

Х.С. БАГДАСАРОВ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСПЛАВА



УДК 548.55

ББК 22.37

Б 14

Багдасаров Х. С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. — 160 с. — ISBN 5-9221-0482-9.

В книге в ясной и сжатой форме обобщается теоретический и экспериментальный материал в области высокотемпературной кристаллизации из расплава.

Рассматриваются физико-химические процессы, сопровождающие плавление и кристаллизацию вещества, а также методы и технологии выращивания тугоплавких кристаллов.

Книга адресована специалистам в области кристаллографии и смежных областях.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Физико-химические процессы, сопровождающие плавление и кристаллизацию вещества	8
§ 1.1. Диаграмма состояния и условия выращивания монокристаллов	8
§ 1.2. Атмосфера кристаллизации	13
§ 1.3. Материал контейнера	16
§ 1.4. Химические процессы, сопровождающие кристаллизацию	21
§ 1.5. Физико-химическая природа образования локальных неоднородностей (включений) в монокристаллах	26
Глава 2. Физическая кинетика на фронте роста	29
§ 2.1. Механизмы роста из расплава	29
§ 2.2. Гранные и негранные формы роста	31
§ 2.3. Механизмы роста и захват примесей	33
§ 2.4. Механизмы роста и морфологическая неустойчивость	34
§ 2.5. Механизмы роста и остаточные напряжения	39
§ 2.6. Захват механических частиц фронтом роста	41
§ 2.7. Образование блоков и малоугловых границ	46
Глава 3. Процессы тепло- и массопереноса при выращивании тугоплавких монокристаллов	51
§ 3.1. Теплофизические процессы с учетом оптических свойств монокристаллов и их расплавов	51
§ 3.2. Особенность теплотоков на фронте роста	53
§ 3.3. Общие условия аналитических расчетов температурных полей	55
§ 3.4. Характер конвективных потоков в расплаве	58
Глава 4. Процессы, происходящие в монокристаллах при их охлаждении	64
§ 4.1. Остаточные напряжения	64
§ 4.2. Дислокационная структура	68
§ 4.3. Блочная структура	72

§ 4.4. Движение механических частиц макроскопических размеров в монокристалле	74
§ 4.5. Твердофазные химические реакции	77
§ 4.6. Диффузия точечных дефектов	81
Глава 5. Методы выращивания тугоплавких монокристаллов	85
§ 5.1. Развитие методов высокотемпературной кристаллизации (историческая справка)	85
§ 5.2. Метод Вернейля	87
§ 5.3. Зонная плавка	94
§ 5.4. Метод Чохральского	96
§ 5.5. Капиллярное формообразование — метод Степанова	99
§ 5.6. Метод Киропулоса	103
§ 5.7. Метод Бриджмена	107
§ 5.8. Метод Багдасарова	113
Глава 6. Техника выращивания тугоплавких монокристаллов из расплава	123
§ 6.1. Кристаллизационные установки	123
§ 6.2. Источники нагрева	129
§ 6.3. Контроль температурно-временных режимов кристаллизации	141
§ 6.4. Системы управления и автоматизации	143
Заключение	152
Список литературы	154

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ВЕЩЕСТВА

Анализ процессов кристаллизации тугоплавких веществ показывает, что наряду с чисто физическими процессами, определяющими физическую кинетику на фронте роста, важное значение имеет химическая кинетика в расплаве и особенно вблизи фронта роста. О вкладе химических процессов свидетельствует эмпирическая зависимость скорости выращивания монокристаллов от химического состава кристаллизующего вещества: *чем сложнее состав, тем ниже скорость роста.*

Было установлено, что скорость выращивания одноатомных веществ (металлов и элементарных полупроводников) составляет примерно 100 мм/ч; двухатомных (оксидов, фторидов, сульфидов и др.) — порядка 10 мм/ч, а многоатомных (гранатов, вольфрамов, молибдатов и др.) — порядка 1 мм/ч. Таким образом, к числу лимитирующих кристаллизацию факторов относятся не только факторы, обусловленные физической природой (кинетикой на фронте роста и теплопереносом), но также факторы физико-химической природы, ответственные за химический состав и реальную структуру монокристаллов.

Долгое время основное внимание исследователей уделялось физической природе кристаллизации, особенно физической кинетике на фронте роста. Такой подход, справедливый для строго однокомпонентных систем, не мог привести к решению задач синтеза высокосовершенных монокристаллов более сложного состава. Потребовался детальный анализ химической природы кристаллизации. Также далеко неполным оказалось описание кристаллизации как процесса, определяемого только кинетикой на фронте роста. Возникла потребность изучения всех сопутствующих явлений, в том числе плавления исходного вещества и охлаждения выросшего монокристалла. Следовательно, для более детального исследования высокотемпературной кристаллизации необходимо рассмотрение физико-химических процессов, происходящих в расплаве и особенно вблизи фронта роста, а также явлений, определяющих химическую и физическую кинетику непосредственно на фронте роста и твердофазных процессов, происходящих в кристалле при высоких температурах.

§ 1.1. Диаграмма состояния и условия выращивания монокристаллов

Диаграмма состояния позволяет установить основные условия кристаллизации: состав выращиваемого монокристалла, атмосферу кристаллизации,

ее давление и температурные режимы. Диаграммы состояния можно разделить на две группы — простые и сложные. Простые диаграммы состояния описывают однокомпонентные системы, которые характеризуются двумя параметрами: давлением P и температурой T . Типичная PT -диаграмма приведена на рис. 1, согласно которой двухфазное равновесие расплав — кристалл моновариантно, поскольку при произвольном изменении одного из параметров P или T оно не нарушается. Диаграммы P, T достаточно, чтобы определить область выращивания монокристаллов, а также природу и давление атмосферы кристаллизации.

