вещества на таких гранях лимитируется, главным образом доставкой вещества из окружающей среды или интенсивностью отвода теплоты кристаллизации. Поэтому шероховатые грани, особенно образованные трехгранными пирамидами, растут быстрее всех других граней и исчезают из огранки кристалла. В результате при свободном росте кристалл ограняется атомарно гладкими поверхностями, с малыми миллеровскими индексами; шероховатые грани никогда не участвуют в огранке кристалла равновесной формы.

Этот механизм роста особенно характерен при росте кристалла из раствора или из газовой фазы.

Однако при кристаллизации расплава часто имеет место так называемый управляемый рост кристалла, когда форма и положение фронта кристаллизации соответствуют изотермической поверхности кристаллизации и поддаются в определенных пределах регулировке.

Трудно однозначно ответить на вопрос о строении границы раздела между кристаллом и расплавом. Это строение, во-первых, может быть ступенчатым, вполне аналогичным строению границы кристалл-пар. С другой стороны, при определенных условиях, зависящих от природы связи, ориентации грани и температуры, термические флуктуации способны разрушать плотные грани,

делая их шероховатыми в атомном масштабе.

Во всяком случае, если поверхность раздела хотя бы незначительно отклоняется от плотно-упакованной плоскости (соответствующей атомарно гладкой грани), на ней должны образоваться ступеньки высотой, равной межатомному расстоянию - элементарные ступени, покрытые изломами вследствие термических флуктуации. Эти ступеньки должны располагаться тем теснее, чем больше угол наклона (Рис.48).

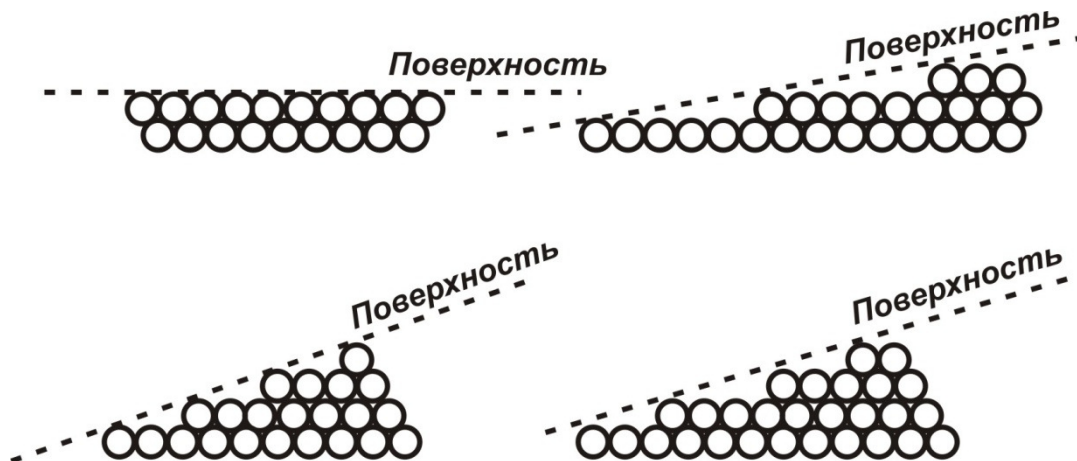


Рис.48. Моноатомные ступеньки на различных кристаллографических гранях

В результате "встраивания" атомов по изломам ступенек последние должны передвигаться по поверхности раздела справа налево. Скорость такого "бокового" движения ступеней (тангенциальная скорость роста) должна зависеть от скорости теплоотвода через поверхность раздела, а также от выделения скрытой теплоты кристаллизации.

Выделение тепла в процессе затвердевания приводит к тому, что ступеньки, ближе расположенные друг к другу, растут медленнее, чем широкие ступеньки. Поэтому широкие ступеньки будут нагонять медленно движущиеся группы более узких ступенек и в дальнейшем замедлять скорость своего роста. Таким образом, атомные ступеньки равной высоты не будут неподвижными, а должны стремиться к объединению в группы ступенек, которые довольно равномерно распределяются по всей плоскости поверхности раздела. В итоге происходит образование ступенек заметной высоты, каждая из которых состоит из группы более мелких (атомных) ступеней (Рис.49).

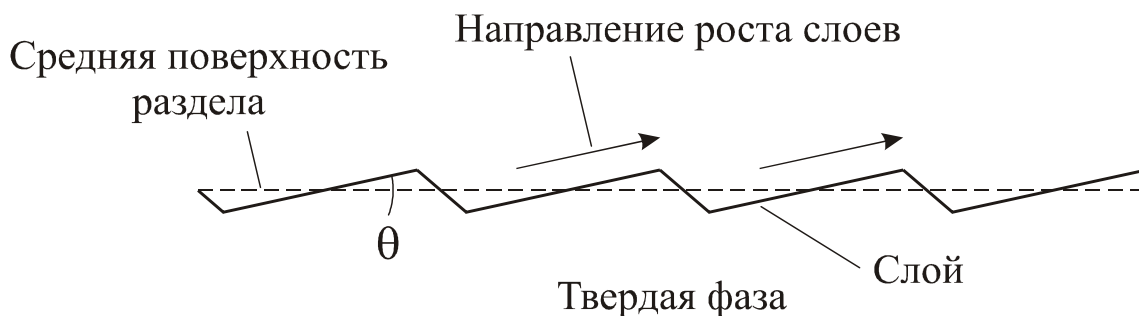


Рис.49. Группы ступенек, образующих различимые под микроскопом уступы

Чем больше угол между средней поверхностью раздела и соответствующей плотноупакованной плоскостью, тем уже эти ступеньки моноатомной высоты и тем ближе друг к другу их ребра. Вероятность соединения их в группы при этом уменьшается. Уменьшается и вероятность образования видимых ступенек.

Очевидно, при выращивании монокристаллов из расплава целесообразно вести процесс таким образом, чтобы фронт кристаллизации совпадал не с плотноупакованной, а с шероховатой гранью, обладающей наибольшим количеством трехгранных углов-изломов. С этой точки зрения оптимальное направление роста кристаллов типа $A^{III}B^{VI}$ не $\langle 111 \rangle$ (как это обычно принято), а $\langle 311 \rangle$. Поверхность $\{311\}$ имеет ступенчатое строение и состоит из ступеней $\{100\}$ и подступеней $\{111\}$. Недавно появилось сообщение и об управляемом росте кристаллов из раствора.

Рост атомарно гладких граней

После зарастания быстрорастущих шероховатых граней с высокими индексами свободно растущий кристалл оказывается ограненным плотноупакованными гранями с малыми индексами. Эти грани являются атомарно гладкими и лишены ступенек. Существуют два независимых механизма роста таких граней.

