

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

**Ордена Трудового Красного Знамени
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ
им. А. В. ШУБНИКОВА**



Современная кристаллография

В ЧЕТЫРЕХ ТОМАХ

**Том 1. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ
МЕТОДЫ СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ**

Том 2. СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

Том 3. ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Том 4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Редакционная коллегия

**академик
Б. К. Вайнштейн
(главный редактор)**

**доктор физико-математических наук
А. А. Чернов**

**доктор физико-математических наук
Л. А. Шувалов**

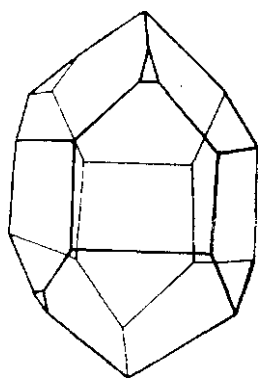
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» МОСКВА 1980

Современная кристаллография

ТОМ ТРЕТИЙ

А. А. ЧЕРНОВ, Е. И. ГИВАРГИЗОВ,
Х. С. БАГДАСАРОВ, В. А. КУЗНЕЦОВ,
Л. Н. ДЕМЬЯНЕЦ, А. Н. ЛОБАЧЕВ

ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» МОСКВА 1980

Современная кристаллография (в четырех томах). Том 3. Образование кристаллов. Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х. С. и др. М.: Наука, 1980.

Предлагаемый читателю третий том «Современной кристаллографии» посвящен научным и практическим вопросам образования кристаллов. В первой части систематически изложены основные представления о фундаментальных явлениях кристаллизации. Здесь рассмотрены: термодинамические движущие силы кристаллизации; структура фазовой границы между кристаллом и его паром, раствором и расплавом; образование зародышей в объемах переохлажденных фаз и на твердых поверхностях; эпитаксия; кинетика послыдного и нормального роста; морфология поверхностей; влияние примесей на процессы роста и захват примесей; устойчивость фронта кристаллизации; образование дефектов при кристаллизации — захват включений, образование дислокаций и остаточных напряжений; массовая кристаллизация и созревание в дисперсных кристаллических системах.

Во второй части книги систематически изложены основы всех методов выращивания кристаллов, получивших достаточно широкое распространение в промышленной и лабораторной практике: отдельно рассмотрены физические и химические методы выращивания из газовой фазы, методы выращивания из низкотемпературных водных растворов, из гидротермальных растворов, из растворов в высокотемпературных расплавах, методы выращивания из расплавов, в том числе при высоких температурах. Описаниям всех методов предпослан анализ их физико-химических основ. Для каждого из методов приведены характерные примеры его применения, разобраны важнейшие характеристики кристаллов, связанные с условиями их получения, диагностика дефектов в кристаллах и некоторые пути управления ростом и реальной структурой кристаллов.

Изложены основные принципы выбора подходящей методики для практического выращивания кристаллов с теми или иными свойствами.

Книга имеет целью вооружить читателя методическими основами анализа процессов кристаллизации и практического выращивания кристаллов. Изложение требует знакомства читателя с основами физики и химии в объеме начального вузовского курса и не предполагает знакомства с литературой по образованию кристаллов. Вместе с тем значительная часть материала представляет интерес также для специалистов в области образования кристаллов.

Илл. 239. Табл. 15. Библиогр. 611 назв.

Ответственный редактор третьего тома

доктор физико-математических наук

Д. Е. ТЕМКИН

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга адресована тем, кто работает или хочет работать над исследованием процессов кристаллизации и выращиванием кристаллов. Она будет полезна и для справок об основных понятиях и методах кристаллизации. Мы не предполагали у читателя специальных знаний и стремились изложить основы науки о росте кристаллов и практики их выращивания логически последовательно и систематически. Наша цель состояла в создании пособия, из которого читатель мог бы уяснить все главные с нашей точки зрения подходы к анализу явлений кристаллизации и технологии выращивания монокристаллов.

Анализ всей совокупности процессов образования кристаллов осуществлен с единых позиций макроскопической и статистической термодинамики и физико-химической кинетики. Эти позиции отвечают использованию в науке о росте кристаллов, как и в кристаллографии вообще, методов и идеологии физики и химии твердого тела.

Важность взаимного обогащения направлений исследования в особенности велика для фундаментальных и прикладных направлений, для теории и практики, которым посвящены соответственно первая и вторая главы книги. Занимаясь теорией, мы старались там, где это сегодня уже возможно, касаться практических проблем, а обсуждая практику выращивания, — опираться на суть фундаментальных явлений. Все капризы растущих кристаллов еще не предсказуемы, но некоторые из них уже становятся понятными.

Мы стремились к простоте изложения и созданию ясной физической и физико-химической картины. Поэтому пришлось опустить много интересных деталей. Овладев основами, читатель найдет их в оригинальной литературе (см. библиографический указатель «Образование кристаллов»).

Первая глава книги представляет анализ процессов образования кристаллов, а вторая посвящена методам их выращивания. В начале первой главы (§ 1—4) рассматривается термодинамическое равновесие кристалла с окружающей средой: условия фазового равновесия, мера отклонения от него, поверхностная энергия границы кристалла с окружающей средой, структура этой границы в различных условиях, равновесная форма кристаллов.

Далее (§ 5—7) излагаются основные представления о зарождении кристаллов в объеме кристаллизующейся фазы и на поверхностях. Затем следует анализ молекулярной кинетики движения фазовой границы, ее морфологии (§ 8—11) и влияния примесей на кинетику роста (§ 12). В § 13, 14 разбирается термодинамика и кинетика захвата примесей, а также обсуждаются физические причины возникновения некоторых примесных неоднородностей.

Тепло- и массоперенос при кристаллизации, а также формы роста кристаллов и их устойчивость, образование дефектов — включений, фазовых неоднородностей, дислокаций и внутренних напряжений — обсуждаются в § 15 и 16. Наконец, § 17 даст представление о некоторых проблемах массовой кристаллизации и о поведении ансамбля кристаллов.

Материал второй главы разбит на три основных раздела: кристаллизация из газовой (паровой) фазы (§ 1—4), растворов (§ 5—8) и расплавов (§ 9—10). Внутри каждого раздела разбираются упомянутые выше аспекты выращивания: физико-химический, методический и кристаллографический.

Описанию каждой группы методов предпослано изложение их физико-химических основ, определяемых свойствами получаемых веществ. Например, кристаллы, конгруэнтно плавящиеся при умеренных температурах, обычно проще и быстрее получать из расплавов. Кристаллы с высокими температурами плавления ($T \simeq 2000^\circ \text{C}$), но с хорошей растворимостью в каких-либо жидкостях или с достаточно высоким давлением паров при умеренных температурах удобнее выращивать из растворов или газовой фазы. Для разлагающихся при нагреве соединений часто бывают эффективны методы, основанные на образовании кристаллов при химических реакциях. При разработке аппаратуры также очень важно подобрать инертные материалы для тех ее частей, которые соприкасаются с кристаллизующимся веществом, растворителем или их парами, с остаточными газами и т. д.

Выбранный метод, режим и вообще технология выращивания должны обеспечить получение кристаллов заданных размеров и степени совершенства. Достижение этой цели немислимо без отработки технологии, которая существенным образом опирается на данные о механизме и кинетике роста и образовании дефектов в кристаллах, т. е. на кристаллографические основы роста кристаллов. При этом каждой группе методов и режимов отвечают определенные типы дефектов. Связь некоторых возникающих при росте дефектных структур с условиями выращивания разбирается после изложения соответствующих методов.

Первая глава написана А. А. Черновым. Во второй главе раздел о выращивании из газовой фазы (§ 1—4) написан Е. И. Гиваргизовым, раздел о выращивании из растворов — В. А. Кузнецовым (§ 5, 6, водные растворы), Л. Н. Демьянец, В. А. Кузнецовым и А. Н. Лобачевым (§ 7, гидротермальные растворы) и Х. С. Багдасаровым (§ 8, растворы в расплавах). Раздел о выращивании из расплавов (§ 9, 10) написан Х. С. Багдасаровым.

Авторы признательны многочисленным коллегам за ценные советы и предоставленные материалы. За помощь в подготовке рукописи мы особенно благодарны Л. А. Соломенцевой, Л. Н. Оболенской.

Очень ценными для нас были замечания и предложения ответственного редактора книги Д. Е. Темкина. Исключительно тщательная и творческая работа над рукописью А. М. Мельниковой вышла далеко за рамки ее функций научного редактора и во многом способствовала улучшению книги. Д. Е. Темкину и А. М. Мельниковой наша самая глубокая признательность. Мы заранее благодарим читателей, которые сочтут возможным сообщить нам свои замечания о книге.

ГЛАВА ПЕРВАЯ ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

1. Фазовое равновесие

1.1. Однокомпонентные системы. Рассмотрим однокомпонентную систему, содержащую две фазы, например кристалл и пар или кристалл и расплав. Если обе фазы могут обмениваться частицами, то между ними в конце концов установится фазовое равновесие. Температура T и давления P_k , P_c в кристалле и среде (т. е. паре или расплаве) при этом должны быть связаны условием равенства химических потенциалов кристалла «к» и среды «с»:

$$\mu_k(P_k, T) = \mu_c(P_c, T).$$

К этому условию следует добавить условие механического равновесия фазовой границы. Если пренебречь действием поверхностной энергии и считать, что к границе не приложено также никаких других сил, то $P_k = P_c = P$ (P — общее давление в системе) (Ландау, Лифшиц, 1964, § 81).

Как известно, химический потенциал данной фазы равен работе, которую надо совершить, чтобы изменить число частиц (атомов или молекул) в этой фазе на единицу. Поэтому μ_j , где $j = k$ (кристалл), c (среда), n (пар), $ж$ (жидкость), называют также химическим потенциалом частицы в соответствующей фазе. Величину μ_j можно записать в виде суммы

$$\mu_j = \epsilon_j - Ts_j + P\Omega_j, \quad (1)$$

где ϵ_j — потенциальная энергия, s_j — энтропия, а Ω_j — удельный объем фазы в расчете на одну частицу.

Чтобы получить общее представление о структуре химического потенциала, оценим слагаемые (1), пользуясь самыми простыми представлениями.

Потенциальную энергию ϵ_j будем отсчитывать от внутренней энергии атома или молекулы, которая обычно мало меняется при переходе частицы из одной фазы в другую. Простейшей мерой ϵ_j , определенной таким образом, является теплота испарения, т. е. изменение энергии при переходе частицы в разреженный пар, в котором межчастичные взаимодействия очень слабы и можно принять $\epsilon_d = 0$. Для большинства веществ теплота испарения варьирует от ≈ 10 ккал/моль для легколетучих, например органических веществ с относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми связями, до ≈ 100 ккал/моль для веществ с металлической, ковалентной и ионной связями. В расчете на одну частицу это составит $\epsilon_j \approx (10-100) \cdot 4 \cdot 10^{10} / 6 \cdot 10^{23} \approx (0,7-7) \cdot 10^{-12}$ эрг.

В конденсированных телах с не очень сложными молекулами (такими, как, например, молекулы биополимеров) межатомные расстояния $a \approx (1-5) \cdot 10^{-8}$ см, т. е. $\Omega \approx a^3 \approx 10^{-22}-10^{-24}$ см³. При атмосферном давлении $P \approx 10^8$ дин/см² и $\Omega \approx 10^{-23}$ см³ $P\Omega \approx 10^{-17}$ эрг, что значительно меньше ϵ_j .

Поэтому вместо химического потенциала иногда используют свободную энергию $\epsilon_j - Ts_j$. В парах величина $P\Omega_{\text{п}}$ может быть больше: так, при $T = 1000^\circ \text{K}$ в идеальном газе $P\Omega_{\text{п}} = kT \simeq 1,4 \cdot 10^{-13}$ эрг (здесь $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град — постоянная Больцмана).

Энтропия $s_{\text{к}}$ кристалла включает несколько слагаемых. Конфигурационная энтропия связана с числом способов размещения атомов по различным местам в решетке и вероятностями реализации этих способов. Колебательная и вращательная составляющие $s_{\text{к}}$ обусловлены вероятностями пребывания атомов на тех или иных уровнях колебательной и вращательной энергии. Для бездефектного кристалла из атомов одного сорта энтропия сводится к колебательной, $s_{\text{к}} = 3k \ln(kT_e/h\bar{\nu})$, где $\bar{\nu}$ — «средняя геометрическая» частота тепловых колебаний атомов кристалла, $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек — постоянная Планка, e — основание натуральных логарифмов (Ландау, Лифшиц, 1964, § 62). При $\bar{\nu} = 3 \cdot 10^{13}$ сек $^{-1}$, $T = 1000^\circ \text{K}$ имеем $Ts_{\text{к}} \simeq 3kT \simeq 4 \cdot 10^{-13}$ эрг. Если X — молярная доля дефектов (например, примесных атомов) по отношению к числу мест, которые они могут занимать в решетке (например, к числу узлов решетки), то конфигурационная энтропия атомов кристалла $\simeq -kX \ln(X/e)$ (Ландау, Лифшиц, 1964, § 88) и мала при $X \ll 1$. Напротив, конфигурационная энтропия вносит существенный вклад в химический потенциал самих дефектов и играет важную роль в их поведении.

Таким образом, при давлениях порядка атмосферного или меньших решающую роль в (1) играют первые два слагаемых, причем энергетическое заметно больше энтропийного. Однако превращения одной фазы в другую определяются различием величин ϵ_j и s_j в этих фазах, а не их абсолютными значениями. Например, из условия равенства химических потенциалов кристаллической «к» и жидкой или газовой фаз «с» (расплава, пара) $\epsilon_{\text{к}} - Ts_{\text{к}} = \epsilon_{\text{с}} - Ts_{\text{с}}$ следует, что $\epsilon_{\text{с}} - \epsilon_{\text{к}} = T(s_{\text{с}} - s_{\text{к}}) = \Delta H$, где ΔH — теплота плавления или испарения. Определенная таким образом величина ΔH положительна, так как энтропия менее упорядоченных жидкости или пара выше энтропии более упорядоченного кристалла. Теплоты плавления обычно не превосходят 10% от теплот испарения.

Условие фазового равновесия, т. е. равенство химических потенциалов фаз, определяет зависимость равновесного давления паров от температуры (в системе кристалл — пар, кривая пк рис. 1) или зависимость температуры плавления от давления (в системе кристалл — расплав, кривая кж рис. 1). При давлениях и температурах, отвечающих точкам на кривых равновесия пк, пж, кж, достигается равновесие между фазами (паром, жидкостью и кристаллом), каждая из фаз устойчиво существует в соответствующих областях температур и давлений на рис. 1. Точка O одновременного сосуществования трех фаз называется тройной точкой. Линия пж оканчивается в критической точке. Если давление и температура в системе отвечают точке с координатами (P, T) вне кривых равновесия (см. рис. 1), то $\mu_{\text{к}} \neq \mu_{\text{с}}$ и появляется движущая сила для фазового превращения. Мерой этой силы является разность $\Delta\mu$ химических потенциалов фаз или безразмерное отношение $\Delta\mu/kT$, удобное для сравнения процессов, протекающих при разных температурах. Для превращения пар — кристалл $\Delta\mu = \mu_{\text{п}}(P, T) - \mu_{\text{к}}(P, T)$, для превращения расплав — кристалл $\Delta\mu = \mu_{\text{ж}}(P, T) - \mu_{\text{к}}(P, T)$, для конденсации пара в жидкость $\Delta\mu = \mu_{\text{п}}(P, T) - \mu_{\text{ж}}(P, T)$. Если разности $\Delta\mu$ отрицательны, то процессы должны идти в обратном направлении. Вместо разности химических потенциалов обычно используют непосредственно измеряемые величины — отклонения ΔP и ΔT давления и температуры от их равновесных значений, отвечающих какой-либо точке (P_0, T_0) на кривой пк, где $\Delta P =$

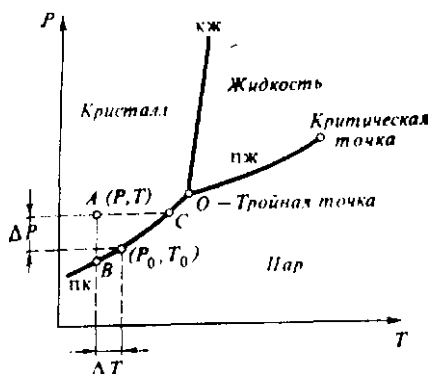


Рис. 1
 Диаграмма состояния пар (п) — кристалла (к) — расплава (ж)
 Пар в состоянии A (P, T) пересыщен относительно кристалла

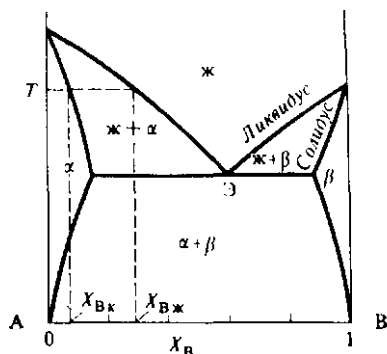


Рис. 2
 Диаграмма состояния бинарной системы с эвтектической точкой Э
 α и β — области индивидуального существования твердых фаз α и β, α + β — смесь фаз α и β,
 ж — жидкий сплав, ж + α — жидкость с кристаллами α, ж + β — жидкость с кристаллами β

$= P - P_0$, $\Delta T = T_0 - T$. Если оба эти отклонения невелики, то отклонение от равновесия представимо в виде

$$\begin{aligned} \Delta \mu &= \mu_{\text{п}}(P_0 + \Delta P, T_0 - \Delta T) - \mu_{\text{к}}(P_0 + \Delta P, T_0 - \Delta T) = \\ &= \left(\frac{\partial \mu_{\text{п}}}{\partial P} - \frac{\partial \mu_{\text{к}}}{\partial P} \right) \Delta P - \left(\frac{\partial \mu_{\text{п}}}{\partial T} - \frac{\partial \mu_{\text{к}}}{\partial T} \right) \Delta T = (\Omega_{\text{п}} - \Omega_{\text{к}}) \Delta P + (s_{\text{п}} - s_{\text{к}}) \Delta T, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\Omega_{\text{п}}$ — удельный объем, приходящийся на одну частицу в паре, $\Omega_{\text{к}}$ — удельный объем на одну такую же частицу в кристалле, $s_{\text{п}}$ и $s_{\text{к}}$ — соответствующие энтропии. Выражения для отклонения от равновесия в расплаве вполне аналогично (2) и получается заменой индекса «п» на «ж».

Если в качестве точки отсчета взять такую, что $\Delta T = 0$, то разность ΔP называют абсолютным, а $\Delta P / \Delta P_0 \equiv \sigma$ — относительным пересыщением. Для пара — идеального газа $\mu_{\text{п}} = kT \ln P$ ¹ и

$$\Delta \mu = kT \ln P / P_0. \quad (3)$$

При небольших отклонениях от равновесия, когда $\sigma \ll 1$, имеем $\Delta \mu \simeq kT \Delta P / P_0$.

Если, как это часто бывает, пересыщение создается охлаждением пара, насыщенного при $T = T_0$ и имеющего, следовательно, давление $P = P_0$ (см. рис. 1), то, поскольку $\Delta P = 0$, выражение (2) дает связь $\Delta \mu$ с переохлаждением ΔT :

$$\Delta \mu = \Delta H \Delta T / T_0, \quad (4)$$

где $\Delta H = T_0 (s_{\text{п}} - s_{\text{к}})$ — теплота испарения при температуре T_0 . Отклонения от равновесия в двух указанных частных случаях отвечают отрезкам АВ (при $\Delta T = 0$) и АС ($\Delta P = 0$). Выражая ΔP через ΔT с помощью уравнения Клапейрона — Клаузиуса, легко убедиться в эквивалентности выра-

¹ Без учета слагаемого, не зависящего от давления.

жений (3) и (4) при малых отклонениях от равновесия. Отклонение от равновесия в переохлажденной жидкости при данном давлении определяется, очевидно, формулой (4), где теперь под ΔH следует понимать теплоту плавления.

1.2. Многокомпонентные системы. Равновесное состояние в двухкомпонентной (бинарной) системе из компонентов А и В характеризуется, помимо давления и температуры, еще концентрациями компонентов. Относительная молярная концентрация $X_{\alpha j}$ компонента α ($\alpha = A, B$) в фазе j ($j = л, ж, к$) определяется как доля молекул сорта α по отношению к полному числу молекул в фазе j , поэтому $X_{Aj} + X_{Bj} = 1$. Равновесие в двухкомпонентной системе осуществляется, когда одинаковы химические потенциалы каждого из компонентов в обеих соприкасающихся фазах, например в кристалле и жидкости:

$$\begin{aligned}\mu_{Ak}(P, T, X_{Ak}) &= \mu_{Aj}(P, T, X_{Aj}), \\ \mu_{Bk}(P, T, X_{Bk}) &= \mu_{Bj}(P, T, X_{Bj}).\end{aligned}\quad (5)$$

Равенства (5) определяют трехмерную диаграмму состояния, т. е. функции $X_{Bk}(P, T)$ и $X_{Bj}(P, T)$, которые в координатах (P, T, X) представляются двумя поверхностями — ликвидуса и солидуса. Сечение одной из простейших диаграмм плоскостью $P = \text{const}$ представлено на рис. 2, кривая $X_{Bk}(P, T)$ при $P = \text{const}$ на этой двумерной (T, X) -диаграмме называется линией ликвидуса, а кривая $X_{Bk}(P, T)$ при $P = \text{const}$ — линией солидуса. Точки на кривых ликвидуса и солидуса, отвечающие данной температуре, определяют концентрации компонента В в жидкой ($X_{Bж}$) и твердой ($X_{Bк}$) фазах, находящихся в равновесии друг с другом при этой температуре. Отношение

$$K_0 = X_{Bк}/X_{Bж} \quad (6)$$

называется равновесным коэффициентом распределения (захвата) компонента В между жидкой и кристаллической фазами.

Отклонение от равновесия в бинарной системе описывается двумя величинами:

$$\Delta\mu_A = \mu_{Aj} - \mu_{Ak} \quad \text{и} \quad \Delta\mu_B = \mu_{Bж} - \mu_{Bк}.$$

Частным случаем двухкомпонентной системы является система кристалл—раствор, в которой растворитель (В) практически не входит в состав кристалла, т. е. $X_{Bк} = 0$. Тогда из двух соотношений (5) остается только первое, определяющее равновесие по отношению к переходу вещества кристалла (А) в раствор и обратно. Таким образом, этот случай вполне аналогичен ситуации в системе кристалл — пар и сводится к равновесию в однокомпонентной системе. Концентрацию растворенного вещества в растворах, в которых растворитель не входит в состав кристалла, часто обозначают через C . Отклонение $\Delta C = C - C_0$ концентрации от равновесного значения C_0 называют абсолютным, а отношение $\sigma = \Delta C/C_0$ — относительным пересыщением. Разность химических потенциалов кристаллизующегося вещества в растворе и кристалле дается формулой, аналогичной (2). В частности, для идеальных (разбавленных) растворов

$$\mu_{Aj} = kT \ln C + \psi(P, T), \quad \Delta\mu = kT \ln C/C_0. \quad (7)$$

В более общем случае неидеальных растворов концентрации C и C_0 в (7) следует заменить действительной и равновесной активностями раствора.

Типичные численные значения относительных пересыщений при выращивании совершенных кристаллов из паров сильно зависят от типа вещества и условий кристаллизации, но достигают единицы (т. е. 100 %) или даже больше, а при выращивании из растворов обычно $\sigma \leq 0,1$. Однако прозрачные кристаллы алюмокалиевых квасцов образуются из водных растворов при комнатных температурах и при больших пересыщениях, $\sigma \leq 0,2$.

Образование кристаллов возможно также при химических реакциях, протекающих в газовой, жидкой и твердой фазах (в последнем случае скорость реакций гораздо меньше). Примером одной из множества используемых реакций служит так называемое диспропорционирование:



Если реакция сдвинута вправо, то получается кристаллический германий (GeI_2 и GeI_4 — газы). Замена знака $\rightleftharpoons$ на $=$ означает равновесие. Равновесное состояние газовой смеси при возможной химической реакции между составляющими ее веществами A_α ($A_1 = \text{GeI}_2$, $A_2 = \text{Ge}$, $A_3 = \text{GeI}_4$) можно обобщенно записать в виде

$$\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} A_{\alpha} = 0. \quad (9)$$

Здесь ν_{α} — стехиометрические коэффициенты (для реакции (8) $\nu_1 = -2$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$, так как положительными обычно считаются коэффициенты в правой части уравнения реакции). Сумма берется по всем участвующим в реакции компонентам¹. Если происходит δn актов реакции (9), то в результате образуется $\nu_{\alpha} \delta n$ частиц сорта A_{α} (если $\nu_{\alpha} < 0$, то число частиц A_{α} убывает в результате одного акта на $|\nu_{\alpha}|$ штук). Следовательно, протекание δn актов реакции ведет к изменению термодинамического потенциала системы на $\delta \Phi = \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha} \delta n$. В равновесии термодинамический потенциал Φ должен быть минимален, т. е. $\delta \Phi = 0$, откуда и получаем условие равновесия

$$\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha} = 0. \quad (10)$$

Если все реагенты — идеальные газы, то химический потенциал α -го реагента $\mu_{\alpha} = kT \ln P_{\alpha} + \psi_{\alpha}(T)$, где P_{α} — парциальное давление реагента, а ψ_{α} по-прежнему от давления не зависит. Подставляя эти химические потенциалы в (10), имеем

$$\prod_{\alpha} P_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} = \exp \left(- \sum \nu_{\alpha} \psi_{\alpha} / kT \right) \equiv \mathcal{K}_0(T). \quad (11)$$

Функция $\mathcal{K}_0(T)$ называется константой равновесия реакции (9). Если одна из фаз в системе кристаллическая ($\alpha = k$) и равновесное давление пара над ней мало, то, не выражая потенциала кристалла через давление его паров в системе, имеем из (10):

$$\prod_{\alpha \neq k} P_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} = \exp \left[- \frac{1}{kT} \left(\sum_{\alpha \neq k} \nu_{\alpha} \psi_{\alpha} + \nu_k \mu_k \right) \right] = \mathcal{K}_0(P, T), \quad (12)$$

где $P = \sum_{\alpha} P_{\alpha}$ — полное давление в системе. Учитывая, что химический потенциал кристалла μ_k слабо зависит от давления, правую часть уравнения

¹ Очевидно, что замена всех знаков на противоположные не меняет результата.

(12) так же, как и уравнения (11), можно считать лишь функцией температуры.

Мерой отклонения системы от равновесия в рассматриваемом случае является по аналогии с (7) величина

$$\sum_{\alpha} v_{\alpha} \mu_{\alpha} = kT \left[\ln \prod_{\alpha} P_{\alpha}^{v_{\alpha}} - \ln \mathcal{K}_0(T) \right]$$

или, в системе с твердыми фазами,

$$\sum_{\alpha \neq k} v_{\alpha} \mu_{\alpha} = kT \left[\ln \prod_{\alpha \neq k} P_{\alpha}^{v_{\alpha}} - \ln \mathcal{K}_0(P, T) \right].$$

Следовательно, аналогом введенного выше пересыщения $\ln(P/P_0)$ в рассматриваемом случае является величина

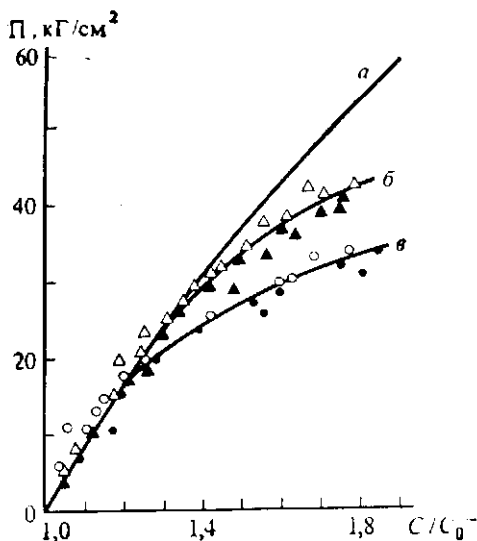
$$\ln \left(\prod_{\alpha \neq k} P_{\alpha}^{v_{\alpha}} / \prod_{\alpha \neq k} P_{\alpha 0}^{v_{\alpha}} \right) = \ln \left[\prod_{\alpha \neq k} P_{\alpha}^{v_{\alpha}} / \mathcal{K}_0(P, T) \right], \quad (13)$$

где $P_{\alpha 0}$ — давления компонентов, равновесные для данной температуры. Это определение пересыщения при росте кристаллов из газовой фазы в процессе химической реакции. В растворах определение такое же, но с заменой в (11)—(13) P_{α} на C_{α} или на активности a_{α} .

1.3. Кристаллизационное давление. Всюду до сих пор давление в кристалле предполагалось равным давлению в окружающей его среде. Подвергнем теперь кристалл действию внешних сил, вызывающих в нем напряженное состояние. Внешние силы создадим, например, просто гирей, положенной на кристалл. При этом между гирей и кристаллом (и между дном сосуда и кристаллом) существует тонкая пленка жидкости (раствора, расплава)¹ и кристалл может обмениваться частицами со средой (Хаимов-Мальков, 1959). Выясним условие фазового равновесия между нагруженным кристаллом и средой. Переведем для этого δN частиц из среды в кристалл так, чтобы эти частицы отложились на поверхности контакта между кристаллом и гирей. Если S — площадь контакта, Ω_k — удельный атомный объем кристалла, F — вес гири, то после отложения δN частиц гиря поднимается на высоту $\delta H = \Omega_k \delta N / S$, т. е. термодинамический потенциал системы кристалл — среда — гиря в поле тяжести увеличится на $F \delta H$. Кроме того, перевод частиц увеличит потенциал кристалла на $\mu_k \delta N$ и уменьшит потенциал среды на $\mu_c \delta N$. Фазовое равновесие отличается тем, что термодинамический потенциал системы минимален по отношению к возможным переходам частиц из одной фазы в другую. Поэтому должно быть $\mu_k \delta N - \mu_c \delta N + F \delta H = 0$, или

$$\mu_c(P, T) = \mu_k(P, T) + P \Omega_k, \quad (14)$$

¹ Пленка не вытекает благодаря действию молекулярных (ван-дер-ваальсовых) сил (Бараш, Гинзбург, 1975; Дерягин и др., 1958; Дзялошинский и др., 1961), сил отталкивания наружных одноименно заряженных оболочек дебаевских слоев около поверхностей и т. д. Стремление этих сил увеличить толщину пленки h эквивалентно существованию в ней так называемого расклинивающего давления и уменьшению химического потенциала пленки по сравнению с потенциалом массивной жидкости. В случае ван-дер-ваальсовых сил расклинивающее давление равно $B_4 h^{-4}$, где $n = 3 + 4$, $B_4 = 10^{-13} \div 10^{-11}$ эрг, $B_4 = 10^{-20} \div 10^{-19}$ эрг·см. Кроме ван-дер-ваальсовой и электростатической (дебаевской) существует так называемая структурная составляющая расклинивающего давления, обусловленная частичным упорядочением жидкости около твердых поверхностей.



Р и с. 3

Давление, которое может развить растущий при разных пересыщениях кристалл алюмокалиевых квасцов на лежащий на нем груз (Корренс, 1950)

а — теоретическая кривая с учетом членов второго порядка по давлению,
б — эксперимент, грань (111),
в — эксперимент, грань (110).
Темные кружки и треугольники — кристалл растет, светлые — рост прекратился

где $\Pi = F/S$ — давление гири на кристалл. Необходимо подчеркнуть, что (14) справедливо лишь для участков, где приложено внешнее давление Π . Для боковых поверхностей кристалла остается в силе условие (1) с той только разницей, что выражение для химического потенциала кристалла должно учитывать напряженное состояние последнего. Поскольку упругая энергия пропорциональна квадрату напряжений, то смещение равновесия, вызванное этим эффектом, значительно (примерно в Π/E раз, где E — модуль Юнга) слабее, чем смещение

$$\Delta T_0/T_0 = \Pi\Omega_K/\Delta H, \quad (15)$$

определяемое из (14). Здесь ΔT_0 — изменение температуры равновесия, вызванное внешним давлением Π . Соотношение (15) можно прочесть и справа налево: максимальная нагрузка, которую может поднять кристалл, находящийся в контакте с расплавом, переохлажденным на ΔT_0 градусов, равна ΠS . Давление Π , развиваемое кристаллом, называется кристаллизационным. График зависимости максимального веса груза, поднимаемого кристаллом алюмокалиевых квасцов при различных пересыщениях в растворе, дан на рис. 3 (Корренс, 1950). Смещение равновесной концентрации раствора находится из условия $\mu_K(P, T) + \Pi\Omega_K = \mu_C(P, T, C)$ при $P, T = \text{const}$.

Для идеального раствора

$$\Delta C/C_0 = \Pi\Omega_K/kT,$$

и при $\Delta C/C_0 \approx 10^{-3}$ (0,1%), $T \approx 300^\circ \text{K}$, $\Omega_K \approx 3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ будет $\Pi \approx 14 \text{ кг/см}^2$.

2. Поверхностная энергия и периодические цепи связей

2.1. Поверхностная энергия.

Минимальная работа, необходимая для создания единицы поверхности раздела фаз в условиях постоянного объема и температуры, называется удельной свободной поверхностной энергией и обозначается через α . Создать новую поверхность раздела фаз можно тремя

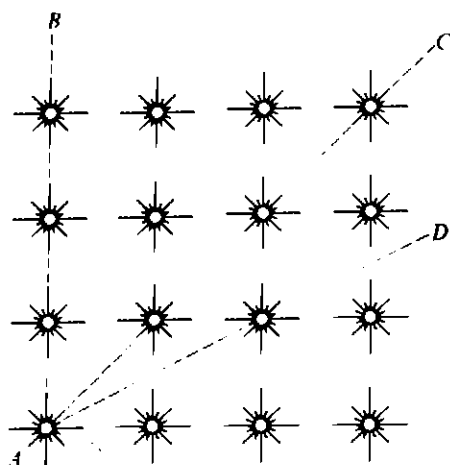
способами: 1) растягивая (упруго деформируя) старую поверхность, 2) переводя некоторое количество частиц из одной фазы в другую и создавая на поверхности выпуклость или впадину, 3) «разрезая» каждую из первоначально однородных фаз вдоль будущей поверхности раздела и склеивая «половинки» различных фаз по получившимся поверхностям. Если обе фазы жидкие, то минимальная работа, необходимая во всех трех случаях для создания единицы поверхности в тех же условиях, одинакова. В самом деле, упомянутая работа зависит только от состояния поверхностного слоя, а оно определяется только температурой и химическим потенциалом контактирующих фаз, т. е. параметрами, которые при описанных манипуляциях не меняются. В частности, растяжение или сжатие жидкой пленки в классическом опыте по определению поверхностного натяжения не меняет состояния поверхностного слоя этой пленки, так как новые молекулы легко переходят в поверхностный слой при растяжении или возвращаются в объемную часть пленки при сжатии. Другое дело, если одна из фаз твердая, кристаллическая. При растяжении поверхности (вместе с телом, разумеется) такой переход молекул невозможен, поэтому меняется не только площадь поверхности, но и плотность и взаимное расположение частиц в поверхностном слое. Поэтому работа, необходимая для создания единицы поверхности кристалла этим способом, будет иной, чем работа, затрачиваемая при таком добавлении частиц или при «разрезании и склеивании», которые не искажают поверхностного слоя. Следовательно, поверхностная энергия и поверхностное натяжение численно равны друг другу для границы раздела жидкость—жидкость, но существенно различаются для границы любой фазы с кристаллом. В дальнейшем мы будем пользоваться только поверхностной энергией α .

Поверхностная энергия границы кристалл—вакуум при абсолютном нуле температуры ($T = 0$) равна приблизительно полусумме энергий всех межатомных связей¹, которые надо разорвать для образования рассматриваемой поверхности (при разрыве кристалла образуются две свободные поверхности). В действительности после разрыва связей поверхностные атомы несколько перегруппировываются, и энергия поверхности уменьшается, однако это изменение не превосходит, по-видимому, одного-двух десятков процентов. Поэтому в дальнейшем такие эффекты релаксации не будут приниматься во внимание.

2.2. Периодические цепи связей и оценки поверхностной энергии. Энергия связи пары атомов (молекул) убывает с увеличением расстояний между ними² (т. 1, гл. I, п. 2.3). Связь каждой пары атомов (молекул) можно представить в виде отрезка на прямой, соединяющей избранную пару, и при этом длину отрезка принять пропорциональной энергии связи. Тогда все связи в кристалле разобьются на группы, представленные отрезками одинаковой длины, причем отрезки определенной длины будут расположены цепями вдоль прямых с определенными кристаллографическими индексами. Цепи, состоящие из отрезков данной длины и направления, расположены в кристалле периодически и называются поэтому периодическими цепями связей, сокращенно — ПЦС (английский термин — periodic bond chain — PBC) (Хартман, 1967; Хонигман, 1961; Hartman, 1965; Hartman, 1973). Например, в простой кубической решетке с параметром a ПЦС между первыми ближайшими соседями образуют три системы, в каждой из которых цепи параллель-

¹ Энергия связи — это работа, которую надо затратить на разрыв этой связи.

² Разумеется, если само расстояние превышает то, которое отвечает минимуму потенциальной энергии рассматриваемой пары.