В качестве примера можно привести диаграммы состояния кремния и углерода. Согласно диаграмме состояния кремния (рис. 2) [7] выращивание монокристаллов возможно при нормальном давлении (на рисунке эта область заштрихована). А монокристаллы алмаза, например, могут быть синтезированы при температуре $1500 \div 1600^\circ\text{C}$ и давлении $50 \div 110$ атм с использованием металлических катализаторов, в то время как монокристаллы графита можно получить при температуре порядка 4000°C и давлении 1 атм (рис. 3) [8].

К сложным диаграммам состояния следует отнести системы, которые характеризуются, кроме давления и температуры, еще и составом C (P, T, C -диаграммы состояния). Так как в подавляющем большинстве многокомпонентные системы используются при нормальном давлении, то указанные диаграммы состояния правомочно рассматривать как T, C -диаграммы состояния.

На рис. 4 приведена схема двухкомпонентной диаграммы состояния, согласно которой условия выращивания монокристаллов составов А или В сопряжены с возможным их нарушением и попаданием в область существования либо А, либо В и соответствующей жидкости состава А+В. То есть

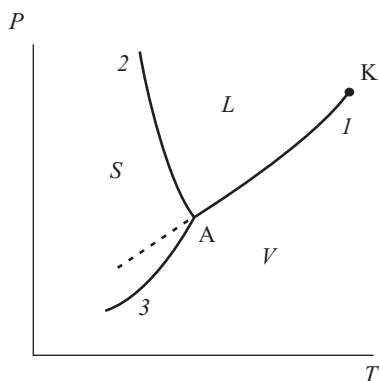


Рис. 1. Диаграмма состояния однокомпонентной системы: S, L, V — области существования твердой, жидкой и паровой фаз; 1, 2, 3 — кривые кипения, плавления и возгонки (сублимации); К — критическая точка, А — тройная точка

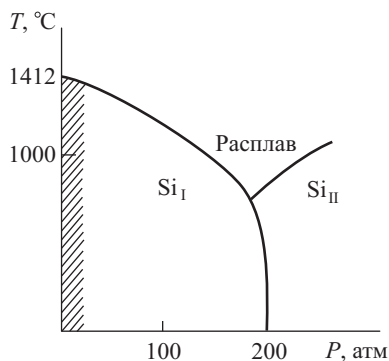


Рис. 2. Диаграмма состояния кремния. Si_I и Si_{II} — фазы с координационным числом 4 и 6 соответственно [7]. Заштрихована область кристаллизации

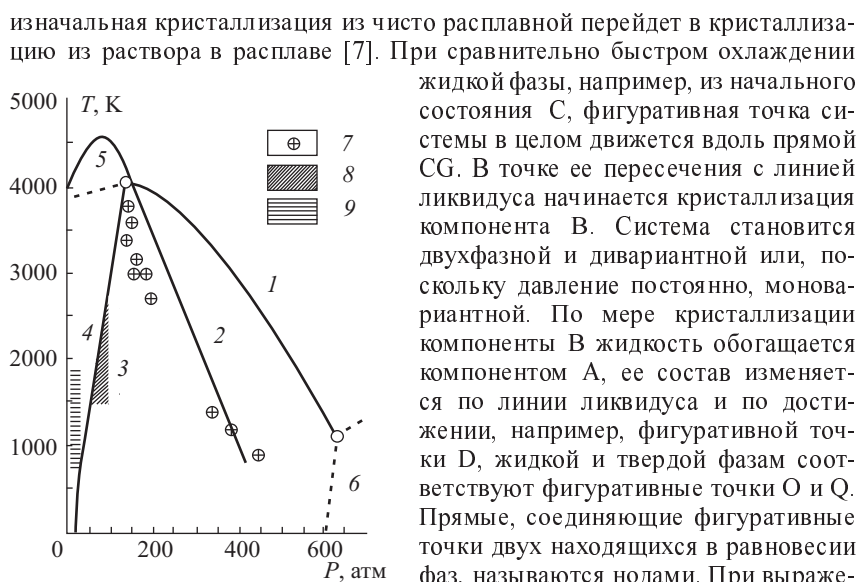


Рис. 3. Диаграмма состояния углерода. Цифрами обозначены области, соответствующие 1 — расплаву, 2 — стабильному алмазу, 3 — стабильному алмазу и метастабильному графиту, 4 — стабильному графиту и метастабильному алмазу, 5 — стабильному графиту, 6 — гипотетическому существованию иных твердых соединений углерода, 7 — точки, соответствующие условиям опытов по прямому превращению графита в алмаз, 8 — область образования алмаза с использованием металлов, 9 — область экспериментов по образованию алмаза при низком давлении [8]

ют устойчивое химическое соединение (рис. 5). В этом случае в точке плавления образующегося соединения (A_mB_n) на линии ликвидуса возникает сингулярный максимум, т.е. линия $D-A_mB_n$ разделяет двухкомпонентную систему на две подсистемы. Каждая из подсистем может быть представлена как двухкомпонентная: $A-A_mB_n$ и $B-A_mB_n$. Если образующееся соединение A_mB_n частично диссоциирует, то максимум на кривой ликвидуса несколько сглажен в соответствии со степенью диссоциации. Если же соединение A_mB_n

жидкой фазы, например, из начального состояния С, фигуративная точка системы в целом движется вдоль прямой CG. В точке ее пересечения с линией ликвидуса начинается кристаллизация компонента В. Система становится двухфазной и дивариантной или, поскольку давление постоянно, моновариантной. По мере кристаллизации компоненты В жидкость обогащается компонентом А, ее состав изменяется по линии ликвидуса и по достижении, например, фигуративной точки D, жидкой и твердой фазам соответствуют фигуративные точки О и Q. Прямые, соединяющие фигуративные точки двух находящихся в равновесии фаз, называются нодами. При выражении состава в мольных долях отношение отрезков OD и DQ пропорционально отношению масс твердой и жидкой фаз (правило рычага). В точке F начинается кристаллизация компоненты А. Система становится трехфазной: жидкость и две твердые фазы А и В. После завершения кристаллизации система состоит из двух фаз А и В (относительно крупные кристаллы В и мелкодисперсная смесь эвтектического состава). С помощью таких диаграмм можно определить общие условия кристаллизации и возможные отклонения от заданного состава.