Совершенная грань растет при помощи образования двумерных зародышей, в результате последовательного отложения слоев (толщиной в один или несколько параметров решетки).

Несовершенная грань кристалла, имеющая выходы дислокаций, всегда содержит ступеньку, благодаря которой возможен рост.

Концепция, основанная на образовании двумерных зародышей, была предложена Гиббсом и развита в дальнейшем Фольмером, Косселем, Странским, Каишевым и др.

Теория роста несовершенного кристалла, содержащего винтовые дислокации, была выдвинута Франком, а затем детально развита в работе Бартона, Кабреры и Франка.

Так как большинство кристаллов являются несовершенными, то их рост обычно происходит согласно механизму, предложенному Франком.

Рост атомарно гладкой грани в результате образования двумерных зародышей

Атомарно гладкая совершенная грань может расти только благодаря возникновению на ее поверхности двумерных зародышей новых молекулярных слоев. Двумерный зародыш представляет собой "остров" нового мономолекулярного слоя на поверхности кристалла. Иными словами, образование новой атомной плоскости в растущем кристалле в известной степени напоминает процесс образования новой фазы.

После образования двумерного зародыша его дальнейший рост, заканчивающийся образованием новой атомной плоскости, происходит без всякого труда.

Если степень пересыщения невелика, то скорость образования двумерных зародышей настолько мала по сравнению со скоростью их роста, что образование полной атомной плоскости успеет закончиться до появления нового зародыша, вследствие чего рост кристаллов получает характер правильного наслаивания одной атомной плоскости на другую.

Спонтанное образование двумерных зародышей подчиняется тем же закономерностям, что и образование трехмерных зародышей. Поэтому можно говорить о критическом размере двумерных зародышей, о зависимости критического размера от переохлаждения (пересыщения) и т.д.

Однако при равных переохлаждениях (пересыщениях) критический размер двумерных зародышей меньше критического размера трехмерных зародышей, меньше и та флуктуация энергии, которая требуется для возникновения двумерного зародыша.

Свободную энергию образования двумерного зародыша в форме диска (Рис.50) определим по формуле, аналогичной формуле (19-а) для свободной энергии образования трехмерного зародыша:

$$\Delta G = 2 \pi r \alpha \sigma - \pi r^2 \alpha \Delta G_v \quad (20)$$

где r - радиус зародыша;

α - высота зародыша;

σ - удельная поверхностная свободная энергия;

ΔG_v - свободная энергия превращения единицы объема.

Первый член правой части уравнения характеризует свободную энергию боковой поверхности зародыша, второй - объемную свободную энергию.

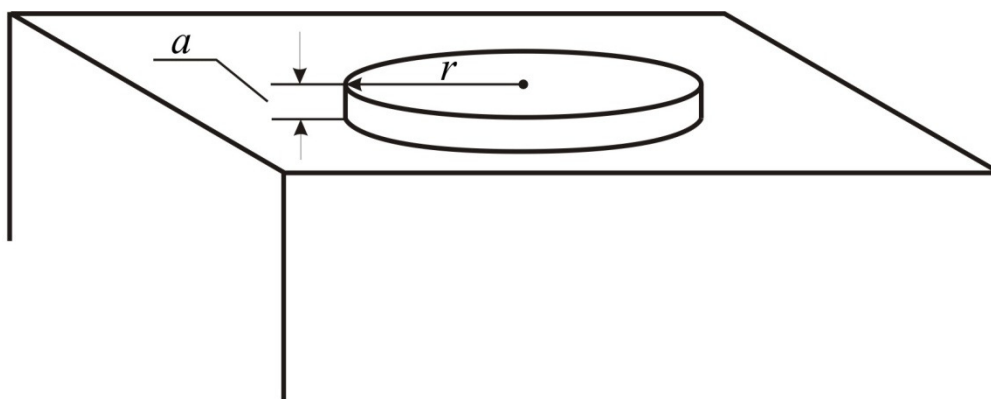


Рис.50. Образование двумерного зародыша в форме диска на гладкой грани кристалла

Для роста кристалла необходимо образование двумерных зародышей критического размера, ибо только они способны расти и образовывать новую атомную плоскость. Критический радиус зародыша находим из условия $\partial \Delta G / \partial r = 0$;

$$\partial \Delta G / \partial r = 2 \pi \alpha \sigma - 2 \pi r_c \alpha \Delta G_v = 0 \quad r_c = \sigma / \Delta G_v \quad (21)$$

Для одного и того же вещества критический радиус двумерного зародыша вдвое меньше, чем трехмерного ($2\sigma/\Delta G_v$).

Свободная энергия критического зародыша

$$\Delta G_c = \pi \sigma^2 \alpha / \Delta G_v \quad (22)$$

Высота зародыша α зависит от того, на какой плоскости происходит его образование. Например, у паратолуидина

$d_{100} = 2,99 \text{ \AA}$, $d_{010} = 4,53 \text{ \AA}$, $d_{001} = 5,83 \text{ \AA}$. Чем больше межплоскостное расстояние, тем больше ΔG_c .

При расчетах иногда пренебрегают объемной составляющей энергии образования зародыша и учитывают только свободную энергию боковой поверхности зародыша.

Скорость образования двумерных зародышей характеризуется числом зародышей N , образующихся за единицу времени на 1 см^2 поверхности грани, и выражается уравнением, аналогичным соответствующему уравнению для трехмерных зародышей:

$$N = B \exp(-\Delta G_c / kT) \quad (23)$$

где B - коэффициент, характеризующий скорость поступления атомов извне к поверхности кристалла. При росте из газовой фазы $B \sim 10^{20} \text{ сек}^{-1}$.

Подставляя в уравнение (23) значение ΔG_c из уравнения (22), получаем уравнение (24), характеризующее зависимость скорости образования двумерных зародышей от степени пересыщения γ :

$$N = B \exp \left[- \pi \sigma^2 \alpha M / \rho k R T^2 \ln \gamma \right] \quad (24)$$

Согласно теории роста совершенного кристалла, должно существовать некоторое критическое пересыщение $\beta_c = \gamma - 1$, необходимое для образования двумерных зародышей. При пересыщении $\beta < \beta_c$ зародыши не образуются, и поэтому рост кристалла прекращается. Это критическое пересыщение β_c составляет:

$$\beta_c = \exp[\pi \sigma^2 \alpha M / \rho k R T^2 \ln (B/N)] - 1 \quad (25)$$

При $\beta > \beta_c$ скорость роста определяется скоростью поступления вещества к фронту кристаллизации или (при росте из расплава) скоростью отвода тепла от фронта кристаллизации.