Р и с. 4

Периодические цепи связей (ПЦС) в плоскости (100) простой кубической решетки

Каждый кружок — атом (молекула). Каждый отрезок направлен в сторону соседа, с которым связан данный атом; длина отрезка пропорциональна энергии связи. Цепь образуется эквивалентными отрезками, лежащими на одной прямой. Штриховыми линиями AB, AC и AD показаны три цепи связей, проходящие через один из атомов и отмечающие связи между первыми, вторыми и третьими соседями соответственно

ны одному из ребер куба и отстоят друг от друга на расстояние a . ПЦС между вторыми ближайшими соседями параллельны всевозможным направлениям типа $[110]$ и отстоят друг от друга на $a/\sqrt{2}$. ПЦС между третьими соседями параллельны $[111]$ и разнесены на $a/\sqrt{3}$ и т. д. Схема ПЦС для двумерной квадратной решетки изображена на рис. 4.

Поверхностная энергия складывается из энергий тех связей, которые принадлежат к ПЦС, пересекающим данную поверхность. Таких ПЦС, вообще говоря, бесконечно много, причем вклад от ПЦС все более далеких соседей все меньше и меньше из-за убывания энергии соответствующих связей. Поэтому при грубых оценках поверхностной энергии кристаллов с ионными связями обычно ограничиваются первыми членами этой бесконечной суммы, отвечающими взаимодействию наиболее близких соседей. Например, в приближении первых ближайших соседей поверхностная энергия грани (100) простой кубической решетки $\alpha_{100} = \epsilon_1/2a^2$, где ϵ_1 — энергия связи между первыми соседями. Учет вторых соседей с энергией связи ϵ_2 дает $\alpha_{100} = \epsilon_1/2a^2 + 4\epsilon_2/2a^2$, так как каждый поверхностный атом имеет четыре некомпенсированные связи ϵ_2 .

Энергию связи можно оценить по теплоте испарения кристалла, считая, что число связей, разрываемых при испарении каждого строительного элемента (атома, молекулы или агрегата), вдвое меньше числа связей этого элемента с соседями в объеме кристалла (см. § 3). Так, в ГЦК решетке, типичной для многих металлов, каждый атом в объеме имеет $Z_1 = 12$ ближайших соседей, а теплоты испарения металлов составляют $\Delta H = 20 \div 60$ ккал/моль, т. е. $(1,3-4) \cdot 10^{12}$ эрг на один атом. При $\Delta H = 40$ ккал/моль энергия одной некомпенсированной связи, т. е. половина энергии целой связи, составляет $\epsilon_1/2 = \Delta H/Z_1 = 3,3$ ккал/моль $= 2,3 \cdot 10^{13}$ эрг (см. ниже, формула (22)). На каждый атом в поверхностном слое (111) приходится три некомпенсированные связи, т. е. три ПЦС типа $[110]$, и площадь $a^2\sqrt{3}/8 \approx 4 \cdot 10^{-18}$ см² (если параметр решетки $\sim 4\text{\AA}$, межатомное расстояние $\sim 3\text{\AA}$). Поэтому в приближении ближайших соседей для металлов $\alpha_{111} = 8\sqrt{3}\Delta H/a^2Z_1 \approx 2 \cdot 10^3$ эрг/см². У молекулярных кристаллов теплоты испарения составляют 10–20 ккал/моль, а межмолекулярные расстояния в 2–3 раза больше, соответственно поверхностные энергии меньше на полтора-два порядка, составляя несколько десятков эргов на квадратный сантиметр.

На границе кристалла с жидкостью или твердым телом связи поверхностных атомов частично насыщены, и потому поверхностные энергии значительно меньше, чем на границе с вакуумом. В частности, для оценки поверхностной энергии границы кристалл—расплав используют упомянутое выше соотношение, где под ΔH понимают теплоту плавления, составляющую для металлов всего 2—3 ккал/моль. Соответственно в этом случае $\alpha \approx 100$ эрг/см². Вычисление поверхностной энергии ионных кристаллов требует ввиду дальнего действующего характера кулоновского взаимодействия суммирования по большому числу соседей. Соответствующие расчеты (Хонигман, 1961) для грани (100) простой кубической решетки, узлы которой заняты ионами с зарядом $\pm Ze$, приводят к выражению $\alpha = 0.0326 (Ze)^2/a^3$, где $e = 4.8 \cdot 10^{-10}$ CGSE — заряд электрона и a — расстояние между ближайшими ионами разных знаков по направлениям $\langle 100 \rangle$. Методы измерения α обсуждались Гегузиным и Овчаренко (1962), см. также табл. 4.

2.3. Анизотропия поверхностной энергии. Поверхностная энергия границы кристалла с любой средой анизотропна, т. е. зависит от кристаллографической ориентации этой границы. Поскольку главный вклад в поверхностную энергию вносят цепи наиболее сильных связей, значения α минимальны для тех поверхностей, в которых лежит наибольшее число цепей сильных связей и которые, следовательно, пересекаются наименьшим числом таких цепей. Для простой кубической решетки это прежде всего грани куба (100). Они параллельны двум из трех систем цепей связей между первыми ближайшими соседями и перпендикулярны цепям третьей системы, а также пересекаются всеми четырьмя системами цепей вторых соседей. Грани ромбоэдра (110) содержат лишь одну из систем первых соседей, но также и одну систему вторых. Соответственно вклад в их поверхностную энергию дают две системы цепей первых соседей и три системы вторых. Грани октаэдра (111) не содержат ни одной из цепей первых соседей, но содержат три системы вторых. Грани любой решетки, параллельные по крайней мере двум системам цепей наиболее сильных связей, называют F-гранями; грани, параллельные одной такой системе, — S-гранями; грани, не содержащие ни одной из них, — K-гранями. Поверхностная плотность атомов обычно наибольшая для F-граней (см. п. 1б.3), и потому говорят, что они наиболее плотноупакованные. Обозначения F, S и K происходят от начальных букв английских слов flat (плоский), stepped (ступенчатый) и kinked (покрытый изломами).

Оценка поверхностной энергии осложняется для граней, не параллельных плоскостям симметрии в многокомпонентных кристаллах. Действительно, при разрыве связей между разнородными атомами не ясно, какую часть энергии этой связи следует отнести к одной из двух образующихся поверхностей, а какую — к другой. В этих случаях описанная процедура деления на равные части может давать лишь приближенное значение.

Установим теперь характер анизотропии поверхностной энергии. Рассмотрим прежде всего энергии поверхностей, слабо отклоненных от F-граней. Такие поверхности называют вичинальными (от vicinus, лат. — близкий). На рис. 5, а это плоскость $C_1C_4C_1$ с индексами (1, 10, 0), получившаяся «поворотом» вокруг оси x на угол θ (на рис. 5, а $\theta = \arctg(0, 1)$). В силу геометрической необходимости вичиналь составлена из плоских террас — участков плотноупакованной F-граны и торцов оборванных плоских сеток, параллельных этой грани (на рис. 5, а торцы заштрихованы). Край незавершенных сеток называются ступенями. Работа α_1 , необходимая для создания единицы длины ступени при постоянных объеме и температуре, есть удельная свободная энергия ступени (эрг/см). При $T = 0$ эта энергия

обусловлена числом ПЦС, пересекающих торец ступени, подобно тому как это имеет место для поверхностей.

В простейшем случае, когда вициналь образована равноотстоящими ступенями элементарной высоты a , ее удельная свободная поверхностная энергия $\alpha(\theta)$ составляется суммой энергий торцов и плоских террас:

$$\alpha(\theta) = (\alpha_l/a) \sin \theta + \alpha(0) \cos \theta, \quad (16)$$

где $\alpha(0)$ — поверхностная энергия плотноупакованной грани.

Слагаемое, отражающее взаимодействие между ступенями, здесь опущено, что справедливо с тем большей точностью, чем реже расположены ступени, т. е. чем меньше θ .

Рассмотрим теперь вициналь, получающуюся отклонением от F-грани в противоположную сторону на угол θ . Ее энергия

$$\alpha(-\theta) = (\alpha_l^-/a) \sin \theta + \alpha(0) \cos \theta, \quad (17)$$

где через α_l^- обозначена энергия ступеней, обращенных в противоположную сторону (рис. 5, б). Если плоскость (x, z) есть плоскость симметрии кристалла, то $\alpha_l^- = \alpha_l$. Функция $\alpha(\theta)$, определенная соотношениями (16) и (17), непрерывна при всех значениях θ , однако ее производные по θ при $\theta \geq 0$ и $\theta \leq 0$ различны: $\partial\alpha/\partial\theta = \alpha_l/a$ при $\theta \geq 0$, $\partial\alpha/\partial\theta = -\alpha_l^-/a$ при $\theta \leq 0$. Другими словами, производная $\partial\alpha/\partial\theta$ терпит скачок $(\alpha_l + \alpha_l^-)/a$ при $\theta = 0$. Графически это означает, что для значений θ , отвечающих F-граням (для кубической и тетрагональной решеток это $\theta = 0, \pm \pi/2, \pi$), поверхностная энергия имеет острые минимумы, как это видно на рис. 6, а. В окрестности такого минимума функцию $\alpha(\theta)$ нельзя разложить в ряд по степеням θ из-за отсутствия производной в точке минимума, т. е. ориентации, соответствующие таким граням, являются особенными, сингулярными. Сингулярными называют и сами грани.

Выясним теперь, как зависит энергия поверхности от ее ориентации вне окрестностей сингулярных граней, т. е. какова анизотропия поверхностной энергии. Другими словами, установим вид функции $\alpha(n)$, где n — единичная нормаль к элементу поверхности, поверхностная энергия которого равна α . Направление нормали задается двумя углами, φ и θ , указанными на рис. 5:

$$n = \{\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta\}.$$

Рассмотрим случай простой ромбической решетки с наиболее сильными связями вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений и ограничимся соответствующими им ПЦС. Связи в каждом из направлений будем считать различными. Исследуем сначала двумерное сечение $\varphi = \pi/2$, т. е. изменение энергии лишь при поворотах поверхности вокруг оси x на произвольный угол θ (см. рис. 5). В этом случае ступени будут параллельны оси x , т. е. направлению $[100]$, и $\alpha_l = \alpha_{010}$ и $\alpha(0) = \alpha_{001}$. Здесь α_{001} и α_{010} принимаются равными удельным поверхностным энергиям граней (001) и (010) . Тогда (16) и (17) могут быть объединены в виде

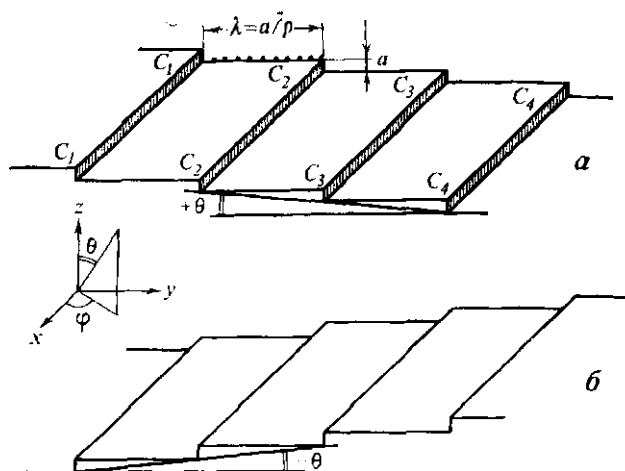
$$\alpha(\theta) = \alpha_{010} |\sin \theta| + \alpha_{001} |\cos \theta|. \quad (18)$$

Знаки модуля физически отражают то обстоятельство, что вклады в поверхностную энергию от террас и торцов ступеней всегда положительны.

Рис. 5

Ступени, образующие видимую поверхность кристалла с наклоном p при $T = 0$

a — положительное отклонение от грани плотнейшей упаковки,
 b — отрицательное отклонение



В области $0 \leq \theta \leq \pi/2$, где синус и косинус положительны, знаки модуля можно опустить и привести (18) к виду

$$\alpha(\theta) = \sqrt{\alpha_{001}^2 + \alpha_{010}^2} \cos(\psi - \theta), \quad \text{tg } \psi = \alpha_{010}/\alpha_{001}. \quad (19)$$

Будем рассматривать α и θ как полярные координаты точки на плоскости: α как расстояние до начала координат, т. е. длину радиус-вектора, θ — как угол, составляемый радиус-вектором с вертикальной осью и отсчитываемый по часовой стрелке (рис. 6, б). В этих координатах формула (19) представляет собой уравнение окружности с диаметром $\sqrt{\alpha_{001}^2 + \alpha_{010}^2}$ и центром в точке O' ($\alpha = \sqrt{\alpha_{001}^2 + \alpha_{010}^2}/2$, $\theta = \psi$). Такая окружность построена на рис. 6, б

Рис. 6

Анизотропия поверхностной энергии $\alpha(\theta)$ для кубического кристалла при $T = 0$

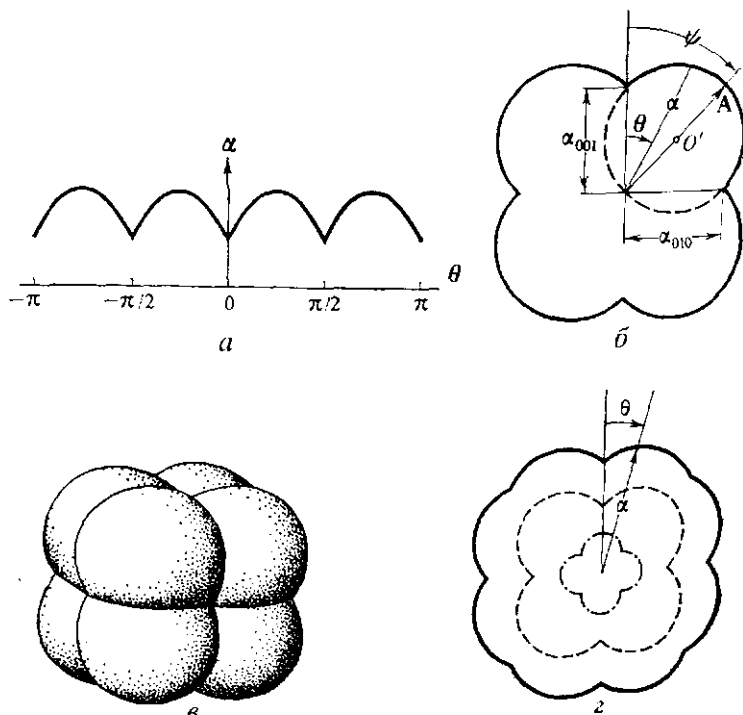
a — в прямоугольных координатах,

b — в полярных координатах в двумерном сечении,

$в$ — пространственная полярная диаграмма в приближении первых ближайших соседей,

$г$ — двумерная диаграмма в приближении вторых ближайших соседей.

Штриховой линией показан вклад связей с первыми соседями, штрихпунктирной — со вторыми



для кубического кристалла, $\alpha_{001} = \alpha_{010}$. Напомним, что физический смысл имеет лишь часть окружности, заключенная в первом квадранте $0 < \theta < \pi/2$. Согласно (18), функция $\alpha(\theta)$ симметрична относительно отражений в горизонтальной ($\theta = \pi/2$) и вертикальной ($\theta = 0$) плоскостях, т. е. инвариантна при заменах $\theta \rightarrow -\theta$ и $\theta \rightarrow \pi \pm \theta$. Размножая с помощью этих операций дугу окружности (19), заключенную в первом квадранте, получим фигуру, изображенную сплошной линией на рис. 6, б. Она и дает анизотропию поверхностной энергии, обусловленной избранными ПЦС, при $\varphi = \pi/2$, т. е. для пояса граней, параллельных оси x .

Чтобы получить выражение $\alpha(\theta, \varphi)$ в трехмерном случае, когда φ произвольно, заметим, что (18) может быть записано как скалярное произведение

$$\alpha = (An), \quad (20)$$

где $A = \{\alpha_{010}, \alpha_{001}\}$, $n = \{\sin \theta, \cos \theta\}$, а θ отвечает первому квадранту.

Если угол φ любой, т. е. ориентация ступеней в проекции на плоскость (x, y) произвольна, то

$$a\alpha_i = a\alpha_i^- = \alpha_{100} |\cos \varphi| + \alpha_{010} |\sin \varphi|. \quad (21)$$

Объединяя (21) с (16) и (17), убеждаемся в справедливости выражения (20) для трехмерного случая с вектором $A = \{\alpha_{100}, \alpha_{010}, \alpha_{001}\}$. В трехмерных полярных координатах α, φ, θ выражение (20) описывает сферу с диаметром $\sqrt{\alpha_{100}^2 + \alpha_{010}^2 + \alpha_{001}^2}$ и центром в точке $(\alpha = \sqrt{\alpha_{100}^2 + \alpha_{010}^2 + \alpha_{001}^2} / 2, \varphi = \arctg \alpha_{010} / \alpha_{100}, \theta = \arctg \sqrt{\alpha_{100}^2 + \alpha_{010}^2} / \alpha_{001})$. Размножение части этой сферы, заключенной в первом квадранте, с помощью отражений в координатных плоскостях приводит в случае простой кубической решетки к фигуре, изображенной на рис. 6, в. Мы видим, что поверхностная энергия имеет шесть острых сингулярных минимумов, соответствующих F-граням. При значениях φ и θ , отвечающих этим граням, производные от α по обоим углам разрывны. Грани, параллельные лишь одной системе ПЦС, сингулярны лишь в отношении одного из углов (φ или θ), это острые перетяжки на рис. 6, в.

Энергия любой поверхности, как уже говорилось, определяется суммой вкладов различных систем ПЦС, причем вклад каждой из систем не зависит от остальных. Поэтому, чтобы найти долю поверхностной энергии, обусловленную следующими ближайшими соседями, надо определить отвечающие им новые системы ПЦС и провести по отношению к ним точно такие же рассуждения, какие только что были выполнены для ПЦС первых соседей. Например, в простой кубической решетке вторыми по расстояниям и силе связей соседями являются атомы, расположенные на концах диагоналей грани элементарной ячейки. В этом случае грани $\{111\}$ содержат три системы ПЦС вторых соседей, грани $\{100\}$ — две системы, а грани $\{110\}$ — одну систему. Этим граням и отвечают острые минимумы и перетяжки на пространственной полярной диаграмме для доли поверхностной энергии, обусловленной только вторыми соседями. Сечение такой диаграммы плоскостью (yz) (см. рис. 5) представлено на рис. 6, г штрихпунктирной кривой. Она имеет минимумы в направлениях $\langle 110 \rangle$ и меньшие размеры, чем аналогичная кривая для первых соседей, представленная на рис. 6, а штриховой кривой. Соответственно абсолютная глубина минимумов и величина скачка $\partial\alpha/\partial\theta$ для сингулярных граней на диаграмме вторых соседей меньше, чем на диаграмме первых. Связи первых соседей направлены вдоль $\langle 100 \rangle$, а вторых —

вдоль $\langle 110 \rangle$. Это отражается во взаимном повороте диаграмм энергий на $\pi/4$ (см. рис. 6, а). Суммарная диаграмма, представляющая анизотропию поверхностной энергии с учетом как первых, так и вторых соседей (сплошная кривая на рис. 6, а), будет, следовательно, иметь в рассматриваемом случае острые минимумы как для граней $\{100\}$, так и для $\{110\}$. Учет следующих соседей добавит новые минимумы (и перетяжки на трехмерной диаграмме), отвечающие всем возможным системам ПЦС, т. е. всем рациональным граням. Острота и глубина этих минимумов, однако, резко убывает с усложнением индексов граней. Как мы увидим в следующем параграфе, эти мелкие минимумы вообще исчезают из-за температурных флуктуаций ступеней при $T > 0$.

3. Атомная структура поверхности

3.1. Поверхностные конфигурации и их энергии. Картина поверхности идеального кристалла при $T > 0$ схематически изображена на рис. 7 (для простой кубической решетки). В отличие от рис. 5 здесь ступень не прямолинейная: благодаря тепловому движению атомы или молекулы могут покидать торец ступени (как и поверхностный слой) и переходить либо в окружающую среду, либо на поверхность в одно из состояний с различным числом связей с решеткой. Различные конфигурации на поверхности перенумерованы на рис. 7 и перечислены в первых двух колонках табл. 1.

Таблица 1. Различные положения атомов кристалла

Номер положения на рис. 7 (число ближайших соседей)	Название положения	Число соседей (1-х, 2-х, 3-х)
1	На поверхности	1 4 4
2	На ступени	2 6 4
3	В изломе	3 6 4
4	В ступени	4 6 4
5	В поверхностном слое	5 8 4
6	В объеме	6 12 8

Относительные количества частиц во всех указанных положениях зависят от их энергий в этих положениях и температуры.

В гомеоплярных, молекулярных и менее точно в металлических кристаллах с короткодействующими связями энергии различных положений частиц оцениваются по числу первых, вторых, третьих и т. д. соседей. Энергия атома, имеющего Z_i соседей i -го порядка, условно записывается в виде $Z_1 Z_2 Z_3 \dots$. Например, адсорбированный на поверхности атом (положение 1, рис. 7) имеет с точностью до взаимодействия соседей третьего порядка энергию 1 4 4. Энергии других положений приведены в третьей колонке табл. 1.

Среди всех положений особо важным в процессах роста оказывается положение 3, в изломе, где число связей равно половине числа связей атома в объеме кристалла. Поэтому положение в изломе называют положением полукристалла, а соответствующую энергию обозначают через $\epsilon_{1/2}$. Формулы энергии $\epsilon_{1/2}$ и энергии атома, адсорбированного на разных гранях, ϵ_0 , приведены в табл. 2.

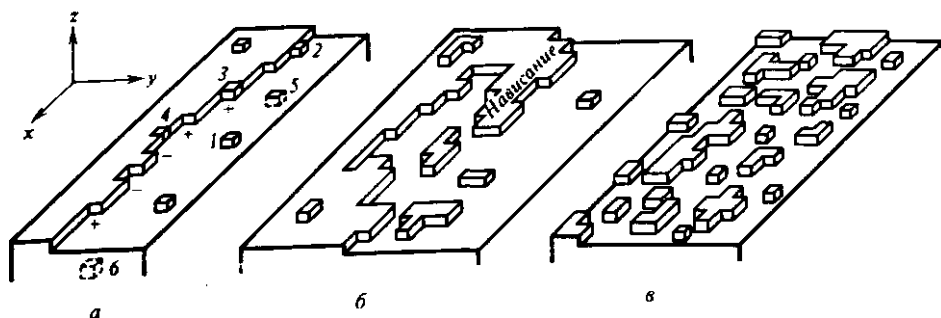


Рис. 7
Схема поверхности кристалла с простой кубической решеткой

- а — различные типы атомных положений при $T > 0$ (см. табл. 1). Знаками «+» и «-» показаны положительные и отрицательные изломы на ступени соответственно;
б — сильно развитая шероховатость ступени, включая конфигурацию нависания;
в — атомно шероховатая поверхность с двумя возможными уровнями поверхностных атомов

Излом можно условно называть положительным или отрицательным в зависимости от того, означает ли он начало нового ряда на торце ступени или его конец, т. е. расширение или сокращение плоской сетки, оканчивающейся ступенью. На ступенях, в среднем совпадающих по направлению с одной из ПЦС, количество положительных и отрицательных изломов относительно этой ПЦС одинаково. Важность излома для процессов кристаллизации связана с тем, что присоединение новой частицы к излому воспроизводит начальную конфигурацию и не меняет числа некомпенсированных связей, т. е. поверхностной энергии кристалла. В частности, по этой причине изменение внутренней энергии при отрыве атома или молекулы из излома равно теплоте превращения (испарения, плавления) в расчете на одну частицу. Число бли-

Таблица 2. Энергии адсорбции на различных гранях и энергии атомов в положении полукристалла для различных решеток (Странский, Каишев, 1939)

Грань	ϵ_s	Грань	ϵ_s	Грань	ϵ_s
Простая кубическая решетка, $\epsilon_{1/2} = 3 \quad 6 \quad 4$		Гранецентрированная кубическая решетка, $\epsilon_{1/2} = 6 \quad 3 \quad 10$		Гексагональная плотноупакованная решетка, $\epsilon_{1/2} = 6 \quad 3 \quad 1$	
100	1 4 4	100	4 1 2	0001	3 3 1
110	2 5 2	110	5 2 10	1010	4 4 0
111	3 3 4	111	3 3 9	0112	4 2 1
211	3 5 3	210	6 2 10	1011	5 2 0
Объемноцентрированная кубическая решетка, $\epsilon_{1/2} = 4 \quad 3 \quad 6$		311	5 3 10	1120	5 2 1
100	4 1 4	531	6 3 0	Алмазная решетка, $\epsilon_{1/2} = 2 \quad 6 \quad 6$	
110	2 2 5			100	1 5 5
111	4 3 3			110	2 4 6
211	3 3 5			111	1 3 6
				311	2 5 4
				310	2 6 5

жайших соседей в изломе на любой ступени и на любой поверхности всегда равно, как нетрудно убедиться, половине числа Z_1 связей с такими же соседями в объеме кристалла (поэтому излом называют положением полукристалла). Отсюда следует оценка энергии связи ε_1 между ближайшими соседями с помощью экспериментально измеряемой теплоты сублимации:

$$\varepsilon_1 = 2\Delta H/Z_1. \quad (22)$$

Неизменность поверхностной энергии при отрыве атома или молекулы из излома означает также, что работа, которую надо произвести для такого отрыва, равна химическому потенциалу кристалла. Другими словами, химический потенциал частицы в изломе равен химическому потенциалу кристалла. Соответственно работа по переводу частицы из излома в среду равна разности химических потенциалов среды и кристалла. Работы по переводу частиц из других положений на поверхности в среду уже не равны указанной разности, так как при этом меняется энергия поверхности.

При вычислении работы отрыва ионов (или нейтральных комплексов из них) из различных положений и при определении поверхностной энергии для гетерополярного кристалла уже нельзя ограничиться приближением даже нескольких ближайших соседей. Медленно убывающее с расстоянием кулоновское взаимодействие между ионами делает необходимым суммирование по всей решетке. Рассмотрим, например, ион в изломе на ступени, параллельной одной из двух систем ПЦС, образующих F-грань (100) простой кубической решетки. Излом считаем единственным, т. е. он представляет собой конец полубесконечного недоукомплектованного атомного ряда, образующего торец ступени. Энергия иона в изломе складывается, следовательно, из трех энергий взаимодействия: ε''' — с ионами кристаллического полупространства, ограниченного F-гранью, ε'' — с ионами полуплоскости, ограниченной ступенью, и ε' — с ионами полупрямой, ограниченной изломом. Последняя энергия равна, очевидно, сумме по разноименным ионам цепочки:

$$\varepsilon' = \frac{(Ze)^2}{a} \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \dots + (-1)^{k-1} \frac{1}{k} + \dots \right] = \frac{(Ze)^2}{a} \ln 2 = 0,69 \frac{(Ze)^2}{a},$$

где e — заряд электрона, Z — валентность иона в данной решетке (так что Ze — заряд иона), a — расстояние между ионами в цепочке (Хонигман, 1961).

Суммирование по полуплоскости дает энергию $\varepsilon'' = 0,114 (Ze)^2/a$, а суммирование по полупространству дает энергию адсорбции на поверхности $\varepsilon''' = 0,066 (Ze)^2/a$. Таким образом, полная энергия притяжения иона в изломе равна $\varepsilon' + \varepsilon'' + \varepsilon''' = 0,87 (Ze)^2/a$. Меньшие значения ε'' и ε''' по сравнению с ε' связаны с тем, что, например, ион на плоскости (100) притягивается к кристаллу прежде всего лежащим под ним ионом противоположного знака, но отталкивается четырьмя его соседями в этой плоскости.

С помощью ε' , ε'' , ε''' легко подсчитать и энергии ряда других положений, например для положения 2 (на ступени, рис. 7) $\varepsilon'' + \varepsilon''' = 0,18 (Ze)^2/a$. Расчет, аналогичный предыдущему, может быть проведен не только для отдельного иона, но и для нейтральной молекулы. Например, двухатомная молекула из положительного и отрицательного ионов имеет энергию связи цепочкой, равную $0,39 (Ze)^2/a$, с полуплоскостью $0,23 (Ze)^2/a$ и с полупространством $0,13 (Ze)^2/a$. Следовательно, энергия отрыва из положения полукристалла для двухатомной молекулы равна $0,75 (Ze)^2/a$, т. е. меньше, чем для отдельного иона. Этот расчет, между прочим, приводит к выводу, что энергия адсорбции на F-гранях ионных кристаллов составляет сравнительно небольшую долю энергии испарения, в данном случае примерно $1/6$ ее часть.

На F-гранях кристаллов с короткодействующими связями $\epsilon_s \approx 0,3-0,5 \Delta H$. Экспериментальные значения ϵ_s для ионных кристаллов пока, к сожалению, не получены.

Отталкивание одноименных ионов приводит также к тому, что энергия связи с кристаллом иона, расположенного на вершине многогранника, больше, чем для иона на ребре многогранника, а эта последняя больше, чем для иона на поверхности. Для молекулярных кристаллов, где ионного отталкивания нет, последовательность обратная.

Изложенный подход к анализу энергии атомов на поверхности был развит в классических работах Косселя, Странского и Каишева и лег в основу молекулярно-кинетической теории роста кристаллов.

3.2. Адсорбционный слой. Обратимся теперь к определению вероятностей различных из рассмотренных выше конфигураций на поверхности кристалла, находящегося в равновесии с другой средой (Бартон и др., 1959; Чернов, 1961). Начнем с частиц, адсорбированных на поверхности и образующих адсорбционный слой. Если кристалл окружен паром с давлением P , то на единицу поверхности в единицу времени падает $P/\sqrt{2\pi m kT}$ частиц массы m . Некоторая, по-видимому очень небольшая, доля из них может упруго отражаться и возвращаться в пар, а основная часть адсорбируется поверхностью. С другой стороны, каждая адсорбированная частица, совершая тепловые колебания по нормали к поверхности с частотой $\nu_{\perp} \approx 10^{12} \div 10^{13}$ гц, может десорбироваться в среднем после $\exp(\epsilon_s/kT)$ колебаний, т. е. «прожив» на поверхности в течение времени

$$\tau_s = \nu_{\perp}^{-1} \exp(\epsilon_s/kT). \quad (23)$$

Если n_s — плотность частиц, адсорбированных на поверхности, то условие равенства уходящего потока n_s/τ_s падающему дает

$$n_s = \frac{P}{\nu_{\perp} \sqrt{2\pi m kT}} \exp(\epsilon_s/kT). \quad (24)$$

Оценим n_s и τ_s для грани (111) кристалла кремния, окруженного собственным паром, насыщенным при температуре $T = 1200^\circ \text{K}$, т. е. имеющим давление $P = 1,2 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. $= 1,6 \cdot 10^{-4}$ дин/см². Масса атома кремния $m = 28 \cdot 1,7 \cdot 10^{-24}$ г. Для алмазной решетки, которую имеет кремний, в приближении ближайших соседей $\epsilon_s = 0,5 \Delta H$ (см. табл. 2 и формулу (22)), т. е. $\epsilon_s = 55,5$ ккал/моль $= 55,5 \cdot 10^3 \cdot 4,18 \cdot 10^7 / 6,02 \cdot 10^{23}$ эрг/атом $= 3,85 \cdot 10^{-12}$ эрг/атом. Принимая $\nu_{\perp} = 10^{13}$ гц, получим $n_s \approx 3 \cdot 10^{10}$ см⁻². На одно атомное место на грани (111) Si приходится $\sim 10^{-15}$ см² поверхности. Поэтому при указанных условиях доля мест, занятых атомами, составляет всего $3 \cdot 10^{-5}$. При уменьшении температуры до $T = 1000^\circ \text{K}$ и сохранении того же давления окружающего пара или интенсивности молекулярного пучка, падающего на поверхность, доля занятых мест возрастает до $\approx 3 \cdot 10^{-3}$.

Время жизни на поверхности τ_s при упомянутых условиях составляет $\approx 1,3 \cdot 10^{-3}$ сек ($T = 1200^\circ \text{K}$) и $\approx 1,3 \cdot 10^{-1}$ сек ($T = 1000^\circ \text{K}$). Адсорбируемые атомы совершают тепловые колебания не только вдоль нормали к поверхности, но и параллельно ей, что приводит к их перескокам в соседние положения, т. е. к диффузии вдоль поверхности. Если высота потенциального барьера для перескока в соседнюю яму потенциального рельефа поверхности равна U_D , то время жизни в каждой яме между перескоками есть $\tau_D = \nu_{\parallel}^{-1} \exp(U_D/kT)$, где частота $\nu_{\parallel}$ тангенциальных к поверхности колебаний может быть в несколько раз ниже, чем частота $\nu_{\perp}$ нормальных, но является

величиной того же порядка $10^{12} - 10^{13}$ сек $^{-1}$. Ниже мы, как правило, различать $v_{\parallel}$ и $v_{\perp}$ не будем, положив $v_{\parallel} = v_{\perp} = v$. Поэтому коэффициент поверхностной диффузии

$$D_s \simeq a^2/\tau_D \simeq a^2 v \exp(-U_D/kT). \quad (25)$$

За время жизни τ_s на поверхности частица пройдет средний путь λ_s , называемый длиной диффузионного пробега¹:

$$\lambda_s \simeq 2(D_s \tau_s)^{1/2} \simeq 2a \exp\{(\epsilon_s - U_D)/2kT\}. \quad (26)$$

Если $\epsilon_s \simeq 0,5\Delta H$, $U_D \ll \epsilon_s$ и $\Delta H/kT \simeq 25$, то $\lambda_s \simeq 10^3 a$.

Если энергия активации поверхностной диффузии U_D сопоставима с kT или даже меньше тепловой энергии, то имеет место так называемая целокализованная адсорбция. В этом случае адатомы или адмолекулы образуют двумерный газ с почти свободным движением частиц вдоль поверхности. Такая ситуация наиболее вероятна на поверхностях органических кристаллов. Во многих случаях локализованной адсорбции оправдывается соотношение $U_D \simeq (0,2 - 0,5)\epsilon_s$. В частности, для атомов кремния на (111) Si эксперимент дает $U_D \simeq 1,1$ эв = 25,3 ккал/моль (Bedair, 1974). Поэтому согласно (26) при $\epsilon_s = 55,5$ ккал/моль и $T = 1000^\circ$ К длина диффузионного пробега по (111) Si составляет $\lambda_s \simeq 4 \cdot 10^3 a \simeq 1,8$ мкм (расстояние между соседними положениями адсорбции $a \simeq 4,5$ Å).

При наличии на поверхности подвижного адсорбционного слоя частицы попадают в данное положение адсорбции либо с соседних положений адсорбции, либо непосредственно из газовой фазы. На грани (111) алмазной решетки каждое положение адсорбции имеет по шесть эквивалентных соседей, на грани (111) ГЦК решетки таких соседей три, на грани (100) простой кубической решетки — четыре и т. д. Соответственно частота поступления подвижных адатомов с соседних мест в какое-либо положение адсорбции, занимающее в среднем площадь a^2 , составляет на грани (111) алмазной решетки $6n_s a^2 v_{\parallel} \exp(U_D/kT)$. Частота поступления непосредственно из газовой фазы $\simeq Pa^2/\sqrt{2\pi mkT}$. Отношение этих частот, как легко видеть, составляет, с учетом (24), $(6v_{\parallel}/v_{\perp}) \exp[(\epsilon_s - U_D)/kT]$. Как уже говорилось выше, $(6v_{\parallel}/v_{\perp})$ есть величина порядка единицы, а ϵ_s обычно заметно больше U_D . Поэтому частота поступления атомов в каждое положение адсорбции с соседних положений в адслое значительно больше, чем напрямую из газовой фазы: для (111) Si при $T = 1000^\circ$ К отношение указанных частот $\simeq \exp[(\epsilon_s - U_D)/kT] \simeq 4 \cdot 10^6 \gg 1$. Это обстоятельство и предопределяет ведущую роль поверхностной диффузии в процессах кристаллизации из паров (см. п. 9.1) и молекулярных пучков.

При росте кристаллов из газовой фазы с участием химических реакций (выращивание пленок Si, GaAs, тугоплавких металлов и т. д.) следует ожидать совершенно другой картины адсорбционного слоя. В частности, в газовой системе Si — H — Cl присутствуют молекулы H_2 , $SiCl_2$, $SiCl_4$, HCl и др., а также, в значительно меньших количествах, атомы Si, Cl, H. Все эти компоненты могут адсорбироваться на поверхности растущего кристалла, в том числе с образованием весьма прочных химических связей. Например, энергия адсорбции атомов водорода на (111) Si составляет $\simeq 73$ ккал/моль

¹ В работе Бартона, Кабреры и Фраунка принято $\lambda_s = (D_s \tau_s)^{1/2}$.

(Компаниец, 1976; Handbook of chemistry and physics, 1975—1976, p. F—215), а энергия связи Si — Cl есть величина ≈ 105 ккал/моль (Handbook of chemistry and physics, 1975—1976, p. F—215). Последовательные расчеты адсорбционных покрытий граней, контактирующих с химически сложными газовыми системами, даже в условиях равновесия затруднены из-за отсутствия точных данных об энергиях связей на поверхности, о взаимодействиях адчастиц друг с другом, о колебательных состояниях и, следовательно, о статистических суммах адсорбированных частиц и т. д. Тем не менее удалось приближенно оценить степени покрытия граней (Чернов, Папков, 1976; Chernov, 1978; Chernov, Rusaikin, 1978). Полученные оценки показывают, что в системах Si — H — Cl и Ga — As — H — Cl следует ожидать сплошных или почти сплошных покрытий граней (111) Si и (111) GaAs. Именно грани обоих материалов должны быть покрыты в основном атомами хлора и водорода, а также, в значительно меньших количествах, атомами Si, Ga и молекулами SiCl_2 , SiCl , GaCl , As_4 . Малая доля свободных мест адсорбции в химических адсорбционных слоях обуславливает меньшие значения длин диффузионного пробега λ_s в этих слоях по сравнению с λ_s в разреженных адслоях на границе кристалл — пар однокомпонентной системы. Величина λ_s уменьшается также из-за торможения вращения адмолекул в моменты их перескока в соседние положения адсорбции, т. е. из-за зетропийного активационного барьера. Прямых экспериментальных данных о составах и плотностях адсорбционных слоев на растущих кристаллах пока нет. Ввиду большой прочности химических связей поверхности с частицами, не входящими в состав кристалла (Cl, H), очистка растущих поверхностей от этих частиц возможна только путем химических реакций, но не термической десорбции. Такие реакции вместе с реакциями выделения кристаллизующегося вещества определяют процесс кристаллизации. Дальнейшее изложение касается преимущественно систем без химических реакций.