Другой тип двухкомпонентной системы описывает состояние, компоненты которой А и В образу-

диссоциирует и в твердом состоянии, то сглаженный максимум будет и на линии солидуса. Независимо от вида максимума, однако, общий харак-

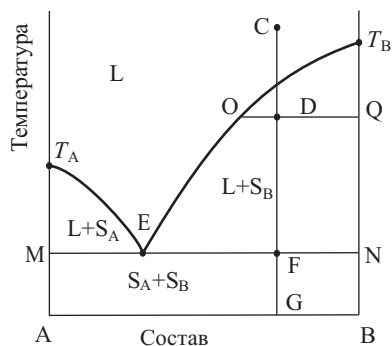


Рис. 4. Диаграмма состояния двух-компонентной системы: компоненты A и B не образуют твердые растворы. L — расплав; $(L+S_A)$, $(L+S_B)$ — область существования жидкой фазы и твердых A и B соответственно; (S_A+S_B) — область существования механической смеси (эвтектики) твердых A и B; $T_A E T_B$ и $M E N$ — линии ликвидуса и солидуса соответственно; E — эвтектическая точка; C, D, F, G, Q — фигуративные точки [7]

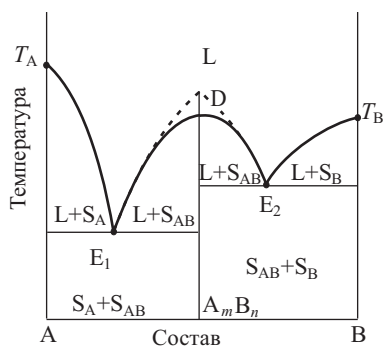


Рис. 5. Диаграмма состояния двух-компонентной системы, компоненты которой A и B образуют химически прочное соединение $A_m B_n$. D — сингулярный максимум; E₁ и E₂ — эвтектические точки. Остальные обозначения те же, что и на рис. 4

тер фазового равновесия определяется характером взаимодействия $A_m B_n$ с компонентами A и B.

На рис. 6 представлена диаграмма состояния, в которой отражены все три случая: четыре химически прочных соединения Al_2O_3 , Y_2O_3 , $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_4Al_2O_6$ и одно химически непрочное $YAlO_3$ [6]. В этом случае кристаллизация Y_2O_3 сопряжена с сокристаллизацией $Y_4Al_2O_6$, $Y_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$ и Al_2O_3 , а кристаллизация $Y_3Al_5O_{12}$ — с сокристаллизацией $YAlO_3$ и Al_2O_3 .

Аналогично можно рассмотреть и другие многокомпонентные системы, например, трехкомпонентные, однако при этом мы сталкиваемся с еще более сложными случаями, поскольку трехкомпонентные системы определяются четырьмя независимыми параметрами: P , T и молярными долями двух компонент. Поэтому при построении диаграммы состояния трехкомпонентной системы один или оба независимых параметра P и T фиксируются. Рассматриваются либо пространственные изображения, либо изотермические, либо плоские изобарно-изотермические диаграммы, соответствующие одному из сечений пространственной диаграммы состояния.

На рис. 7 представлена диаграмма состояния трехкомпонентной системы, компоненты которой A, B и C не образуют друг с другом твердых

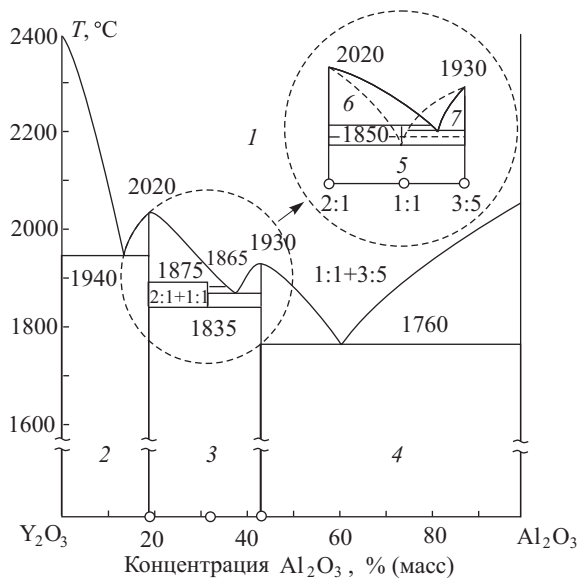


Рис. 6. Диаграмма состояния системы $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. 1 — область, соответствующая расплаву, 2 — $\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 3 — $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, 4 — $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, 5 — $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, 6 — расплав + $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 7 — расплав + $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ [9]