После возникновения двумерного зародыша перемещение образовавшейся при этом ступени происходит быстро и не лимитирует скорости роста кристалла. Она целиком зависит от скорости образования зародышей. При пересыщении выше критического нормальная скорость роста кристалла V_N пропорциональна пересыщению β (Рис.51). Величина критического пересыщения довольно значительна ($\beta \sim 50\%$).

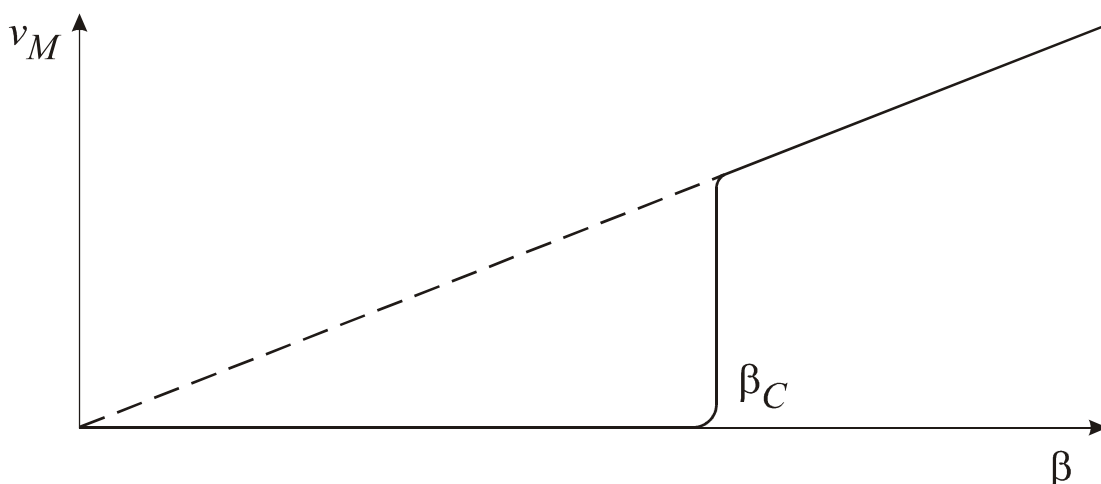


Рис.51. Зависимость нормальной скорости роста совершенной грани кристалла от степени пересыщения β

Справедливость приведенных выше рассуждений можно подтвердить экспериментально, исследуя процессы роста и испарения весьма совершенной грани кристалла паратолуидина. Известно, что процессы декристаллизации (растворения, испарения и т.д.) обратны процессам кристаллизации.

Из тонкого сопла на грань кристалла паратолуидина направляли струю ненасыщенного пара этого вещества, постепенно увеличивая недосыщение пара. Испарение кристалла начиналось лишь при достижении определенного критического недосыщения, равного пересыщению, при котором начинался рост грани (Рис.52).

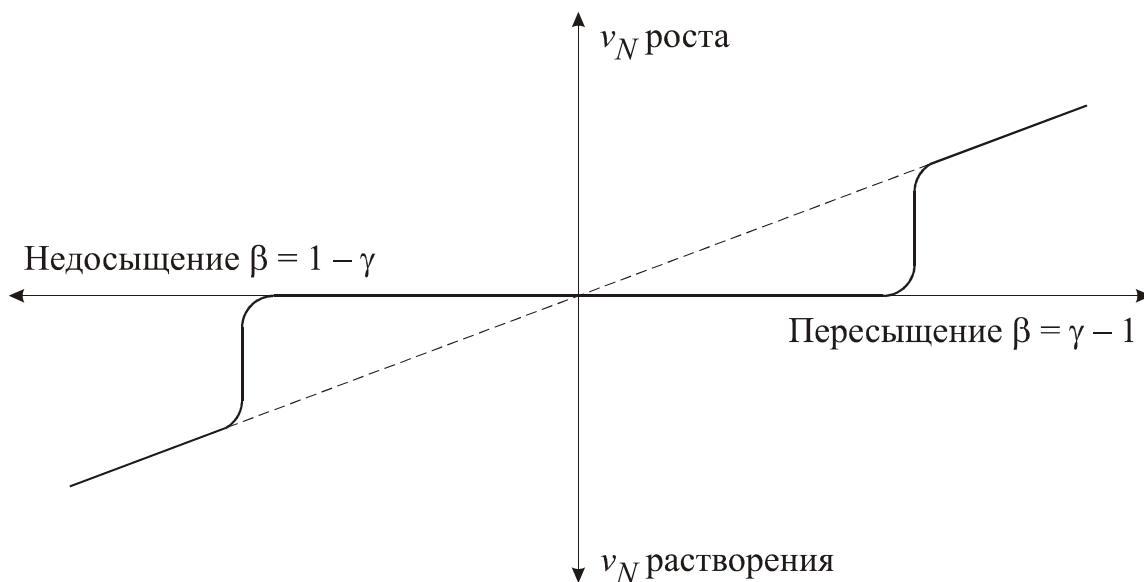


Рис.52. Теоретическая кривая скорости роста и скорости испарения совершенного кристалла

Тем не менее, практика показывает, что в подавляющем большинстве случаев кристаллы растут при пересыщении, которое значительно меньше критического (например, при $\beta = 1\%$). Как это объяснить? Ведь в этом случае

образование двумерных зародышей становится невозможным! Для объяснения этого явления в 1949 г. Франком была выдвинута так называемая дислокационная теория роста кристаллов.

Дислокационный механизм роста атомарно гладких граней

Выходя на поверхность кристалла, винтовая дислокация создает на этой поверхности незарастающую ступень. Высота ступени равна проекции вектора Бюргерса дислокации на нормаль к поверхности; если дислокация нормальна к поверхности, то высота ступени равна по величине вектору Бюргерса (Рис.53-а).

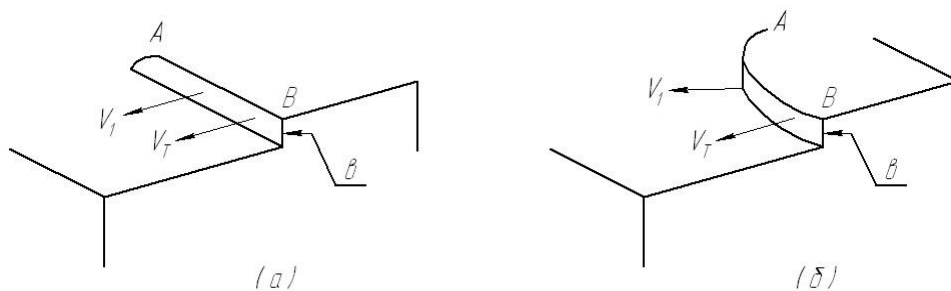


Рис.53. Выход винтовой дислокации на поверхность кристалла (а) и изгиб ступени в процессе ее движения вдоль грани (б)

В результате присоединения атомов к этой ступени она начинает передвигаться вдоль грани кристалла, причем все участки ступени (за исключением точки выхода оси дислокации А и небольшого прилегающего к ней района) перемещаются с одинаковой тангенциальной скоростью V_T . Чем дальше любая точка ступени удалена от выхода оси дислокации А, тем меньше ее угловая скорость. Поэтому ступень изгибается и образует спираль (Рис.54); на грани кристалла возникает холмик роста.