3.3. Шероховатость ступени. Тепловые колебания атомов, образующих торец ступени, приводят к тому, что эти атомы покидают торец, оставляя в нем «дырку» — пару соседних изломов противоположных знаков. Поскольку переходы в адсорбционный слой требуют меньшей затраты энергии, чем уходы в паровую фазу, первые осуществляются гораздо чаще, чем вторые. С другой стороны, мигрирующие по поверхности частицы адсорбционного слоя могут присоединяться к ступени. В результате торец перестает быть прямолинейным, т. е. гладким в атомном масштабе, а приобретает определенное количество изломов — становится шероховатым. Ограничимся моделью ступени, содержащей лишь изломы атомного (единичного) размера. Строго говоря, она применима только для низких температур. Обозначим количества единичных положительных и отрицательных изломов на единицу длины ступени через n_+ и n_- . Плотность гладких мест на торце ступени, где изломы отсутствуют, пусть будет n_0 . Тогда очевидно, что сумма

$$n_+ + n_- + n_0 = 1/a = n, \quad (27)$$

т. е. плотности атомов на торце ступени.

Пусть появление одного излома увеличивает энергию ступени на w . В приближении ближайших соседей на границе кристалл — пар $w = \varepsilon_1/2$, т. е. половине энергии связи между ближайшими соседями. Поэтому произведение отношений плотностей мест с изломами того или иного знака к плотности гладких мест

$$n_+ n_- / n_0^2 = \eta^2, \quad \eta = \exp(-w/kT). \quad (28)$$

Если средняя ориентация ступени составляет с направлением ПЦС ближайших соседей небольшой угол φ , то, очевидно,

$$n_+ - n_- = \varphi/a. \quad (29)$$

Решая систему (27) — (29) относительно n_+ и n_- , получим среднее расстояние между изломами на ступени с ориентацией φ (Бартон и др., 1959)

$$\lambda_{\varphi} = \frac{1}{n_+ + n_-} = \lambda_{\varphi 0} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_{\varphi 0}}{a} \right)^2 \varphi^2 \right], \quad (30)$$

где

$$\lambda_{\varphi 0} = a \left[1 + \frac{1}{2} \exp(w/kT) \right] \quad (30')$$

и определяет среднее расстояние между изломами для ступени, совпадающей по направлению с ПЦС. Если $\Delta H/kT \simeq 25$ и $w = \Delta H/6$, то $w/kT \simeq 4$ и $\lambda_{\varphi 0} \simeq 30a$. С увеличением температуры плотность изломов экспоненциально увеличивается, с уменьшением — падает. В частности, для кремния, находящегося в контакте со своим паром при $T = 1000^\circ \text{K}$, $\lambda_{\varphi 0} \simeq 6 \cdot 10^5 a$.

Изложенные соображения применимы, конечно, не только к границе кристалл — пар, но и к границе кристалл — расплав и кристалл — раствор. В этих случаях, однако, оценки w менее надежны, поскольку соотношение $w = \Delta H/Z_1$, где Z_1 — число связей атома с ближайшими соседями в объеме, остается справедливым только приближенно. Для кремния $\Delta H/kT_0 \simeq 3,3$ ($\Delta H \simeq 11$ ккал/моль, температура плавления $T_0 = 1685^\circ \text{K}$), $w/kT_0 = 1,66$. Поэтому на границе кристалл — расплав $\lambda_{\varphi 0} \simeq 3,6 a$. Таким образом, если «сделать» на поверхности совершенно прямолинейную ступень, гладкую в атомном масштабе, то при $T > 0$ она самопроизвольно станет локально, в атомном масштабе, искривленной, оставаясь прямолинейной лишь в среднем, макроскопически. Сказанное означает, что появление изломов на прямолинейной ступени энергетически выгодно, ибо уменьшает ее свободную (а не полную!) линейную энергию α_l . Это уменьшение происходит в соответствии с выражением

$$\alpha_l = U_l - TS_l \quad (31)$$

и обусловлено ростом энтропии с увеличением интенсивности флуктуаций и соответственным ростом числа изломов. Здесь полная энергия ступени $U_l = (n + n_+ + n_-)w$, n — суммарное число некомпенсированных связей на единицу длины атомно гладкой ступени ($n = 1/a$), а $S_l = k \ln(n!/n_+!n_-!n_0!)$ — энтропия идеального одномерного «газа» на ступени, состоящего из n положительных изломов, n_- отрицательных и n_0 мест, где изломы отсутствуют. В самом деле, для ступени, параллельной направленной плотной упаковки, имеем $\varphi = 0$ и $n_+ = n_-$, причем, как нетрудно показать, решая в этом случае систему (27) — (29) при $\varphi = 0$, имеем

$$\frac{n_+}{n} = \frac{n_-}{n} = \frac{\eta}{1 + 2\eta}, \quad \frac{n_0}{n} = \frac{1}{1 + 2\eta}; \quad \eta = \exp(-w/kT).$$

Подставляя эти значения в выражения для энтропии S_l и пользуясь (31), получим

$$\alpha_l = nw - nkT \ln(1 + 2\eta) = -nkT \ln \eta (1 + 2\eta). \quad (32)$$

Отсюда следует, что свободная линейная энергия ступени α_l обращается в нуль при $\eta = \eta_R = 1/2$, т. е. при $w/kT = \ln 2 \simeq 0,69$. При больших температурах α_l становится отрицательной (Воронков, 1966).

Проведенное выше рассмотрение шероховатости ступени на границе раздела кристалл — пар можно обобщить и для случая кристалл — расплав. При этом пользуются так называемой решеточной моделью расплава: считают, что атомы жидкости уложены в ту же решетку, что и в кристалле, но энергии связей в обеих фазах считают различными. Пусть $\epsilon_{\text{нк}}$ — энергия связи между атомами в кристалле (выше она обозначалась через ϵ_1), $\epsilon_{\text{сс}}$ — в расплаве (среде), а $\epsilon_{\text{кс}}$ — энергия связи двух атомов, один из которых принадлежит кристаллу, а другой расплаву. Тогда избыточная энергия границы в расчете на одну связь

$$w = \frac{\epsilon_{\text{нк}} + \epsilon_{\text{сс}}}{2} - \epsilon_{\text{кс}} \quad \text{и} \quad \eta = \exp(-w/kT).$$

Для границы кристалл — пар $\epsilon_{\text{кс}} = \epsilon_{\text{сс}} = 0$, т. е. $w = \epsilon_{\text{нк}}/2 = \epsilon_1/2$.
3.4. Шероховатость поверхности. Обращение в нуль лишней энергии ступени означает качественное изменение структуры всей поверхности. Действительно, ступень представляет собой границу недоукомплектованного слоя — она отделяет плоскую сетку (полуплоскость), в основном заполненную атомами (за исключением отдельных вакансий — положений типа 5 на рис. 7), от сетки, заполнение которой ограничивается лишь отдельными адсорбированными молекулами (положение 1 на рис. 7). Если же энергия границы двух областей становится отрицательной, то такие области раздельно существовать уже не могут, и происходит их взаимное растворение, гомогенизация. Широкоизвестный пример гомогенизации — взаимное растворение жидкости и пара в критической точке, где поверхностная энергия между этими фазами обращается в нуль. Физическая картина обращения α_i в нуль, т. е. достижения равенства $U_i = TS_i$, состоит в том, что с увеличением температуры флуктуации ступени становятся все более сильными, ступень «размазывается» во все более и более широкой полосе около своего среднего положения, и, наконец, при некоторой критической температуре T_R эта ширина становится бесконечной — происходит гомогенизация двумерного газа и конденсата. При температурах, больших критической, ступени уже не существуют и поверхность F-границы уже не является гладкой в атомном масштабе — на ней имеются более или менее случайные скопления агрегатов и отдельных атомов, как это схематически показано на последних из серий рис. 7, 8, а. Изломы на такой поверхности распределены по всей площади равномерно и имеют значительно большую плотность, чем на vicинальных грациях, где они приурочены к отдельным ступеням макроскопической длины.

Свободная энергия (32) получена в предположении, что на ступени имеются только изломы молекулной высоты. Если снять это ограничение, то вместо (32) получается

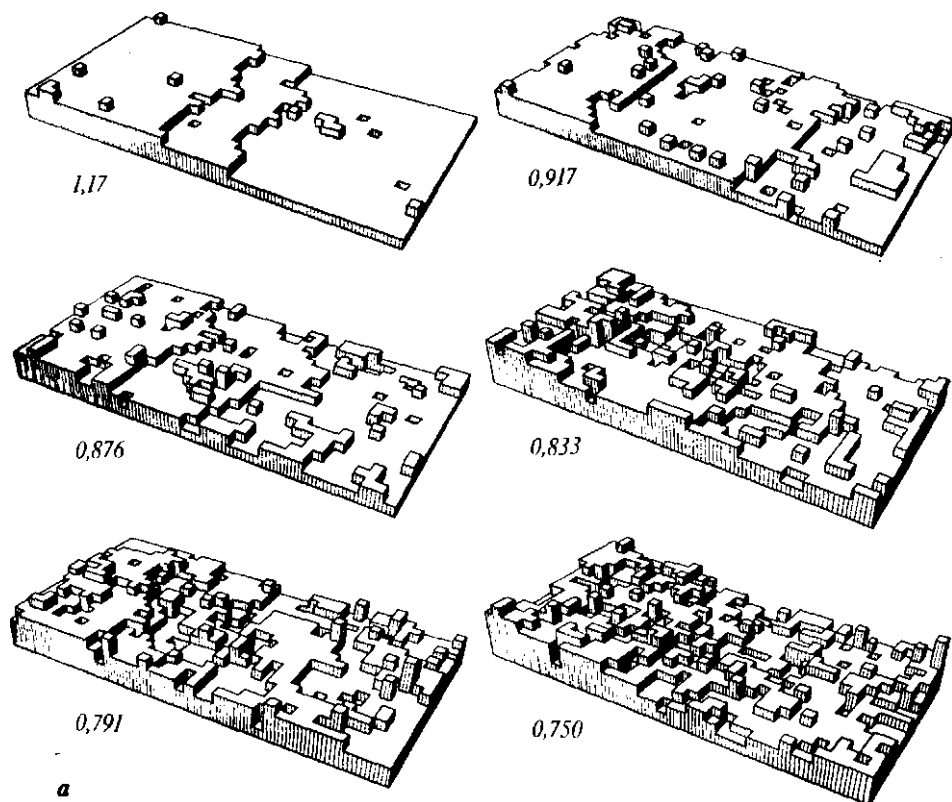
$$\alpha \alpha_i = w - kT \ln \frac{1 + \eta}{1 - \eta}$$

и

$$\alpha_i = 0 \quad \text{при} \quad \eta_R = \sqrt{2} - 1, \quad w/kT_R = 0,88.$$

Интересно заметить, что это выражение $\eta_R = \sqrt{2} - 1$ совпадает с точным решением Олсгера для критической температуры перехода в двумерной модели Изинга (см. с. 30).

Исчезновение ступени при переходе от атомно-гладкой к шероховатой поверхности видно на рис. 8, а, отражающем результаты моделирования структуры поверхности на ЭВМ. Это моделирование выполнялось следующим

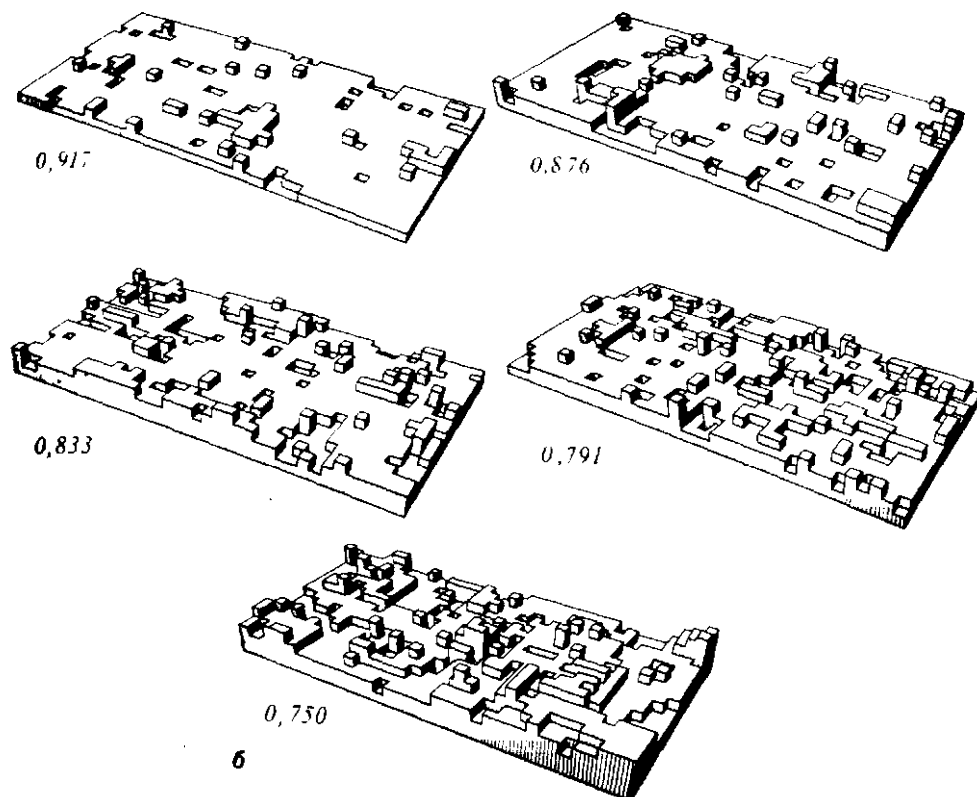


Р и с. 8

Атомная структура плотноупакованной грани по данным моделирования на ЭВМ

а — грань со ступенями, б — грань без ступеней. Числа дают значения u/kT (Leamy e. a., 1975)

образом. Рассматривался «кристалл» из атомов одного сорта, уложенных в простую кубическую решетку с поверхностью (100), имеющей вид прямоугольника размером 20×40 атомов. Чтобы избежать влияния границ этого участка поверхности (ребер), на них задавались циклические краевые условия. Программа строилась так, что атомные цепочки, образующие длинные (40 атомов) ребра выделенной «грани», считались примыкающими друг к другу. Такое сшивание эквивалентно сворачиванию каждой атомной плоскости в цилиндр и «склеиванию» противоположных концов этой плоскости друг с другом. Сшивание коротких ребер осуществлялось со сдвигом вдоль нормали к «грани» на одно межатомное расстояние, так что весь «кристалл» составлялся непрерывной атомной сеткой, свернутой в рулон, с осью, параллельной короткому ребру. В результате ступень, достигавшая в процессе роста правого ребра избранной области, возникала как начало нового слоя на левом. Генератор случайных чисел выбирал наудачу пару атом — вакансия (вакансия) на поверхности. Если перемена мест атома и вакансии должна была уменьшить энергию системы (т. е. число некомпенсированных связей), то такая перемена действительно осуществлялась. Если же в результате перемены энергия должна была возрасти на ΔE , то обмен производился лишь с вероятностью $\exp(-\Delta E/kT)$.



6

Описанный способ моделирования методом Монте Карло — самый распространенный в исследовании роста кристаллов. Однако в настоящее время выполнены первые работы по динамическому моделированию, где решаются уравнения движения каждого из атомов при заданном законе его взаимодействия с остальными. Эти «опыты» требуют очень большого машинного времени даже для описания эволюции системы в течение $\sim 10^3$ межатомных колебаний (т. е. $\sim 10^{-10}$ сек). Поэтому, несмотря на большое физическое значение, применение динамического моделирования для исследования кристаллизации пока не получило широкого развития.

Вывод о превращении атомо гладкой поверхности в шероховатую в точке $\alpha_c = 0$ был выполнен нестрого. В самом деле, по мере приближения к критической температуре и развития шероховатости возникают не учитывавшиеся выше конфигурации типа «нависаний» (см. рис. 7. б), которые могут превращаться в отдельные островки перед фронтом ступени. Однако к задаче о структуре поверхности возможны и другие (хотя также приближенные) подходы, которые с самого начала учитывают шероховатость поверхности. Один из них состоит в следующем. Определим шероховатость как отношение $\langle U - U_0 \rangle / U_0$, где U — полная энергия поверхности при данной температуре, а U_0 — при температуре $T = 0$. В модели взаимодействия ближайших соседей шероховатость есть отношение числа ненасыщенных связей, «параллельных» плотноупакованной грани xy (рис. 7), к полному числу связей, «нормальных» к этой грани. Параллельные грани xy некомпенсированные связи возникают, если соседние поверхностные атомы, имеющие координаты x и y , отличающиеся на одну постоянную решетки вдоль осей x или y , имеют раз-

ные z -координаты, т. е. расположены на разных уровнях. Другими словами, каждая некомпенсированная горизонтальная связь отвечает единичному (на одно межатомное расстояние) скачку z -уровня между упомянутыми соседними атомами поверхности. Поскольку избыточная энергия реальной шероховатой поверхности по сравнению с идеально гладкой гранью ($T = 0$) связана именно со скачками z -координаты, то количество таких скачков и способ их распределения по поверхности дают энтропию, полную энергию (шероховатость), свободную энергию и другие термодинамические функции поверхности. В то же время независимыми друг от друга параметрами, характеризующими рельеф поверхности, являются z -координаты (уровни) поверхностных атомов, а не величины скачков. Действительно, уровни атомов задать независимо друг от друга можно, а скачки во всевозможных местах сочленения поверхностных атомов, имеющих соседние x - и y -координаты, нельзя, так как число скачков больше числа атомов. Например, на каждые N атомов квадратной грани (100) простой кубической решетки приходится $2N$ сочленений (связей) между ними. Поэтому говорят, что поверхностные атомы связаны друг с другом коллективным взаимодействием. Коллективное взаимодействие чрезвычайно затрудняет исследование структуры поверхностей. Тем не менее оно может быть выполнено для модели с двумя допустимыми значениями z -координат поверхностных атомов (модель с двумя уровнями). В этом случае поверхность аналогична двумерной магнитной решетке, в каждом узле которой имеется спин, ориентирующийся в одном из двух взаимно противоположных направлений. Энергия взаимодействия спинов различна для параллельных и антипараллельных соседей. Это так называемая модель Изинга, широко известная в теории фазовых переходов. Двум направлениям спинов в магнитной решетке отвечают в нашем случае два уровня поверхностных атомов, а разности их энергий — энергия «горизонтальной» связи.

Как известно из теории магнетизма, коллективный характер взаимодействия спинов в двумерной (а также в трехмерной) решетке ведет к тому, что появление (или исчезновение) порядка в направлениях спинов, т. е. суммарного магнитного момента решетки, происходит при вполне определенной температуре. Это температура Кюри. Атомно гладкая поверхность аналогична упорядоченному распределению спинов (ферромагнитное состояние), а шероховатая — неупорядоченному. Следовательно, должен существовать критический параметр $(w/kT)_R$, определяющий при данном w критическую температуру перехода T_R , такую, что при $T < T_R$ почти все атомы на поверхности расположены на одном уровне, т. е. поверхность является гладкой в атомном масштабе, а при $T > T_R$ количества атомов на разных уровнях соизмеримы. Описанный путь дает еще один подход к определению T_R .

Наиболее простой приближенный метод учета коллективного взаимодействия — метод самосогласованного поля. Здесь мы изложим этот метод (Горского — Брэгга — Вильямса) в его термодинамическом варианте для двухуровневой модели, хотя он допускает анализ систем с тремя и бесконечным числом уровней (Бартон и др., 1959; Темкин, 1964).

Рассмотрим плотноупакованную атомно гладкую грань, содержащую N мест, к которым могут присоединяться атомы (молекулы) лишь одного следующего слоя. Пусть таких атомов в этом новом слое всего N_1 штук, причем, конечно, $N_1 < N$. Величина $\Theta = N_1/N$ представляет собой степень заполнения поверхности. Обозначим полное число возможных связей с первыми ближайшими соседями в плоскости, параллельной рассматриваемой поверхности, через Z_1 . Для грани (100) простой кубической решетки $Z_1 = 4$, для

грани (111) ГЦК решетки $Z_1 = 6$ (в алмазной решетке каждый новый слой состоит из двух атомных плоскостей, и приводимое ниже рассуждение непосредственно к нему неприменимо). Задача состоит в том, чтобы пайти, какие значения степени заполнения отвечают равновесию между кристаллом, адсорбированным слоем и окружающей средой.

Для решения поставленной таким образом задачи достаточно рассмотреть свободную энергию, обусловленную «горизонтальными» связями, т. е. связями, параллельными рассматриваемой грани. Упомянутая свободная энергия

$$\Delta F = U - TS,$$

где U — суммарная энергия некомпенсированных связей, T — температура, а S — энтропия распределения N_1 рассматриваемых адатомов по N местам подложки. Используемое здесь приближение самосогласованного поля предполагает, что атомы распределены по поверхности хаотично, некоррелированно при любой плотности Θ . В этом приближении наудачу выбранный атом рассматриваемого нового слоя будет иметь в этом слое $Z_1\Theta$ соседей, а $Z_1(1 - \Theta)$ его горизонтальных связей останутся ненасыщенными. Соответственно

$$U = N_1 Z_1 (1 - \Theta) w.$$

Поскольку

$$S = k \ln \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} = -k N_1 \ln \Theta - k (N - N_1) \ln (1 - \Theta),$$

получаем

$$\frac{\Delta F}{NkT} = \frac{Z_1 w}{kT} \Theta (1 - \Theta) + \Theta \ln \Theta + (1 - \Theta) \ln (1 - \Theta).$$

Зависимости $\Delta F/NkT$ от Θ для различных значений $Z_1 w/kT$ представлены схематически на рис. 9, а. В соответствии с видом $\Delta F(\Theta)$ все кривые симметричны относительно замены $\Theta \rightarrow (1 - \Theta)$ и достигают минимума или максимума при $\Theta = 1/2$, ибо при $\Theta = 1/2$

$$\frac{\partial}{\partial \Theta} \frac{\Delta F}{NkT} = \frac{Z_1 w}{kT} (1 - 2\Theta) + \ln \frac{\Theta}{1 - \Theta} = 0.$$

Рассматриваемый адсорбционный слой будет, очевидно, иметь плотности Θ , отвечающие минимумам $\Delta F(\Theta)$. Большим значениям $Z_1 w/kT$ отвечают, как легко проверить, кривые с двумя минимумами. В этом случае экстремум при $\Theta = 1/2$ является максимумом. В самом деле, вторая производная

$$\frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} \frac{\Delta F}{NkT} = \frac{-2Z_1 w}{kT} + \frac{1}{\Theta} + \frac{1}{1 - \Theta}$$

при $\Theta = 1/2$ отрицательна, если $Z_1 w/kT > 2$.

Следовательно, свободная энергия адатомов имеет два минимума, если энергия, приходящаяся на одну поверхностную связь, достаточно велика ($w/kT > 2/Z_1$). Но два минимума равной глубины на кривой свободной энергии означают, что коллективу адатомов одинаково выгодно находиться в обоих состояниях. Плотность Θ , характеризующая первое из них, невелика ($\Theta < 1/2$, а если $w/kT \gg 2/Z_1$, то $\Theta \ll 1/2$), а плотность второго приближается к единице ($\Theta > 1/2$). Таким образом, равновесие имеет место для двух эквивалентных друг другу структур: отдельных адсорбированных атомов на незаполненной грани или, наоборот, отдельных вакансий в почти полно-

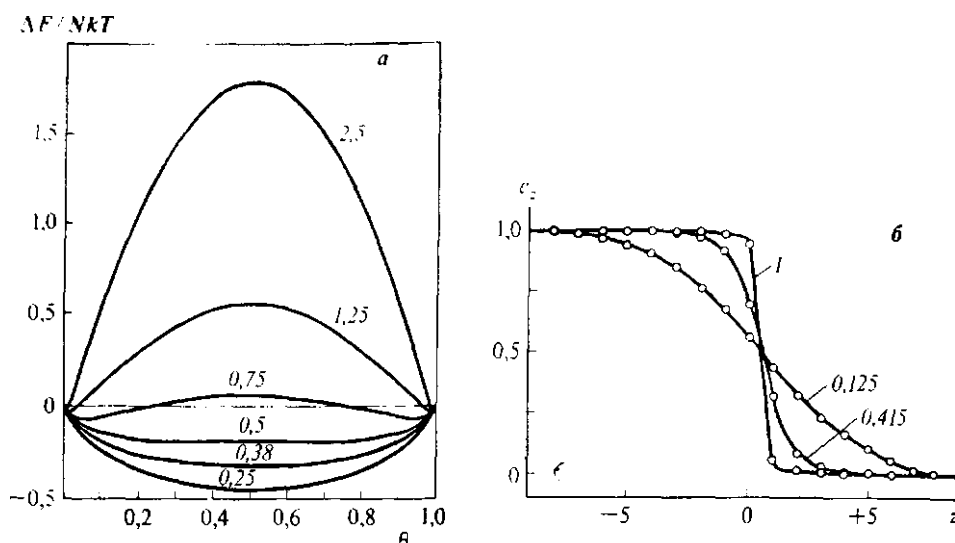


Рис. 9

- а — зависимость удельной свободной энергии грани (100) простой кубической решетки от степени заполнения адсорбционного слоя. Энергия отсчитывается от энергии идеально гладкой грани (Jackson, 1958);
 б — вероятность принадлежности к кристаллу атома, имеющего координату z , перпендикулярную границе раздела фаз; z убывает в направлении от среды к кристаллу (Джексон, 1975). Числа на кривых обоих рисунков дают значения параметра w/kT

стью укомплектованном слое. Поверхность в обоих случаях является атомно гладкой. Если же $w/kT < 2/Z_1$, то поверхность шероховатая ($\Theta = 1/2$).

Таким образом, критерий перехода между гладкой и шероховатой поверхностями в терминах w имеет вид

$$Z_1 w / kT_R = 2. \quad (33)$$

Равновесные структуры поверхности для различных значений параметра $kT/2w$ были получены моделированием методом Монте-Карло. Эти структуры представлены на рис. 8, б. В отличие от рис. 8, а поверхность на рис. 8, б не содержит ступеней, т. е. имеет среднюю ориентацию (100).

В рамках описанного подхода легко учесть и взаимодействие более далеких соседей. Результатом будет тот же критерий (33), в котором, однако, $Z_1 w$ надо заменить суммой $Z_1 w + Z_2 w_2$ (при учете первых и вторых соседей). Этот критерий может служить для полуквантитативных оценок, если известно соотношение между w и w_2 . Здесь Z_2 — число соседей второго порядка в плоскости, параллельной рассматриваемой грани, а w_2 — величина, определяемая через энергии связей вторых соседей в кристалле и жидкости по тому же правилу, что и w , — через энергии связей первых соседей.

Рассмотрение атомной структуры поверхности на модели с ограниченным числом уровней расположения поверхностных атомов упрощает анализ, но вводит ограничения, отсутствующие на реальной поверхности. Эти ограничения особенно существенны при высоких температурах. Снятие ограничений на ширину размытия границы особенно существенно и для анализа кинетики роста, поскольку только в этом случае становится возможным последовательное рассмотрение не только равновесной структуры, но и движения

границы раздела. Структура грани без ограничения числа уровней была впервые рассмотрена Темкным (1964).

Размытость грани (100) около ее среднего положения $z = 0$ для простой кубической решетки представлена на рис. 9, б. По ординате здесь отложена вероятность c_z встретить атом, принадлежащий кристаллу, на уровне, отстоящем на z межатомных расстояний от среднего положения границы. $c_z = 1$ отвечает кристаллической, а $c_z = 0$ — жидкой или газовой фазам. Из рис. 9, б ясно, что чем больше отношение w/kT , указанное на кривых, тем меньше размытость границы. При $w/kT = 0,415$ граница занимает слой толщиной ~ 10 межатомных расстояний. Предполагая по аналогии с (22), что $w = \Delta H/Z_1$, можно выразить критерий шероховатости (33) для простой кубической решетки в виде

$$\Delta H/kT < 2;$$

критерий обращения в нуль линейной энергии ступени на грани (100) этой решетки дает при $w/kT = 0,88$

$$\Delta H/kT < 5.3.$$

Близкие числа получаются и для других решеток.

Кристаллографически различные грани имеют различную структуру плоских сеток (параллельных различным системам ПЦС) и потому различные критические значения отношения w/kT_R . Это различие ярко выражено для F-, S- и K-граней, однако в слабой форме должно существовать и для разных F-граней. Поэтому в окрестности температуры перехода T_R для F-граней одного типа F-грани других типов могут быть как гладкими, так и шероховатыми.

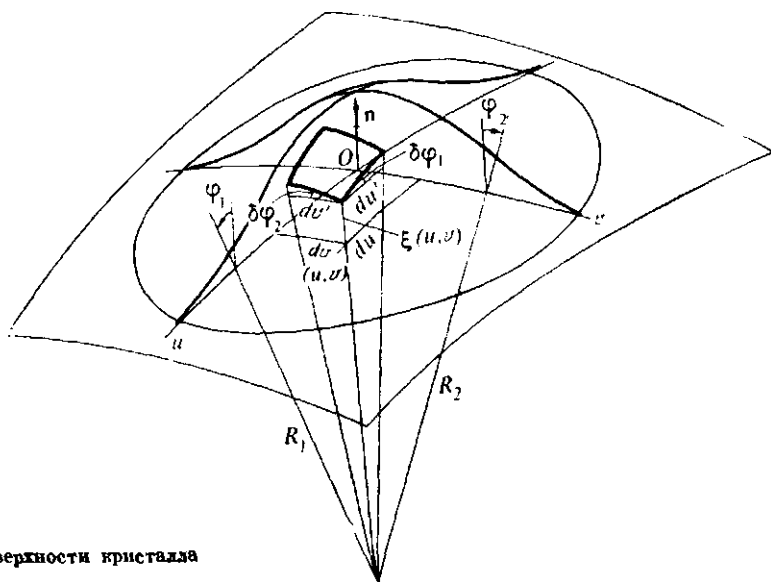
Если поверхность атомно гладкая, то изломы сосредоточены лишь на ступенях, генерируемых различными источниками (§ 10). Соответственно гладкие грани растут постоянно (§ 8, 9) и остаются в процессе роста макроскопически плоскими, причем скорости роста разных граней будут существенно различаться. В итоге кристаллы будут расти в форме многогранников. Напротив, кристаллы с атомно шероховатыми поверхностями могут присоединять новые частицы практически в любой точке поверхности. Поэтому скорости роста в разных направлениях почти одинаковы, и кристаллы приобретают при росте округлые формы изотерм кристаллизации (§ 16). Таким образом, макроморфология кристаллов дает информацию об атомных процессах на поверхности.

Теплоты испарения кристаллов высоки, так что отношение $\Delta H/kT$ для границы кристалл—пар обычно больше ~ 20 . Это вполне согласуется с ограниченностью кристаллов, растущих из паров. Напротив, у большинства металлов при превращении кристалл — расплав $0,8 \lesssim \Delta H/kT \lesssim 1,5$, и их кристаллы растут округлыми. Кристаллы кремния, для которых $\Delta H/kT \simeq 3,5$, имеют на границе с расплавом как атомно шероховатые, так и гладкие участки (§ 16). Кристаллы многих органических веществ с высокими энтропиями плавления растут в виде многогранников даже из расплавов.

4. Фазовое равновесие с учетом поверхностной энергии.

Равновесная форма кристалла

4.1. Фазовое равновесие над кривой поверхностью. Рассматривая фазовое равновесие в § 1, мы принимали во внимание только химические потенциалы, отражающие объемные свойства вещества, и пренебрегали дополнительной



Р и с. 10
Возмущение поверхности кристалла

энергией фазовой границы. Это приближение, однако, недостаточно для дисперсных фаз, в которых поверхностная энергия оказывается сопоставимой с объемной. Пусть, например, одна из фаз (кристаллическая) с химическим потенциалом μ_k представляет собой шарик радиуса R , окруженный другой фазой (средой) с потенциалом μ_c , и пусть $\mu_c > \mu_k$, т. е. массивная фаза «к» термодинамически выгоднее фазы «с»¹. Поверхностная энергия в такой системе равна $4\pi R^2\alpha$, где α — удельная свободная поверхностная энергия межфазной границы. Переход некоторого количества δN частиц в более выгодную кристаллическую фазу «к» приведет к уменьшению термодинамического потенциала системы на величину $(\mu_c - \mu_k) \delta N$. Однако при этом размер кристалла должен увеличиться так, что его радиус изменится на $\delta R = \Omega \delta N / 4\pi R^2$, где Ω — удельный объем, занимаемый в кристалле атомом, молекулой или агрегатом, т. е. той частицей, какими обмениваются фазы и к которой относятся указанные значения химических потенциалов. Конечно, новые частицы не обязательно должны распределяться равномерно по поверхности шара, а могут образовать и локальный нарост (общий случай см. на рис. 10). Однако равномерное увеличение радиуса отвечает минимальному приращению полной поверхностной энергии. Увеличение размера кристаллической фазы на δR приведет к увеличению поверхностной энергии системы на $8\pi R\alpha\delta R$. Если это последнее увеличение меньше выигрыша $(\mu_c - \mu_k) \delta N$, то энергия, запасенная в системе в виде разности химических потенциалов фаз, достаточна, чтобы совершать работу по созданию новых участков поверхности раздела. Тогда рост шарика будет выгодным и должен продолжаться. В противном случае размер шарика должен уменьшаться. Равновесие, очевидно, наступит, когда выигрыш в объемной энергии станет равным проигрышу в поверхностной, т. е. когда

$$\mu_c - \mu_k = 2\Omega\alpha/R. \quad (34)$$

¹ Здесь и всюду ниже μ_k и μ_c обозначают химические потенциалы фаз достаточно большого объема, не зависящие от эффектов, связанных с наличием фазовой границы.

Равенство (34), называемое иногда уравнением Гиббса — Томсона, определяет смещение равновесия фаз на сферической поверхности раздела. Это смещение легко выразить через отклонение температуры, давления или концентрации от их равновесных значений по формулам § 1. В общем случае несферической поверхности раздела фазовое равновесие в данной точке поверхности раздела будет иметь место, если в окрестности этой точки разность химических потенциалов фаз составляет

$$\mu_c - \mu_k = \Omega \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (35)$$

где R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны поверхности в рассматриваемой точке. Формулы (34) и (35), однако, не принимают во внимание анизотропию поверхностной энергии.

Получим теперь условие фазового равновесия в окрестности данной точки O (рис. 10) на искривленной поверхности кристалла с анизотропной поверхностной энергией. Пусть главные радиусы кривизны в этой точке равны R_1 и R_2 (см. рис. 10). Построим в рассматриваемой точке O две взаимно перпендикулярные плоскости главных сечений; следы пересечения этих плоскостей с поверхностью примем за оси u и v ортогональной криволинейной системы координат на поверхности. Ориентацию поверхности в каждой точке будем определять углами φ_1 и φ_2 , обозначенными стрелками на рис. 10. Эти углы однозначно связаны с использованными в § 2 углами φ и θ (см. рис. 5). Переведем теперь из маточной среды в кристалл некоторое количество частиц δN . Имея в виду выяснить условие локального равновесия около точки O , сосредоточим новые частицы в окрестности этой точки, создав здесь выступ — возмущение. Форму этого выступа определим с помощью функции $\xi(u, v)$, которая представляет собой расстояние между старой и новой поверхностями, отсчитанное по нормали к старой поверхности в каждой ее точке. Если, как это предполагается, вариация $\xi \ll R_1$ и $\xi \ll R_2$, то ориентации старой и новой поверхностей всюду отличаются друг от друга лишь на малые углы

$$\delta\varphi_1 = \frac{\partial\xi}{\partial u}; \quad \delta\varphi_2 = \frac{\partial\xi}{\partial v}. \quad (36)$$

Выясним теперь, как меняется термодинамический потенциал системы Φ при переносе δN частиц из среды в кристалл. Поскольку $\Omega\delta N = \iint \xi(u, v) du dv$, изменение потенциала

$$\delta\Phi = -(\mu_c - \mu_k) \iint \frac{\xi(u, v)}{\Omega} dS + \iint [\alpha \delta dS + \delta \alpha dS]. \quad (37)$$

Оба интеграла в (37) распространены на всю поверхность раздела фаз. Первое слагаемое в правой части (37) есть, как и в изотропном случае, $(\mu_c - \mu_k) \delta N$, т. е. уменьшение потенциала системы за счет большей выгодности фазы «к» по сравнению с фазой «с» или увеличение потенциала в обратном случае (при $\mu_k > \mu_c$). Второе слагаемое представляет собой изменение поверхностной энергии. Элемент площади на фазовой границе $dS = du dv$. Удельная поверхностная энергия α анизотропна и может рассматриваться как функция двух углов φ_1 и φ_2 , определяющих в каждой точке ориентацию элемента поверхности.