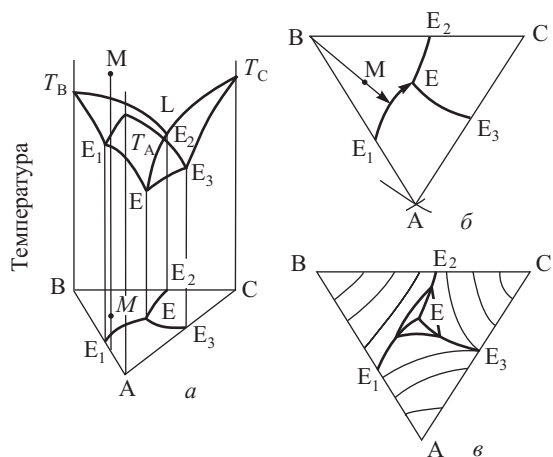


Рис. 7. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы эвтектического типа. а — Пространственная диаграмма, б — плоская диаграмма, в — плоская диаграмма с нанесенными изотермами. T_A , T_B , T_C — температуры плавления компонентов А, В, С соответственно; L — область существования жидкой фазы; E_1 , E_2 , E_3 — эвтектические точки двойных систем АВ, ВС, СА соответственно; Е — тройная эвтектическая точка; М — фигуративная точка системы [10]

растворов и химических соединений и не расслаиваются в жидком состоянии. Тогда поверхность температур начала кристаллизации состоит из трех полей: $T_{AE_1EE_3}$, $T_{BE_1EE_2}$ и $T_{CE_2EE_3}$, отвечающих кристаллизации А, В и С и разделенных тремя кривыми E_1E , E_2E и E_3E [10]. При охлаждении расплава начинает кристаллизоваться состав В. Соотношение А и С в жидкости не изменяется, поскольку их состав определяется прямой (так называемым лучом кристаллизации), проходящей через точки М и В. В точке пересечения луча кристаллизации с пограничной кривой E_1E начинает кристаллизоваться еще и состав А. Система становится трехфазной. При дальнейшем охлаждении фигуративная точка жидкой фазы смещается вдоль пограничной линии E_1E по направлению к тройной эвтектической точке Е, в которой происходит кристаллизация всех трех компонентов при постоянной температуре, завершающаяся полным затвердеванием трехкомпонентной системы.

§ 1.2. Атмосфера кристаллизации

Роль атмосферы кристаллизации можно проследить на примере плавления оксида алюминия в различных средах — в вакууме, в атмосфере азота и в атмосфере водорода, поскольку природа атмосферы кристаллизации влияет на интенсивность испарения кристаллизующего вещества. Согласно рис. 8 наименьшая интенсивность испарения в атмосфере азота, а наибольшая — в атмосфере водорода. Вакуум занимает промежуточное

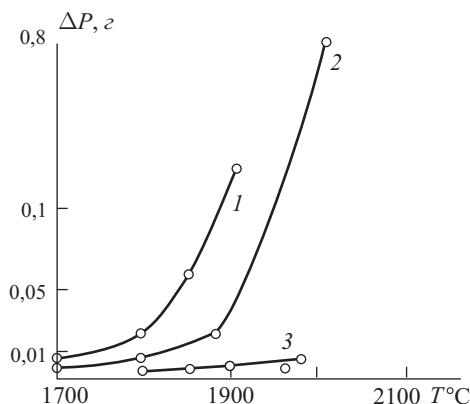
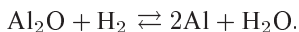
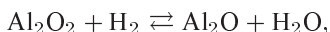
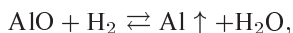
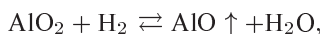


Рис. 8. Изменение веса лейкосапфира в зависимости от температуры и атмосферы кристаллизации: 1 — атмосфера водорода, 2 — вакуум $5 \cdot 10^{-5}$ тор, 3 — атмосфера азота

положение. Очевидно, что такое различие может быть обусловлено физико-химическим взаимодействием атмосферы с расплавом. В случае, например, азота слабое испарение расплава обусловлено практическим отсутствием какого-либо химического взаимодействия, атмосфера азота (в том числе

и аргона, и гелия) препятствует интенсивному испарению. Механизм такого воздействия следует связывать с явлением адсорбции азота поверхностью расплава [11]. В общем случае причина адсорбции связана с некомпенсированностью молекулярных сил вблизи поверхности расплава, т. е. наличием адсорбционного силового поля.

Адсорбционные силы могут быть различной природы: ван-дер-ваальсовы силы, хемосорбция и др. В случае оксида алюминия, например, мы имеем дело с адсорбцией, обусловленной ван-дер-ваальсовыми силами, поскольку химические анализы поверхности образцов не указывают на существование химических соединений, характерных, например, для хемосорбции. В случае водородной атмосферы существенное возрастание интенсивности испарения определяется не адсорбционными процессами, а химической реакцией восстановления алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Al}\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$. Если же учесть термическую диссоциацию оксида алюминия с образованием субоксидов типа AlO_2 , AlO , Al_2O_2 , Al_2O , то возможны еще и другие реакции восстановления:



В вакууме же, видимо, имеют место оба процесса: и физическая адсорбция, и химическое взаимодействие с образованием летучих компонентов. Наименьшие потери приходится на испарение в инертной атмосфере. Ее используют в том случае, когда требуется сохранить состав расплава в заданном стехиометрическом соотношении. При этом, однако, существенно снижается интенсивность испарения посторонних примесей из расплава. Более того, инертная атмосфера требует ее глубокой очистки, особенно от кислорода и влаги, что практически достаточно сложно выполнить. Поэтому широко применяется кристаллизация в вакууме. С целью предотвращения взаимодействия газовой атмосферы с материалом контейнера и с конструктивными элементами кристаллизационной установки в работе [12] использован способ добавки в газовую атмосферу восстановителей типа CO и H_2 . Этот способ, однако, не вполне эффективен, поскольку CO и H_2 могут существенно влиять на их содержание в монокристаллах [13]. Более того, экспериментально было показано, что в зависимости от состава и давления газовой атмосферы содержание газообразующих примесей H_2 и CO различно.