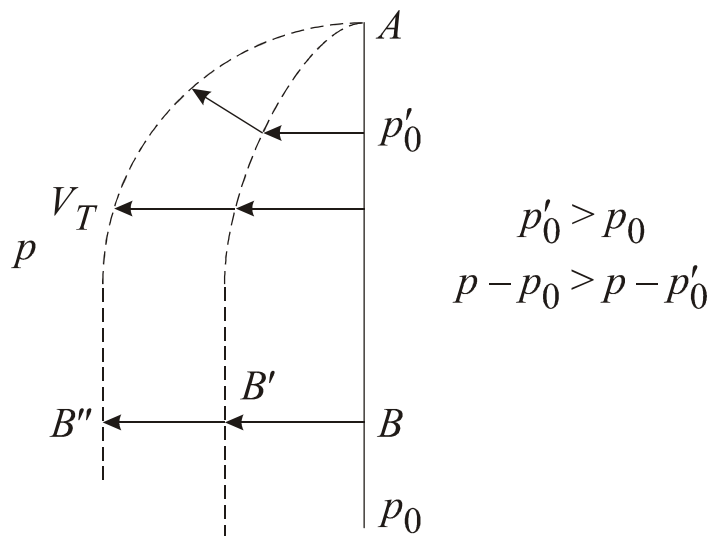


Рис.54. Изгиб ступени и образование спирали при выходе винтовой дислокации на поверхность кристалла (вид сверху)

Вблизи оси дислокации (близ точки А) будет сказываться зависимость

пересыщения от радиуса кривизны ступеньки. Чем больше кривизна, тем больше равновесное давление пара, и, следовательно, тем ниже эффективное пересыщение и тем меньше скорость роста. Допустим, давление пара P над гранью превышает равновесное давление P_0 . Так как радиус кривизны спиральной ступени возле точки А значительно меньше, чем в других точках, то и равновесное давление P'_0 , оказывается более высоким. Эта закономерность аналогична зависимости равновесного давления, концентрации и температуры от размера частиц. Эффективное пересыщение близ точки А оказывается меньше, чем над остальными участками спирали:

$$P - P'_0 < P - P_0$$

Если кривизна слишком велика (радиус меньше критического: $\rho < \rho_c$), то рост происходит не может, вследствие чего в центре дислокации, вдоль ее оси, должен проходить полый, пустой канал, который образуется в процессе роста кристалла.

После достижения устойчивого состояния вся спираль однообразно вращается вокруг выхода дислокации, не изменяя формы.

Благодаря наличию незарастающей ступени, нет необходимости в образовании двумерных зародышей, и рост кристалла становится возможным при ничтожно малых пересыщениях. Не существует критического пересыщения, ниже которого рост прекращается. Однако, начиная с некоторого промежуточного пересыщения β^* , которое значительно меньше критического β_c ($\beta^* < 0,001 \beta_c$), прямолинейная зависимость нормальной скорости роста, от пересыщения сменяется параболической (Рис.55). При этом прямая в общем случае не проходит через начало координат.

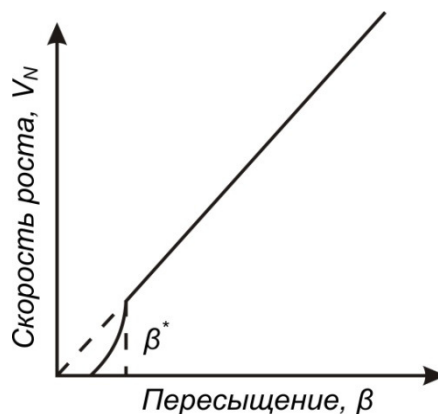


Рис.55. Нормальная скорость роста грани, содержащей выход винтовой дислокации

Дислокационный механизм характерен для роста кристаллов из газовой фазы, из растворов и, иногда, из расплавов. В результате вращения спирали возникает пирамида роста.

Пирамида роста, обусловленная единичной винтовой дислокацией

Единичная винтовая дислокация генерирует последовательные витки ступеней. Если скорость роста практически не зависит от кристаллографического направления, образуются круговые спирали, форма которых

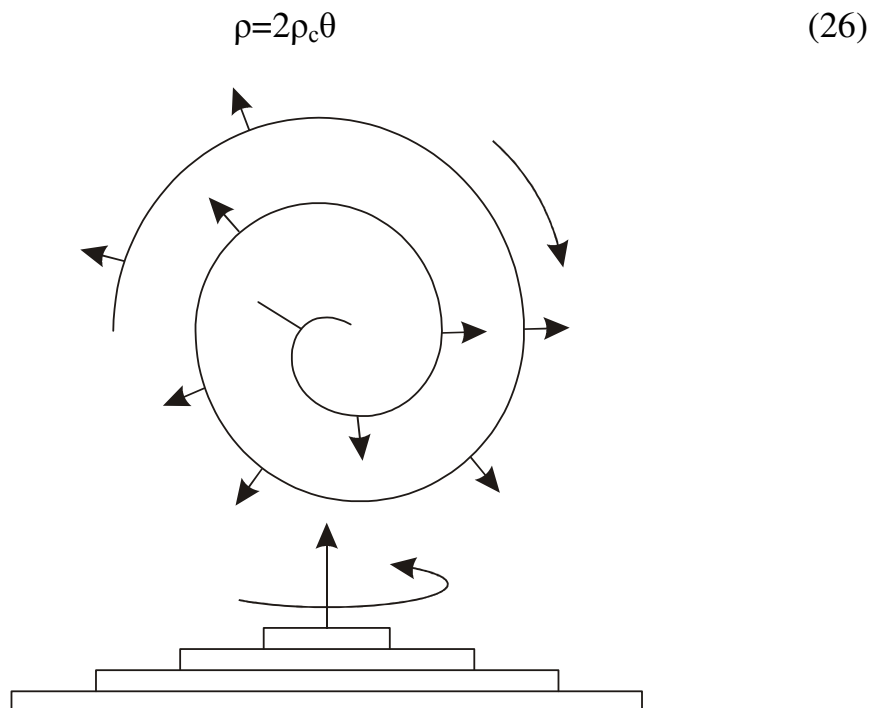


Рис.56. Пирамида роста, обусловленная единичной дислокацией.