Член $\alpha \delta dS$ (37) вызван увеличением (уменьшением) площади элемента поверхности при рассматриваемой вариации числа частиц в кристалле и не

связан с анизотропией. Как видно из рис. 10, элементы длины du' и dv' на возмущенной и du и dv на невозмущенной поверхностях с точностью до членов первого порядка по ξ (u, v) и производных от этой функции связаны соотношениями

$$du' = \left(1 + \frac{\xi}{R_1}\right) du, \quad dv' = \left(1 + \frac{\xi}{R_2}\right) dv,$$

откуда

$$\delta dS = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \xi dS. \quad (38)$$

Вариация $\delta \alpha dS$ поверхностной энергии элемента dS в точке (u, v) связана с изменением ориентации этого элемента в результате возмущения. Именно: $\delta \alpha = (\partial \alpha / \partial \varphi_1) \delta \varphi_1 + (\partial \alpha / \partial \varphi_2) \delta \varphi_2$. Отсюда, пользуясь (36) и интегрируя по частям, имеем

$$\begin{aligned} \iint \delta \alpha dS &= \iint \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varphi_1} \frac{\partial \xi}{\partial u} + \frac{\partial \alpha}{\partial \varphi_2} \frac{\partial \xi}{\partial v} \right) dudv = \\ &= \int \xi \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varphi_1} dv + \frac{\partial \alpha}{\partial \varphi_2} du \right) - \iint \left(\frac{\partial}{\partial u} \frac{\partial \alpha}{\partial \varphi_1} + \frac{\partial}{\partial v} \frac{\partial \alpha}{\partial \varphi_2} \right) \xi dudv. \end{aligned} \quad (39)$$

Первый из интегралов в правой части распространяется на контур, ограничивающий рассматриваемое возмущение. На этом контуре возмущение исчезает, т. е. $\xi = 0$, а следовательно, и контурный интеграл равен нулю.

В равновесии термодинамический потенциал минимален относительно перевода частиц из одной фазы в другую. Поэтому должно быть $\delta \Phi = 0$. Подставляя в выражение (37) для $\delta \Phi$ соотношения (38) и (39) и замечая, что $\delta \Phi$ должно быть равно нулю при любых ξ (u, v), приходим к условию равновесия (формуле Херринга)

$$\mu_c - \mu_k = \frac{\Omega}{R_1} \left(\alpha + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi_1^2} \right) + \frac{\Omega}{R_2} \left(\alpha + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi_2^2} \right). \quad (40)$$

При получении (40) были использованы соотношения, следующие из рис. 10:

$$\frac{\partial}{\partial u} \frac{\partial \alpha}{\partial \varphi_1} = - \frac{1}{R_1} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi_1^2}; \quad \frac{\partial}{\partial v} \frac{\partial \alpha}{\partial \varphi_2} = - \frac{1}{R_2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi_2^2}.$$

4.2. Равновесная форма кристалла. Таким образом, расплав, раствор или пар будут находиться в равновесии с кристаллом над данным участком его искривленной поверхности, если химические потенциалы этих фаз будут превосходить химический потенциал безграничного кристалла на величину, стоящую в правой части (40). Эта величина, вообще говоря, меняется от точки к точке на поверхности из-за изменения кривизны и кристаллографической ориентации поверхности. Поэтому если, например, погрузить в насыщенный в среднем раствор кристалл произвольной формы, то одни участки его поверхности будут растворяться, а другие — расти за счет пересыщения, обусловленного поверхностной энергией. Изменение формы кристалла прекратится лишь после установления равновесия над всей поверхностью. Форма поверхности, обеспечивающая выполнение этого условия, называется равновесной. Таким образом, равновесная форма подчиняется нелинейному дифференциальному уравнению второго порядка, которое получается из (40), если потребовать, чтобы разность $\mu_c - \mu_k$ была постоянной вдоль всей поверхности. Можно показать (Ландау, Лифшиц, 1964, § 143), что решение этого уравнения представляет собой огибающую семейства плоскостей

$$(n\mathbf{r}) = 2\Omega\alpha(n)/\Delta\mu. \quad (41)$$

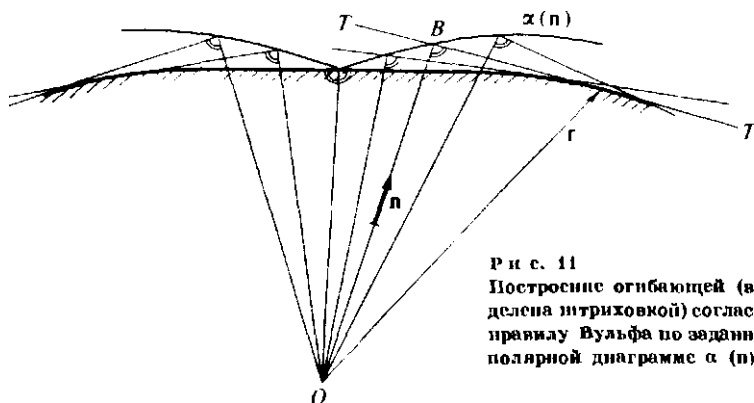


Рис. 11
Построение огибающей (выделена штриховкой) согласно правилу Вульфа по заданной полярной диаграмме $\alpha(n)$

Здесь n — вектор нормали к огибающей, т. е. к поверхности кристалла равновесной формы, в точке, определяемой радиус-вектором r (рис. 11). Выражение (41) известно как правило Кюри—Вульфа: кристалл равновесной формы образован такими гранями, расстояние от которых до центра кристалла пропорционально поверхностным энергиям этих граней. Из (41) следует правило построения равновесной формы. Для этого прежде всего задаем некоторое значение параметра $\Delta\mu/2\Omega$, которое определит масштаб размеров кристалла. Затем выбираем произвольную кристаллографическую ориентацию n (см. рис. 11) и на полярной диаграмме $2\Omega\alpha(n)/\Delta\mu$ находим точку B , отвечающую поверхностной энергии $\alpha(n)$. Затем проводим плоскость TT' , перпендикулярную к n и пересекающую отрезок OB в точке B . Повторяем такую же процедуру для всех n и получаем семейство плоскостей (41). После этого остается построить внутреннюю, выпуклую огибающую этого семейства, которая и будет равновесной формой изолированного кристалла. Как ясно из рис. 11, ориентации, отвечающие острым сингулярным минимумам на полярной диаграмме $\alpha(n)$, представлены на равновесной форме плоскими гранями. Действительно, для ориентаций сингулярных граней первые производные $\partial\alpha/\partial\phi_1$ и $\partial\alpha/\partial\phi_2$ разрывны, а следовательно, вторые производные, входящие в (40), бесконечны. Поэтому правая часть (40) будет конечна лишь в том случае, если кривизны поверхностей с сингулярными ориентациями будут равны нулю. Атомно шероховатые поверхности, для которых $\alpha + \partial^2\alpha/\partial\phi_i^2$ ($i = 1, 2$) положительны и ограничены, будут представлены на равновесной форме округлыми участками. Наконец, области ориентаций, где $\alpha + \partial^2\alpha/\partial\phi_i^2 < 0$, вообще не будут представлены на равновесной форме, которая не должна содержать вогнутых участков (отрицательных R_i), а пары значений ϕ_i , где $\alpha + \partial^2\alpha/\partial\phi_i^2 = 0$, будут отвечать кристаллографическим ориентациям поверхностей, сходящихся на ребрах и вершинах. Здесь $R_i = 0$, но частное $(\alpha + \partial^2\alpha/\partial\phi_i^2)/R_i$ опять-таки конечно. Если бы в вершине или на ребре ($R_i = 0$) сходились ориентации, для которых $\alpha + \partial^2\alpha/\partial\phi_i^2 \neq 0$, то поверхностная добавка (40) к разности химических потенциалов была бы бесконечной и вызвала бы, следовательно, быструю перестройку поверхности около вершины или ребра. Поэтому ближайшие окрестности вершин и ребер должны всегда иметь равновесную конфигурацию. Пусть полярная диаграмма $\alpha(n)$ составлена из сфер или, в плоском сечении, из окружностей (см. рис. 6, б). Тогда в первом квадранте $\alpha(\theta)$ дается выражением (18) без знаков модуля, так что $\alpha + \partial^2\alpha/\partial\theta^2 = 0$ и, следова-

тельно, $R_{1,2} = 0$ для всех $0 < \theta < \pi/2$. Геометрически это означает, что все плоскости, аналогичные TT' на рис. 11, пересекаются в одной и той же точке, там, где оканчивается вектор Λ — диаметр окружности на рис. 6, б.

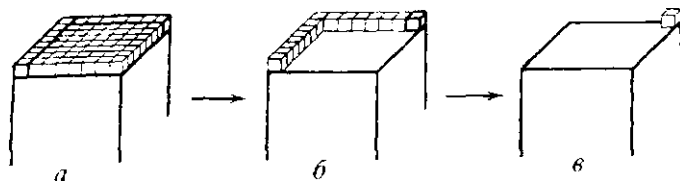
При низких температурах поверхностная энергия имеет острые минимумы для многих граней, параллельных различным системам ПЦС. Особенно ясно выражены минимумы для граней с простыми кристаллографическими индексами, параллельными ПЦС ближайших соседей (см. § 2). Поэтому равновесная форма будет образована плоскими гранями, причем наибольшими по размерам будут грани с наиболее простыми индексами. Остальные будут представлены в виде плоскостей, притупляющих ребра и вершины между главными гранями. С увеличением температуры (а точнее, отношения kT/w температуры к поверхностной энергии на одну связь, см. § 3) грани со сложными индексами становятся атомно шероховатыми, причем чем выше температура, тем меньше остается сингулярных граней. Соответственно на равновесной форме становится все больше округлых участков. Наконец, если сингулярными останутся лишь главные F-грани, и к тому же эта сингулярность слабая, то равновесная форма будет почти сферической, за исключением отдельных небольших плоских участков. Как уже отмечалось в § 3, шероховатость выражена тем сильнее, чем меньше отношение теплоты кристаллизации к температуре равновесия. Поэтому равновесные формы в системе кристалл — газ при низких температурах должны быть гранеными, а равновесные формы в системе кристалл — расплав с $\Delta H/kT_0 < 2 \div 4$ округлыми. В системах кристалл — раствор возможны различные случаи, однако обычно величина $\Delta H/kT_0$ достаточно велика и формы граненые.

4.3. Средние работы отрыва и нахождение граней равновесной формы. При анализе конкретных типов граней, представленных на гранной равновесной форме при низких температурах, удобно бывает пользоваться методом средних работ отрыва Страусского и Каишева. Чтобы пояснить суть метода, рассмотрим грань (100) простого кубического кристалла и учтем взаимодействие только между первыми ближайшими соседями (рис. 12, а) (Хонигман, 1961). Пусть длина грани составляет N межатомных расстояний. Удалим последовательно все атомы поверхностного слоя, начав, например, с одной из вершин. Отделим сначала $(N - 1)^2$ атомов, сохранив лишь два крайних ряда, как показано на рис. 12, б. На это должна быть затрачена работа $3\varepsilon_1 (N - 1)^2$, поскольку каждый из атомов удаляется из излома и на это тратится работа $3\varepsilon_1$. Отрыв каждого из $2(N - 1)$ атомов крайних рядов, показанных на рис. 12, б, требует работы $2\varepsilon_1$, и, наконец, отрыв последнего углового атома (рис. 12, в) требует разрыва всего одной связи. Следовательно, работа отрыва в расчете на один атом удаленного слоя, т. е. средняя работа отрыва,

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3\varepsilon_1 (N - 1)^2 + 2\varepsilon_1 \cdot 2(N - 1) + \varepsilon_1}{N^2} = 3\varepsilon_1 - \frac{2\varepsilon_1}{N}. \quad (42)$$

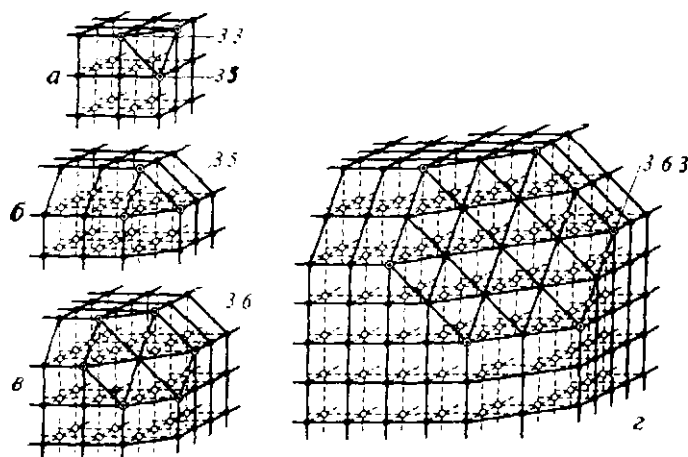
По определению, химический потенциал кристалла есть работа, необходимая для увеличения числа частиц в кристалле на единицу при постоянной температуре и давлении. Следовательно, химический потенциал бесконечно большого кристалла при $T = 0$ равен $-\varepsilon_1$, а величину $-\bar{\varepsilon}$ можно рассматривать как химический потенциал рассматриваемого конечного кристалла. Для его равновесия со средой надо, чтобы потенциал последней $\mu_c = -\bar{\varepsilon}$. Следовательно, (42) эквивалентно условию

$$\mu_c - \mu_k = \frac{2\varepsilon_1}{N}, \quad (43)$$



Р и с. 12

При удалении одной плоской сетки с кристалла работы отрыва частиц из заполненного слоя (а), из ряда (б) и при отрыве последнего изолированного атома (в) различны



Р и с. 13

Определение граней, принадлежащих равновесной форме кристалла, по методу работ отрыва

Отделение частиц и подсчет нужных для этого энергий начинают с вершинной частицы простейшей формы (а) и приходят к форме (б) и, наконец, (в), для каждой вершинной частицы которой работа отрыва равна работе отрыва из излома (в используемом приближении первых и вторых соседей) (Холлгман, 1961). Цифрами обозначены формулы энергии связей указанных атомов (см. п. 3.1)

которое в свою очередь аналогично макроскопическим выражениям (34) и (40) и также выражает правило Вульфа для рассмотренного частного случая. Коэффициент при N^{-1} в правой части (43) различен для разных граней и типов решеток.

В равновесии химические потенциалы среды над всеми гранями кристалла должны быть одинаковы. Поэтому должны быть одинаковы и работы отрыва от различных положений на гранях равновесной формы. Вычисляя эти работы для кристаллов с различными структурами, находят грани, присутствующие на их равновесных формах при $T = 0$.

Пусть, например, надо найти грани равновесной формы простой кубической решетки с учетом взаимодействия между первыми и вторыми ближайшими соседями. Начнем с формы, содержащей только грани куба (рис. 13, а). Частицы, расположенные на вершинах куба, имеют энергию связи с кристаллом $3\epsilon_1 + 3\epsilon_2$, т. е. меньшую, чем энергия связи в изломе $3\epsilon_1 + 6\epsilon_2$. Поэтому такие вершины не могут присутствовать на равновесной форме. Остающиеся после удаления вершинных атомов угловые частицы связаны с кристаллом с энергией $3\epsilon_1 + 5\epsilon_2$, что также слабее связи в изломе. Поэтому надо удалить и все частицы вдоль ребер, что даст форму, изображенную на рис. 13, б. Энергия связей угловых частиц на этой форме равна $3\epsilon_1 + 5\epsilon_2$, и потому они также не могут существовать на равновесной форме. Удаляя их, приходим к форме, показанной на рис. 13, в, и содержащей грани (100), (110) и (111). Это и будет набор граней равновесной формы в приближении до вторых ближайших соседей включительно. В приближении только первых ближайших соседей равновесная форма ограничена только гранями куба. Размер граней можно определить, отделяя целые плоские сетки с указанных

граней до тех пор, пока не будет достигнута одинаковость средней работы отрыва для всех граней — в соответствии с (43).

Изложенный метод определения равновесной формы эффективен для однокомпонентных кристаллов. В случае, если кристалл образован атомами различных сортов, предсказание равновесной огранки становится более трудным, а зачастую и неоднозначным при теперешнем уровне знаний об энергиях связей в кристаллах. Некоторые примеры определения ПЦС в кристаллах сложного состава и огранки этих кристаллов разобраны Хартманом (Hartman, 1973).

Равновесная форма может быть определена не только из условия постоянства равновесного химического потенциала среды над разными поверхностями, но и как условие минимума полной поверхностной энергии кристалла $\iint_S \sigma dS$ при постоянном его объеме. Такое определение, как можно показать, эквивалентно использованному выше.

Как мы увидим в § 16, основные грани, принадлежащие равновесной форме, являются главными и на форме роста. Поэтому методы предсказания граней равновесной формы есть одновременно методы предсказания огранки растущих кристаллов.

4.4. Экспериментальное получение равновесной формы. Оценим, за какое время будет происходить преобразование неравновесной формы в равновесную в строго изотермических условиях в растворе с коэффициентом диффузии D , если это время определялось бы только диффузией в объеме раствора, а не поверхностными процессами. В этом случае скорость изменения размера кристалла в каком-либо направлении

$$\frac{dR}{dt} \simeq \Omega D \frac{\partial C}{\partial n} \simeq \Omega^2 D C_0 \alpha / k T R^2, \quad (44)$$

где $\partial C / \partial n$ — градиент концентрации раствора по нормали к поверхности, $D \partial C / \partial n$ — поток вещества, C_0 — равновесная концентрация раствора, а R — характерный неравновесный радиус кривизны. Последняя из оценок в (44) следует из формулы (40) в изотропном приближении и выражения для пересыщения в растворе $\Delta \mu \simeq kT (C - C_0) / C_0$. Интегрируя (44), получим характерное время преобразования $\tau \simeq k T R^3 / 3 \Omega^2 D C_0 \alpha$. При $\alpha = 50$ эрг/см², $\Omega C_0 \sim 10^{-1}$, $D \simeq 10^{-5}$ см²/сек, $T \simeq 300^\circ$ К, $\Omega \simeq 3 \cdot 10^{-23}$ см³, $R \simeq 10^{-3}$ см имеем $\tau \sim 2,5$ ч. Для $R \simeq 10^{-2}$ см заметное изменение формы под действием поверхностной энергии произойдет лишь за ~ 100 сут и т. д. Поэтому экспериментальное получение равновесной формы практически возможно только на очень маленьких (10^{-3} — 10^{-4} см) кристаллах.

Опыты по получению равновесной формы малых кристаллов и включений обсуждались Леммлейном (1954). В соответствующем эксперименте (Кляй, 1956) капля насыщенного при $\sim 40^\circ$ С раствора хлористого аммония в воде заключалась в органическое вещество — полициклогексиленил, который отличается исключительной гидрофобностью. Таким образом предотвращалось повышение концентрации раствора и рост кристалла из-за утечки воды. Капли имели поперечник ~ 30 мкм. Препарат, помещенный между двумя покровными стеклами, помещался на предметный столик микроскопа и охлаждался до комнатной температуры. В результате охлаждения в каплях появились дендритные кристаллы (рис. 14, а), которые затем изотермически преобразовывались, что видно из серии микрокинокадров на рис. 14, б — е. Весь приведенный процесс занимал в действительности ~ 36 ч. Окончатель-

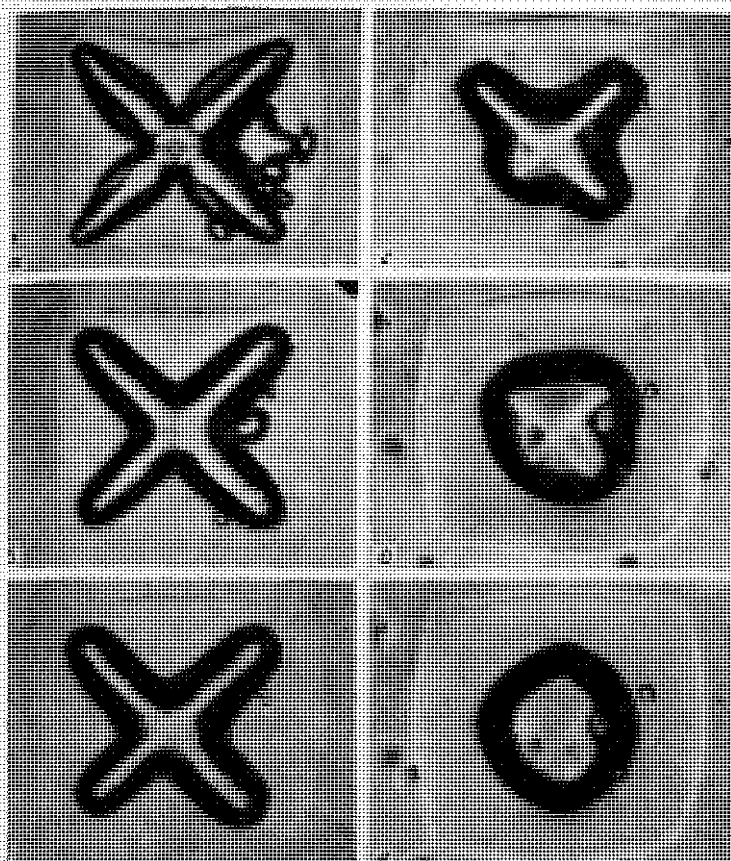


Рис. 14

Преобразование дендритной формы кристалла (а) в замкнутой капле раствора в равновесную при постоянной температуре

Интервалы между кадрами:

$a - 0$ 10 мин,

$a - a$ 1 ч

$a - a$ 2 ч 20 мин,

$a - 0$ 4 ч 30 мин,

$a - a$ 36 ч

(Клиш, 1956) увеличено $\times 525$

ная форма (рис. 14, е), которая не изменяется и при дальнейшей выдержке в течение суток, очень близка к шару. Внимательное исследование позволяет обнаружить на поверхности множество округлых «граней». Как раз такая ситуация должна иметь место для атомно шероховатых поверхностей, обладающих несингулярными (округлыми) минимумами на полярной диаграмме удельной поверхностной энергии (см. § 3, 4).

Процесс самопроизвольного изменения формы ограниченным кристаллом очень чувствителен к флуктуациям температуры: чем больше амплитуда флуктуаций или регулярных осцилляций температуры, тем быстрее идет преобразование формы. Это явление обусловлено, по-видимому, незначительностью роста и растворения на граничных и округлых участках поверхности и должно приниматься во внимание при количественной обработке опытов по кинетике приобретения равновесной формы. Флуктуации температуры имеют и в процессе сохранения в равновесии кристаллов (гл. 19.5).

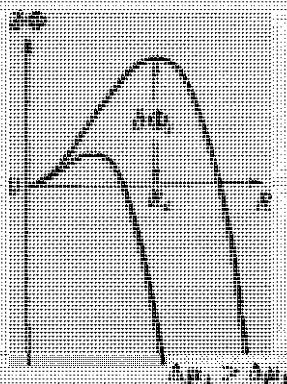


Рис. 15

Температурная зависимость поверхностной энергии, обусловленной атомно шероховатой формой кристалла

5. Гомогенное образование зародышей

5.1. Работа и скорость образования зародышей. Размер и форма зародышей. Опыт показывает, что в переохлажденных жидкостях и газах кристаллы могут не появляться в течение длительного времени. Стекла, которые представляют собой переохлажденные расплавы, сохраняют аморфное состояние в течение тысячелетий, хотя разность химических потенциалов стекла и кристалла много больше энергии тепловых колебаний атомов. Расплавленные образцы многих металлов можно переохлаждать на несколько сотен градусов. Давление паров воды может превышать равновесное больше чем вдесятеро без образования капель тумана и т. д.

Причина такой устойчивости метастабильных систем состоит в трудности зарождения новой фазы, в частности кристаллов, в переохлажденных или пересыщенных средах. Выясним, какие факторы определяют скорость образования зародышей. Рассмотрим сначала пересыщенный пар, химический потенциал частиц которого μ_d выше химического потенциала кристалла μ_k . Атомы или молекулы, из которых состоит пар, могут при соударениях соединяться в группы из двух, трех, четырех и больше частиц, образуя димеры, тримеры и т. д. С другой стороны, часть из этих полимеров распадается вследствие флуктуаций колебательной энергии составляющих их атомов и молекул. В результате в паре устанавливается метастабильное распределение агрегатов по размерам. Аналогичные процессы идут в растворах и расплавах. Оценим при заданном переохлаждении количество агрегатов, состоящих из некоторого количества «элементарных» частиц — атомов или молекул — и образующих шары радиуса R . Если количество частиц в агрегате не очень мало, так что агрегат включает в себя атомы по крайней мере 2—4 координационных сфер, то к нему уже можно применить макроскопические понятия поверхностной энергии и химического потенциала. Недавно (Стоянов, 1976) было показано, что формулы макроскопической теории в целом правильно описывают скорость зарождения и в случаях, когда зародыш состоит всего из нескольких атомов.

Процесс образования кристаллических зародышей в принципе близок к процессам образования капель жидкости в переохлажденном паре, капель одной жидкости в другой при расслоении или пузырьков в растянутой жидкости. В то же время основные закономерности явления легче всего понять в изотропном приближении, с которого мы и начнем.

Повторяя рассуждения, помещенные в начале § 4, получим изменение термодинамического потенциала системы при образовании в ней сферического кристаллического агрегата радиуса R :

$$\delta\Phi = -\frac{4\pi R^3 \Delta\mu}{3\Omega} + 4\alpha\pi R^2. \quad (45)$$

Функция $\delta\Phi(R)$ имеет вид, схематически изображенный на рис. 15. При малых R преобладает второй, положительный член в правой части (45), связанный с образованием поверхности агрегата. При больших R (относительно крупные агрегаты) решающую роль играет первый член — уменьшение потенциала системы, возникающее из-за объединения частиц в фазу с меньшим химическим потенциалом. Максимум $\delta\Phi$ достигается, как следует из условия $\partial\delta\Phi/\partial R = 0$, при критическом значении

$$R_c = 2\Omega\alpha/\Delta\mu. \quad (46)$$

Это соотношение идентично (34) и выражает условие равновесия агрегата с окружающей средой. Однако равновесие это не устойчивое. В самом деле,

уменьшение размера агрегата с $R < R_c$ ведет к уменьшению потенциала системы, и потому агрегаты, меньше R_c , будут стремиться распадаться на мономеры. Если уж агрегат достиг размера, превосходящего критический, то его дальнейшее увеличение также будет снижать энергию системы, и потому такие агрегаты должны расти — «скатываться» по правой ветви потенциальной горы на рис. 15. Они-то и будут, следовательно, зародышами новой фазы. Агрегат с $R = R_c$ называется критическим зародышем. Для его образования система должна преодолеть изображенный на рис. 15 потенциальный барьер высотой

$$\delta\Phi(R_c) = \delta\Phi_c = \frac{16\pi}{3} \frac{\Omega^2 a^3}{(\Delta\mu)^2}. \quad (47)$$

В описанном процессе это может произойти в результате флуктуации, когда по воле случая число частиц, присоединяющихся к агрегату с $R < R_c$ в течение некоторого времени, будет больше числа покидающих его мономеров. Вероятность события, при котором потенциал отличается от среднего на $\delta\Phi_c$, пропорциональна, согласно теории флуктуаций, $\exp(-\delta\Phi_c/kT)$. Поэтому плотность агрегатов размером R_c в объеме газа также пропорциональна этой экспоненте. Предэкспоненциальный множитель по порядку величины можно принять равным плотности газа n (см^{-3}), хотя действительное его значение несколько меньше. Если считать газ, в котором образуются зародыши, идеальным, то на поверхность сферического агрегата радиуса R_c поступает в единицу времени $4\pi R_c^2 P / \sqrt{2\pi m k T}$ молекул (атомов) газа, где m — масса молекулы (атома), а P — давление пара. Следовательно, число зародышей, образующихся в единице объема за единицу времени, т. е. скорость образования зародышей, составляет

$$J \simeq \frac{4\pi R_c^2 P n}{\sqrt{2\pi m k T}} \exp\left(-\frac{\delta\Phi_c}{kT}\right) \equiv B \exp\left(-\frac{\delta\Phi_c}{kT}\right). \quad (48)$$

Более точный расчет кинетики перевала агрегата через критический барьер $\delta\Phi_c$ ведет к появлению дополнительного множителя Z , так называемого фактора Зельдовича, в выражении для скорости зарождения (48):

$$Z = [- (\partial^2 \Phi / \partial N^2)_{N=N_c} / \pi k T]^{1/2} = [\delta\Phi_c / 3\pi k T N_c^2]^{1/2},$$

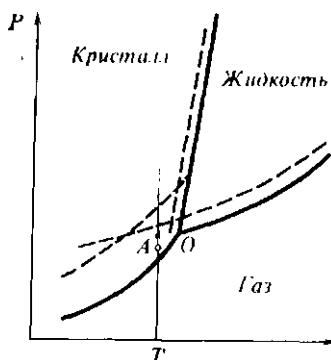
где $N = 4\pi R^3 / 3\Omega$ — число частиц в агрегате радиуса R , а N_c — в агрегате критического радиуса R_c (Зельдович, 1942). Для типичных численных значений при зарождении в расплаве $Z \simeq 10^7$ (Хирс, Паунд, 1966).

Предэкспоненциальный множитель B в (48) можно преобразовать, по-прежнему считая насыщенный пар идеальным газом, т. е. принимая $P = nkT$, а также представляя равновесное давление пара P_0 в виде

$$P_0 = (\nu \sqrt{2\pi m k T} / \kappa a^2) \exp(-\Delta H / kT).$$

Эта последняя запись отражает равенство потоков из излома в пар и обратно. Здесь κ — эффективный «коэффициент конденсации» на изломе. Его величину можно оценить, сравнивая вычисленные и табличные значения P_0 . Принимая $\nu = 10^{13} \text{ сек}^{-1}$, получим, что для простых веществ $\kappa \simeq 10^{-1} - 10^{-3}$. Для простой кубической решетки по порядку величины можно принять $\alpha \simeq \Delta H / 6a^2$, $\Omega \simeq a^3$. Считая $P \simeq P_0$, пользуясь формулой (46) для R_c и выражая в ней $\Delta\mu$ через переохлаждение пара ΔT , получим следующее упрощенное выражение для предэкспоненциального множителя B ,

Рис. 16
Фазовая диаграмма пар — кристалл — жидкая фаза с границами метастабильности, показанными штриховыми линиями (ср. рис. 1).
При увеличении давления в газовой фазе при данной температуре T (показано стрелкой) сначала может возникнуть жидкость, а уже после — кристалл



определенного соотношением (48):

$$\ln B = \ln 16\pi (2\pi m/kT)^{1/2} (vT/6\kappa\alpha\Delta T)^2 - 2\Delta H/kT.$$

Кристаллический зародыш не имеет, вообще говоря, сферической формы, и потому формулы (45) — (47) применимы для него лишь качественно. Если, например, зародыш представляет собой куб со стороной L , то $\delta\Phi = -L^3\Delta\mu/\Omega + 6\alpha L^2$, где теперь α — удельная поверхностная энергия грани куба. Работа образования агрегата $\delta\Phi$, как и (45), имеет максимум, который достигается для куба размером $L_c = 4\Omega\alpha/\Delta\mu$ ($\partial\delta\Phi/\partial L = 0$ при $L = L_c$). Высота этого максимума, т. е. потенциального барьера для зарождения,

$$\delta\Phi_c = 32\Omega^2\alpha^3/(\Delta\mu)^2. \quad (47')$$

Если поверхностная энергия грани куба равна поверхностной энергии шара, то приведенный барьер зародышеобразования для куба почти вдвое больше, чем для шара (ср. (47)). Это отражение того обстоятельства, что в изотропном приближении равновесной формой является шар, а куб не отвечает минимуму энергии при данном объеме. Поэтому при вычислении барьера для образования зародышей необходимо брать именно равновесную форму кристалла — зародыша.

Предэкспоненциальный множитель для кубического или другого кристаллического зародыша имеет ту же структуру, что и в (48), с той только разницей, что вместо поверхности сферы $4\pi R_c^2$ надо подставить поверхность куба $6L_c^2$.

Рассмотренный флуктуационный процесс образования зародышей не предполагает участия каких-либо посторонних частиц или поверхностей и называется гомогенным. В противном случае говорят о гетерогенном образовании зародышей (§ 6).

5.2. Критическое пересыщение и граница метастабильности в парах. Число J зародышей, возникающих в единице объема за единицу времени, чрезвычайно сильно зависит от пересыщения $\Delta\mu$, и существует такое критическое пересыщение, ниже которого зарождение практически отсутствует, а выше которого идет достаточно интенсивно, чтобы быть обнаруженным экспериментально. Такое критическое отклонение от равновесия определяет границу метастабильности. Схематически границы метастабильности нанесены штриховой линией на рис. 16. Ширины метастабильных зон для разных фаз разные, поэтому, например, вблизи тройной точки O (см. рис. 16) повышение давления газа при температуре T , отвечающей устойчивости кристалла,

может сначала привести к возникновению жидкой фазы, ибо отображающая состояние системы точка A сперва пересечет границу метастабильности жидкости и лишь потом — кристалла.

Количественно критическое пересыщение $\Delta\mu_c$ можно определить как такое, при котором $J \simeq 1 \frac{1}{\text{см}^3 \text{сек}}$. Таким образом, логарифмируя (48) для сферических зародышей,

$$\ln P_c/P_0 = \frac{1}{kT} \left[\frac{16\pi}{3} \frac{\Omega^2 a^3}{kT \ln B} \right]^{1/2}. \quad (49)$$

Из (49) следует прежде всего слабая логарифмическая зависимость критического пересыщения от предэкспоненциального множителя B , что отчасти оправдывает недостаточную точность его вычисления. При $\Omega \simeq 3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$, $m \simeq 20 \cdot 1,7 \cdot 10^{-24} \text{ г}$, $T \simeq 300^\circ \text{ К}$, $\alpha \simeq 10^2 \text{ эрг/см}^2$, $P_c = 10 \text{ мм рт. ст.}$ имеем $B \simeq 10^{25}$, т. е. $\ln B \simeq 57$. Для оценки критического пересыщения ($P_c - P_0$)/ P_0 необходимо оперировать более точными значениями параметров. Согласно Фольмеру и Флоду (Volmer, 1939), для капель воды, образующихся из водяного пара, где $T = 275,2^\circ \text{ К}$, $\alpha = 75,23 \text{ эрг/см}^2$, $m = 18 \cdot 1,7 \cdot 10^{-24} \text{ г}$, $\Omega = m/\rho$, где $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ — плотность воды, используя уточненное значение B , имеем согласно (49) $P_c/P_0 = 4,16$, а для $T = 261,0^\circ \text{ К}$, $\alpha = 77,28 \text{ эрг/см}^2$ $P_c/P_0 = 4,96$. Совпадение расчетных значений P_c/P_0 с опытом отличное, так как измеренные значения составляют соответственно 4,21 и 5,03. Рассчитанные и измеренные величины P_c/P_0 для образования капель в других опытах Фольмера и Флода приведены в табл. 3, которая свидетельствует о хорошем согласии теории с экспериментом. Однако Паунд, Хирс и Лоте (Хирс, Паунд, 1966; Lothe, Pound, 1962; Miyazaki et al., 1979) заметили, что при определении J не было учтено поступательное и вращательное движение зародышей в газе. Учет вклада этих движений приводит к увеличению скорости J в $\sim 10^{17}$ раз, что расстраивает сложившееся было благоприятное положение: вычисленные значения $\ln P_c/P_0$ уменьшаются примерно на 30%. Современное состояние проблемы разбирается в сборнике Nucleation phenomena, 1977 (см. статьи Reiss, p. 1—66; Kikuchi, p. 67—102; Nishioka, Pound, p. 205—279).

Таблица 3. Условия образования зародышей жидкости в парах различных веществ * (Volmer, 1939)

Вещество	Молекулярный вес	Плотность	Поверхностная энергия, эрг/см ²	P , мм рт. ст.	T_0 , °К	T_c , °К	(P_c/P_0) эксп	(P_c/P_0) теор
Метилловый спирт	32	0,81	24,8		270,0	295	$3,2 \pm 0,1$	1,8
Этиловый спирт	46	0,81	24,0		273,2	239,5	$2,34 \pm 0,05$	2,28
Пропиловый спирт	60,1	0,82	25,4	2,8	270,4	239	$3,05 \pm 0,05$	3,22
Изопропиловый спирт	60,1	0,81	23,1	3,4	264,7	233,2	$2,80 \pm 0,07$	2,89
Бутиловый спирт	74,1	0,83	26,1	1,12	270,2	291	$4,60 \pm 0,13$	4,53
Нитрометан	61	1,2	40,6	2,39	252,2	291,5	$6,05 \pm 0,15$	6,22
Этилацетат	88,1	0,94	30,6		240	290	12,3	10,37
					244		8,6	

* Здесь $P_0 = P(T_0)$, $P_c = P(T_c)$, T_c — критическая температура зарождения капель; пересыщение создавалось снижением температуры.

Критическое пересыщение пропорционально $\alpha^{3/2}$, т. е. весьма чувствительно к изменению поверхностной энергии (которой оно и определяется). Поэтому введение в систему весьма малых количеств поверхностно-активной примеси может облегчить образование зародышей и сузить границу метастабильности. Если, однако, примеси так много, что она покрывает большую часть поверхности зародышей или агрегатов докритического размера, то обмен частицами между агрегатами и газом затрудняется, и скорость образования зародышей падает.

Если атомы (молекулы) примеси связываются с атомами (молекулами) пара прочнее, чем между собой, то на примесных атомах могут возникать устойчивые агрегаты, облегчающие зарождение.

Зарождение облегчается также, если в паре присутствуют ионы. Действительно, энергия электростатического поля вокруг иона уменьшается при налипании на ион молекул (атомов) пара. Возникшие на ионах агрегаты устойчивы при гораздо более низких пересыщениях, чем критические для чистого пара, и служат центрами конденсации. На этом эффекте основано действие камеры Вильсона.

Формулы (48) и (49) определяют характер изменения ширины метастабильной зоны в чистой системе с температурой.