На основе данных работы [12] была предложена технология выращивания монокристаллов лейкосапфира в газовой среде CO низкого давления ($0,2 \div 0,3$ тор) [14]. Проведенные исследования позволили определить требования к атмосфере кристаллизации: должны содержаться добавки, обеспечивающие восстановительные условия; парциальное давление этих добавок не должно превышать критического значения ($P_{\text{co}} \cong 1$ тор);

величина общего давления атмосферы должна обеспечить снижение скорости испарения расплава не менее чем в 5 – 10 раз.

Таким образом, атмосфера кристаллизации является достаточно мощным средством, позволяющим влиять на характер процесса. Для усиления, например, диссоциативного испарения предпочтительным является вакуум, а для его ослабления — инертная атмосфера. В общем виде можно сформулировать следующее правило: *в качестве атмосферы кристаллизации предпочтительной является атмосфера, содержащая летучие компоненты кристаллизующего вещества* [15]. Например, для оксидов — кислородсодержащая атмосфера; нитридов — азотсодержащая атмосфера; фторидов — фторсодержащая атмосфера; сульфидов — серосодержащая атмосфера; фосфидов — фосфорсодержащая атмосфера и т. д. В практике выращивания монокристаллов тугоплавких оксидов используется кристаллизация как в вакууме, так и в *нейтральной* (гелий, аргон, азот) и *окислительной* (воздух, кислород) атмосферах.

Вакуум используется для химической очистки расплава от растворенных газов, посторонних примесей, обладающих высокой упругостью пара, и продуктов термической диссоциации. Глубина вакуума определяется величиной упругости пара кристаллизующего вещества в расплавленном состоянии. Наиболее часто используется вакуум порядка $5 \cdot 10^{-5}$ тор. С целью снижения интенсивности испарения расплава применяется нейтральная атмосфера (гелий, аргон, азот), поскольку для этих газов разработаны достаточно эффективные способы химической очистки. Восстановительная атмосфера используется для предотвращения окислительных реакций. Например, при выращивании монокристаллов флюорита CaF_2 атмосфера фтористого водорода препятствует развитию реакций гидратации с образованием частиц типа CaHCO_3 , а выращивание металлических монокристаллов в атмосфере водорода позволяет получать «бескислородные» монокристаллы. Окислительная атмосфера используется для компенсации потери кислорода при выращивании монокристаллов — оксидов [16]. Применение окислительной атмосферы, однако, ограничено интенсивным окислением материала контейнера и элементов нагревательной системы кристаллизационной установки. Поэтому обычно используется либо вакуум, либо нейтральная атмосфера. Компенсацию кислорода осуществляют путем отжига в кислородсодержащей атмосфере при температуре $(1/2 \div 1/3) T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления. Эту операцию называют кислородным отжигом. Экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что нарушение состава оксидов в сильной степени зависит от интенсивности реакций их термической диссоциации [17]. Эти реакции сопровождают как процессы плавления, так и кристаллизации.

Известно, что давление атмосферы кристаллизации определяется величиной упругости пара кристаллизующего вещества. Различается кристаллизация при *нормальном давлении* (1 атм.); *средних давлениях* (до 200 атм.); *высоких давлениях* (свыше 200 атм.). Подавляющее большинство кристаллов выращивается при нормальном давлении, так как использование средних и высоких по величине давлений сопряжено с техническими

трудностями осуществления процесса кристаллизации. Однако при выращивании многих сульфидов, нитридов, фосфидов, арсенидов и других веществ с высокой упругостью пара успешно используются средние давления.

Применение газовой атмосферы, как уже отмечалось, определяется эффективностью системы химической очистки газов, главным образом, от кислорода и влаги. Способы очистки газовой атмосферы делятся на три группы: первая группа основана на термодиффузии газа через мембрану. Например, глубокая очистка водорода производится при его диффузии через палладиевую мембрану при $300 \div 400^\circ\text{C}$. Вторая группа основана на адсорбции посторонних примесей молекулярными ситами. Она получила распространение в связи с очисткой от кислорода, азота и влаги. И, наконец, третья группа основана на химическом взаимодействии примесей, содержащихся в газовой атмосфере, с образованием химически прочных соединений — оксидов, нитридов, фторидов и других, которые легко отфильтровываются. В общей схеме очистки, однако, обычно используется сразу несколько способов.

Необходимо отметить, что независимо от предварительной очистки газов, при плавлении и кристаллизации происходит дополнительная очистка атмосферы за счет ее частичного взаимодействия с конструктивными элементами нагревательной системы. Поэтому такую очищенную газовую атмосферу желательно использовать многократно. Наиболее надежный способ ее использования связан с кристаллизационными установками, обеспеченными системой шлюзования. То есть после окончания кристаллизации извлечение выросшего монокристалла производится в приемной камере, а кристаллизационная камера в это время закрыта с помощью шлюзового устройства. Возможны и другие варианты решения, в частности, путем утилизации газовой атмосферы в дополнительный объем, а после извлечения кристалла и предварительной откачки камеры до 10^{-2} тор производится обратная перекачка газа в кристаллизационную камеру.