Расстояние y между последующими витками спирали (шаг спирали) при больших значениях ρ составляет:

$$y = 4\pi\rho_c \quad (27)$$

Тангенциальная скорость перемещения участка спирали с радиусом кривизны ρ при не очень больших пересыщениях:

$$V_\rho = V_\infty(1 - \rho_c/\rho) \quad (28)$$

V_∞ - скорость движения прямолинейной ступени.

При $\rho = \rho_c$ $V = 0$

$$\rho \gg \rho_c \quad V = V_\infty$$

Скорость перемещения эшелона элементарных ступеней (тангенциальная скорость роста) для поверхности, находящейся в растворе, составляет:

$$V_\infty = \pi\Omega\xi(c - c_0) \quad (29)$$

в расплаве:

$$V_\infty = \pi\Omega\xi_T(T - T_0) \quad (29a)$$

в паре:

$$V_\infty = \pi\Omega\xi_T(P - P_0) \quad (29b)$$

Ω - удельный объем атома (молекулы) в кристалле;

ξ - безразмерный коэффициент, учитывающий время релаксации,

необходимое для установления равновесия между кристаллом и адсорбционным слоем вблизи ступени.

После достижения равновесного состояния спираль вращается, не изменяя своей формы, т.е. все ее участки перемещаются с одинаковой угловой скоростью ω :

$$\omega = V/2\rho_c \quad (30)$$

Число оборотов спирали за одну секунду называют активностью спирали, очевидно, она равна $\omega/2\pi$. По существу, активность - число ступеней, проходящих через данную точку за 1 секунду.

Скорость вертикального роста пирамиды (нормальная скорость роста V_N , кристалла) составляет:

$$V_N = \omega b/2\pi = bV_p/y = n_0\Omega V_p/4\pi\rho_c \quad (31)$$

$b = n_0\Omega$ - высота ступени принимаем равной вектору Бюргерса

n_0 - число атомов (молекул) на 1 см^2 поверхности;

Ω - объем, занимаемый атомом (молекулой) в кристалле.

Если скорость перемещения ступеней зависит от кристаллографического направления, образуются полигональные спирали. (Рис.57-а). При этом ступени роста располагаются преимущественно параллельно плотно упакованным направлениям на грани кристалла. Приведенные выше формулы и в этом случае остаются приблизительно справедливыми; только под V_∞ , следует понимать скорость, соответствующую направлению наиболее медленного роста, а под ρ_c - половину величины двумерного критического зародыша.

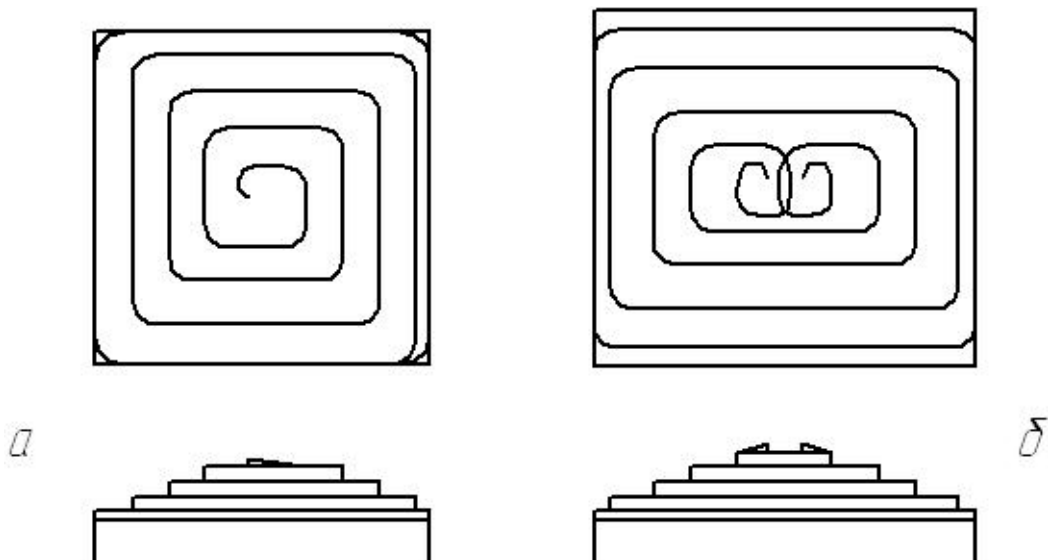


Рис.57. Схематическое изображение пирамид роста, обусловленных единичной винтовой дислокацией (а) и парой дислокаций (б).

Пирамиды роста, образованные на группах дислокаций

Часто на кристаллах наблюдаются более сложные спиральные образования; их появление можно объяснить либо совместным ростом нескольких дислокаций, либо сдвигом дислокации в процессе роста.

а) Пара дислокаций с разными знаками. Если ступень связана с парой дислокаций разного знака, то она свободно растет лишь в том случае, когда расстояние l между дислокациями превышает поперечник $2r_c$ критического зародыша: $l > 2r_c$. В противном случае для роста необходима некоторая энергия активации, которой можно пренебречь лишь при $l = 2r_c$. Если $l < 2r_c$, то рост прекращается (во всяком случае, при малых пересыщениях).

Когда $l > 2r_c$, пара дислокаций генерирует последовательные замкнутые петли ступеней (Рис.57-б) и происходит рост грани.

б) Пара дислокаций с одинаковыми знаками приводит к более сложной картине, зависящей от расстояния между центрами дислокаций.

Если расстояние между осями дислокаций превышает половину расстояния между витками спирали ($l > y/2 = 2\pi r_c$), активность пары дислокаций оказывается такой же, как у одной дислокации (Рис.58-а). Если же $l < 2\pi r_c$, спираль приобретает вид, показанный на Рис.58-б, причем при $l \ll r_c$ активность оказывается вдвое больше, чем у одной дислокации.