Ширина метастабильной зоны может быть выражена как в терминах относительного пересыщения $(P_c - P_0)/P_0$, так и в терминах относительного переохлаждения $\Delta T_c/T_0 \equiv (T_0 - T_c)/T_0$, где T_c — температура на границе зоны метастабильности при данном давлении. При не слишком больших относительных переохлаждениях $\Delta \mu \simeq \Delta H \Delta T/T_0$ (см. § 1) и (48) при $J = 1 \text{ см}^{-3} \text{сек}^{-1}$ дает следующий аналог формулы (49):

$$\frac{\Delta T_c}{T_0} \simeq \left(\frac{16\pi\Omega^2 a^3}{3kT\Delta H^2 \ln B} \right)^{1/2}.$$

Вновь принимая для оценки $\alpha \simeq \Delta H/6a^2$ и считая $\Omega \simeq a^3$, получаем

$$\Delta T_c/T_0 \simeq 0,3 (\ln B)^{-1/2} (\Delta H/kT_0)^{1/2}. \quad (50)$$

Оценка (50) принципиально применима и для определения критического переохлаждения в расплавах и растворах. Воспользовавшись эмпирической связью поверхностной энергии кристалл — расплав с теплотой плавления ΔH в виде $\alpha \simeq (0,3 \div 0,5) \Delta H \Omega^{-1/2}$ (Turnbull, 1950), можно вместо (50) прийти к оценке

$$\Delta T_c/T_0 \simeq (0,7 - 1,4) (\ln B)^{-1/2} (\Delta H/kT_0)^{1/2}. \quad (50')$$

Подставляя в (50) и (50') типичные значения для B и $\Delta H/kT_0$, можно получить, что $\Delta T_c/T_0$ для разных веществ и изменений агрегатного состояния лежит в пределах 0,03—0,3, т. е. критическое переохлаждение в чистых системах может достигать десятков процентов от абсолютного значения температуры равновесия.

5.3. Зарождение в конденсированных фазах. Предэкспоненциальный множитель в выражении для скорости образования зародышей в растворе пропорционален квадрату плотности растворенного вещества n (см^{-3}) и потоку частиц на поверхность кристаллического зародыша, площадь которого $\simeq 4\pi R_c^2$. В случае раствора этот поток определяется скоростями диффузии и пристройки частиц к зародышу. Пристройка частиц требует разрывов их связей с растворителем, т. е. преодоления потенциального барьера. Этот процесс изучен очень плохо. Имеющиеся данные позволяют лишь оценить энергию активации для полного процесса доставки частиц в решетку макро-

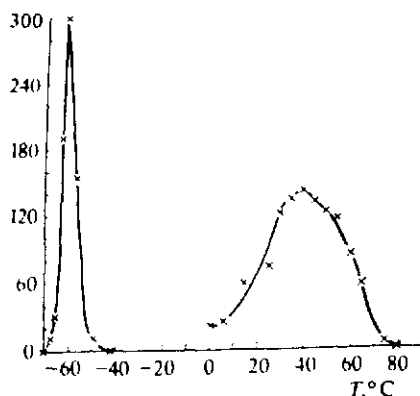


Рис. 17
Число зародышей кристаллов глицерина в 1 см³ расплава (левая кривая) и пиперина в 1,2 см³ расплава (правая кривая) в зависимости от температуры (Matz, 1954)

скопического кристалла. Для роста грани (0001) кварца в гидротермальных растворах энергия активации составляет примерно 20 ккал/моль. Таким образом, предэкспоненциальный множитель

$$B \simeq 4\pi R_c^2 n^2 v a \exp(-E/kT), \quad (51)$$

где $v \simeq 3 \cdot 10^{12}$ сек⁻¹, $a \simeq 3 \cdot 10^{-8}$ см, E — энергия активации для пристройки частиц к зародышу. При $R_c \simeq 3 \cdot 10^{-7}$ см, $n \simeq 3 \cdot 10^{20}$ см⁻³ (~ 1 частица растворенного вещества на 10^3 частиц растворителя) имеем $B \simeq 10^{34} \exp(-E/kT)$. Если $E \simeq 20$ ккал/моль и $T \simeq 650^\circ \text{K}$, то $E/kT \simeq 15,3$ и $B \simeq 2 \cdot 10^{27}$ см⁻³.

В расплаве проблема доставки молекул к зародышу отсутствует, и остается лишь барьер, связанный с перестройкой ближнего порядка при переходе частиц в зародыш. Можно думать, что эта перестройка характеризуется энергией активации вязкого течения (при котором также происходит относительное смещение молекул). Поэтому предэкспоненциальный множитель в расплавах также имеет вид (51). Однако величины энергии активации E в расплавах значительно меньше, чем в растворах и составляют всего несколько килокалорий на моль. При оценках принимают иногда также, что E составляет половину или треть от теплоты плавления. Таким образом, отношение E/kT имеет для расплавов порядок немногих единиц или даже меньше единицы. Полагая $n \simeq 3 \cdot 10^{23}$ см⁻³, $R_c \simeq 3 \cdot 10^{-7}$ см, получим $B \simeq 10^{39} \exp(-E/kT) \simeq 10^{36} \div 10^{38}$ см⁻³ сек⁻¹.

Ширина метастабильной зоны может быть грубо оценена с помощью (50'). Для $B \simeq 10^{37}$ и $\Delta H/kT \simeq 3$ имеем $\Delta T_c/T \simeq 0,2$. Из обсуждаемой ниже табл. 4 следует, что максимально достигнутые сейчас экспериментальные значения $\Delta T_c/T_0$ составляют $\simeq 0,2 - 0,3$, а для Ni даже 0,36.

Скорость образования зародышей зависит как от переохлаждения, так и от абсолютной величины температуры, $J(T) \sim \exp(-\delta\Phi_c/kT) \exp(-E/kT)$. При снижении температуры скорость образования зародышей сначала растет, так как переохлаждение увеличивается и работа образования зародышей $\delta\Phi_c$ уменьшается, а затем падает вместе с подвижностями частиц в жидкой фазе, пропорциональными $\exp(-E/kT)$. При малой подвижности образования зародышей не происходит, несмотря на большое переохлаждение, — образуется стекло. Кривые на рис. 17 имеют именно такой характер.

Образование кристаллических зародышей в стеклах также имеет место, хотя его скорость иногда очень мала, — происходит так называемое расстеклование, приводящее к помутнению стекол. В последнее время были найдены такие составы стекол и такая технология их приготовления (нагревание и

последующая закалка), при которых возникает чрезвычайно большое число очень мелких кристалликов, разделенных стеклообразной массой. Эти материалы, называемые ситаллами, обладают очень высокой прочностью по сравнению с обычными стеклами.

Образование зародышей — необходимый этап любого фазового перехода 1-го рода, в том числе и перехода из одной твердой фазы, аморфной или кристаллической, в другую, кристаллическую. Поскольку новая фаза имеет другой удельный объем и структуру, появление зародыша в исходной матрице ведет к возникновению напряжений (Хачатурян, 1974). Пусть u_{ik}^0 — деформация исходной решетки, вызванная фазовым переходом, так что $u_{ii}^0 = u_{xx}^0 + u_{yy}^0 + u_{zz}^0$ есть относительное изменение объема, а u_{ik}^0 при $i \neq k$ характеризуют сдвиг, т. е. изменение углов между соответственными кристаллографическими плоскостями при фазовом переходе. Тогда если N — число частиц в зародыше, Ω — удельный объем, приходящий на каждую из них, G — модуль сдвига, то упругая энергия матрицы и зародыша по порядку величины составляет $G (u_{ik}^0)^2 N \Omega$, т. е. пропорциональна объему зародыша, а поверхностная энергия системы, также по порядку величины, есть $\alpha (N \Omega)^{1/2}$. Эти выражения справедливы, если множители, содержащие параметры формы выделения и коэффициенты Пуассона, приняты равными единице, а модули сдвига и всестороннего сжатия старой и новой фаз одинаковы. Для типичных значений $G \simeq 10^{12}$ эрг/см³, $\alpha \simeq 10 \div 10^2$ эрг/см², $u_{ii}^0 \simeq 10^{-2} \div 10^{-1}$, $u_{ik}^0 \simeq 10^{-2} \div 3 \cdot 10^{-1}$ ($i \neq k$) получим, что упругая и поверхностная энергии сопоставимы, когда линейный размер зародыша $(N \Omega)^{1/2} \simeq \alpha / G (u_{ik}^0)^2$, т. е. порядка нескольких межатомных расстояний. Из сказанного вытекает, что упругая энергия играет ведущую роль при превращении в твердой фазе.

Изменение термодинамического потенциала системы при образовании зародыша по порядку величины составляет

$$\delta \Phi \simeq -N [\Delta \mu - G (u_{ik}^0)^2 \Omega] + \alpha (N \Omega)^{1/2}.$$

Следовательно, образование зародышей возможно, лишь если $\Delta \mu \geq G (u_{ik}^0)^2 \Omega$, т. е. при $u_{ik}^0 \simeq 3 \cdot 10^{-2}$, $\Omega \simeq 2 \cdot 10^{-23}$ см³, если $\Delta \mu \geq 300$ кал/моль. Вспомогая (см. § 1), что $\Delta \mu \simeq \Delta H \Delta T / T_0$, где ΔH и T_0 — теплота и температура перехода (обычно $\Delta H \lesssim 1$ ккал/моль), получим, что новая фаза может появиться в объеме твердой матрицы, если относительное переохлаждение $\Delta T / T_0 \geq 0,3$. При меньших переохлаждениях появление новой фазы в жесткой матрице, не допускающей релаксации напряжений, термодинамически невыгодно. Если напряжения могут релаксировать за времена, сопоставимые с временем, необходимым для зарождения, то образование зародышей в твердой фазе пойдет так же, как в жидкой.

В случае нерелаксирующей матрицы упругая энергия системы зависит от формы выделения. Это означает, что в выражение для упругой энергии матрицы, содержащей выделение, $G (u_{ik}^0)^2 N \Omega$, следует включить также множитель, зависящий от формы зародыша (Любов, 1969, 1975). С учетом этого множителя упругая энергия, вносимая пластинчатым выделением или выделением-диском с диаметром d и толщиной h , $d \gg h$, оказывается заметно меньше упругой энергии, вносимой относительно изометричным цилиндрическим выделением с $d \sim h$ или шарообразным выделением (форма последнего была бы энергетически наиболее выгодной, если бы определялась одной лишь поверхностной энергией). Следовательно, отклонение от равно-

вещия, достаточное для зарождения в твердой матрице выделений — дисков и пластин, должно быть меньше, чем для зарождения шарообразных выделений того же объема. С увеличением отклонения от равновесия и уменьшением числа частиц в зародыше все большую роль играет поверхностная энергия (второй член в выражении для δF) и соответственно становится возможным появление все более изометричных критических зародышей.

Количественное экспериментальное исследование образования зародышей весьма сложно. Это связано, во-первых, с малыми размерами зародышей, не допускающими пока прямого наблюдения за процессом. Поэтому обычно пользуются методом «проявления», предложенным Тамманом (см. (Кузнецов, 1953)): исходную фазу (расплав, жидкий или твердый раствор, стекло и т. д.) выдерживают определенное время в состоянии переохлаждения, т. е. «экспонируют» при температуре, для которой хотят знать скорость образования зародышей. Затем образец быстро нагревают до температуры «проявления», при которой (как устанавливается экспериментально заранее) новые зародыши не образуются (область метастабильности), а возникающие в период экспозиции зародыши вырастают до видимых размеров. Число полученных таким образом кристалликов, деленное на время экспозиции и объем сосуда, дает скорость образования зародышей в единице объема. Число зародышей глицерина и пиперина, подсчитанное в образцах размером 1 см^3 и $1,2 \text{ см}^3$ соответственно, дано на рис. 17.

Вторая трудность исследования зарождения связана с загрязнениями кристаллизующейся фазы. На поверхностях посторонних частиц (пылинок, микрочастиц окислов и т. д.) образование зародышей может идти гораздо легче, чем в однородной фазе. Зародыши образуются с большей легкостью и на стенках сосудов. Такая активность посторонних поверхностей разбирается в § 6 и определяется в конечном счете более или менее хорошей адгезией кристаллов на этих поверхностях. Число посторонних частиц в расплавах уменьшается тщательной их очисткой, например фильтрацией (Данилов, 1956). В случае металлов, когда наибольшую опасность представляют нерастворимые окислы этих металлов с высокими температурами плавления, работают в восстановительной атмосфере и окружают исследуемый образец слоем жидкого стекла, не допускающим окисления, попадания частиц извне, а также исключаяющим контакт с твердыми стенками. Очень эффективным оказался метод мелких капель, предложенный Тернбаллом (Turnbull, Cech, 1950). Образец диспергируют на множество капель диаметром $\sim 100 \text{ мкм}$, которые помещают в неокисляющую жидкую матрицу. При таком разбиении примесные частицы (разумеется, макроскопические) попадают лишь в отдельные капли. При охлаждении эти капли кристаллизуются раньше других, т. е. при меньших переохлаждениях, но их затвердевание не означает теперь затвердевания всего образца. Основная же масса капель достигает наибольшего переохлаждения и, как полагают, кристаллизуется в результате гомогенного образования зародышей. В отличие от переохлаждений, при которых происходит гетерогенное затвердевание капель, максимальное переохлаждение в случае гомогенного зарождения хорошо воспроизводится, что и позволяет судить о том или ином характере зарождения. Проценты капель изопропилепа, замерзших при разных температурах, представлены вертикальными отрезками на рис. 18.

Строго говоря, максимальное переохлаждение не является величиной, позволяющей найти скорость зарождения, так как акт образования зародыша осуществляется в результате флуктуации и является, следовательно, случайным. Вероятность его свершения за время dt есть $JVdt$, где V — объем

Рис. 18
Число капель изопропилена, закристаллизовавшихся при переохлаждениях ΔT , указанных на оси абсцисс

При $\Delta T < 101^\circ \text{C}$ идет гетерогенное зарождение, при $\Delta T = 101^\circ \text{C}$ зарождение гомогенное (Koutsky и др., 1967)

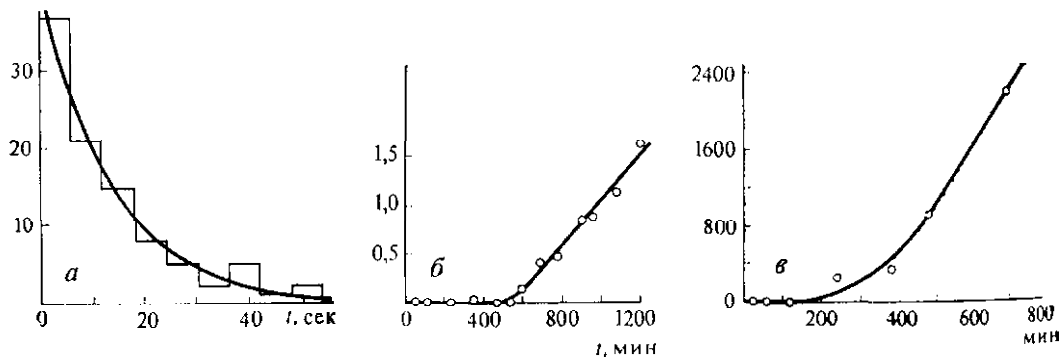
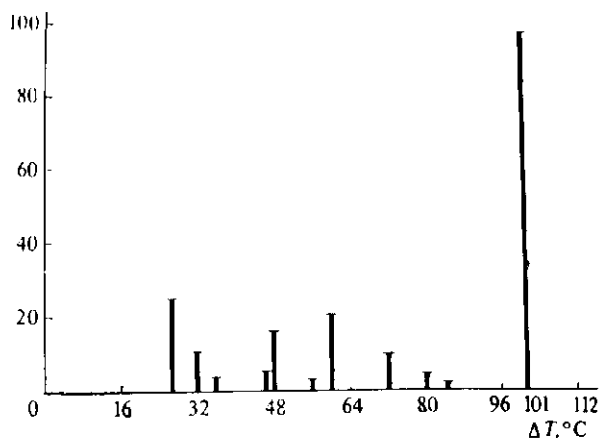


Рис. 19

а — число капель олова, не замерзших к моменту времени t . Переохлаждение постоянно и равно 110°C (Скрипов и др., 1970);

б и в — плотность числа зародышей (в единицах 10^6 см^{-3}), возникших к моменту времени t в стекле Грахема, содержащем частицы золота (**б**) и придия (**в**), при постоянной температуре 332°C (**б**) и 302°C (**в**) (Toshev, Gutzov, 1972)

капли. Поэтому доля капель, не замерзших к моменту t , равна $\exp(-Jt)$, а доля замерзших составляет $1 - \exp(-Jt)$. Экспериментальная зависимость числа капель олова, не замерзших к моменту t , представлена на рис. 19 и действительно падает экспоненциально со временем, подтверждая случайность образования зародышей. Зная объем капель V , из хода кривых типа рис. 19 находит искомую скорость J . Разумеется, работа с ансамблем капель статистически эквивалентна многократному проведению опытов с одной каплей — именно последним путем и получен рис. 19. Практически более удобным оказывается исследование зарождения не при постоянной, а при снижающейся температуре, когда число зародышей, возникающих в данном температурном интервале, проходит через максимум (Skrpov, 1977).

В последнее время использование тщательной очистки и предохранения поверхностей от окисления позволило получить глубокие переохлаждения на образцах металлов весом до 500 г (например, 470° для Ni).

Скорость образования зародышей J чрезвычайно резко зависит от переохлаждения ΔT , и потому практически реализуемый диапазон переохлаждений не превышает обычно немногих десятков градусов, что не всегда дос-

Таблица 4. Экспериментально достигнутые переохлаждения ΔT_c и поверхностные энергии α для веществ с различными температурами плавления T_0 и энтропиями плавления ΔS

Вещество	T_0 , °K	$\Delta S = \Delta H/T_0$, кал/моль·град	ΔT_c , °C	α , эрг/см ²
Hg	234	2,32	79 ¹ , 51,2 ²	31,2 ¹ , 23,0 ²
H ₂ O	273	5,28	39 ³ , 36,4 ²	32,1 ³ , 28,3 ²
Ga	310	4,31	76 ³ , 99 ² , 106 ⁴	55,9 ³ , 42,8 ⁴ , 40,4 ²
In	429	1,81	81 ²	30,8 ¹
Sn	505	3,35	105 ³ , 122 ²	54,5 ³ , 59,0 ²
Bi	544	4,83	90 ³ , 100,4 ² , 115 ⁴	54,4 ³ , 61,2 ²
Pb	610,5	1,9	80 ⁵	33,3 ³
Sb	903	5,28	135 ³	101 ³
Al	933	2,80	130 ³	93 ³
Ge	1231	4,94	227 ³ , 316 ³ , 200 ⁽²⁾	181 ³ , 251 ²
Ag	1234	2,19	227 ³ , 292 ²	126 ³ , 143 ²
Au	1336	2,27	230 ³ , 190 ⁶	132 ³
Cu	1356	2,29	236 ³ , 277 ² , 180 ⁶ , 218 ⁷	177 ³ , 200 ³
Mn	1517	2,31	308 ⁹	206 ³
Ni	1726	2,40	319 ³ , 480 ⁶ , 290 ⁹ , 400 ¹⁰	255 ³
Co	1765	2,1	330 ³ , 470 ⁶ , 310 ⁶	234 ³
Fe	1803	1,97	295 ³	
Pd	1825	2,0	332 ³ , 310 ⁶	204 ³
Pt	2042	2,5	370 ⁸	209 ³
				240 ³

Примечания. ¹ Turnbull, 1952. ² Скрипов и др., 1972. ³ Turnbull, 1950. ⁴ Boslo, 1965. ⁵ Turnbull, Cech, 1950. ⁶ Fehling, Schell, 1962. ⁷ Powell, Hogan, 1968. ⁸ Овсянко и др., 1971. ⁹ Walker, 1961. ¹⁰ Gomersall e.a., 1965.

таточно для проверки зависимостей $J(\Delta T)$, существенно различных в гомогенном и гетерогенном случаях.

Использование методики малых капель и статистических методов обработки времен жизни переохлажденных капель позволило получить данные (главным образом для металлов), расположенные в табл. 4 в порядке увеличения температуры плавления. Экспериментальные значения предэкспоненциальных множителей в опытах с каплями колеблются в пределах $10^{33} - 10^{42}$ см⁻³ сек⁻¹. Эти величины качественно соответствуют теоретическим значениям и свидетельствуют в пользу гомогенного образования зародышей — при гетерогенном образовании зародышей предэкспоненциальный множитель должен быть пропорционален не плотности молекул, а плотности примесных центров, провоцирующих зарождение. Плотность же таких центров — посторонних макрочастиц — на много порядков меньше.

Пользуясь приведенными в табл. 4 значениями поверхностных энергий и переохлаждений, легко по формуле (46) оценить размер критического зародыша R_c . Для никеля $R_c \simeq 6\text{Å}$, для свинца 18Å , для ртути 13Å , т. е. при указанных значениях переохлаждений зародыши содержат по несколько сотен атомов, что оправдывает применение макроскопического подхода даже при указанных больших переохлаждениях.

5.4. Нестационарные процессы зарождения. Обсуждавшаяся выше стационарная скорость образования зародышей достигается лишь после того, как в среде (паре, расплаве или растворе) установится стационарное распределение агрегатов по размерам, отвечающее данному переохлаждению. Поскольку в момент «включения» переохлаждения распределение отвечало исходной температуре, для достижения нового стационарного распределения требуется некоторое время. Это время нестационарности не следует смешивать с временем простого ожидания вероятностного появления зародыша при данной стационарной скорости зарождения. Оценим время нестационарности. Обозначим агрегат точкой на оси размеров, выражаемых числом атомов или молекул в зародыше. Тогда присоединение одного атома к агрегату вызовет скачок этой точки на одну единицу вправо, а отрыв одного атома — на одну единицу влево, т. е. изображающая агрегат точка будет совершать на оси размеров случайные блуждания. Именно в процессе таких блужданий по оси абсцисс агрегат поднимается на вершину потенциального барьера на рис. 15 и, перейдя его, скатывается по правой ветви вниз, превращаясь в макроскопический кристалл. Коэффициент диффузии по оси размеров в процессе описанных блужданий по порядку величины равен частоте w_+ присоединения атомов к агрегату из N частиц, имеющему поверхность с площадью S_N , если w_+ — частота присоединения на одно атомное положение на поверхности. Поскольку до включения переохлаждения крупных агрегатов в системе было мало, время установления стационарного распределения τ есть по порядку величины время, необходимое для диффузии зародыша по оси размеров из точки $N = 1$ до точки $N = N_c$, где N_c — число атомов в критическом зародыше. Это время $\tau \sim N_c^2/4w_+S_{N_c} \sim \sim N_c^3/w_+$. В однокомпонентных конденсированных фазах частота $w_+ \simeq \nu \exp(-E/kT)$, где E — уже упоминавшаяся энергия активации для присоединения одной частицы к зародышу.

Если зародыш образуется на посторонней, «смачиваемой» им поверхности (см. § 6), то его поверхность несколько меньше, и период нестационарности также будет короче. Однако изменение порядка величины τ возможно лишь при практически полном смачивании подложки кристаллом.

В газовой фазе при отсутствии химических реакций $w_+ \simeq Pa^2/\sqrt{2\pi mkT}$ и при $P \simeq 1$ мм рт. ст. $w_+ \simeq 10^6$ сек⁻¹. Поэтому в газовой фазе для $N_c \simeq 10^2$ будет $\tau \simeq 10^{-4}$ сек. В расплавах при $N_c \simeq 10^3$ $\tau \simeq 10^{-7}$ сек, т. е. также довольно мало. Однако в стеклах, где вязкость достигает 10^{10} — 10^{13} пз, а $E/kT \simeq 30 \div 40$, частота $w_+ \simeq 10^{-2}$ сек⁻¹ и при $N_c \simeq 10^3$ $\tau \simeq 10^5$ сек, т. е. период порядка суток при $E/kT \simeq 33$. С увеличением температуры τ резко уменьшается. Экспериментально наблюдаемое время τ для силикатного стекла $13\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{CaO} \cdot 76\text{SiO}_2$ при температурах ~ 600 — 630°C составляет $\sim 2 \cdot 10^4 \div 0.7 \cdot 10^{-4}$ сек (Toshev, Gutzov, 1972). Более строгие формулы и оценки дают числа, удовлетворительно согласующиеся с указанными экспериментальными данными.

В реальных системах большинство зародышей может образовываться не гомогенно, а на поверхностях посторонних частиц. Поэтому, в частности, Гущовым (Toshev, Gutzov, 1972) были поставлены опыты на стеклах Грэхема со специально введенными в них частицами золота и иридия. Количество кристаллов $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, выросших в этих стеклах после различных выдержек, представлены соответственно на рис. 19, б, в. Хотя активность иридия и золота, как видно из сравнения этих рисунков, различна, период нестационарности присутствует в обоих случаях.

6. Гетерогенное образование зародышей

6.1. Работа и скорость образования зародышей. Размер и форма зародышей. Гетерогенным называется образование зародышей на поверхностях раздела фаз — на посторонних частицах, стенках сосудов, поверхностях уже имеющихся кристаллов и т. д. В свою очередь зарождение не равновероятно во всех точках поверхности (см. п. 6.2). Гетерогенным можно назвать и зарождение вокруг отдельных ионов, как это имеет место в камере Вильсона и пузырьковой камере. Размер зародышей при переохлаждениях, которые обеспечивают практически обнаружимую скорость их образования, не превосходит 10^{-6} см (см. п. 5.3). Поэтому уже поверхности с радиусом кривизны $\geq 10^{-6}$ см можно рассматривать при образовании на них зародышей как плоские. Такими поверхностями могут служить стенки сосуда, поверхности чужеродных частиц или грани уже возникших кристаллов.

Рассмотрим образование зародышей на плоской поверхности более подробно. Начнем с изотропной феноменологической модели¹, аппроксимировав форму зародыша паровым сегментом, поверхность которого образует с подложкой угол смачивания θ (рис. 20, а):

$$a \cos \theta = a_{\text{пс}} - a_{\text{нк}}. \quad (52)$$

Угол смачивания определяет форму сегмента, т. е. соотношение между его высотой и диаметром основания. Работа образования сегмента, как можно показать, пользуясь рассуждениями, аналогичными § 5, и формулами тригонометрии, равна

$$\delta\Phi = \frac{\pi R^3}{3\Omega} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) \Delta\mu + \pi (R \sin \theta)^2 (a_{\text{нк}} - a_{\text{пс}}) + 2\pi R^2 (1 - \cos \theta) a, \quad (53)$$

где R — радиус кривизны сферической поверхности зародыша. Первый член (53) отражает выигрыш в объемной энергии, второй возникает из-за замены границы подложка — среда границей подложка — кристалл, а третий дает энергию сферической границы зародыша со средой.

Работа образования зародыша достигает максимума

$$\delta\Phi_r = \frac{16\pi\Omega^2 a^3}{3(\Delta\mu)^2} \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4} \quad (54)$$

при

$$R_c = \frac{2\Omega a}{\Delta\mu}. \quad (55)$$

Сравнение (55) и (46) показывает, что кривизны свободного зародыша и зародыша на подложке одинаковы при данном переохлаждении. Это и понятно: равновесие между зародышем и средой должно осуществляться над всеми точками его поверхности (см. (34) и (35)). Поэтому при данном $\Delta\mu$ равновесие над любым участком поверхности зависит только от кривизны этого участка, а не от того, как выглядит остальная поверхность, — представляет ли она собой полную сферу или обрезана, как на рис. 20, а. Приведенное рассуждение, конечно, справедливо лишь если вдоль линии контакта трех фаз имеет место равновесие, т. е. выполнено условие равновесного смачивания (52).

¹ Атомистической картине зарождения посвящен п. 6.2.

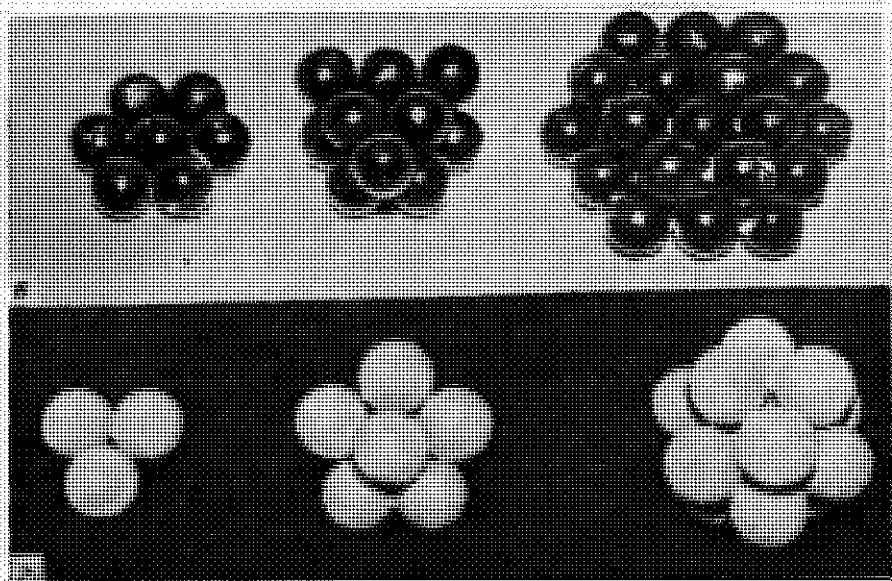
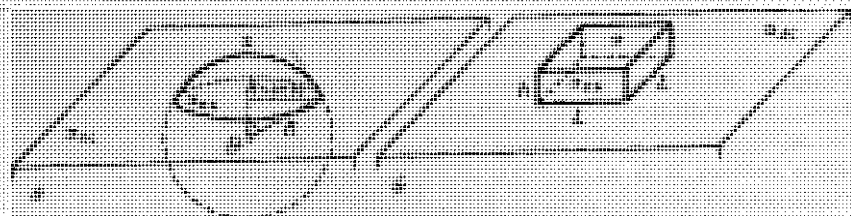


Рис. 20

Формы зародышей на подложке

Макроскопическая модель: шаровой сегмент (а) и параллелепипед (б).

Атомистическая модель: плотнейшая упаковка (в) и некристаллографическая упаковка пентагональной симметрии из 3, 7 и 13 атомов (г) (Стойнов, 1976)

Работа образования зародыша на подложке (54) меньше работы гомогенного зарождения в объеме среды (47), а если осаждающееся вещество полностью смачивает подложку, т. е. $\theta = 0$ и $\cos \theta = 1$, то кристаллизация или конденсация на подложке начинаются вообще при нулевом или даже отрицательном переохлаждении (о величине барьера для зарождения в этом случае см. с. 57). Даже при умеренном смачивании, когда $\theta \approx 45^\circ$, высота потенциального барьера (54) для зарождения на поверхности на порядок меньше, чем для зарождения в объеме, т. е. образование зародышей на посторонних поверхностях гораздо выгоднее гомогенного зарождения в объеме. Из сказанного, в частности, следует, что для достижения значительных переохлаждений материал сосудов, в которых предполагается иметь переохлажденные растворы, расплавы или пары, должен по возможности плохо смачиваться кристаллизующимся веществом. Графит, используемый в качестве материала тиглей, удовлетворяет этому условию. Разумеется, тот же вывод справедлив и для взвешенных в переохлажденной жидкости посторонних твердых частиц, которые служат «катализаторами» для зарождения. Значения углов θ для границ с участием двух твердых фаз обычно плохо

известны, однако для оценок могут служить краевые углы с участием соответствующих расплавов, ибо поверхностные энергии расплавов отличаются от энергий кристаллов примерно так же, как и плотности этих фаз, т. е. не более чем на $\approx 10\%$.

Проведенное выше рассмотрение требует уточнений в нескольких направлениях. Во-первых, следует учесть анизотропию поверхностной энергии фазовых границ между осаждающимся кристаллом, подложкой и средой. Эта анизотропия влияет на взаимную ориентацию кристалла и подложки (так называемая эпитаксия, см. § 7), а также на форму зародыша и величины численных коэффициентов в выражениях типа (54), (55) для размера критического зародыша и высоты потенциального барьера. Во-вторых, при больших пересыщениях $\Delta\mu$, когда размер зародыша становится сравним с межатомным, в поведении системы возникает ряд особенностей (см. п. 6.2). Рассмотрим некоторые стороны обоих поднятых вопросов в рамках феноменологической модели зародыша, имеющего форму прямоугольного параллелепипеда квадратного сечения со стороной L и высотой h (см. рис. 20, б). При возникновении такого зародыша на подложке термодинамический потенциал системы меняется на

$$\delta\Phi = -(L^2h/\Omega)\Delta\mu + L^2\Delta\alpha + 4Lh\alpha, \quad (56)$$

где $\Delta\alpha = \alpha + \alpha_{\text{пк}} - \alpha_{\text{пс}}$ есть изменение свободной энергии единицы поверхности раздела подложка — среда с поверхностной энергией $\alpha_{\text{пс}}$ при появлении на ней кристаллического слоя и соответственно границ раздела кристалл — среда и подложка — кристалл с поверхностными энергиями α и $\alpha_{\text{пк}}$. Величину $\Delta\alpha$ можно выразить через удельную свободную энергию адгезии α_s . Последняя представляет собой работу (в расчете на единицу поверхности раздела фаз), которую надо затратить для обратимого изотермического отделения кристалла от подложки. Пользуясь способом «разрезания и склеивания» для создания поверхности раздела кристалл — подложка (см. п. 2.1), легко получаем

$$\alpha_{\text{пк}} = \alpha + \alpha_{\text{пс}} - \alpha_s.$$

Отсюда

$$\Delta\alpha = 2\alpha - \alpha_s,$$

т. е. $\Delta\alpha$ есть мера того, насколько труднее расщепить кристалл, чем отделить его от подложки. В случае прочной адгезии $\Delta\alpha < 0$ и имеет место полное смачивание подложки кристаллом, тогда как $\Delta\alpha > 0$ отвечает менее прочной адгезии и плохому или умеренному смачиванию. Если подложка и кристалл идентичны, то $\alpha_s = 2\alpha$ и $\Delta\alpha = 0$.

Работа образования агрегата зависит как от его абсолютных размеров L и h , так и от их отношения, т. е. от формы агрегата. Для агрегата данного объема L^2h работа образования зародыша $\delta\Phi$ минимальна, когда минимальна сумма двух последних слагаемых в (56), т. е. когда зародыш имеет равновесную форму. Минимизация поверхностной энергии $L^2\Delta\alpha + 4Lh\alpha$ при $L^2h = \text{const}$ дает условие равновесной формы,

$$h/L = \Delta\alpha/2\alpha,$$

а минимизация при этом последнем условии полной работы $\delta\Phi$ дает размеры критического зародыша L_c и h_c и работу его образования $\delta\Phi_c$:

$$L_c = 4\Omega\alpha/\Delta\mu, \quad h_c = 2\Omega\Delta\alpha/\Delta\mu, \quad \delta\Phi_c = 16\Omega\alpha^2\Delta\alpha/\Delta\mu^2. \quad (57)$$

Эти формулы — аналог выражений (54), (55) для анизотропного случая — имеют физический смысл, пока $L_c, h_c > a$, и не применимы, если формальная подстановка $\Delta\alpha$ и $\Delta\mu$ в (57) дает $L_c, h_c < a$. Разумеется, чем ближе размеры зародыша к атомным, тем менее точными становятся выражения (56) и (57), так как в них используются макроскопические величины химического потенциала зародыша и его поверхностной энергии, зависящие от его размеров (см. п. 6.2). Однако, оставаясь на уровне качественных представлений, мы будем игнорировать эти зависимости, в особенности имея в виду образование плоских зародышей, $L \gg h$, когда L может быть значительным в атомном масштабе даже при $h = a$. Такая ситуация имеет место при $2\alpha/|\Delta\alpha| > 1$. Например, последнее неравенство всегда справедливо, если $\Delta\alpha > 0$ и $L = 2\alpha h/\Delta\alpha > h$.

Найдем теперь, не забывая о приближенности подхода, область $\Delta\alpha$ и $\Delta\mu$, где формулы (57) справедливы хотя бы качественно, и те соотношения, в которые они переходят в обратном случае. Для этого представим себе форму поверхности $\delta\Phi = \delta\Phi(L, h)$, пользуясь сперва набором ее сечений плоскостями $h = \text{const}$ (см. (56)). Каждое такое сечение представляет собой параболу, проходящую через начало координат и достигающую при

$$L = L_c^*(h) = 2\Omega\alpha/(\Delta\mu - \Omega\Delta\alpha/h)$$

максимума или минимума со значением

$$\delta\Phi = \delta\Phi_c^*(h) = 4\Omega\alpha^2 h/(\Delta\mu - \Omega\Delta\alpha/h).$$

Максимум $\delta\Phi$ — вершина потенциального барьера при данном h — достигается, когда

$$\partial^2\delta\Phi/\partial L^2|_{h=\text{const}} = (2/\Omega)(\Omega\Delta\alpha - h\Delta\mu) < 0,$$

т. е. когда $\delta\Phi_c^* > 0$, а минимум — в обратном случае. Среди всех барьеров $\delta\Phi_c^*(h)$ самый низкий тот, для которого $\partial\delta\Phi_c^*/\partial h = 0$ и $\partial^2\delta\Phi_c^*/\partial h^2 < 0$. В случае $\Delta\alpha > 0$ и $\Delta\mu > 0$ такая ситуация реализуется в седловой точке с координатами $h = h_c$, $L = L_c^*(h_c) = L_c$, $\delta\Phi = \delta\Phi_c^*(h_c) = \delta\Phi_c$, естественно, совпадающими с (57).

Сечения поверхности $\delta\Phi = \delta\Phi(L, h)$ плоскостями $L = \text{const}$ представляют собой прямые с наклоном

$$\partial\delta\Phi/\partial h|_{L=\text{const}} = -L^2\Delta\mu/\Omega + 4L\alpha$$

относительно плоскости (L, h) . Этот наклон положителен, когда размер агрегата меньше критического (57), $L < 4\Omega\alpha/\Delta\mu$, и отрицателен в обратном случае. Прямая, проходящая через седловую точку, параллельна плоскости (L, h) . Образование зародыша при $\Delta\alpha > 0$ и $\Delta\mu > 0$ состоит в перевале системы через седло из начального состояния $L = 0$, $h = 0$, $\delta\Phi = 0$ в область больших L и h , где $\delta\Phi < 0$.