§ 1.3. Материал контейнера

Определяющим признаком при выборе материала контейнера является отсутствие его смачивания расплавом. В общем виде степень смачивания определяется величиной косинуса краевого угла $\cos \theta_c$ между поверхностью контейнера и каплей расплава:

$$\cos \theta_c = (\sigma_{к-а} - \sigma_{к-р}) / \sigma_{р-а}, \quad (1.1)$$

где $\sigma_{к-а}$, $\sigma_{к-р}$, $\sigma_{р-а}$ — поверхностное натяжение на границе раздела соответствующих фаз (а — атмосфера, к — кристалл, р — расплав). Согласно (1.1), угол смачивания зависит не только от физико-химических свойств расплава и материала контейнера, но и от природы атмосферы кристаллизации. Интенсивность растекания расплава по плоской поверхности

контейнера, согласно [11], определяется коэффициентом растекания:

$$K_{\text{раст}} = W_{\text{ад}} - W_{\text{ког}}, \quad (1.2)$$

где работа адгезии

$$W_{\text{ад}} = \sigma_{\text{к-а}} + \sigma_{\text{р-а}} - \sigma_{\text{к-р}}, \quad (1.3)$$

а работа когезии

$$W_{\text{ког}} = 2\sigma_{\text{р-а}}, \quad (1.4)$$

тогда

$$K_{\text{раст}} = \sigma_{\text{к-а}} - (\sigma_{\text{р-а}} + \sigma_{\text{к-р}}). \quad (1.5)$$

Согласно (1.5), коэффициент растекания возрастает при увеличении поверхностной энергии материала контейнера, а также при уменьшении межфазной поверхностной энергии и поверхностной энергии расплава. Если свободную поверхностную энергию на какой-либо границе раздела обозначить как σ_n , а площадь поверхности раздела соответствующих границ как S , то

$$\Delta\sigma_n = \Delta S_{\text{р-а}}\sigma_{\text{р-а}} + \Delta S_{\text{к-р}}\sigma_{\text{к-р}} + \Delta S_{\text{к-а}}\sigma_{\text{к-а}}. \quad (1.6)$$

При $\Delta S_{\text{р-а}} = \Delta S_{\text{к-р}} = -\Delta S_{\text{к-а}}$

$$\Delta\sigma_n = \sigma_{\text{р-а}} + \sigma_{\text{к-р}} - \sigma_{\text{к-а}}. \quad (1.7)$$

С учетом кинетики растекания выражение (1.7) примет следующий вид:

$$\Delta\sigma_n = \sigma_{\text{к-р}}^* + \sigma_{\text{р-а}} \cos \theta_c^* - \sigma_{\text{к-а}}, \quad (1.8)$$

где $\sigma_{\text{к-р}}^*$ и $\cos \theta_c^*$ — величины, изменяющиеся в процессе растекания.

В случае химического взаимодействия расплава с материалом контейнера смачивание носит необратимый характер. Тогда выражение (1.3) можно записать в виде

$$W_{\text{ад}} = W_{\text{ад(равн)}} + W_{\text{ад(неравн)}}, \quad (1.9)$$

где $W_{\text{ад(равн)}}$ — работа равновесной адгезии; $W_{\text{ад(неравн)}}$ — работа неравновесной адгезии, определяемая работой химической реакции на границе раздела фаз.

В этом случае

$$\sigma_{\text{к-р}} = \sigma_{\text{к-а}} + \sigma_{\text{р-а}} - W_{\text{ад}}. \quad (1.10)$$

С учетом (1.9)

$$\sigma_{\text{к-р}} = \sigma_{\text{к-а}} + \sigma_{\text{р-а}} - W_{\text{ад(равн)}} - W_{\text{ад(неравн)}}, \quad (1.11)$$

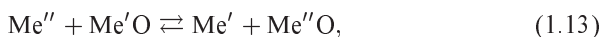
или

$$\sigma_{\text{к-р}} = \sigma_{\text{равн}} - \Delta\sigma_{\text{неравн}}, \quad (1.12)$$

где $\sigma_{\text{равн}}$ — равновесная и $\Delta\sigma_{\text{неравн}}$ — неравновесная составляющие поверхностного натяжения.

Для примера рассмотрим процесс смачивания тугоплавких металлов оксидами. Было показано [11], что *смачиваемость указанных пар увеличивается по мере возрастания родства к кислороду металла, входящего*

в состав оксида. При этом указанное взаимодействие может быть представлено следующим уравнением:



термодинамический потенциал которого

$$\Delta G = \Delta G'' - \Delta G', \quad (1.14)$$

где $\Delta G''$ и $\Delta G'$ — термодинамические потенциалы реакций образования оксида металла Me' и металла контейнера Me'' .

Уменьшение величины ΔG и ее переход в отрицательную область должны приводить к соответствующему уменьшению краевого угла смачивания. Численную оценку энергии связи металла контейнера и расплава оксида (работу адгезии) можно осуществить, вычисляя энергию контактной химической реакции, согласно (1.13):

$$\Delta G = \Delta G'' - \Delta G' = -RT \ln \left[\frac{\gamma_0^2}{(m' - \gamma_0)(m'' - \gamma_0)} \right], \quad (1.15)$$

где m' и m'' — число молей соответствующих оксидов, уместающихся на одном квадратном сантиметре в виде моноатомной пленки, γ_0 — степень диссоциации при равновесии, R — газовая постоянная, T — температура.

Рассматривая механизм образования химической связи на границе раздела контейнер — расплав оксида, удалось показать, что возникающая связь по схеме $\text{M}_\text{к} - \text{O} - \text{M}_\text{р}$ способствует адгезии расплава оксида металлом контейнера и должна определяться энергией химической связи $\text{M}_\text{к} - \text{O}$. В табл. 1 приведены результаты расчетов степени смачивания тугоплавких металлов расплавами некоторых оксидов. Оказывается, что расплавы оксидов Cr_2O_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 полностью смачивают молибден и вольфрам. Имеется отклонение от случая полного смачивания только для пар $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Mo}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{W}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ta}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{Nb}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{Ta}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Nb}$ и $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Ta}$.

При теоретическом рассмотрении растекания расплавов по поверхности тугоплавких металлов следует учитывать, что реальные процессы, протекающие на контактной границе, намного сложнее. На характер и кинетику растекания существенное влияние оказывает не только контактное взаимодействие, но и, например, процессы термической диссоциации, происходящие в оксидах при их растекании.