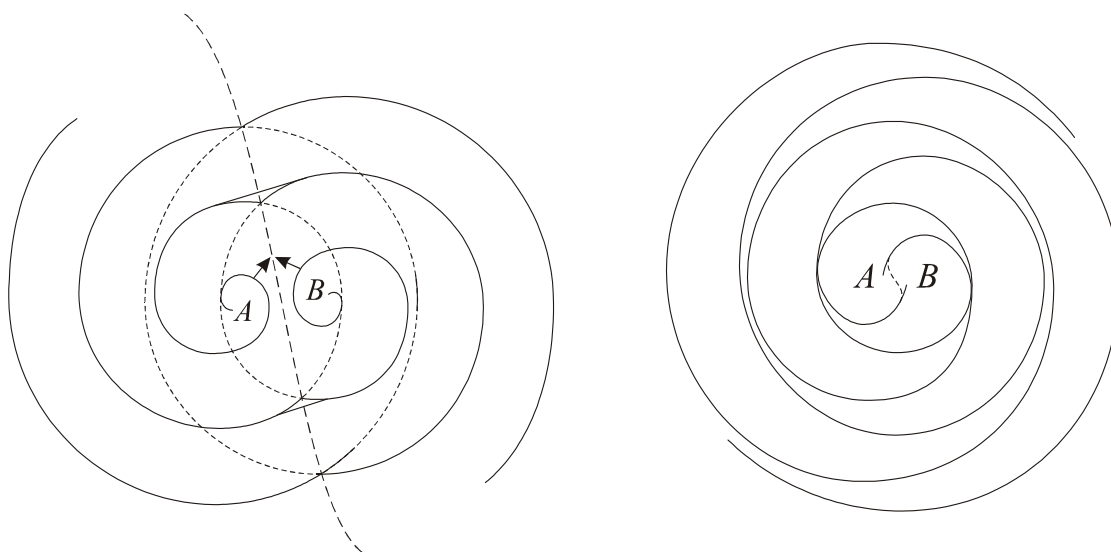


Рис.58. Картины роста, получающиеся в результате действия пары одноименных дислокаций Аи В, разделенных расстоянием $l=AB > 2\pi r_c$ (а) или $l = AB < 2\pi r_c$ (б)

В общем случае (Рис.59) активность группы дислокаций отличается от активности единичной дислокации множителем ϵ , который в случае группы дислокаций одного знака будет тем больше, чем больше дислокаций содержится в группе, расстояние между витками $y = 4 \pi r_c / \epsilon$

Хотя активность группы может быть в несколько раз ($\epsilon \omega / 2\pi$) больше активности единичной дислокации, однако абсолютное значение активности не может превзойти некоторого максимума, потому что скорость перемещения ряда

ступеней убывает с уменьшением расстояния между ними.

Как при наличии одной, так и нескольких дислокаций, на поверхности кристалла возникают холмики роста, так называемые "вицинальные пирамиды", которые обычно образуются при медленном росте кристаллов.

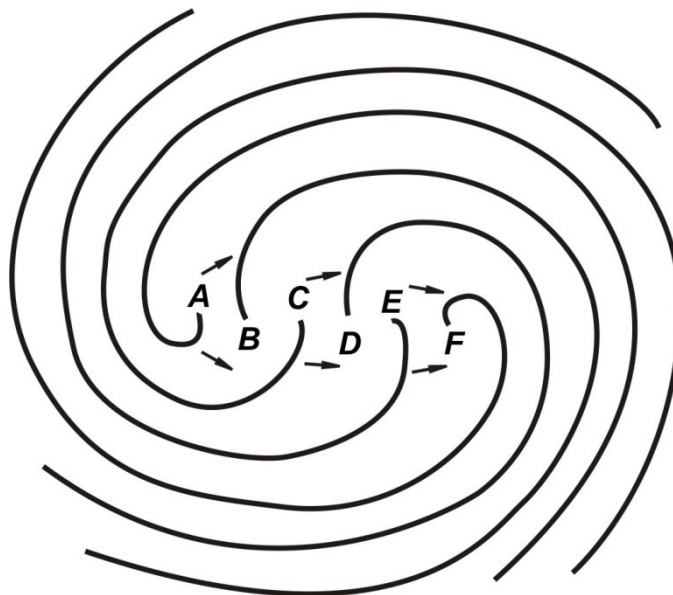


Рис.59. Картина роста, получающаяся при действии группы одноименных дислокаций

Теоретически для роста кристалла при малом пересыщении достаточно наличия одной винтовой дислокации. Примером кристаллов, содержащих одну единственную дислокацию, являются так называемые нитевидные кристаллы ("усы" или "вискерсы"). Дислокация в них ориентирована вдоль оси роста кристалла (усы Ge, Si, Sn, Au, Си, корунда и т.д.). Нитевидные кристаллы отличаются огромной прочностью.

Если винтовые дислокации ориентированы в двух направлениях, то при малых пересыщениях кристалл растет в виде пластинки.

В действительности, рост кристалла определяется такими дислокациями, у которых векторы Бюргеров составляют десятки параметров решетки. Эти дислокации образуют на грани кристалла макроступени, видимые не только под микроскопом, но даже невооруженным глазом (Рис.60).

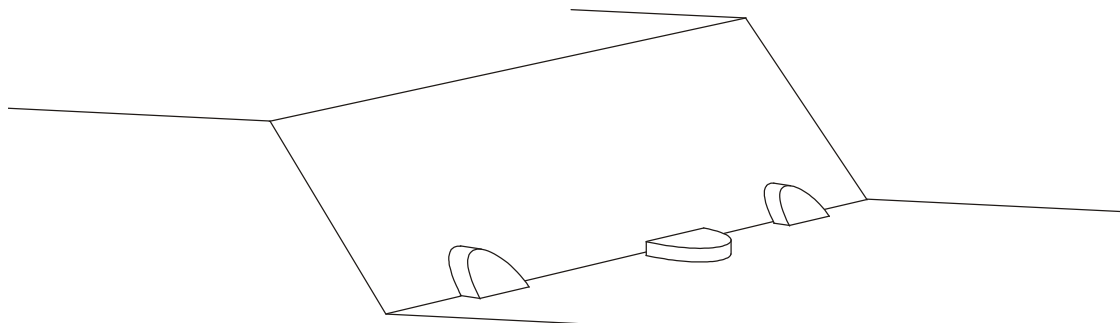


Рис.60. Макроступень на грани кристалла. Видны двумерные зародыши элементарных ступеней

Входящий угол макроскопической ступени служит источником образования элементарных ступеней (и вообще ступеней, более низких, чем

исходная). Это обстоятельство способствует распаду макроступеней, который усиливается с увеличением пересыщения. При малых пересыщениях распад создает сравнительно небольшой фон элементарных ступеней, на котором развивается макроскопическая спираль.

Какова причина устойчивости макроскопических спиралей? Почему, например, при росте кристалла SiC из газовой фазы спирали на его гранях остаются составными, не расщепляясь на многозаходовые спирали, образованные элементарными ступенями?