По мере увеличения пересыщения $\Delta\mu > 0$ или (и) уменьшения $\Delta\alpha > 0$ седловая точка перемещается и достигает плоскости $h = a$ (поскольку $L = 2\alpha h/\Delta\alpha$ и $2\alpha/\Delta\alpha > 1$ при $\Delta\alpha > 0$, имеем в этом случае всегда $L > h > a$). Пересечение этой плоскости и выход седловой точки в область $h < a$ физически бессмысленны, и потому в области параметров $\Delta\mu$ и $\Delta\alpha$, где $h_c = 2\Omega\Delta\alpha/\Delta\mu < a$, потенциал системы будет меняться лишь вдоль кривой $\delta\Phi = \delta\Phi(L, a)$ в плоскости $h = a$. Максимум на этой кривой $\delta\Phi = \delta\Phi_c^*(a)$

достигается при $L = L_c^*(a)$, т. е. имеет координаты

$$h = a, \quad L = L_c^*(a) = 2\Omega\alpha/(\Delta\mu - \Omega\Delta\alpha/a), \quad (58)$$

$$\delta\Phi = \delta\Phi_c^*(a) = 4\Omega\alpha^2 a/(\Delta\mu - \Omega\Delta\alpha/a).$$

Эта точка (вообще говоря, не седловая для поверхности $\delta\Phi = \delta\Phi(L, h)$), а есть вершина потенциального барьера для конденсации в области $\Delta\mu > 2\Omega\Delta\alpha/a$ ($\Delta\alpha > 0, \Delta\mu > 0$), где оценки (57) уже не применимы.

При $\Delta\mu < 0$ (и $\Delta\alpha < 0$) наклон прямых в сечениях $L = \text{const}$ всегда положителен, т. е. увеличение h требует увеличения энергии. С другой стороны, в рассматриваемом случае

$$\delta\Phi = (L^2/\Omega)(h|\Delta\mu| - \Omega|\Delta\alpha|) + 4Lh\alpha$$

и при малых h , когда $a \leq h < \Omega|\Delta\alpha|/|\Delta\mu|$ и $L > L_c^*(h)$, работа образования агрегата уменьшается до значений $\delta\Phi < 0$ с ростом его протяженности L в плоскости подложки. Таким образом, при $\Delta\alpha < 0$ конденсация возможна даже из ненасыщенного пара ($\Delta\mu < 0$); она происходит путем образования плоских зародышей и, вообще говоря, требует для этого преодоления потенциального барьера (58). Если же $|\Delta\mu| > \Omega|\Delta\alpha|/a$, т. е. недосыщение слишком велико, то $\delta\Phi$ растет с ростом L даже при $h = a$ и конденсация невозможна.

При $\Delta\mu > 0$ (и $\Delta\alpha < 0$) наклон прямых в сечениях $L = \text{const}$ положителен при $L < 4\Omega\alpha/\Delta\mu$, т. е. во всей области $0 < L < 2\Omega\alpha/\Delta\mu$, где проходит ветвь гиперболы $L = L_c^*(h)$, а $\delta\Phi = (L^2/\Omega)(-h\Delta\mu - \Omega|\Delta\alpha|) + 4Lh\alpha$ и уменьшается с ростом L при $L > L_c^*(h)$ при любых h и $\Delta\mu$. Поэтому при $\Delta\alpha < 0$ и $\Delta\mu > 0$ барьер также описывается формулами (58), но, естественно, минимален по сравнению со всеми другими случаями — конденсация пересыщенного пара на полностью смачиваемой подложке идет легко.

Действительно, самая большая высота барьера в последнем рассмотренном случае, достигаемая при $\Delta\mu = 0$, составляет $\delta\Phi_c^*(a) = 4\alpha^2 a^2/|\Delta\alpha| \simeq 2\alpha\epsilon_1/|\Delta\alpha|$, где $\epsilon_1 = 2\alpha a^2$ — энергия связи ближайших соседей, т. е. при не слишком малых $\Delta\alpha$ барьер сопоставим с энергией десорбции одного атома. Аналогичная оценка справедлива и для самой маленькой высоты барьера в предыдущем случае $\Delta\alpha < 0, \Delta\mu < 0$, так что и здесь барьер может быть сравнительно невелик.

Итак, процесс зарождения на подложке при различных значениях параметров $\Delta\alpha$ и $\Delta\mu$ описывается соотношениями, приведенными в табл. 5.

Особый интерес представляет конденсация на собственной подложке, когда $\Delta\alpha = 0$, т. е. рост кристалла. Она протекает при $\Delta\mu > 0$ и описыва-

Таблица 5

$\Delta\alpha > 0, \Delta\mu < 0$		Конденсация невозможна	
$\Delta\alpha > 0, \Delta\mu > 0$	$\Delta\mu < 2\Omega\Delta\alpha/a$	Формулы (57)	
	$\Delta\mu > 2\Omega\Delta\alpha/a$	Формулы (58)	
$\Delta\alpha < 0, \Delta\mu < 0$	$\Delta\mu < \Omega\Delta\alpha/a$	Конденсация невозможна	
	$\Delta\mu > \Omega\Delta\alpha/a$	Формулы (58)	
$\Delta\alpha < 0, \Delta\mu > 0$		Формулы (58)	

ется формулами (58). Если критический зародыш имеет форму диска толщиной a , то его радиус r_c и работа образования $\delta\Phi_c$ равны

$$r_c = \Omega a / \Delta\mu, \quad \delta\Phi_c = \pi \Omega a^2 \Delta\mu. \quad (59)$$

Выражение для скорости зарождения на поверхности имеет ту же структуру, что и (48). Предэкспоненциальный множитель B , однако, теперь имеет размерность $\text{см}^{-2}\text{сек}^{-1}$ и несколько иной вид. Именно: если зарождение возможно вокруг любого из n_s адсорбированных атомов (молекул, ионов) на единице площади поверхности, а новые частицы к зародышу присоединяются из объема среды, то для получения величины B в гетерогенном случае в выражении для B из (48) надо заменить $n \rightarrow n_s$, $4\pi R_c^2 \rightarrow 2\pi R_c^2 (1 - \cos \theta)$ (площадь шарового сегмента). При зарождении в конденсированной среде (расплаве, растворе) надо, кроме того, заменить поток $P/\sqrt{2\pi mkT}$ на $n a v \exp(-E/kT)$, где все величины имеют тот же смысл, что и в (51). При образовании зародышей из атомов адсорбционного слоя произведение $4\pi R_c^2 P/\sqrt{2\pi mkT}$ надо, очевидно, заменить на $2\pi R_c \sin \theta n_s a v \exp(-E/kT)$.

Работа образования зародышей на ступенях, царапинах, трещинах и других неоднородностях (дефектах) поверхности (см. п. 6.3) может быть сильно понижена в сравнении с регулярными местами поверхности. Если плотность таких активных для зарождения дефектов на поверхности есть n^* , то в формуле для B в (48) следует заменить n на n^* , а $\delta\Phi_c$ — на работу образования зародыша на центре.

В упомянутых случаях произведение предэкспоненциального множителя для гетерогенного зарождения на суммарную площадь стенок сосуда и посторонних частиц может быть значительно меньше произведения предэкспоненциального множителя гомогенного зарождения на суммарный объем системы, однако уменьшение работы образования зародышей на достаточно сильно адсорбирующих активных поверхностях определяет большую вероятность гетерогенного зарождения.

Описанное образование зародышей на подложках происходит тем же флуктуационным путем, что и в объеме, — кристаллический агрегат «взбирается» на вершину потенциального барьера (более низкого, чем в гомогенном случае) в результате случайных присоединений и отрывов частиц, т. е. в результате случайных блужданий вдоль оси размеров. Поэтому гетерогенное образование зародышей также будет характеризоваться периодом нестационарности. Длительность этого периода в гетерогенном случае будет меньше длительности в гомогенном во столько раз, во сколько квадрат числа частиц в критическом зародыше в первом случае меньше, чем во втором. В изотропном приближении это отношение равно $(1 - \cos \theta)^4 (2 + \cos \theta)^2 / 16$.

6.2. Атомистическая картина зарождения. Выше (см. § 5, 6) был изложен феноменологический подход к образованию зародышей, справедливый в области не очень высоких пересыщений (переохлаждений), когда критический зародыш включает в себя многие десятки атомов и может считаться макроскопическим образованием. Соответственно мы приписывали зародышу определенную макроскопическую форму (сферы, куба, параллелепипеда и т. д.) и пользовались понятием поверхностной энергии. Однако при очень больших пересыщениях, когда размер критического зародыша, согласно (46), приближается к атомному, использованный подход не обоснован. В этом случае скорость образования зародышей, их размеры и форма должны определяться из атомистических, а не макроскопических соображений. Атомистический

подход оказывается необходимым, в частности, при анализе конденсации молекулярного пучка на подложке столь холодной, что обратный поток теплового испарения конденсирующегося вещества на много порядков меньше падающего. Очень высокие пересыщения достигаются также при электролитическом осаждении из растворов.

Наметим общие черты атомистического подхода, имея в виду прежде всего конденсацию на подложке, хотя эти черты сохраняются и при анализе образования зародышей в объеме. В изложении мы будем пользоваться рассмотрением, проведенным Стояновым (Стоянов, 1976).

Пусть N атомов газовой фазы или адсорбционного слоя объединились в агрегат (кластер, комплекс), расположенный в каком-либо месте подложки. Изменение термодинамического потенциала системы при этом составляет

$$\delta\Phi(N) = \mu^0(N) - N\mu_n \equiv -N(\mu_n - \mu_k) + [\mu^0(N) - N\mu_k].$$

Здесь μ_n — химический потенциал атома в паровой фазе (молекулярном пучке). При объединении в комплексе атомов адслоя μ_n следует заменить на их химический потенциал μ_s . Если пар находится в равновесии с адсорбционным слоем, то $\mu_n = \mu_s$. При конденсации из молекулярного пучка может быть $\mu_s < \mu_n$. Величина $\mu^0(N)$ есть химический потенциал одного отдельного агрегата из N атомов без учета его поступательных, вращательных и колебательных движений как целого. В дальнейшем мы ограничиваемся анализом зарождения на подложке, когда пренебрежение этими движениями оправдано. Поскольку μ^0 относится к одному агрегату, в μ^0 не входит слагаемое, связанное с конфигурационной энтропией распределения агрегатов по подложке. Второе из написанных выше равенств для $\delta\Phi(N)$ вполне аналогично (45); первые члены обоих выражений дают уменьшение потенциала системы из-за образования островка термодинамически более выгодной фазы ($\Delta\mu = \mu_n - \mu_k > 0$), тогда как вторые слагаемые характеризуют отличие термодинамического потенциала N атомов в агрегате $\mu^0(N)$ от потенциала таких же N атомов в массивном кристалле. Для неподвижного макроскопического агрегата это отличие есть, по определению, его свободная поверхностная энергия, а для агрегата атомных размеров разность $\mu^0(N) - N\mu_k$ обусловлена ненасыщенными связями наружных атомов агрегата и различиями во взаимном расположении, межатомных расстояниях и колебательных состояниях («фононном спектре») атомов агрегата по сравнению с тем же количеством атомов массивного кристалла.

Статистические расчеты термодинамических величин малых агрегатов, в том числе с применением моделирования на ЭВМ, выполнены, в частности, в работах (Hoare, Pal, 1972; Bonissent, Mutaftschiev, 1973; Lee et al., 1973; Briant, Burton, 1975; Burton, Briant, 1977). Здесь мы ограничимся ссылкой на § 1, где было показано, что энергетическое слагаемое в химическом потенциале макрофазы (1) играет доминирующую роль, и отметим, что качественно та же ситуация имеет место для разности $\mu^0(N) - N\mu_k$ для микрофазы. В самом деле, разность средних потенциальных энергий в расчете на один атом в малом агрегате (где большинство атомов — поверхностные) и в массивном кристалле равна одной или нескольким энергиям связи ϵ_1 . Величина ϵ_1 , например, для золота (теплота испарения $\Delta H = 84$ ккал/моль, решетка ГЦК) составляет ≈ 14 ккал/моль, а для кремния ($\Delta H = 111$ ккал/моль, решетка алмаза) $\epsilon_1 \approx 55,5$ ккал/моль. Следовательно, для золота при $T = 700^\circ \text{K}$ $\epsilon_1 \approx 10 kT$, а для кремния при 900°K $\epsilon_1 \approx 30 kT$. В то же время энтропийное слагаемое разности $\mu^0(N) - N\mu_k$ в расчете на одну частицу

не превосходит, по-видимому, такого слагаемого в химическом потенциале массивного кристалла, т. е. нескольких kT . Поэтому при оценке $\mu^0(N)$ — $\mu_{\text{кр}}$ можно ограничиться только энергетическим слагаемым.

Число ненасыщенных связей поверхностных атомов при данном полном числе N атомов в агрегате существенно зависит от формы агрегата. Например, три атома на подложке могут образовывать цепочку или треугольник. Очевидно, что число ненасыщенных связей для треугольника меньше и соответственно величина $\delta\Phi(N)$ при $N = 3$ для этой формы агрегата минимальна. Работа образования агрегата из четырех атомов минимальна для тетраэдра, а не для плоского ромба, цепочки и т. д. В атомистических расчетах скорости образования зародышей пользуются, как и при макроскопическом подходе, минимальной работой $\delta\Phi(N)$ при данном N , т. е. равновесной формой, а точнее, равновесной атомной конфигурацией агрегата.

Атомы элементов (например, металлов) в агрегатах малых размеров могут быть уложены как по законам кристаллографических упаковок, так и образовывать комплексы некристаллографической пентагональной симметрии. На рис. 20, а показаны модели комплексов первого типа, из черных шаров, а на рис. 20, б — комплексы второго типа, из белых. Существование пентагональных агрегатов (см. рис. 20, б) оправдано потому, что межатомные расстояния в первых одной-двух координационных сферах такой упаковки отклоняются от кристаллографических очень мало, а количество насыщенных связей в этих сферах больше, чем для кристаллографических плотнейших упаковок. С ростом числа атомов в комплексе вступает в силу закон невозможности заполнения пространства многогранниками с пятерной симметрией. Это проявляется в том, что межатомные расстояния растут с увеличением числа атомов в пентагональном комплексе, и такая упаковка становится невыгодной.

Увеличение числа частиц N в комплексе на единицу всегда ведет к уменьшению первого слагаемого в $\delta\Phi(N)$ на $\Delta\mu = \mu_{\text{п}} - \mu_{\text{к}}$. Второе слагаемое, $\mu^0(N) - N\mu_{\text{кр}}$, при этом, как правило, увеличивается, так как возрастает число атомов на границе комплекса, т. е. возрастает «поверхность» агрегата. Однако в отличие от макроскопического приближения, в котором форма агрегата считается при добавлении частиц неизменной, второе слагаемое в атомистической модели увеличивается с ростом N не монотонно. Дело в том, что присоединение к агрегату атома, завершающего какую-либо координационную сферу, дает меньше новых ненасыщенных связей, чем добавление атома, открывающего заполнение следующей координационной сферы. Отклонение от монотонности с ростом числа частиц в пентагональном комплексе имеет место, в частности, для $N = 7$ и $N = 13$, как это видно из рис. 21, на котором представлены зависимости $\delta\Phi(N)$ для двух значений пересыщения $\Delta\mu$ (на рис. 21 смысл имеют, разумеется, лишь значения $\delta\Phi$ для целочисленных значений N). Зависимость на рис. 21 была получена Стояновым (Стоянов, 1976) для случая, когда энергия связи каждого из конденсирующихся атомов с подложкой равна энергии одной связи ϵ_1 этих атомов между собой. Общий ход зависимости $\delta\Phi(N)$ на рис. 21 такой же, как и в макроскопическом приближении (ср. рис. 15): возрастание при малых N ($N < 7$) и убывание при больших. Максимум $\delta\Phi$ достигает при $N = N_c$ — критическом размере комплекса-зародыша (на рис. 21 $N_c = 7$).

Важная особенность зависимости $\delta\Phi(N)$ при больших пересыщениях, проявившаяся на кривых рис. 21, состоит в независимости критического размера зародыша от пересыщения в пределах некоторого интервала изменения пересыщения $\Delta\mu$. Поскольку $\Delta\mu = kT \ln P/P_0$, давление пара P_1 ,

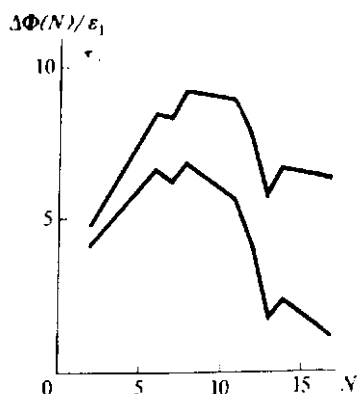


Рис. 21
Изменение термодинамического потенциала системы при образовании пентагонального агрегата из N атомов (рис. 20, з) на бесструктурной подложке, энергии связи атома с которой такая же, как и энергия связи между двумя атомами в агрегате. Верхняя кривая рассчитана для пересыщения $\Delta\mu = 2,1\epsilon_1$, нижняя кривая — для $\Delta\mu = 2,4\epsilon_1$ (Стойнов, 1976)

соответствующее $\Delta\mu_1$, превосходит давление P_2 , соответствующее $\Delta\mu_2$, в $\exp(\Delta\mu_2 - \Delta\mu_1)/kT$ раз. При $\Delta\mu_1 = 2,4\epsilon_1$, $\Delta\mu_2 = 2,1\epsilon_1$, $\epsilon_1 = 14$ ккал/моль и $T = 700^\circ\text{K}$ имеем $P_1/P_2 \approx 20$. Таким образом, в области столь больших пересыщений, $P/P_0 = \exp(\Delta\mu_2/kT) \approx 1,3 \cdot 10^3$, критический размер остается неизменным при двадцатикратном изменении пересыщения. На первый взгляд полученная независимость N_c от $\Delta\mu$ противоречит возрастанию размера критического зародыша с уменьшением пересыщения, следующему из (55). Дело, однако, в том, что число частиц в зародыше может меняться только дискретно. Поэтому функция $N_c(\Delta\mu)$ представляет собой в координатах $N_c - \Delta\mu$ лестницу, понижающуюся в сторону больших $\Delta\mu$ и составленную из ступенек единичной высоты. Длина ступенек, т. е. интервал $\Delta\mu$, в пределах которого N_c постоянно, увеличивается с ростом пересыщения $\Delta\mu$. Классическая непрерывная зависимость $N_c = 32\pi\Omega^2\alpha^3/(\Delta\mu)^3$, эквивалентная (55), поскольку $N_c\Omega = 4\pi R_c^3/3$, хорошо аппроксимирует описанную ступенчатую зависимость при больших N_c (т. е. при малых $\Delta\mu$), но слишком груба при малых N_c .

Зависимость $N_c(\Delta\mu)$ для образования зародышей на подложке при небольших N_c зависит от структуры комплекса и в общем случае неизвестна. Эту зависимость, однако, легко получить в следующей простейшей, по существу макроскопической, модели. Пусть атомы в кристаллической фазе образуют простую кубическую решетку с энергией ϵ_1 для одной связи между ближайшими соседями. Пусть энергия связи атома с подложкой есть ϵ_s , а зародыш представляет собой прямоугольный параллелепипед из N частиц размерами $m \times m \times n$ межатомных расстояний, так что $m^2n = N$. Из соображений симметрии ясно, что граничная энергия в системе комплекс — подложка минимальна, если квадратная «грань» зародыша параллельна подложке. Тогда

$$\begin{aligned} \delta\Phi(N) &= -N\Delta\mu + [\mu^0(N) - N\mu_n] = -N\Delta\mu + 2m^2(\epsilon_1/2) + 4mn(\epsilon_1/2) - \\ &- m^2\epsilon_s = -N\Delta\mu + m^2(\epsilon_1 - \epsilon_s) + 2mne_1, \end{aligned}$$

где величина $m^2\epsilon_s$ есть энергия, освобождающаяся при адгезии зародыша на подложке, а остальные три члена в среднем выражении дают работу образования агрегата в газовой фазе. Минимизируя $\delta\Phi(N)$ по m и n при дополнительном условии $m^2n = N = \text{const}$, получим

$$m^3 = N/(1 - \epsilon_s/\epsilon_1), \quad n^3 = N(1 - \epsilon_s/\epsilon_1)^2.$$

Подставляя эти выражения в формулу для $\delta\Phi(N)$ и минимизируя результат по N , найдем следующий аналог соотношений (54) и (57):

$$\begin{aligned} N_c &= 8\varepsilon_1^3 (1 - \varepsilon_s/\varepsilon_1)/\Delta\mu^3; \\ \mu^0(N_c) - N_c\mu_k &= 12\varepsilon_1^3 (1 - \varepsilon_s/\varepsilon_1)/\Delta\mu^2, \\ \delta\Phi(N_c) &= 4\varepsilon_1^3 (1 - \varepsilon_s/\varepsilon_1)/\Delta\mu^2. \end{aligned}$$

Это и есть описанная выше ступенчатая зависимость $N_c(\Delta\mu)$, причем ширина ступеньки, имеющей ординату N_c , составляет

$$2\varepsilon_1(1 - \varepsilon_s/\varepsilon_1)^{1/3} [(N_c - 1)^{-1/3} - N_c^{-1/3}].$$

Если $\Delta\mu > 2\varepsilon_1(1 - \varepsilon_s/\varepsilon_1)^{1/3}$, то зародыш состоит из одного атома ($N_c = 1$), а ширина ступеньки бесконечна. При $\varepsilon_1 \simeq 14$ ккал/моль, $T = 700^\circ \text{K}$ и $\varepsilon_s/\varepsilon_1 = 0,5$ это должно иметь место при пересыщениях $P/P_0 \gtrsim 10^7$.

С уменьшением пересыщения число частиц в критическом зародыше возрастает, а длина интервалов $\Delta\mu$, в пределах которых N_c остается постоянным, падает как $\Delta\mu^3/24\varepsilon_1^3(1 - \varepsilon_s/\varepsilon_1)$. Рассмотренная выше модель правильно передает основные зависимости, но является слишком упрощенной для получения абсолютных величин, вычисление которых требует анализа конкретных атомных конфигураций типа показанных на рис. 20, в, г.

Обратимся теперь к скорости образования зародышей. Пусть на единице поверхности имеется $n(N_c)$ критических комплексов из N_c атомов. Критическим называют комплекс (агрегат), присоединение одного атома к которому превращает его в зародыш; дальнейшее разрастание зародыша идет с уменьшением термодинамического потенциала системы. Будем предполагать, что присоединение следующего атома к комплексу идет с преодолением лишь барьера поверхностной диффузии U_D и присоединяются только атомы, адсорбированные на местах, отстоящих от края комплекса на расстоянии одного диффузионного скачка, т. е. на расстояние $\sim a$. Если ζ — доля таких мест вдоль периметра, то на единице площади поверхности в единицу времени возникает, очевидно,

$$J = \zeta (n_s/n_0) v n(N_c) \exp(-U_D/kT)$$

агрегатов с размером, большим критического. Здесь n_s — плотность числа одиночных атомов на поверхности, а $n_0 \simeq a^{-2}$ — число мест адсорбции на единице площади поверхности (так что $v n_0^{-1} \exp(-U_D/kT) \simeq D_s$, т. е. коэффициенту поверхностной диффузии). Плотность $n(N_c)$ числа комплексов критического размера на поверхности получается из закона действующих масс в применении к реакции образования комплекса из N_c адсорбированных атомов:

$$\mu^0(N_c) + kT \ln [n(N_c)/n_0] = N_c\mu_s.$$

Отсюда $n(N_c) = n_0 \exp[-\delta\Phi(N_c)/kT]$. Такой же подход, разумеется, применим и для определения числа агрегатов данного размера в паре, растворе, расплаве и т. д., обсуждавшегося в § 5.

Выражая стационарную плотность атомов через время жизни их на поверхности τ_s и интенсивность падающего потока I (ср. (24))

$$n_s = I\tau_s = (I/v) \exp(\varepsilon_s/kT)$$

и подставляя $n(N_c)$ и n_s в формулу для J , получим общее выражение для скорости зарождения в виде

$$J = \zeta I \exp[(\epsilon_s - U_D)/kT] \exp(N_c \Delta\mu/kT) \exp\{-[\mu^0(N_c) - N_c \mu_K]/kT\}.$$

Полезно заметить, что $\exp[(\epsilon_s - U_D)/kT] \simeq n_0 \lambda_s^2$. Полученное выражение описывает скорость зарождения J на поверхности как при малых, так и при больших пересыщениях. При больших пересыщениях N_c постоянно в широких интервалах $\Delta\mu$, и потому в пределах каждого из этих интервалов $\ln J$ должен линейно возрастать с ростом $\Delta\mu/kT$, причем наклон прямых дает значение N_c . При малых пересыщениях N_c есть практически непрерывная функция $\Delta\mu$, и мы возвращаемся к классической зависимости, которая для рассмотренного выше модельного случая имеет вид

$$J = \zeta I \exp[(\epsilon_s - U_D)/kT] \exp[-4\epsilon_1^3 (1 - \epsilon_s/\epsilon_1)/\Delta\mu^2].$$

При больших пересыщениях общее выражение для скорости зарождения J может быть преобразовано. Учтем, что

$$N \Delta\mu/kT = N \ln P/P_0 = \ln(I/I_0)^N,$$

где $I_0 = \nu n_0 \exp(\epsilon_{1/2})$ — равновесный поток кристаллизующегося вещества на поверхность (или с поверхности) при температуре подложки. Выше было показано, что энтропийные члены в разности $\mu^0(N) - N\mu_K$ малы в сравнении с членами потенциальной энергии. Поэтому можно записать

$$\mu^0(N_c) - N_c \mu_K = -U(N_c) + N_c \epsilon_{1/2},$$

где $-U(N_c)$ — потенциальная энергия агрегата критических размеров на подложке, отсчитываемая от энергии изолированных атомов в газовой фазе ($U(N_c) > 0$). Для двумерного зародыша

$$\mu^0(N_c) - N_c \mu_K = -E(N_c) - N_c \epsilon_s + N_c \epsilon_{1/2},$$

где $-E(N_c)$ — энергия образования плоского зародыша из атомов в газовой фазе ($E(N_c) > 0$), а $N_c \epsilon_s$ — энергия, выделяемая при адгезии этого зародыша на подложке. Подставляя выражения для $N_c(\Delta\mu)$, $\mu^0(N_c) - N_c \mu_K$ и I_0 в общее выражение для J , получим

$$J = \zeta I (I/\nu n_0)^{N_c} \exp\{[E(N_c) + (N_c + 1)\epsilon_s - U_D]/kT\}.$$

Эта формула была впервые получена несколько иначе Уолтоном (Walton, 1962, 1969) в связи с задачей о зарождении на подложках в условиях больших пересыщений при конденсации молекулярных пучков. Ее называют также формулой Уолтона — Родина (Родин, Уолтон, 1966).

Изложенный выше подход применим не только к образованию зародышей в произвольных, ничем не выделенных точках поверхности. Он остается справедливым и для образования зародышей в тех особых точках, где образование агрегата критических размеров требует преодоления меньшего потенциального барьера, чем на регулярных, «идеальных» местах. Особыми точками поверхности могут служить, например, адатомы примесей, связь которых с атомами кристаллизующегося вещества прочнее, чем последних между собой. Выделенными точками могут быть и поверхностные вакансии, и скопления вакансий; осаждаемые атомы могут образовывать вокруг них агрегаты более прочные, чем вокруг адатомов. Например, при осаждении золота попадание атома золота в анионную (Cl^-) вакансию на грани (100) кристалла KCl ведет к образованию агрегата с прочной металлической

связью (Palmberg *et al.*, 1968). Более прочные агрегаты могут возникать также на других точечных дефектах, на ступенях, на выходах на поверхность границ блоков, доменов, выделений второй фазы и т. д. Образование зародышей во входящих углах ступеней, вокруг и около примесных агрегатов, на вакансионных углублениях схематически показано на рис. 22 соответственно. В макроскопическом представлении выгода образования зародышей в перечисленных местах следует из того, что, например, периферийная энергия зародыша на ступени на рис. 22, *a* меньше, чем энергия свободного зародыша на поверхности и ступени, на величину Lha_s , где a_s — энергия адгезии. При осаждении из газовой фазы или из молекулярного пучка в вакууме такое соотношение энергий должно иметь место просто в силу различия плотностей газа и твердого тела.

Аналогичные рассуждения можно провести и на атомном уровне — для зародышей, содержащих лишь несколько атомов. Если образование зародышей на тех или иных неоднородностях (дефектах) связано с преодолением меньшего потенциального барьера, то оно будет происходить преимущественно на этих дефектах. Активность выделенных мест поверхности определяется выигрышем $U(N_c)$ энергии образования агрегата на этих местах. Чем больше $U(N_c)$, тем выше вероятность появления зародышей на упомянутых неоднородностях (дефектах).

Скорость образования зародышей на активных центрах данного типа отличается от общего выражения для J множителем n^*/n_0 , где n^* — плотность числа центров на поверхности (см^{-2}). Величины N_c и $\mu^0(N_c)$ относятся в этом случае к зародышу на центре.

6.3. Декорирование. Диффузионное взаимодействие растущих кристаллов. Если пересыщение в адсорбционном слое таково, что оно выше критического для группы дефектов с достаточно большими $U(N_c)$, но ниже критического для остальных, в том числе регулярных мест поверхности, то зародыши возникнут только на дефектах выделенной группы — произойдет их декорирование. Разросшись впоследствии, эти зародыши становятся видимыми в микроскоп и могут дать информацию о распределении выделенных мест высокой активности. Электроинно-микроскопическая картина декорирования поверхности (100) кристалла NaCl кристалликами золота дана на рис. 23. Препарат был получен конденсацией молекулярного пучка золота в вакууме, техника декорирования кратко описана в п. 11.2. Места преимущественного образования зародышей — элементарные ступени высотой 2.82 и 5.64 Å. Видны также декорирующие частицы между ступенями.

Важная роль дефектов как центров зарождения следует, в частности, из опытов по облучению подложек (NaCl, KCl) нейтронами, электронами, рентгеновскими лучами перед конденсацией на этих подложках молекулярных пучков (Hennig, 1964; Stirland, 1966; Palmberg *et al.*, 1967; Palmberg *et al.*, 1968; Distler, 1968). Облучение создает в подложках точечные дефекты — вакансии, межузельные атомы, а при больших дозах — и довольно шероховатую поверхность. В результате плотность числа кристалликов, возникающих на облученных подложках, возрастает в несколько раз. Плотность декорирующих частиц увеличивается и при введении в кристалл примеси (Палатник и др., 1972, с. 78), а также зависит от давления остаточных газов, при котором проводится конденсация.

Было бы ошибкой, однако, устанавливать взаимно однозначное соответствие между всеми образовавшимися на поверхности кристалликами и точечными дефектами и всегда приравнивать поверхностную плотность дефектов плотности числа декорирующих частиц. Рассмотрим в связи с этим, чем

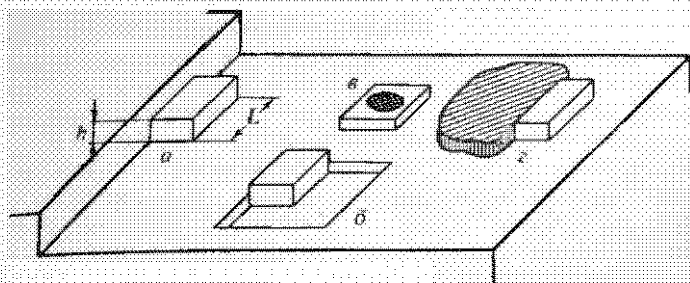


Рис. 22

Различные возможности преимущественного зарождения на поверхности

- а — около макроступени;
 б — во входящем углу линии элементарной глубины;
 в — вокруг примесной частицы или над ней;
 г — около примесной частицы

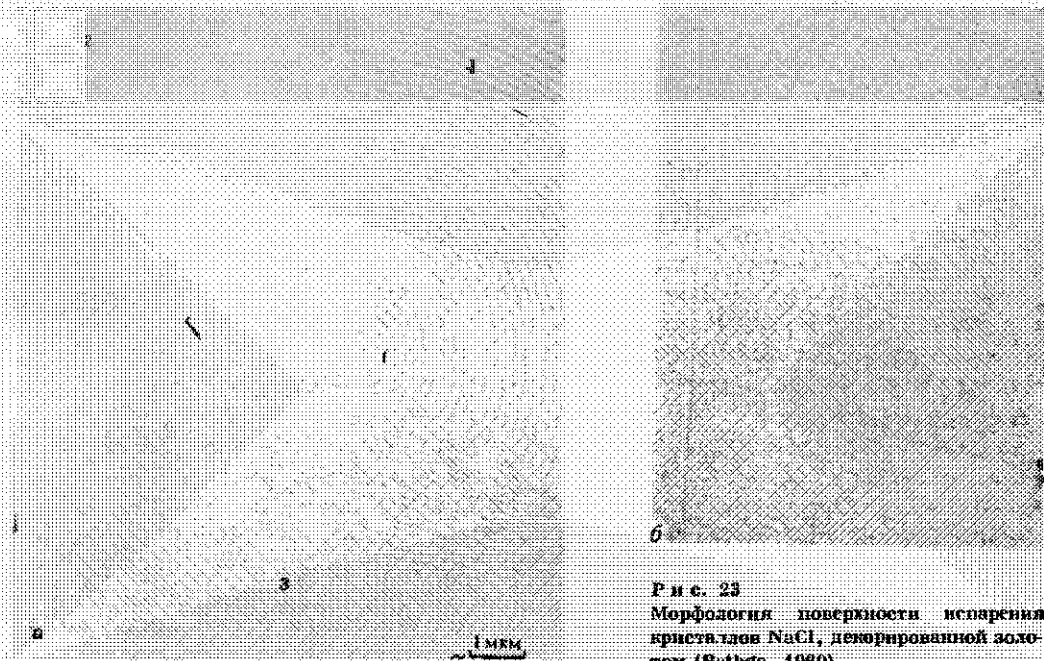


Рис. 23

Морфология поверхности испарения кристаллов NaCl, деперированной золотом (Bethge, 1989)

- а — различные формы ступеней: 1 — однозаходная спираль, высота ступени $h = 2,82 \text{ \AA}$; 2 — двузаходная спираль, $h = 2,82 \text{ \AA}$; 3 — однозаходная спираль, $h = 5,64 \text{ \AA}$; 4 — концентрические слои, $h = 2,82 \text{ \AA}$;
 б — круговые ступени испарения вскоре после их зарождения. В окрестности прямоугольной ступени слева таких ступеней испарения нет

определяется наблюдаемая плотность кристалликов, возникших на поверхности.

В первые моменты времени после начала конденсации молекулярного пучка на подложке более холодной, чем источник, плотность числа адатомов мала и $\mu_s \ll \mu_n$. По мере накопления адатомов на подложке их плотность и химический потенциал растут и происходит образование зародышей — в первую очередь на более активных местах, характеризующихся большими значениями $U(N_s)$. При этом зарождение может начаться и при $\mu_s < \mu_n$, т. е. при $\Delta\mu = \mu_s - \mu_k < \mu_n - \mu_k$. Возникшие и растущие из адсорбционного слоя кристаллики достигают макроскопических размеров и тогда образуют вокруг себя зоны, обедненные адатомами, где пересыщение $\Delta\mu \ll$

« $\mu_{\text{и}} - \mu_{\text{к}}$ и недостаточно для образования новых зародышей. В результате описанного процесса число зародышей на поверхности в начале конденсации увеличивается со временем, а затем, после формирования обедненных зон (а при небольших пересыщениях и раньше, когда заполнятся все наиболее активные места), достигает постоянного значения¹. В этих условиях новые кристаллики не возникают, а осаждающийся материал идет на рост уже возникших кристалликов (или капель). Кинетика разрастания рассчитывалась, в частности, Сигсби (Sigsbee, 1971, 1972).

Взаимное влияние декорирующих частиц видно из рис. 23, а. В самом деле, вероятности найти декорирующую частицу в непосредственной близости от декорированных ступеней несколько меньше, чем в центральных зонах атомно гладких террас между ступенями. Этот факт можно трактовать следующим образом. После начала падения молекулярного пучка золота на декорируемую поверхность NaCl атомы золота образуют агрегаты на самых активных местах поверхности — ступенях. В результате каждая ступень превращается в линейный сток для атомов золота и пересыщение в адсорбционном слое около ступени падает. Поэтому вероятность появления жизнеспособных агрегатов вблизи от ступени меньше, чем вдали от нее. Эта вероятность, однако, не равна нулю. В самом деле, агрегаты, возникшие на атомно гладких участках поверхности в первые моменты времени после начала конденсации, еще до формирования на ближайших ступенях достаточно мощного стока, могут оказаться жизнеспособными в конкуренции за строительный материал и дорасти до видимых в микроскоп размеров.