На рис. 9 представлена зависимость изменения краевого угла смачивания расплава оксида алюминия от температуры на поверхности ниобия, молибдена и тантала. Видно, что с увеличением температуры угол смачивания существенно уменьшается за счет указанных выше процессов. Общее правило выбора материала контейнера выглядит следующим образом: *химические силы связи материала контейнера должны принципиально отличаться по своей природе от химических сил связи кристаллизующего вещества* [18]. Например, кристаллы диэлектриков могут выращиваться

Таблица 1. Смачивание твердых тугоплавких металлов жидкими оксидами

Оксид	T, К	Краевой угол смачивания, град			
		Mo	W	Nb	Ta
BeO	2885	—	0	—	0
Cr ₂ O ₃	2655	0	0	—	0
Al ₂ O ₃	2325	15	7	40	30
TiO ₂	2075	0	0	0	0
Ta ₂ O ₅	2105	0	0	5 — 7	5 — 7
Nb ₂ O ₅	1735	0	0	10	10
WO ₃	1765	0	0	0	0
MoO ₃	1100	0	0	0	10
V ₂ O ₅	975	0	0	0	0

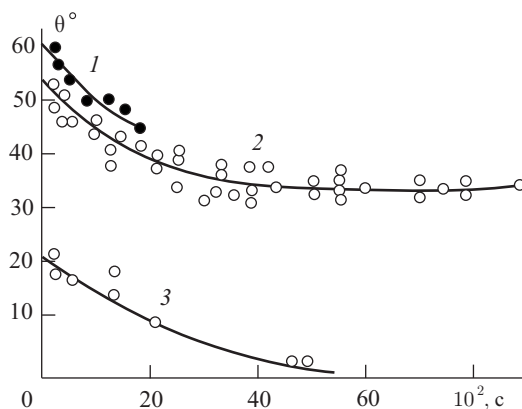


Рис. 9. Временная зависимость краевого угла смачивания тугоплавких металлов расплавом оксида алюминия: 1 — ниобий, 2 — молибден, 3 — тантал [11]

в металлических контейнерах и, наоборот, металлические монокристаллы — в диэлектрических контейнерах, а органические монокристаллы — в контейнерах из неорганических материалов и т. д.

Материал контейнера должен обладать механической прочностью, обрабатываемостью; коэффициенты расширения и сжатия должны быть близки к соответствующим коэффициентам кристаллизующего вещества. Кроме того, этот материал должен быть достаточно устойчив при предварительной очистке стенок контейнера химическими и другими способами, обладать высокой электропроводностью (в случае высокочастотного нагрева). В табл. 2 указаны часто используемые контейнерные материалы.

Таблица 2. Условия применения различных контейнерных материалов

Материал контейнера	Максимально допустимые рабочие температуры, °С	Кристаллизуемое вещество	Атмосфера кристаллизации
Металлы			
вольфрам	3000	Элементарные оксиды, гранаты, алюминаты, нитриды	Вакуум, инертная и восстановительная
сплав вольфрам – молибден	2500	То же	То же
молибден	2500	– “ –	– “ –
иридий	2200	Простые оксиды, молибдаты, вольфраматы, танталаты, гранаты, алюминаты	– “ –
Графит	2500	Фториды, сульфиды, нитриды, фосфиды	Фторсодержащая
Оксиды циркония	2500	Металлы, арсениды, фосфиды	Вакуум, инертная, окислительная и восстановительная
магния	2500	То же	То же
алюминия	1800	– “ –	– “ –
Карбиды, нитриды	2500	– “ –	Инертная
Металлы			
родий	1700	Фториды, вольфраматы, молибдаты, германаты, оксиды	Вакуум, инертная, фторсодержащая.
сплавы платино-родиевые	1650	То же	То же
платина	1500	– “ –	– “ –
Плавленный кварц	1200	Металлы, сульфиды, арсениды, фосфиды, нитриды	Вакуум, окислительная
Викор	1000	То же	То же
Металлы			
железо	1300	Оксиды, органические соединения, фториды.	Вакуум, восстановительная, инертная
медь	800	Органические соединения	То же
алюминий	500	То же	– “ –
Пирекс	600	Органические соединения	Окислительная, инертная, вакуум
Тефлон	200	То же	Окислительная, вакуум, нейтральная, восстановительная, фторсодержащая

Видно, что для высокотемпературной кристаллизации круг возможных материалов весьма ограничен. По существу, наиболее пригодными являются молибден, вольфрам, их сплавы, а также иридий, платина, родий и соответствующие сплавы. В том случае, когда не удается подобрать нейтральный по отношению к расплаву материал контейнера, применяют различного рода покрытия, ослабляющие взаимодействие с расплавом. Эти покрытия должны обладать достаточно высокой механической прочностью, коэффициенты расширения покрытия и материала контейнера должны быть близки по величине. Например, покрытие молибдена карбидами или нитридами препятствует его окислению вплоть до $1400 \div 1500^\circ\text{C}$. Покрытие платины иридием, а молибдена вольфрамом увеличивает срок службы контейнеров. К сожалению, в области температур около 2000°C практически нет покрытий, увеличивающих срок службы контейнеров. В этом случае прибегают к использованию так называемых бесконтейнерных методов выращивания монокристаллов, а также метода «холодного» тигля (основанного на способе гарниссажа).

§ 1.4. Химические процессы, сопровождающие кристаллизацию

Известно [18], что к лимитирующим кристаллизацию факторам относятся факторы как физической, так и химической природы: химические реакции синтеза исходного вещества, термическая диссоциация, взаимодействие кристаллизующего вещества с материалом контейнера и с атмосферой кристаллизации и другие. Их интенсивность определяется диффузионным переносом вблизи фронта роста.