Критический радиус кривизны ρ_c макроступени при пересыщении β определяется выражением:

$$\rho_c = \sigma \Omega / kT(\beta - \beta^*) \quad (32)$$

где σ - удельная поверхностная энергия торца ступени.

При небольшом пересыщении β , близком к значению β^* расстояние между витками спирали $y = 4\pi\rho_c$ становится весьма значительным. Иными словами, расстояние между витками любой макроскопической спирали также всегда макроскопическое.

Если в выражении (32) не учитывать величину промежуточного пересыщения β^* , то для объяснения этого явления потребовалась бы чрезвычайно малая величина пересыщения.

Дислокационный механизм роста имеет существенное значение при малых пересыщениях; при больших пересыщениях рост происходит в результате образования двумерных зародышей, а также присоединения к поверхности кристалла "дозародышей" - агрегатов ионов или молекул.

Помимо дислокаций, источниками образования ступеней могут служить: места прикрепления кристаллов к держателям, границы блоков и другие дефекты строения.

Взаимодействие растущего кристалла с примесями

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

Влияние примесей на скорость роста

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.

а) Примеси, отравляющие изломы. Примеси этого типа (ионы, атомы или простые молекулы) адсорбируются преимущественно в изломах ступенек 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.61.

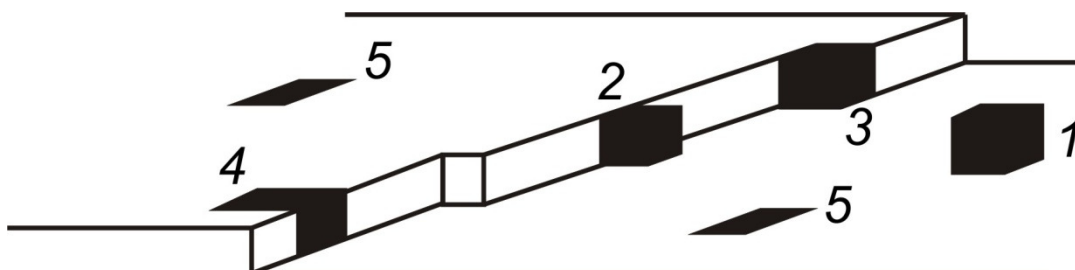


Рис.61. Различные положения частиц примеси на поверхности кристалла: 1 - адсорбированная на поверхности; 2 – на ступени; 3 - в изломе; 4 - в ступени; 5 - в поверхностном слое

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

Ориентировочный расчет показывает, что при давлении примеси в газовой фазе порядка 1 мм рт. ст. и $T = 300^\circ\text{K}$ большинство взломов отравлено.

б) 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 среднего расстояния l между адсорбированными частицами (Рис.62). В противном случае ступень не может проситься между адсорбированными частицами примеси, т.к. радиус кривизны выступа ступени, выгнувшегося адсорбированными молекулами, оказывается слишком малым.

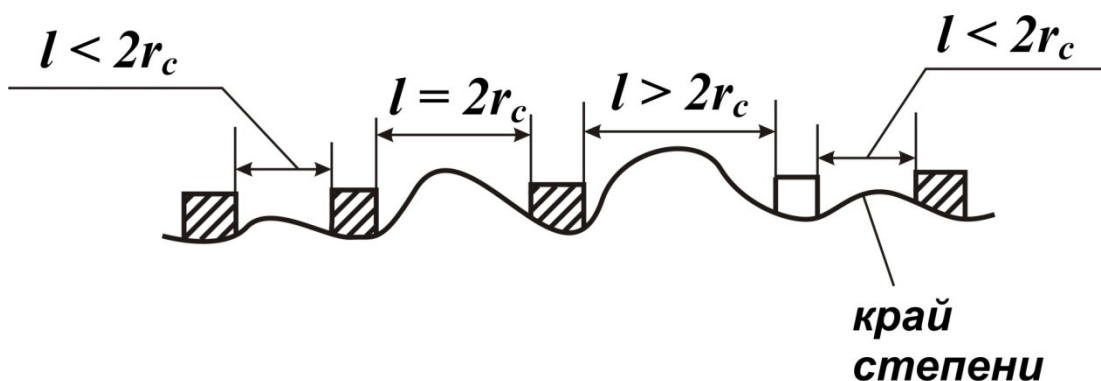


Рис.62. Торможение движения ступени молекулами, адсорбированными гранью кристалла

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.

Захват примеси при росте 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 "В" между кристаллом вещества "А" (C_s) и окружающей средой (C_L) в условиях равновесия характеризуется диаграммой состояния (Рис.63).

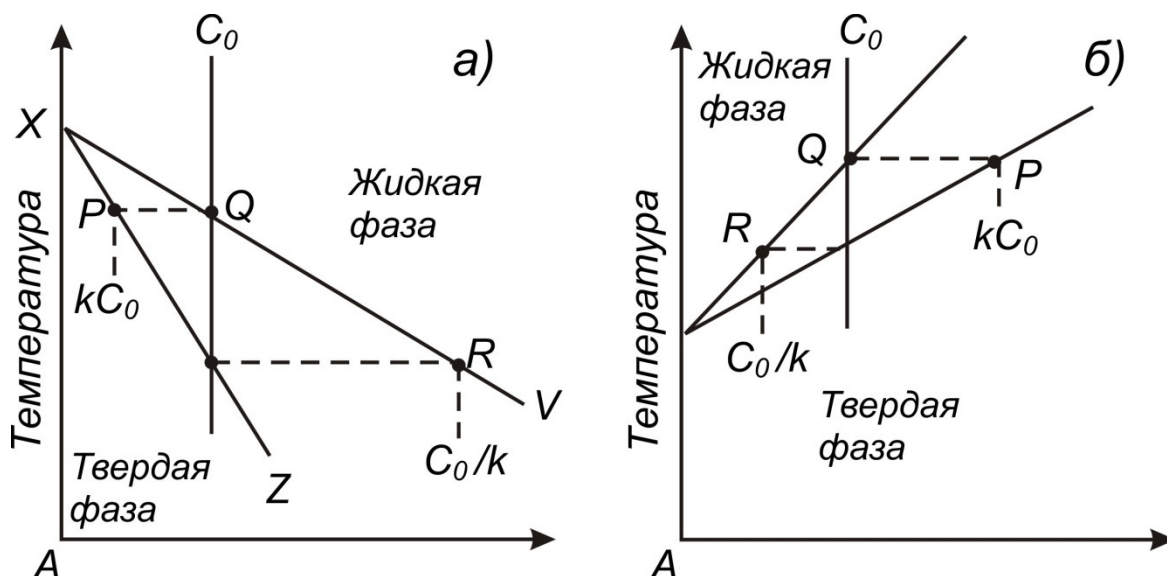


Рис.63. Участок диаграммы состояния: а) $k < 1$; б) $k > 1$

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.63,а). В противном случае $k>1$ (Рис.63,б).