Взаимодействие потенциальных центров зарождения через адсорбционный слой возможно, конечно, не только при декорировании, но и при росте и испарении самого кристалла-подложки. Этот эффект виден на рис. 23, б, который также представляет собой электронно-микроскопическую фотографию поверхности кристалла NaCl, декорированной золотом, вскоре после начала испарения кристалла в вакуум. Вблизи от левого обреза снимка параллельно ему проходит прямолинейная ступень, а остальное поле покрыто множеством почти круглых колец. Аналогичные снимки, относящиеся к более ранним и поздним моментам времени после начала испарения, показывают, что со временем кольца увеличиваются в диаметре; они представляют собой элементарные ступени высотой 2,82 Å. Кольца, видимые в электронный микроскоп, происходят от зародышей испарения — плоскостных ямок элементарной глубины и критического радиуса. Прямолинейная ступень в процессе испарения испускает молекулы NaCl, переходящие в адсорбционный слой около ступени. Поэтому недосыщение вблизи от ступени в первые же моменты времени после начала испарения оказывается недостаточно большим для образования двумерных зародышей и продолжает таковым оставаться и впоследствии. Отсюда и «мертвая зона», окружающая с двух сторон ступень на рис. 23, б. На кристаллах NaCl ширина «мертвой зоны» по порядку величины близка к длине диффузионного пробега адсорбированных молекул NaCl ($\lambda_s \approx 2 \cdot 10^{-5}$ см при $T = 400^\circ \text{C}$ и $\lambda_s \approx 10^{-4}$ см при $T = 300^\circ \text{C}$).

Если поглощательная (или испускательная) способность ступени по отношению к двум разделяемым ею террасам не одинакова (обмен адатомами с «нижней» террасой легче, чем с «верхней»), то «мертвые зоны» около ступени

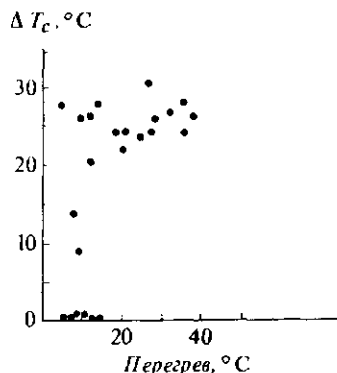
¹ Если активные центры заполняются необратимо, с первого попадания в них адатома, то характерное время заполнения центров адатомами, диффундирующими по поверхности, составляет $\tau_s / (1 + 4D_s \tau_s n^*)$, если $n^* \ll n_0$.

на этих террасах будут разной ширины. Асимметрия подобного рода в процессах роста и испарения пока не изучена. Она, однако, наблюдалась при диффузии атомов одного вещества по поверхности другого. Так, Эрлих с сотрудниками, прямо наблюдавшие миграцию отдельных атомов одних металлов по поверхности других в ионном просекторе, отметили «отражение» атомов, движущихся по верхней террасе острия проектора, от окружающей эту террасу элементарной ступени (Эрлих, 1977; Ayrault, Ehrlich, 1974; Ehrlich, 1977; Kellogg *et al.*, 1978). Асимметрия ступеней на грани (111) кристалла серебра по отношению к присоединению к ним «снизу» и «сверху» атомов декорирующего вещества — золота наблюдалась Клауа (1975). Он установил, что разница потенциальных барьеров для присоединения атомов к торцу ступени «сверху» и «снизу» составляет для золота на серебре $0,67 \text{ эв} \approx 15 \text{ ккал/моль}$.

При наличии на поверхности подложки растущих кристалликов заметных размеров пересыщение $\Delta\mu = \mu_s - \mu_k$ не постоянно вдоль поверхности и достаточно мало в обедненных зонах вокруг этих кристалликов. Радиус зон по порядку величины равен длине диффузионного пробега λ_s . С ростом температуры подложки отношения $[\mu^0(N_s) - N\mu_k]/kT \sim U(N_s)/kT$ и $\epsilon_s \sim U_D/kT$ падают. Уменьшается также пересыщение $\Delta\mu$ и радиус обедненных зон $\sim \lambda_s$. Поэтому с ростом температуры естественно ожидать уменьшения плотности числа зародившихся кристаллов. Действительно, при конденсации золота из атомного пучка плотностью $I = 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$, падающего на подложку NaCl, ориентированную по (100), на 1 см^2 подложки с температурой $T = 125^\circ \text{ C}$ возникает $3 \cdot 10^{11}$ кристалликов золота, а на той же площади подложки с температурой $T = 300^\circ \text{ C}$ — только $9 \cdot 10^{10}$ кристалликов (Robinson, Robins, 1974). Указанные значения плотностей числа кристалликов достигались за времена порядка сотен секунд. Измеренные авторами зависимости скорости увеличения со временем числа кристаллов, видимых в электронном микроскопе, были интерпретированы в духе описанного выше процесса зарождения после начала конденсации. Полученная отсюда скорость зарождения $J = 8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ при $T = 300^\circ \text{ C}$ и $I = 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$. Для потоков $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ в области температур $100\text{--}250^\circ \text{ C}$ скорость появления кристалликов золота на поверхности (100) кристалла NaCl $J \sim \exp \{(1,10 \pm 0,15 \text{ эв})/kT\}$, а максимальная плотность числа кристалликов $\sim \exp \{(0,09 \pm 0,015 \text{ эв})/kT\}$. При более высоких температурах ($250\text{--}350^\circ \text{ C}$) максимальная плотность числа кристалликов $\sim \exp \{(0,34 \pm 0,1 \text{ эв})/kT\}$. Чтобы получить из этих экспериментальных данных энергию адсорбции ϵ_s и энергию активации поверхностной диффузии U_D атомов золота на NaCl, Робинсон и Робинс (Robinson, Robins, 1974) использовали модель и формулу Уолтона (Walton, 1962, 1969). Имея в виду, что $J \sim I^2$, они пришли к выводу, что критический зародыш состоит из одного атома, и потому $1,10 \text{ эв} = 2\epsilon_s - U_D$. Кроме того, они показали, что энергия, характеризующая увеличение максимальной плотности числа кристалликов, должна составлять $U_D/3$, т. е. $U_D/3 = 0,09 \text{ эв}$. Отсюда $\epsilon_s = 0,68 \text{ эв}$, $U_D = 0,27 \text{ эв}$. Стоуэлл (Stowell, 1974) подытожил данные по конденсации Au на (100)NaCl и получил для времени жизни и коэффициента поверхностной диффузии зависимости, которые характеризуются энергиями, близкими к найденным Робинсоном и Робинсом: $\tau_s = 9,2 \cdot 10^{-13} \exp \{(0,69 \text{ эв})/kT\} \text{ сек}$, $D_s = 3,4 \cdot 10^{-4} \exp \{(-0,31 \text{ эв})/kT\} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Увеличение со временем числа кристаллов, видимых в электронный микроскоп, можно интерпретировать и по-другому (Стоянов, 1976; Stojanov, 1974). Кристаллики, зародившиеся практически мгновенно после начала кон-

Рис. 24
Зависимость максимального критического переохлаждения ΔT_c расплава висмута от предварительного перегрева этого расплава (Данилов, 1956)



денсации (за времена порядка $\tau_s/(1 + 4D_s\tau_p n^*)$), распределены по поверхности достаточно случайно, так что расстояния до ближайших соседей флуктуируют от кристаллика к кристаллику. В результате питание этих кристалликов из адсорбционного слоя должно быть не одипаковым, и они будут дорастать до разрешимого в микроскоп размера не одновременно. Если описанный механизм действительно является решающим, то наблюдаемая «скорость зарождения» в действительности отражает скорость разрастания кристалликов и характер их распределения на поверхности, а не динамику зарождения. В этом случае параметры температурной и прочих зависимостей наблюдаемой «скорости зарождения» имеют другой физический смысл. Теории образования зародышей на активных центрах посвящены также работы Маркова и Кашчиева (Markov, Kashchiev, 1972; Markov, 1976).

Изложенные выше соображения и полученные формулы применимы, конечно, не только для описания конденсации паров или молекулярных пучков на чужеродных подложках, но и для описания конденсации на собственных атомно гладких подложках, а также для описания испарения атомно гладких графитов. Образование зародышей испарения должно быть облегчено на поверхностных вакансиях, а также во всех других точках, где химический потенциал кристалла повышен по сравнению с регулярными местами. В частности, это повышение на вакансиях обусловлено дополнительными некомпенсированными связями, в точках выхода краевых дислокаций — повышенной упругой энергией, в точках расположения атомов некоторых примесей — общими причинами сразу и т. д.

6.4. Активность твердых поверхностей в расплавах. Гетерогенное образование зародышей имеет место практически во всех системах, приготовление которых не предусматривает тщательной очистки. Исследования Данилова (Данилов, 1956) показали, что величина критического переохлаждения ΔT_c в недостаточно чистых системах зависит от того перегрева, при котором выдерживался расплав до создания в нем переохлаждения (рис. 24): чем выше температура перегрева, тем выше критическое переохлаждение, причем эффект увеличивается только до перегревов на $15-20^\circ$, а затем критическое переохлаждение ΔT_c не меняется. Явление было исследовано в опытах с висмутом, ртутью, оловом, водой. Фильтрация расплавов устраняла описанный эффект, причем переохлаждение становилось равным максимальному значению в опытах, предусматривавших перегрев засоренного расплава. Напротив, введение в расплав посторонних твердых частичек (например, PbO и WO_3 в олово) восстанавливало зависимость критического переохлаждения от перегрева. Следовательно, зависимость максимального переохлаждения

ΔT_c от предварительного перегрева расплава связана с нерастворимыми примесными частицами, которые дезактивируются как потенциальные центры кристаллизации в процессе перегрева. Если расплав с примесями сначала перегреть до минимальной температуры дезактивации или выше, а затем выдержать при малом перегреве (где дезактивации не происходит), то критическое переохлаждение по-прежнему отвечает дезактивированному состоянию примеси. Восстановление активности чужеродных частиц имеет место только после закристаллизовывания расплава. Эти результаты можно интерпретировать как существование на поверхности частиц или в их микрокавернах слоя с кристаллической или близкой к ней структурой, которая разрушается при перегреве и вновь возникает после кристаллизации жидкости. Такие готовые центры кристаллизации должны начинать расти сразу после достижения соответствующего переохлаждения, т. е. процесс не будет флуктуационным и не будет характеризоваться определенным временем ожидания для появления зародышей. Эффект дезактивации центров зарождения перегревом известен и для растворов.

7. Эпитаксия

7.1. Основные проявления. Эпитаксия — это закономерное нарастание одного кристалла на другой. Термин происходит от греческих слов $\epsilon\pi\iota$ — на и $\tau\alpha\chi\iota\sigma$ — упорядоченность. Закономерность нарастания состоит в совпадении определенных, обычно кристаллографически простых плоскостей и направлений нарастающего кристалла и кристалла-подложки. Например, рис. 25 воспроизводит картину нарастания кристаллов селитры NaNO_3 из водного раствора на грани ромбоэдра кристаллов кальцита CaCO_3 . Видна одинаковая ориентация выросших кристаллов относительно ступеней скола на поверхности кальцита и, следовательно, друг относительно друга. В данном случае кристаллы селитры и кальцита соприкасаются гранями ромбоэдров (1011) так, что простые кристаллографические направления на гранях обоих этих кристаллов совпадают. Кристаллы селитры и кальцита имеют одинаковые структуры (изоструктурны), но эпитаксиальное нарастание осуществляется, хотя и с разной степенью легкости, и для пар кристаллов с любыми структурами и типами связей (см. (Landolt-Börnstein, 1972)). Явление эпитаксии из пара и раствора широко используется при выращивании тонких монокристаллических пленок, являющихся рабочим элементом электронных приборов, устройств магнитной памяти, интегральной оптики и т. д. (Палатник и др., 1972).

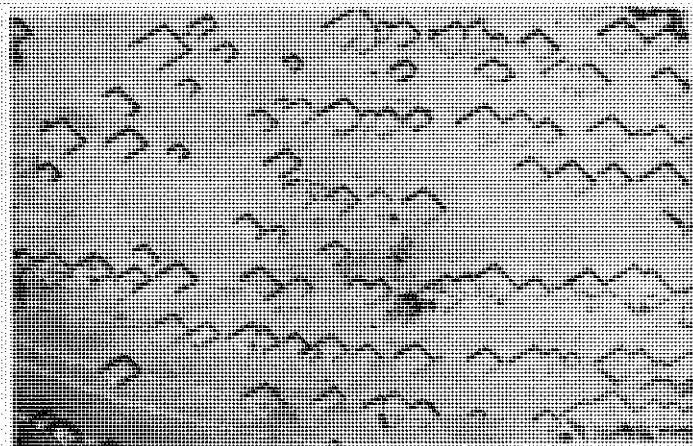
Закономерная ориентация возможна не только при контакте по одной поверхности, но и при образовании одного кристалла внутри другого, например при распаде пересыщенных твердых растворов и полиморфных превращениях. При такой трехмерной эпитаксии сочленение кристаллов происходит по нескольким непараллельным друг другу поверхностям. В этом случае ориентация также характеризуется параллельностью кристаллографически простых плоскостей и направлений. В дальнейшем мы будем рассматривать только двумерную эпитаксию на подложках.

На одной и той же поверхности подложки возможны кристаллиты нескольких эпитаксиальных и кристаллографически не выделенных ориентаций. Доля тех или иных кристаллитов по отношению к их полному числу характеризует степень эпитаксии. Если размеры кристаллитов примерно равны, то степень эпитаксии определяется картиной дифракции электронов от системы кристаллитов на подложке. Строгая эпитаксия характеризуется точеч-

Рис. 25

Кристаллики селитры NaNO_3 , выросшие из водного раствора, приурочены к макроскопическим ступеням на грани ромбоэдра кристалла кальцита CaCO_3 .

Ориентация кристалликов селитры определяется границей ромбоэдра, а не направлением ступеней (фото М. О. Кля). Увеличение $\times 100$.



ными электронограммами, отвечающими одной ориентации, частичная — наложением картин от разных ориентаций, при отсутствии эпитаксии возникают дебаевские кольца. Образование сплошного кристаллического слоя на подложке начинается во многих случаях с появления отдельных зародышей и агрегатов, которые затем разрастаются и сливаются в сплошной слой. Поэтому для исключения дефектов в образующихся пленках необходимо получать их в условиях полной эпитаксии.

Выгодность той или иной ориентации относительно подложки может проявляться как на стадии образования зародышей, так и в процессе их дальнейшего разрастания. В частности, Керн с сотрудниками показал, что кристаллики золота на грани (100) кристалла NaCl не ориентированы относительно последней на начальной стадии образования (Kern e. a., 1971; Le Lay e. a., 1972; Masson e. a., 1971; Métois e. a., 1976; Zanghi e. a., 1974; Zanghi e. a., 1975). Однако после отжига при температурах $\sim 100\text{--}150^\circ\text{C}$ в течение десятков минут золотое покрытие дает точечные электронограммы вместо дебаевских колец на начальной стадии. Отсутствие ориентации на начальных стадиях эпитаксии отмечалось также Дистлером и Власовым (1969). Природа этого явления пока не ясна. Оно может свидетельствовать о возможности поворотов кристаллитов как целого на подложке в условиях осуществленных опытов.

7.2. Анизотропия граничной энергии и элементарные процессы зарождения. Взаимная ориентация кристалла и подложки зависит прежде всего от энергии границы раздела между ними. При данном размере нарастающего кристаллика энергия системы будет минимальна, если будет минимальна поверхностная энергия системы. Последняя складывается в свою очередь из энергий кристалл — среда, подложка — среда и кристалл — подложка. Эти величины в макроскопической форме входят через $\Delta\alpha$ в выражения работы образования агрегата на чужеродной поверхности ((54), (57), (58) п. 6.1) и в микроскопической форме через ϵ_1 — ϵ_2 в соотношения п. 6.2. Величины удельной свободной поверхностной энергии границы кристалл — подложка $\alpha_{\text{пк}}$ и энергии адгезии α_0 , входящие в величину $\Delta\alpha$, анизотропны даже в том случае, когда подложка аморфная. Повторяя рассуждения, использованные в § 2 при выяснении характера анизотропии поверхностной энергии кристалла, легко понять, что $\alpha_{\text{пк}}$ имеет сингулярные минимумы для определенных взаимных ориентаций кристалла и подложки. Если подложка кристалличе-

ская, то $\alpha_{\text{дк}}$ зависит от ориентаций соприкасающихся поверхностей обоих кристаллов относительно их решеток, а также от взаимной ориентации этих поверхностей. Из соображений, приведенных в § 2 относительно ППС, следует, что энергия границы двух кристаллов минимальна при совпадении плотноупакованных плоскостей подложки и кристалла и направлений с наиболее плотным расположением связей кристалла и подложки будет достигнута, если обе плоские сетки их поверхностных атомов, образующих друг с другом наиболее прочные связи, будут совпадать. Точное совпадение структуры и параметров плоских и достаточно плотных сеток различных кристаллов невозможно, однако близость или кратность параметров реализуется довольно часто, поскольку вообще расстояния между соседними атомами в кристаллах, определяемые ковалентными, ионными или ван-дер-ваальсовыми радиусами, отличаются во многих случаях не более чем вдвое-втрое. Действительно, эпитаксия чаще всего имеет место при сравнительно небольших ($\leq 10-12\%$) различиях параметров решеток. Однако ориентированное нарастание происходит и при разностях параметров, составляющих десятки процентов. Именно такая ситуация складывается, например, при эпитаксии ГЦК металлов на гранях (100) щелочногалоидных кристаллов (ЩГК), когда, напротив, степень эпитаксии выше для тех пар, для которых степень несоответствия больше (с. 74—75). При большом несоответствии параметров всегда сохраняется, однако, соответствие плотноупакованных плоскостей и направлений в них (Landolt-Börnstein, 1972).

Важную для эпитаксии величину $\Delta\alpha$ можно выражать и через энергии связей. Пусть, например, кристалл и подложка имеют простые кубические решетки с одним и тем же межатомным расстоянием a и энергия связи двух атомов, один из которых принадлежит подложке, а другой осаждающемуся кристаллу, равна энергии адсорбции ϵ_s . Тогда, пренебрегая перестройками структуры в области контакта и энтропийными членами в выражении для свободной энергии адгезии α_s , имеем $\alpha_s = \epsilon_s/a^2$. В том же простейшем приближении $\alpha \simeq \epsilon_1/2a^2$ и, следовательно,

$$\Delta\alpha = 2\alpha - \alpha_s = (\epsilon_1 - \epsilon_s)/a^2.$$

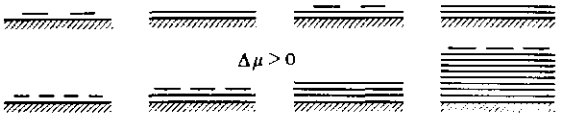
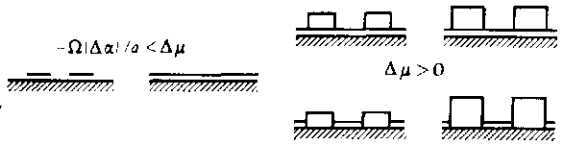
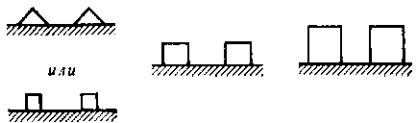
Разность $\epsilon_1 - \epsilon_s$, действительно, определяет все главные характеристики процесса зарождения в атомистической теории (п. 6.2).

Чем прочнее адгезия кристалла на подложке, тем меньше $\Delta\alpha$, тем меньше работа $\delta\Phi_c$ образования зародыша (57), (58) и тем меньшее отклонение от равновесия $\Delta\mu$ требуется для его появления (см. п. 6.1, 6.2). Поэтому величина $\Delta\alpha$ положена в основу современной классификации различных механизмов гетерогенного образования зародышей и эпитаксии, сведенных в табл. 6. Основное ее содержание и ряд приводимых ниже примеров заимствованы из обзора Ле Лэя и Керна (Le Lay, Kern, 1978).

Рассмотрим сперва два крайних случая в табл. 6 — механизмы Франка — ван-дер-Мерве ($2\alpha < \alpha_s$) и Фольмера — Вебера ($2\alpha > \alpha_s$), а затем промежуточный механизм Странского — Крастанова ($2\alpha \simeq \alpha_s$).

Механизм Франка — ван-дер-Мерве характерен для пар конденсат — подложка, отличающихся столь прочной адгезией, что энергия связи кристалл — подложка больше энергии связи между атомами кристалла, $\epsilon_s > \epsilon_1$. В этом случае полного смачивания $\Delta\alpha < 0$, и, согласно результатам п. 6.1, образование одного или нескольких слоев конденсата на подложке термодинамически выгодно даже если пар недосыщен, точнее, при условии

Таблица 6. Механизмы эпитаксии

Название механизма и его последовательные стадии	Энергетическое условие	Минимальное пересыщение $\Delta\mu$ для начала конденсации	Примеры пар конденсат/подложка	Методы исследования *
Франк — ван-дер-Мерве (сильная адгезия, полное смачивание) $-\Omega \Delta\alpha /a < \Delta\mu < 0$ 	$\Delta\alpha < 0$ или $2\alpha < \alpha_s$	$\varepsilon_1 - \varepsilon_s < \Delta\mu < 0$, недосыщение относительно мак- рофазы	Au/Ag, Ag/Au Fe/Au, Au/Pd Xe, Kr/графит	ДЭНЭ, ДЭВЭО, ОЭС, ПЭМ, эллипсометрия, измерение количества адсорбата
Странский — Крастанов $-\Omega \Delta\alpha /a < \Delta\mu$ 	Первые слои: $\Delta\alpha < 0$ Трехмерные кристаллы: $\Delta\alpha > 0$	Первые слои: $\Delta\mu < 0$ Трехмерные кри- сталлы: $\Delta\mu > 0$	Ag/Si Au/Si	ДЭНЭ, ДЭВЭО, ОЭС, ПЭМ, ТДС, изотерми- ческая ТДС
Фольмер — Вебер (слабая адгезия) 	$\Delta\alpha > 0$ или $2\alpha > \alpha_s$	$\Delta\mu > 0$	Au/NaCl Ag/KCl	ДЭВЭО, ОЭС, ПЭМ

* ДЭНЭ — дифракция электронов низких энергий; ДЭВЭО — дифракция электронов высоких энергий на отражение; ОЭС — оже-электронная спектроскопия; ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия; ТДС — термодесорбция.

$-\Omega | \Delta \alpha / a \simeq \epsilon_1, \epsilon_2 < \Delta \mu < 0^1$. Работа $\delta \Phi_c$ образования зародышей на подложке, согласно (58), невелика.

Экспериментально механизм полного смачивания наблюдается для пар изоструктурных металлов (Au/Ag, Fe/Au) и полупроводников (см. п. 7.3) с очень близкими параметрами решеток (относительная разность $< 1\%$), а также для благородных газов (Xe, Kr) на базисной грани (0001) графита. При нарастании по Франку — ван-дер-Мерве межатомные расстояния в атомных сетках конденсата и подложки, параллельных границе раздела, оказываются в точности одинаковыми. Другими словами, пленка конденсата либо растянута, либо сжата в плоскости подложки. Соответственно в направлении, перпендикулярном этой плоскости, пленка будет сжата или растянута, причем эта деформация определяется в первом приближении уравнениями теории упругости и величиной коэффициента Пуассона. Если отвлечься от этой последней деформации, то можно сказать, что атомы конденсата укладываются в решетку подложки, подстраивая ее и образуя так называемый псевдоморфный слой (см. п. 7.3).

Эпитаксиальные соотношения в рассматриваемом случае тривиальны и сводятся к совпадению всех аналогичных кристаллографических плоскостей и направлений подложки и конденсата.

При исследовании конденсации Xe и Kr на поверхности (0001) графита методом эллипсометрии или измерением количества осажденного вещества наблюдается скачкообразное изменение количества конденсата с увеличением давления пара над подложкой, причем величина каждого скачка степени покрытия отвечает одному монослою. Такая зависимость соответствует предсказаниям модели, разобранной в п. 6.1, для случая $\Delta \alpha < 0$, $\Delta \mu < 0$ и означает, что увеличение давления, а следовательно, и химического потенциала пара Xe над чистым графитом ведет сперва к образованию не обнаружимого использованными методами разреженного двумерного газа (степень заполнения поверхности $\Theta < 10^{-2} - 10^{-3}$), который затем, при давлении $1,1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. ($T = 97^\circ \text{K}$) конденсируется с образованием кристаллического эпитаксиального (по данным ДЭНЭ) монослоя. Для появления следующего, 2-го монослоя требуется уже давление $1,22 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст., а для 3-го, 4-го и 5-го — соответственно $2,0 \cdot 10^{-1}$, $2,3 \cdot 10^{-1}$ и $2,4 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. Обычный конденсат макроскопической толщины образуется при давлениях, превышающих величину $2,5 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст., которая и представляет собой давление насыщенного пара при $T = 97^\circ \text{K}$. При $T > 100^\circ \text{K}$ обнаруживается тонкая структура первого из описанных скачков — он распадается на два, имеющих меньшую высоту по оси покрытий. Первый интерпретируется как фазовый переход между двумерным газом и двумерной жидкостью, а второй — между двумерной жидкостью и двумерным кристаллом.

Описанная скачкообразная зависимость — свидетельство того, что химический потенциал атома в точке кристаллической (и жидкой) пленке меньше, чем в массивном кристалле, и сравнивается с ним лишь при толщинах порядка 5—6 межатомных расстояний (для Xe). В то же время согласно (57), (58) конденсация двумерного газа на подложке в кристаллический (или жидкий) слой происходит как фазовый переход первого рода, а следовательно, требует образования двумерных зародышей и, возможно, некоторого критического пересыщения относительно равновесных давлений, по-видимому, близких к приведенным выше для слоев различной толщины. Процесс такого

¹ Все приведенные здесь и в § 6 рассуждения распространяются, разумеется, и на эпитаксию из растворов и расплавов.

двумерного зарождения, показанный схематически в первой строке первого столбца табл. 6, пока не изучен. Роль дефектов подложки сводится, по-видимому, к сужению областей метастабильности двумерных фаз и также не изучена.

Рассмотрим теперь механизм Фольмера — Вебера (третья строка табл. 6), характерный для слабой адгезии кристалла на подложке. В этом случае работа образования зародыша на подложке больше, чем во всех остальных, и может даже приближаться к работе гомогенного зарождения при нулевой адгезии ($\alpha_s \ll 2\alpha$), когда $\Delta\alpha \simeq 2\alpha$. Соответственно роль неоднородностей подложки (см. п. 6.2), снижающих барьер зарождения, для механизма Фольмера — Вебера наибольшая. Слабая адгезия ведет также к менее выраженной связи ориентаций кристалла-конденсата с подложкой, что проявляется в существовании для одной и той же пары кристалл — подложка нескольких эпитаксиальных соотношений, реализующихся в разных условиях осаждения, а также одновременно.

Механизм слабой адгезии ярко проявляется при конденсации благородных металлов (Au, Ag, Pt, Pd) на щелочногалогенных кристаллах (NaCl, KCl, LiF), на кристаллах окислов (MgO), солей (MoS₃) и на графите.

Наиболее подробно изучена эпитаксия Au и Ag на NaCl и KCl. Для этих веществ характерные черты механизма Фольмера — Вебера прослежены современными методами, перечисленными в последнем столбце табл. 6. В частности, просвечивающая электронная микроскопия позволяет обнаружить кристаллики золота размером 5—10 Å и более после напыления золота на сделанные в высоком (10^{-8} — 10^{-10} мм рт. ст.) вакууме сколы (100) NaCl и KCl. Типичная плотность числа кристалликов 10^{10} — 10^{11} см⁻² и зависит от условий напыления (п. 6.2). Интенсивность оже-спектра золота от такого покрытия оказывается значительно ниже той, которая должна была бы наблюдаться, если бы золото было распределено по поверхности равномерно. Отсюда следует, что оже-сигнал получается лишь от кристаллитов, а степень покрытия Θ подложки адатомами золота ниже предела чувствительности метода ($\Theta \simeq 10^{-3}$). Другими словами, трехмерные кристаллы золота появляются, когда адслой золота чрезвычайно разрежен, как это и должно быть при механизме слабой адгезии.

В соответствии со сказанным выше относительно возможности различных взаимных ориентаций кристалла и подложки при эпитаксии Au/NaCl наблюдаются в зависимости от условий осаждения два основных эпитаксиальных соотношения:

$$(100) \langle 110 \rangle_{\text{Me}} \parallel (100) \langle 110 \rangle_{\text{ЩГК}},$$

$$(111) \langle 110 \rangle_{\text{Me}} \parallel (100) \langle 110 \rangle \text{ или } (100) \langle 100 \rangle_{\text{ЩГК}}^1.$$

Катионы или анионы на грани (100) ЩГК образуют простые квадратные сетки с осями вдоль $\langle 110 \rangle$ с расстоянием между узлами, например, для NaCl, равным $a_1 = 3,99$ Å (параметр решетки NaCl 5,64 Å). Атомы металла в плоскости (100) ГЦК решетки также образуют простую квадратную сетку. Межатомные расстояния, т. е. период этой квадратной сетки, в направлении $\langle 110 \rangle$ составляют для золота $a_2 = 2,88$ Å (параметр решетки 4,07 Å). Таким образом, для первого из написанных выше эпитаксиальных соотношений относительное несоответствие параметров сопрягающихся сеток составляет $\Delta a/a_1 = (a_2 - a_1)/a_1 = (3,99 - 2,88)/3,99 = 0,28$, т. е. 28%. В то же время

¹ При такой записи на первом месте указывается плоскость, а на втором — направление срастания, лежащее в этой плоскости. Me — металл, ЩГК — щелочногалогенный кристалл.

для эпитаксиального соотношения $(100) \langle 110 \rangle \text{Au} \parallel (100) \langle 100 \rangle \text{NaCl}$, когда атомы металла сопрягаются попеременно то с катионами, то с анионами подложки, расположенными друг от друга на расстоянии $5,64 : 2 = 2,82 \text{ \AA}$, относительное несоответствие $\Delta a/a_1 = (2,88 - 2,82)/2,88 = 0,02$, т. е. всего 2%. Тем не менее такое эпитаксиальное соотношение, как правило, не реализуется. Это свидетельствует о существенно разных энергиях взаимодействия атомов металла с катионами и анионами.

Энергия адгезии золота на NaCl и других ЦГК неизвестна. Есть лишь оценки энергии адсорбции $\epsilon_s \approx 0,68 \text{ эВ}$ (см. п. 6.2) отдельных атомов Au на $(100) \text{NaCl}$, где эти атомы, по-видимому, располагаются над катионами. Относя эту энергию к площади $a^2 = (2,82)^2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, приходящейся на один катион (или анион) на поверхности $(100) \text{NaCl}$, получим энергию адгезии $\epsilon_a/a^2 = 1,4 \cdot 10^3 \text{ эрг/см}^2$. В действительности, при адгезии в условиях плохого (28%) соответствия сеток Au и NaCl число атомов золота, находящихся над ионами соли, должно быть в 4—5 раз меньше. Кроме того, прочность связи при адгезии меньше, чем при адсорбции, из-за менее выраженного перераспределения электронной плотности между конденсатом золота и солью в первом случае. С другой стороны, в рамках того же приближения (п. 2.2) для грани $(111) \text{Au} \propto 4 \cdot 10^3 \text{ эрг/см}^2$ (энергия связи ближайших соседних атомов $\epsilon_1 \approx 14 \text{ ккал/моль}$, расстояние между ними $2,88 \text{ \AA}$). Таким образом, для пары Au/NaCl следует ожидать уверенного выполнения неравенства $2\alpha > \alpha_s$.

Анализ степени эпитаксии металлов (Au, Ag, Al, Cu, Ni, Pd, Pt) на кристаллах галогенидов Na, K и Rb показывает, что эпитаксия улучшается не с уменьшением несоответствия, лежащего для указанных пар в пределах 10—50%, а, наоборот, с его увеличением. Точнее, эпитаксия улучшается с уменьшением величины $1 + \Delta a/a_1$, которая показывает, через какое число параметров сопрягающихся сеток получается достаточно точное противостояние атомов подложки и конденсата. Для $(100) \langle 110 \rangle \text{Au} \parallel (100) \langle 110 \rangle \text{NaCl}$ $1 + \Delta a/a_1 = 4,6 \approx 5$ (Kotzé и др., 1974). Таким образом, близость параметров решеток определяет идеальную эпитаксию на начальных стадиях роста по Франку — ван-дер-Мерве, но не несет прямой ответственности за эпитаксиальные соотношения в случае механизма Фольмера — Вебера. В этом последнем случае эпитаксия определяется соответствием плотноупакованных плоскостей и направлений в них.

Расположение наиболее плотноупакованной плоскости (111) ЦГК металла параллельно (100) ЦГК можно интерпретировать как следствие более слабой связи атомов металла с подложкой, чем между собой. В результате превалирует тенденция к двумерной плотной упаковке атомов, что и дает плоский кластер, представляющий собой островок сетки (111) . В случае $(111) \text{Me} \parallel (100) \text{ЦГК}$ не совпадают даже группы симметрии сопрягающихся сеток. Соответственно совмещение какого-либо одного направления плотной упаковки в одной из сеток с таким направлением в другой не ведет к совмещению остальных направлений плотной упаковки обеих сеток. В результате произвольных азимутальных ориентаций конденсата возникает текстура, характерная также для конденсации на аморфных подложках.

Образование кластера сетки (111) ведет, по-видимому, лишь к достижению частичного минимума энергии системы при конденсации, так как реализуется правило ступеней Оствальда¹; роль промежуточной фазы играют кри-

¹ Это правило состоит в том, что в системе, отклоненной от термодинамического равновесия, возможно выпадение промежуточных, метастабильных фаз, которые лишь впоследствии превращаются в окончательные устойчивые.

сталлики с ориентацией $(111) \text{ Me} \parallel (100) \text{ ЩГК}$. Окончательной, более выгодной фазой является $(100) \text{ Me} \parallel (100) \text{ ЩГК}$.

В условиях сравнительно слабой связи конденсат — подложка особенно существенными для проявления эпитаксии становятся условия осаждения — температура, пересыщение (интенсивность падающего пучка), степень и характер дефектности подложки, — обсуждаемые в конце этого параграфа.

Механизм Странского — Крастанова, особенности которого указаны в средней строке табл. 6, является промежуточным между двумя уже рассмотренными выше. Он характеризуется тем, что для первого монослоя справедливо условие хорошей адгезии, $2\alpha < \alpha_s$, а адгезия трехмерных агрегатов, т. е. массивных кристаллов, слабее и подчинена обратному условию $2\alpha > \alpha_s$. Свидетельства справедливости такого представления получены при осаждении Ag и Au на $(111) \text{ Si}$. В частности, использование методов оже-спектроскопии и ДЭПЭ показывает, что на начальных стадиях конденсации серебра на $(111) \text{ Si}$ возникают упорядоченные и достаточно плотные слои (двумерные поверхностные фазы) серебра — сначала $(111) (3 \times 1) \text{ Ag}^1$ со степенью заполнения $\Theta = 1/3$, а затем $(111) (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{ Ag}$ с $\Theta = 2/3$. Последующее увеличение количества осажденного серебра ведет к появлению трехмерных кристалликов с ориентацией $(111) \langle 110 \rangle \text{ Ag} \parallel (111) \langle 110 \rangle \text{ Si}$, а не к утолщению равномерного покрытия, как в механизме Франка—ван-дер-Мерве. Пока неясно, имеется ли непосредственный контакт трехмерного кристаллита с кремнием или первый адслой сохраняется в качестве промежуточного между ними. Соответственно в первом столбце табл. 6 показаны две возможные картины последовательного развития эпитаксиального слоя.

Эпитаксиальное осаждение проводится обычно в условиях, далеких от термодинамического равновесия. Это особенно характерно для осаждения из молекулярных пучков: эффективное давление в пучке на много порядков превышает равновесное при температуре подложки. В этих условиях объединение атомов в зародыши может быть практически необратимым; существенную роль приобретают наряду с термодинамическими и кинетические факторы. Последние проявляются через зависимость степени и характера процесса эпитаксии от температуры подложки, пересыщения (интенсивности падающего пучка), степени и характера дефектности подложки, в том числе от количества и состава примесей, адсорбированных на поверхности или находящихся в поверхностном слое кристалла. Степень влияния условий кристаллизации на плотность числа кристалликов конденсата и их ориентацию увеличивается по мере ослабления адгезии конденсата на подложке, т. е. сверху вниз в табл. 6. Такая тенденция находит свое выражение, в частности, в нескольких возможных ориентациях в системе Au/NaCl.

При данном давлении в системе или при данном значении интенсивности падающего на подложку молекулярного пучка степень эпитаксии увеличивается с увеличением температуры подложки. Наоборот, понижая эту температуру, можно получить вовсе не ориентированные и даже аморфные пленки. Температуру, выше которой пленка конденсата становится монокристаллической, называют температурой эпитаксии. Это понятие не строгое, так как степень эпитаксии меняется с температурой непрерывно, а не скачкообразно (см. также п. 1.3 гл. II). Температура эпитаксии увеличивается с уменьшением пересыщения и зависит от наличия примесей в системе. Например, если давление остаточных газов составляет 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст.:

¹ Обозначение типа (3×1) дает параметры двумерной сетки Ag, выраженные через элементарный параметр сетки $(111) \text{ Ag}$.

то ZnSe осаждается на Ge в виде эпитаксиальной пленки при $T \geq 420^\circ \text{C}$, а в вакууме 10^{-7} — 10^{-8} мм рт. ст. — уже при $T \geq 300^\circ \text{C}$. Температуры эпитаксии такого порядка характерны для многих веществ.

Влияние температуры подложки на эпитаксию связано, во-первых, с тем, что она вместе с температурой источника паров задает пересыщение в системе. Во-вторых, что еще более важно, она определяет подвижность конденсирующихся адатомов на поверхности, т. е. коэффициент поверхностной диффузии (см. (25), с. 24), а также вероятность присоединения новых атомов к кластеру и их отрыва от него, т. е. возможность отбора путем проб и ошибок в процессе зарождения и роста. С ростом температуры проявляется также возможность поворотов (или даже миграции) атомного кластера как целого, что также способствует достижению единой эпитаксиальной ориентации, отвечающей минимальной энергии (см. п. 6.2).