Рассмотрим химическую кинетику выращивания монокристаллов лейкосапфира Al_2O_3 . При расплавлении этого вещества наблюдается скачкообразное изменение некоторых физических характеристик. В частности, его плотность скачкообразно изменяется с $3,98 \text{ г/см}^3$ в твердом состоянии до $3,0 \text{ г/см}^3$ в расплаве [19]. Еще резче изменяется электропроводность (рис. 10) [20]. Такое поведение указанных характеристик свидетельствует о критических структурных процессах, сопровождающих плавление оксида алюминия. О характере этих процессов можно судить, зная среднюю величину частиц (комплексов) r_k в расплаве. Эту величину можно оценить, пользуясь формулой Фюртца [21]

$$r_k = 0,55(kT/\sigma)^{3/2}. \quad (1.16)$$

При учете температурной зависимости поверхностного натяжения $\sigma(T)$ [22] $r_k = 1,2 \text{ \AA}$. Эта величина, согласно рентгеноструктурным исследованиям [23], близка к величине ионного радиуса $\text{AlO}^+ 1,82 \text{ \AA}$ и существенно отличается от величины ионного радиуса $\text{Al}^{3+} 0,53 \text{ \AA}$ [24]. Эта оценка, а также указанные выше скачкообразные изменения плотности

и электропроводности позволяют сделать вывод о том, что при плавлении

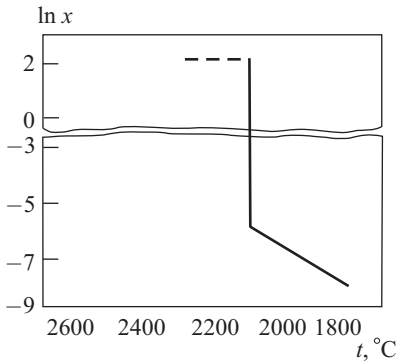


Рис. 10. Зависимость электропроводности оксида алюминия от температуры [20]

оксида алюминия расплав представляет собой *ионную жидкость*, состоящую не только из элементарных ионов Al^{3+} и O^{2-} , но и комплексов типа AlO^+ . Подтверждением сказанному может служить оценка r_k при учете энергии активации вязкого течения E_η [11]:

$$r_k = \sqrt{\frac{E_\eta}{4\pi\sigma}}. \quad (1.17)$$

Результат такой оценки приведен ниже. Видно, что в расплаве оксида алюминия имеются комплексы, ионные радиусы которых существенно больше ионных радиусов Al^{3+} и O^{2-} .

Аналогичный результат получается при учете диффузии в расплаве оксида алюминия. Согласно теории Эйринга [25]

$$r_k = \frac{kT}{2D\eta}, \quad (1.18)$$

где D — коэффициент диффузии, η — вязкость расплава.

Результаты этих расчетов приведены ниже. Они также свидетельствуют о наличии в расплаве оксида алюминия комплексных ионов.

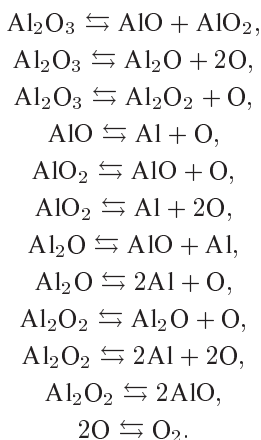
Оценочные радиусы комплексов в расплаве оксида алюминия [8]

T, K	2335	2500	2800
$r_k, \text{\AA}$	2,28	1,52	1,40

Оценочные характеристики комплексов в расплаве оксида алюминия [8]

T, K	2335	2375	2400	2425
$D \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$	1,95	2,05	2,15	2,35
$\eta, \text{П}$	0,58	0,52	0,45	0,39
$r_k, \text{\AA}$	1,50	1,52	1,70	1,82

С помощью масс-спектрального анализа атмосферы над расплавом оксида алюминия было установлено, что кроме ионов Al^{3+} и O^{2-} там действительно присутствуют комплексные ионы типа AlO^+ , AlO_2^- , Al_2O^{4+} , Al_2O_2^+ . Это позволяет сделать вывод, что диссоциативное испарение, которое зафиксировано с помощью масс-спектрального анализа, является следствием термической диссоциации оксида, согласно следующим реакциям:

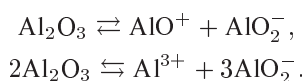


О наиболее вероятных реакциях термической диссоциации можно судить, исходя из сравнения экспериментальных и расчетных данных электропроводности расплава f , пользуясь для этого соотношением Эйнштейна [26]:

$$f = \frac{Dz^2F_\Phi^2C}{N_A R}, \quad (1.19)$$

где z — заряд иона, F_Φ — число Фарадея, C — концентрация ионов, N_A — число Авогадро.

Результаты такой оценки приведены в табл. 3, согласно которой наиболее вероятны следующие реакции термической диссоциации:



Таким образом, расплав оксида алюминия состоит преимущественно из комплексных AlO^+ , AlO_2^- и элементарных ионов Al^{3+} . Так как упругость пара ионов Al^{3+} при температуре плавления оксида алюминия (2050°C) высока, то вероятно еще и преимущественное испарение ионов Al^{3+} , что, естественно, приводит к нарушению стехиометрического состава расплава и, как следствие, к возникновению концентрационного переохлаждения [27].

О существенном нарушении состава по Al^{3+} свидетельствуют следующие данные [28]. Известно, что если выросший монокристалл лейкосапфира в вакууме подвергнуть воздействию ультрафиолетового излучения, то в интервале $250 \div 800$ нм возникает широкая полоса поглощения, обусловленная, как показано в § 4.6, образованием оптических центров на алюминиевых вакансиях кристаллической решетки. О преимущественном испарении Al^{3+} свидетельствуют также экспериментальные данные рентгеновского и масс-спектрометрического микроанализа содержания алюминия вблизи газовых включений, образуемых в процессе роста