Если кристалл растет настолько медленно, что диффузия успевает выравнять концентрацию 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.64,а).

Практически, однако, 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.64,б). 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.64 площадь S_1 , ограниченная линиями C_0 и C_s , должна быть равна площади S_2 , ограниченной линиями C_0 и C_L .

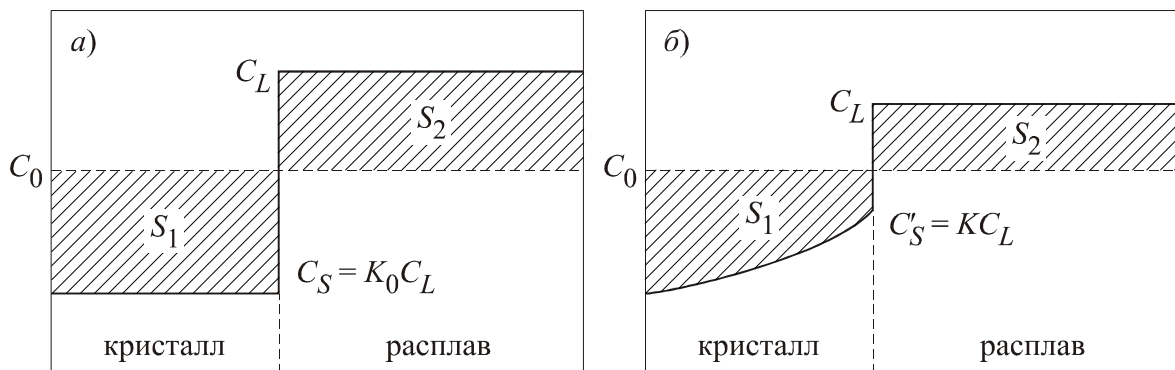


Рис.64. Распределение примеси между расплавом и кристаллом при наличии (а) и отсутствии (б) равновесия

Элементарные процессы неравновесного захвата примесей

С точки зрения элементарных процессов равновесную концентрацию приблизительно можно охарактеризовать тремя величинами: концентрацией в объеме кристалла C_v (на Рис.61 эти положения, естественно, не видны), концентрацией в поверхностном слое C_s (положение 5 на Рис.61) и концентрацией в ступенях C_E (положение 4 на рис.61). Эти величины определяются теплотами образования и энтропиями трёх-, двух- 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: $\tau_V > \tau_S > \tau_E$.

Если кристалл растет медленно $\tau \gg \tau_V$, 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 говоря, не будет равновесной, и начнется диффузия примеси из кристалла (или в кристалл, если $k > 1$) со скоростью D/h см/сек, где D – коэффициент диффузии примеси в кристалле, а h – толщина нового образовавшегося слоя.

Если скорость диффузии значительно превышает нормальную скорость роста грани ($D/h \gg V_N$) 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 $D/h \leq V_N$ – содержание примеси в кристалле будет отличаться от равновесного.

Например, коэффициенты диффузии примесей элементов III и V групп в германии (Т.пл. 958,5°C) при температуре 900°C составляют примерно 10^{-9} - 10^{-12} см²/сек. Следовательно, при $h \sim 10^{-7}$ - 10^{-6} см скорость диффузии $D/h \sim 10^{-2}$ - 10^{-6} см/сек, т.е. даже при таких сравнительно высоких температурах захват примеси не может считаться равновесным уже для скоростей $V_N \geq 10^{-4}$ - 10^{-5} см/сек.

Коэффициент диффузии экспоненциально уменьшается при понижении температуры. Поэтому захват примеси при низких температурах ($D \sim 10^{-17}$ см²/сек) и обычно принятых скоростях выращивания (например, из раствора при $V_N \sim 10^{-5}$ - 10^{-6} см/сек) заведомо не является равновесным.

Примером и доказательством неравновесного и анизотропного захвата примесей разными гранями кристалла служит секторальное и зонарное строение кристалла. В первом случае пирамиды роста граней разных простых форм содержат различное количество примесей (Рис.65,а), 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.65,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.

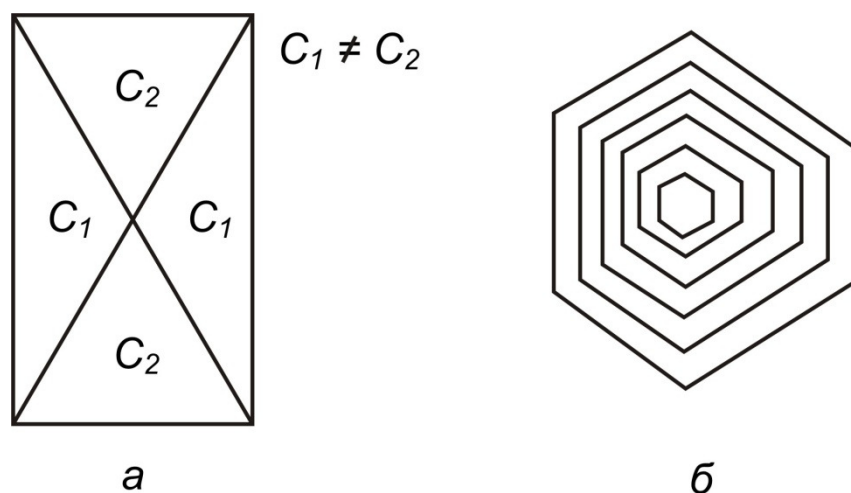


Рис.65. Кристаллы секториального (а) и зонарного (б) строения

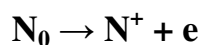
Вышеизложенное показывает, что нельзя строить фазовые диаграммы на основании опытов, в которых получаются секторальные и зонарные кристаллы.

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.

Физическое состояние атомов примеси при неравновесном захвате

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 твердого 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:



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 меньше предела растворимости примеси в полупроводнике. Величина расхождения зависит от условия 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 $M_x A_y$ (М - полупроводник, например, Ge, А - примесь, например, As) в неупорядоченных твердых 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 $M_x A_x$ 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 твердый раствор, хотя сам твердый раствор еще далек от насыщения, система оказывается термодинамически неустойчивой. Поэтому с течением времени в таких кристаллах происходит увеличение концентрации носителей заряда за счет дополнительного перехода атомов примеси в твердый раствор. Например, в течение года в кристаллах Ge:As (лежали в эксикаторе при 25°C), концентрация свободных электронов увеличилась на 20-80%. Аналогичное влияние оказывает отжиг (термообработка) кристаллов.