Упомянувшееся выше правило Оствальда проявляется также в конденсации на подложке жидкой фазы при температурах подложки, меньших чем точка плавления макроскопических количеств конденсата. Это явление было обнаружено и исследовано Палатником и Комником (см. (Палатник, Папилов, 1971)) при осаждении висмута на стекло. Они показали, что островки осадка кристаллические лишь при $T \lesssim 95^\circ \text{C}$, тогда как висмут плавится при 271°C . Температура, выше которой вещество конденсируется на подложке в виде капелек жидкой фазы, а не в виде кристаллов, зависит от давления пара чрезвычайно слабо, подобно температуре плавления массивных образцов. Поэтому построенная на плоскости давление — температура диаграмма состояния двумерной системы кристаллические островки — жидкие островки — газ адатомов оказалась такой же, как обычная диаграмма состояния системы кристалл — расплав — пар, но сдвинутой на 176° в сторону более низких температур.

С ростом пересыщения (интенсивности падающего пучка) степень эпитаксии несколько понижается, а число зародышей растет (см. п. 6.2).

Говоря о пересыщении в процессе эпитаксии или вообще осаждения, следует помнить о различии между пересыщением в объеме конденсирующегося газа или молекулярного пучка и пересыщением в адсорбционном слое, из которого при достаточной подвижности адатомов и идет образование зародышей (ср. § 9). Последнее гораздо меньше первого. В самом деле, существующие на поверхности ступени являются стоками для адатомов или адмолекул. Поэтому при достаточно высокой скорости их усвоения ступенями (большой кинетический коэффициент $\beta_{\text{ст}}$, см. § 9) пересыщение около ступеней почти нулевое и по мере удаления от ступени на атомно гладких участках поверхности возрастает. Вдали от ступеней, там, где пересыщение достаточно велико, могут образоваться новые двумерные зародыши, следовательно, появятся новые ступени, что в свою очередь снижает пересыщение.

Соответствующая приведенной модели оценка среднего расстояния λ между ступенями на поверхности (111) кремния, конденсирующегося из атомного пучка, дает $\lambda/2\lambda_s \simeq 0,1$ для интенсивности конденсирующегося пучка $I = 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ и температуры подложки 1000°K , т. е. для относительного пересыщения 10^3 и скорости роста слоя $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ см/сек}$ (Чернов, Стоянов, 1977). При этом максимальная концентрация адатомов на атомно гладких участках составляет $\simeq 10^{-2} / \tau_s$, а значит, и пересыщение на два порядка меньше, чем было бы в отсутствие ступеней. В рассматриваемом примере оно тем не менее весьма велико ($\sim 10^3$).

Если пересыщение столь велико, что время заполнения одного монослоя $(Ia^2)^{-1}$ значительно меньше времени одного диффузионного скачка,

$(Ja^2)^{-1} \ll (1/v) \exp(U_D/kT)$, то укладка атомов в правильную решетку может оказаться невозможной и образуется аморфный конденсат.

Конденсация на подложке может, однако, не иметь места, если время жизни, а следовательно, и концентрация адатомов на подложке столь малы, что соударения между ними недостаточно часты. Например, при напылении золота из источника с температурой $\sim 1500^\circ \text{C}$ на поверхность (100) кристалла NaCl с температурой $\sim 700^\circ \text{C}$ соответствующие равновесные давления паров золота составляют 10^{-1} и 10^{-9} мм рт. ст., т. е. пересыщение $\sim 10^8$. Тем не менее молекулярный пучок Au полностью отражается (реиспаряется) от этой поверхности при температурах $\geq 350^\circ \text{C}$, т. е. концентрация Au в адсорбционном слое оказывается недостаточной для его конденсации. Последнее связано со сравнительно малой энергией адсорбции золота на каменной соли.

Второй причиной медленной конденсации даже в условиях больших пересыщений может служить неэффективность соударений адатомов в смысле образования агрегатов. Действительно, образование кристаллических агрегатов из адатомов требует, очевидно, возникновения связей между адатомами. Однако создание таких связей может требовать преодоления потенциального барьера даже при физической конденсации, не говоря уже о химическом осаждении. Рассмотрим, например, конденсацию металла на поверхности ЦГК. Адаомы металла располагаются на поверхности соли над ионами одного знака (по-видимому, над катионами), и потому расстояние между адатомами равно расстоянию между ионами металла в плоской сетке, отвечающей структуре поверхности. Это расстояние благодаря наличию анионов в 1,5—2 раза больше, чем равновесное расстояние между атомами в кристалле металла. Поэтому обмен валентными электронами между адатомами будет слабым, предопределяя слабое притяжение между ними. Более тесному сближению адатомов препятствует их взаимодействие с подложкой. Другая причина появления барьера для создания связи двух адатомов связана со взаимодействием валентных электронов адатома и подложки. Именно: при адсорбции происходит перераспределение электронной плотности и адатом оказывается положительно или отрицательно заряженным. Вместе с компенсирующим зарядом в подложке этот заряд образует диполь (Hölzl, Schulte, 1979; Wagner, 1979). Исследования адсорбции Na на вольфраме с помощью ионного и электронного проекторов позволили установить, что адсорбированные атомы Na заряжены отрицательно и с каждым адатомом связан дипольный момент $\sim 3\text{--}5$ дебай¹ (Klimenko, Naumovets, 1969). Прямые измерения дипольного момента атомов металла на поверхностях кристаллов солей пока отсутствуют, однако теоретические оценки свидетельствуют о «затягивании» электронов адатомов на поверхностные ионы металлов подложки, т. е. в этом случае дипольный момент должен иметь противоположный знак. Абсолютное же значение момента оказывается, по оценкам, того же порядка. Таким образом, адатомы должны отталкиваться друг от друга с энергией $\sim s^2/R^3$, где s — дипольный момент, R — расстояние между ними. Энергия отталкивания адатомов сопоставима с энергией связи атомов в кристалле, и, следовательно, диполь-дипольное отталкивание должно существенно препятствовать конденсации, повышая барьер для зарождения.

При конденсации металлов на кристаллах солей барьер для образования зародышей конденсации должен снижаться на дефектах поверхностного слоя. Например, поверхностная вакансия хлора на (100) KCl, заполненная атомом

¹ 1 дебай = 10^{-18} CGSE — момент пары из электрона и позитрона, расположенных на расстоянии 1 Å.

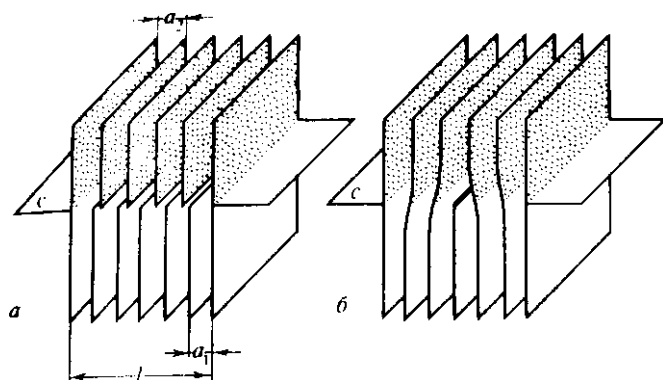


Рис. 26

Сопряжение атомных плоскостей на границе с двух кристаллов

а — все атомные плоскости, кроме крайних, оборваны, но не искривлены;

б — все плоскости, кроме одной, замкнуты; край единственной оборванной плоскости образует дислокацию несоответствия (показана жирной линией)

конденсирующегося металла, образует с соседними атомами калия металлический островок, над которым затем кристаллик металла из адатомов образуется более легко, так как эти адатомы могут располагаться над атомами островка на произвольном расстоянии, а не в соответствии с параметром подложки. Ориентация кристаллика при таком механизме (Palmberg *et al.*, 1968) определяется ориентацией островка и отвечает соотношению $(100)\langle 110 \rangle$ Au || $(100)\langle 110 \rangle$ KCl, что согласуется с опытами по влиянию облучения подложки KCl электронами (энергия 100 эв, плотность потока 10^{16} электронов/см²сек) перед осаждением и во время него на эпитаксию Au, Ag, Cu (Palmberg *et al.*, 1968). В этих опытах облучение подложки позволяло снизить температуру эпитаксии при осаждении золота с 250 до 200° С. Если же вначале на облучаемую подложку с температурой от —195 до 80° С наносили пленку золота средней толщиной ~1 Å, а затем продолжали осаждение без облучения при более высокой температуре, то монокристаллические эпитаксиальные пленки образовывались в области температур подложки $T > 100^\circ \text{C}$. При описанной процедуре низкотемпературное ($T < 80^\circ \text{C}$) осаждение под облучением давало начало отдельным единообразно ориентированным монокристалликам, которые при дальнейшей высокотемпературной ($T > 100^\circ \text{C}$) конденсации разрастались и коалесцировали в монокристаллическую эпитаксиальную пленку.

7.3. Дислокации несоответствия и условия псевдоморфизма. Вернемся теперь к системам с сильной адгезией между кристаллом и подложкой (механизм Фрапка — ван-дер-Мерве) и рассмотрим подробнее сопряжение двух решеток с однотипными связями (например, металл с металлом) и межплоскостными расстояниями a_1 и a_2 . Совместим две произвольные атомные плоскости сопрягающихся решеток, перпендикулярные поверхности сопряжения c (рис. 26, а). Остальные атомные плоскости образуют при этом нониус: на расстоянии l уложится l/a_1 плоскостей нижнего кристалла и l/a_2 плоскостей верхнего, так что при $a_1 < a_2$ полностью совпадать будут плоскости, отстоящие друг от друга как минимум на расстояние, удовлетворяющее условию

$$\frac{l}{a_1} = \frac{l}{a_2} + 1.$$

Компенсация связей на границе кристаллов будет, очевидно, наиболее полной, а следовательно, энергия минимальной, когда атомные плоскости кристалла и подложки будут продолжать друг друга (рис. 26, б), а одна плоскость нижнего кристалла на каждые l/a_1 штук окажется оборванной.

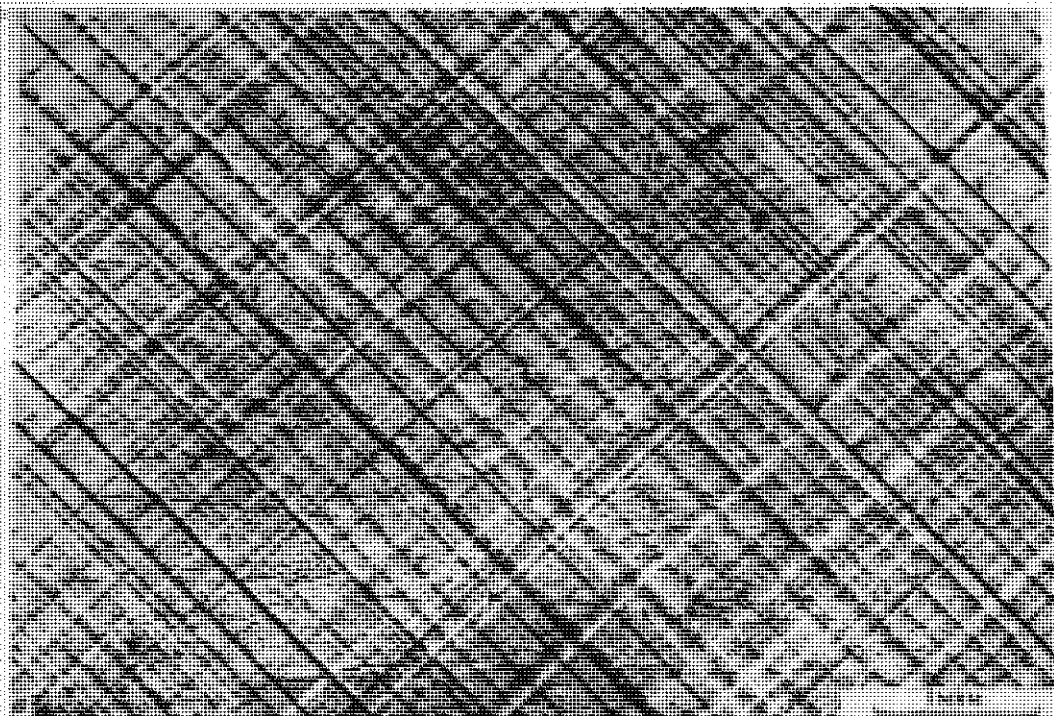
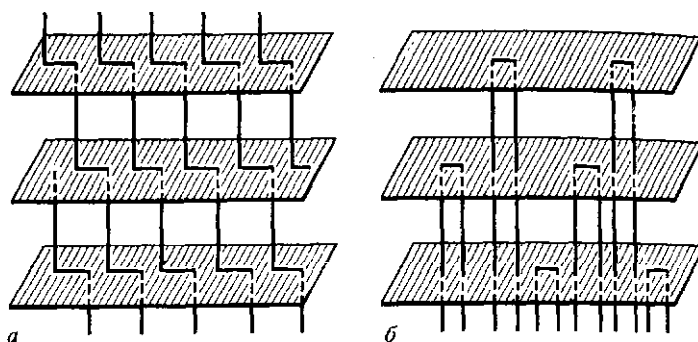


Рис. 27
Электронно-микроскопическое изображение сетки дислокаций несоответствия на границе (100) Au/(100) Ag (а) и на границе (110) Au/(110) Ag (б) (Wollersdorf, 1976)

Рис. 29

Дислокации на границе подложки (снизу) и выросшего слоя (M. S. Abraham)

- а — переход дислокаций в новый слой с образованием отрезков дислокаций несоответствия;
б — замыкание дислокаций подложки (вертикальные линии) дислокациями несоответствия (горизонтальные отрезки)



вании на границе дислокаций несоответствия в количестве $\sim 2\Delta a/a^2$. Их суммарная энергия в расчете на единицу поверхности составит $\simeq 2\gamma_d \Delta a/a^2$, где удельная линейная энергия дислокации $\gamma_d \simeq (Gb^2/4\pi) \ln(ka/\Delta a)$ (Хирт, Лоте, 1972, с. 498). Логарифмический член в выражении γ_d учитывает взаимодействие дислокаций; здесь $b \simeq a$ — величина вектора Бюргерса, G — модуль сдвига, k — численный коэффициент порядка единицы. По порядку величины, учитывая слабую логарифмическую зависимость γ_d от $\Delta a/a$, можно принять $\gamma_d \simeq Gb^2/8$. Нарастающий слой остается псевдоморфным лишь пока он не достигнет толщины h_c , при которой обе упомянутые энергии сравниваются. Следовательно, существует критическая толщина псевдоморфного слоя $h_c \simeq a^2/2\Delta a$. Для пары Au/Ag, когда $\Delta a/a = 1,8 \cdot 10^{-3}$, имеем $h_c \simeq 500 \text{ \AA}$. Действительно, при нарастании Au/Ag наблюдаются псевдоморфные пленки Au толщиной $\simeq 600 \text{ \AA}$. Превышение этой величины ведет к образованию сетки дислокаций несоответствия на границе.

Плотностью дислокаций несоответствия можно управлять, меняя параметр решетки нарастающего кристалла, например вводя в него примеси, в соответствии с законом Вегарда (см. т. 2, гл. V, п. 6.3). Этот эффект наблюдается, например, при образовании полупроводниковой эпитаксиальной пары $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$, образующей гетеропереход. Плотность дислокаций несоответствия, сосредоточенных на гетеропереходе, может быть также уменьшена, если применить методику плавного изменения концентрации примеси по нормали к плоскости эпитаксии. В этом случае окончательная разность параметров решетки подложки и нарастающего слоя «размывается» по области, где создается градиент концентрации примеси. Соответственно резко уменьшается и плотность дислокаций в каждой из атомных плоскостей в этой области. Зависимость плотности дислокаций в пленках одинаковой толщины от величины градиента концентрации фосфора (в % на 1 мкм) видна из рис. 28.

Дислокации подложки, выходящие на ее поверхность, при псевдоморфном нарастании пленки продолжают в выросшем слое до тех пор, пока последний не достигнет критической толщины. После этого дислокации, имеющие векторы Бюргерса, параллельные подложке, изгибаются, образуют дислокации несоответствия, а уже затем переходят в выросший слой (рис. 29, а). В этом случае вместо сетки дислокаций несоответствия или вместе с ней будут наблюдаться лишь отдельные отрезки дислокаций (см. рис. 29, а). Наконец, дислокации несоответствия могут замыкать собой выходы на поверхность подложки дислокаций другого происхождения (рис. 29, б). Подбирая изменение концентрации примеси (например, фосфора в GaAs) должную плотность дислокаций несоответствия или параметры

соприлегающих решеток, можно получить бездислокационные эпитаксиальные пленки с высокими подвижностями и низкой плотностью носителей.

Эпитаксиальное парастание не обязательно требует близости решеток. Если такой близости нет, то расстояние между дислокациями несоответствия должно быть сопоставимо с параметром решетки, так что минимум энергии границы $\alpha_{\text{ПК}}$ достигается не установлением взаимно однозначного соответствия между атомами сочленяющихся плоских сеток, а соответствием между наиболее глубокими долинами и хребтами потенциального рельефа, которые расположены вдоль простых кристаллографических направлений и определяют взаимные ориентации кристалла и подложки.

В 1825 г. Ваккернагель обнаружил (Wakkernagel, 1825; Frankenheim, 1836; Bradley, 1937), что эпитаксия возможна не только при нарастании одного кристалла непосредственно на поверхность другого, но и при нарастании на подложке, предварительно покрытой тонкой пленкой пластического вещества. Последующие исследования этого эффекта, в том числе в последние годы с использованием электронной микроскопии (Дистлер, 1975, 1976), показали, что, по-видимому, эффект «дальнодействия» не связан с порами в промежуточных слоях, которые могут быть аморфными и кристаллическими, диэлектрическими и проводящими (металлическими) толщиной ~ 100 — $1000 \text{ \AA}$. Причина ориентации через промежуточный слой пока не установлена. Возможно, ориентация вызывается упругим взаимодействием образующегося кристаллита с подложкой, которое проявляется, когда размер кристаллита превзойдет толщину промежуточного слоя (Инденбом, 1975). Эффект «дальнодействия» очень чувствителен к способу нанесения покрытия, чистоте атмосферы, температуре и не всегда воспроизводится. Причину невоспроизводимости можно искать в непрочности адгезии пленки на подложке, что препятствует передаче упругого взаимодействия от подложки к пленке.

Говоря о нерешенных проблемах эпитаксии, следует упомянуть о механизме действия примесей, присутствие которых часто улучшает эпитаксию в том смысле, что несколько ориентаций нарастающих кристаллов заменяется одной; об эпитаксии в растворах, где необходима десольватация поверхности; о формулировке правил, теоретически предсказывающих эпитаксиальные ориентации в различных условиях нарастания и т. д.

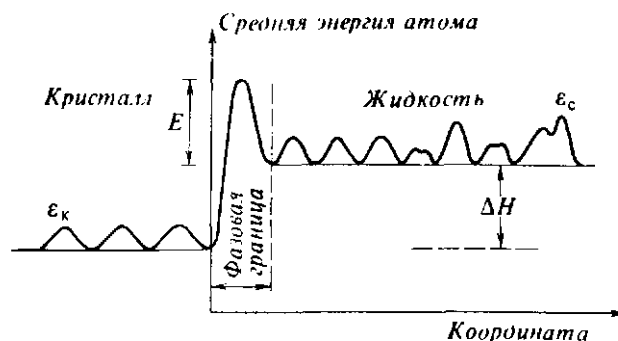
8. Нормальный и послойный рост кристаллов

8.1. Условия нормального и послойного роста. Рост кристалла осуществляется в результате присоединения к нему новых атомов, молекул или более сложных агрегатов. Последнее возможно, в частности, если вещество в исходной газовой или жидкой фазах склонно к полимеризации (например, пары серы содержат заметное количество S_2 , S_4 , S_6 , S_8 , атомы селена в жидкой фазе образуют полимерные цепочки). Рост за счет агрегатов, однако, еще очень слабо исследован, и в дальнейшем мы будем обсуждать кристаллизацию, происходящую присоединением однородных по своему размеру образований, в частности отдельных атомов или молекул.

Не всякое присоединение к кристаллу новой частицы того же вещества означает рост кристалла. Например, адсорбция на атомно гладкой поверхности кристалла еще не есть его рост, так как по достижении некоторой концентрации адатомов дальнейшая адсорбция приостановится. Это случится, когда химический потенциал адсорбированных атомов или молекул сравняется с химическим потенциалом таких же атомов или молекул в окружающей среде (паре, растворе). Атомы, адсорбированные на ступенях, также могут

Рис. 30

Средняя энергия атома в окрестности фазовой границы



иметь химический потенциал, отличный от потенциала частиц в кристалле, ибо при отделении таких адсорбированных частиц количество свободных связей на поверхности, а следовательно, и энергия поверхности меняются. Напротив, удаление атома из излома или присоединение в изломе не меняет энергии поверхности (рис. 7). Поэтому химический потенциал частицы (атома, молекулы) в изломе можно отождествлять с химическим потенциалом кристалла.

Присоединение новых частиц к излому означает, следовательно, рост кристалла. Как было показано в § 3, термические флуктуации обеспечивают некоторую (часто довольно большую) плотность изломов на ступенях и на атомно шероховатых поверхностях. На атомно гладких поверхностях изломы возможны благодаря отдельным вакансиям в поверхностном слое или вдоль торцов ступеней протяженностью в несколько межатомных расстояний, ограничивающих микроагрегаты из вакансий и адатомов. Заполнение вакансий и их агрегатов в поверхностном слое приведет рано или поздно к их исчезновению, а разрастание агрегатов из адатомов есть процесс образования двумерных зародышей, требующий преодоления потенциального барьера (59). Таким образом, рост на атомно шероховатых поверхностях и торцах ступеней требует лишь преодоления потенциальных барьеров для встраивания отдельных атомов или молекул, а рост атомно гладких поверхностей требует еще и образования ступеней.

Присоединение новых частиц к атомно шероховатым (диффузным) поверхностям происходит с макроскопической точки зрения в любом месте, так что поверхность в процессе роста смещается по нормали к самой себе в каждой своей точке. Такой рост называют нормальным. Атомно гладкие поверхности, напротив, растут путем последовательного отложения слоев, т. е. тангенциального перемещения ступеней. Такой рост называют тангенциальным или послойным. Рассмотрим сначала кинетику нормального роста.

8.2. Кинетические коэффициенты при нормальном росте. Схема изменения средней энергии частицы (атома, молекулы, иона) по мере его смещения у границы раздела (излома) дана на рис. 30. Здесь ϵ_k и ϵ_c — средние энергии частиц, занимающих равновесные положения в кристалле и среде, волнистые линии по обе стороны от границы — изменение энергии при смещении частиц из положений равновесия в среде и кристалле (амплитуды в действительности могут быть гораздо больше, чем на рисунке).

Как было показано в § 1, при переходе частицы из кристалла в среду в условиях равновесия она должна изменить свою энергию на

$$\epsilon_c - \epsilon_k = T_0 (s_c - s_k) \equiv \Delta H.$$

Кроме того, она должна, вообще говоря, преодолеть потенциальный барьер E (см. рис. 30). Энергия активации E определяется конфигурацией активационного комплекса в жидкости, т. е. расположением ближайших соседей частицы, совершающей переход из жидкой фазы в твердую. Очевидно, реальную роль играет значение E , минимальное по отношению ко всевозможным конфигурациям активационного комплекса. На границе кристалл — расплав эти конфигурации определяются структурами жидкой и твердой фаз, а вероятность появления наиболее выгодного для перехода комплекса — легкостью изменения ближнего порядка в жидкости. Изменения атомных конфигураций происходят и при вязком течении жидкостей. Поэтому для границы кристалл — расплав можно ожидать для E значений порядка энергии активации для вязкого течения или меньше. На границе кристалл — раствор происходит образование или распад сольватной оболочки, что требует значительно больших энергий активации (для водных растворов различных веществ эксперимент дает значения 10—25 ккал/моль). Нормальный рост из расплава обсуждался Джексоном с соавт. (1968).

При росте из газовой фазы химически простых веществ (элементов или веществ с высокосимметричными молекулами) энергия активации E для присоединения частиц в изломах, по-видимому, близка к нулю ($E \leq kT$). Сложные молекулы, однако, не могут присоединяться к кристаллу в произвольной ориентации, и поэтому для них должен иметь место заметный эффективный барьер. Этот барьер энтропийной природы должен существовать даже тогда, когда (например, при росте из паров) необходимость десольватации, химических реакций или перестройки ближнего порядка отсутствует.

Оценим теперь скорость движения атомно шероховатой границы при росте из расплава. Число j_+ атомов, переходящих из расплава в кристалл в единицу времени на одном изломе, и обратный поток из кристалла в расплав можно, согласно рис. 30, записать в виде

$$j_+ = \nu \exp(-\Delta s/k) \exp(-E/kT); \quad j_- = \nu \exp[-(E + \Delta H)/kT]. \quad (60)$$

Здесь ν — частота тепловых колебаний атома в кристалле и жидкости (обе частоты считаем равными), а $\exp(-\Delta s/k)$ — вероятность пребывания атома жидкости у излома в наиболее выгодном активационном комплексе, отвечающем барьеру E . Интуитивно ясно, что конфигурация такого комплекса должна быть близкой к твердофазной. Согласно принципу детального равновесия, потоки равны ($j_+ = j_-$) при $T = T_0$. Поэтому должно быть $\Delta s = s_c - s_k$.

Если среднее расстояние между изломами равно λ_n , то вероятность встретить излом на поверхности есть $(a/\lambda_n)^2$. Тогда скорость перемещения фазовой границы

$$V = \left(\frac{a}{\lambda_n}\right)^2 a (j_+ - j_-) = \left(\frac{a}{\lambda_n}\right)^2 a \nu \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \times \\ \times \exp\left(-\frac{\Delta s}{k}\right) \left\{1 - \exp\left[-\frac{\Delta H}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]\right\} \simeq \beta^T \Delta T, \quad (61)$$

$$\beta^T \simeq \left(\frac{a}{\lambda_n}\right)^2 a \nu \frac{\Delta s}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta s}{k}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

называется кинетическим коэффициентом кристаллизации из расплава. При получении последнего из равенств (61) было использовано условие малости переохлаждения ΔT на фронте кристаллизации в виде $\Delta s \Delta T / kT \ll 1$.

При $\Delta T = 0$ поток $j_- = j_+$ и называется обменным потоком на изломе. Аналогичным образом обменный поток можно определить и для ступени, и для поверхности.

Полученная линейная зависимость (61) скорости роста от переохлаждения при малых ΔT — наиболее характерная особенность нормального роста. Она есть следствие статистической независимости актов присоединения и отрыва атомов на изломах. На сингулярной грани, не содержащей ступеней, а значит, и изломов, возможно лишь статистически независимое присоединение атомов к поверхности, т. е. вхождение в адсорбционный слой, но не встраивание в решетку кристалла. Элементарная ступень возникает на такой грани в процессе двумерного зарождения, при котором вероятности отрывов частиц не независимы, а определяются атомными конфигурациями, возникшими на поверхности в результате предшествующих актов присоединения и отрыва. В этом смысле зарождение есть процесс коллективный, и потому зависимость его скорости от переохлаждения нелинейна. Соответственно нелинейна и скорость роста, определяемая процессами зарождения.

Чтобы оценить величину β^T , воспользуемся в (61) данными для кремния: $\Delta H/kT_0 = \Delta s/k \simeq 3,5$, $T_0 = 1685^\circ \text{ К}$. Принимая $a \simeq 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $v \simeq 10^{13} \text{ сек}^{-1}$, $\lambda_n \simeq 3a$ и считая E малым в сравнении с ΔH , получим $\beta^T \simeq 2 \text{ см/сек} \cdot \text{град}$. Экспериментальные исследования нормально растущих кристаллов металлов дают для β^T оценочные значения 1—50 см/сек·град.

Если заменить $(a/\lambda_n)^2$ на a/λ_n , то выражение (61), очевидно, будет описывать скорость роста элементарной ступени, торец которой, по существу, можно рассматривать как полосу шероховатой поверхности. Следовательно, кинетический коэффициент для ступени $\beta_{\text{ст}}^T \simeq (\lambda_n/a)\beta^T$, и в рассмотренном случае кремния $\beta_{\text{ст}}^T \simeq 6 \text{ см/сек} \cdot \text{град}$. Экспериментальное значение $\beta_{\text{ст}}^T \simeq 60 \text{ см/сек} \cdot \text{град}$, т. е. приведенная грубая теоретическая оценка дает значение, заниженное на порядок.

Обратимся теперь к более редкому случаю нормального роста из растворов. Пусть C — средняя концентрация раствора у поверхности и около изломов (см^{-3}), a^3 — объемы, приходящиеся на одну частицу растворенного вещества или растворителя в растворе, равные по порядку величины, λ_n — среднее расстояние между изломами, а E — потенциальный барьер на изломе (см. рис. 30). Тогда вероятность встретить частицу кристаллизующегося вещества около излома $\simeq Ca^3$, а поток кристаллизующегося вещества в твердую фазу на одном изломе $j_+ = vCa^3 \exp(-E/kT)$. Обратный поток j_- растворяющихся частиц пропорционален вероятности того, что пространство около рассматриваемого излома содержит свободные ионы (молекулы) растворителя, которые могут образовать сольватную оболочку переходящей в раствор частицы. Эту вероятность можно приравнять вероятности $(1 - Ca^3)$ отсутствия частицы кристаллизующегося вещества около излома. Следовательно, поток из кристалла в раствор на одном изломе составит $j_- = v(1 - Ca^3)\exp[-(E + \Delta H)/kT]$, где ΔH — теплота растворения. Скорость нормального роста грани из раствора выражается через эти новые выражения j_+ и j_- соотношением, аналогичным (61):

$$V = a (a/\lambda_n)^2 (j_+ - j_-). \quad (62)$$

В равновесии $V = 0$, $j_+ = j_-$, откуда следует выражение для равновесной концентрации C_0 при температуре T :

$$C_0 a^3 = \exp(-\Delta H/kT) [1 + \exp(-\Delta H/kT)]^{-1}. \quad (63)$$

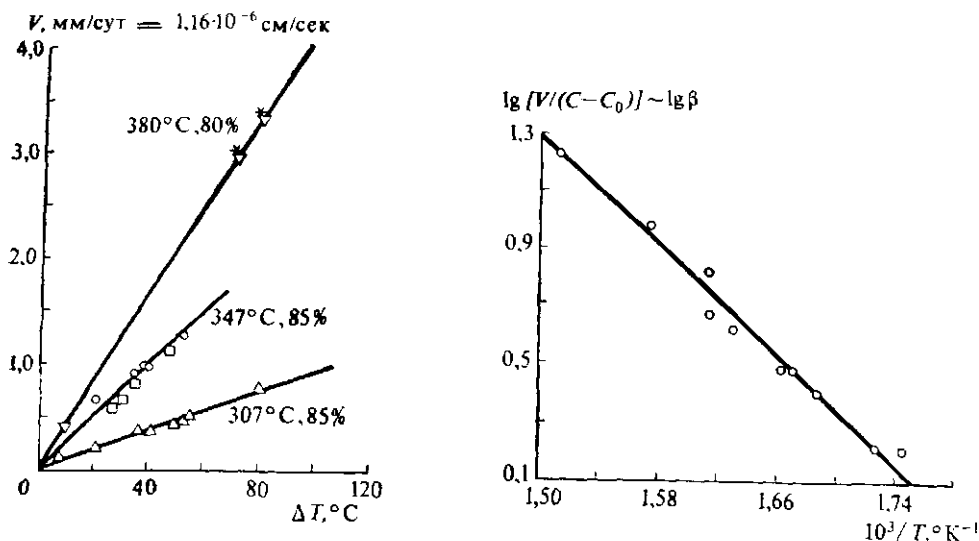


Рис. 31

Зависимость нормальной скорости роста базисной грани кварца из гидротермальных растворов от пере-
сыщения ΔC

Мерой пересыщения служит ΔT — разность температур зоны растворения и зоны роста, $\Delta T \sim \Delta C$ (см. п. 7.5 гл. II). Цифры на кривых дают температуры насыщения и степени заполнения автоклавов раство-
ром при комнатной температуре. Линейность $V(\Delta T)$ означает постоянство кинетического коэффициен-
та β (Боллман, Лодиз, 1968)

Рис. 32

Температурная зависимость кинетического коэффициента роста базисной грани кварца в гидротермаль-
ном растворе (Боллман, Лодиз, 1968)

Поток $(a/\lambda_n)^2 j_+$, которым обмениваются кристалл и раствор в равнове-
сии, называется обменным током. Обменный ток на ступени $(a/\lambda_n)j_+ = (a/\lambda_n)j_-$
был определен экспериментально пока только для элементарной ступени
на грани (100) кристалла серебра в 6M водном растворе AgNO_3 и оказался
 $\approx 3 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$ (Бостанов и др., 1975) (см. § 10).

Если раствор пересыщен, то $j_+ > j_-$ и $V > 0$. Пользуясь выражени-
ем (63), легко показать, что $j_+ - j_- = \sigma \nu \exp \{-(E + \Delta H)/kT\}$, где $\sigma =$
 $=(C - C_0)/C_0$ — относительное пересыщение на поверхности растущего кри-
сталла. Отсюда

$$V = a\nu\sigma (a/\lambda_n)^2 \exp [-(E + \Delta H)/kT] \equiv \beta \Omega C_0 \sigma = \beta \Omega (C - C_0); \quad (64)$$

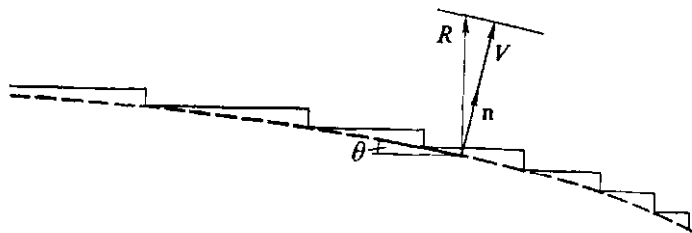
$$\beta = a\nu (a/\lambda_n)^2 (\Omega C_0)^{-1} \exp [-(E + \Delta H)/kT] \approx a\nu (a/\lambda_n)^2 \exp (-E/kT)$$

называется кинетическим коэффициентом кристаллизации из раствора, а
 $\Omega \sim a_3$ есть средний объем, занимаемый частицей растворенного вещества в
своем кристалле. Вновь исходя из статистической независимости актов при-
соединения и отрыва частиц на изломах, мы получили линейную зависи-
мость скорости роста от пересыщения.

Экспериментально нормальный механизм роста из растворов наблюда-
ется, например, для кристаллов NH_4Cl в водных растворах при комнатной
температуре и для грани базиса (0001) кристаллов кварца ($\alpha\text{-SiO}_2$) в гид-
ротермальных условиях. Характерная линейная зависимость $V(\sigma)$ для гра-
ни (0001) кристалла кварца приведена на рис. 31. В соответствии с (64) сле-

дует ожидать линейной зависимости $\ln \beta$ от $1/T$, которая действительно наблюдается для той же грани кварца и представлена на рис. 32. Наклон прямой на рис. 32 отвечает наблюдаемой энергии активации 20 ± 1 ккал/моль. Согласно (64) ее естественно отождествить с величиной E . Принимая $\lambda_n \approx 3a$, $\nu \approx 3 \cdot 10^{12}$ сек $^{-1}$, $a = 3,5 \cdot 10^{-8}$ см, $T = 658^\circ \text{C}$, имеем $\beta \approx 2,7 \cdot 10^{-3}$ см/сек. Для 3%-ного раствора SiO_2 в смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$, применяемого при выращивании кварца, $\Omega C_0 \approx 1,3 \cdot 10^{-2}$ и $\beta \Omega C_0 \approx 3,5 \cdot 10^{-5}$ см/сек. Пересыщение в объеме раствора можно грубо оценить, зная температурную зависимость растворимости и перепад температур между зонами растворения и роста снаружи автоклава. Для раствора SiO_2 в 0,5 *m* водном растворе NaOH при

Рис. 33
Ступенчатая поверхность
кристалла



Угол θ характеризует локальное отклонение ориентации от сингулярной грани; R — скорость роста поверхности вдоль нормали к этой грани; V — скорость вдоль нормали к рассматриваемой поверхности

385°C и перепаде температур 60° пересыщение составляет 7%. Действительное пересыщение на фронте должно быть меньше отчасти из-за того, что перепад температуры внутри автоклава меньше, чем снаружи, а отчасти из-за обеднения маточного раствора около растущей поверхности. Принимая для оценки $\sigma \approx 3 \cdot 10^{-2}$, получаем, что нормальная скорость роста (64) должна быть порядка 10^{-6} см/сек, в качественном согласии с опытом. Точное сопоставление с экспериментом в этом случае, как и во многих других, при росте из раствора пока невозможно из-за незнания пересыщения непосредственно на поверхности растущего кристалла, а не в объеме маточной среды (см. § 15), а также энергий активации E .

Оценки кинетического коэффициента для ступени при электрокристаллизации грани (100) упоминавшегося выше кристалла серебра с использованием данных об обменном токе дают $\beta_{\text{ст}} = 0,2$ см/сек, что на два порядка больше кинетического коэффициента для базисной грани кварца. Различие свидетельствует о существенно различных сопротивлениях для присоединения иона Ag^+ и молекулы SiO_2 на ступени и на грани соответственно.

8.3. Послойный рост и анизотропия скорости роста грани. Если нормальный рост происходит практически в любом месте поверхности, то при послойном росте изломы сосредоточены лишь на торцах ступеней. Элементарные ступени (высотой в один параметр решетки) отделены друг от друга атомно гладкими участками (рис. 33), для роста которых требуется образование зародышей новых ступеней. Поэтому рост ступенчатой поверхности при пересыщениях, недостаточных для образования зародышей на атомно гладких участках, осуществляется лишь путем движения уже имеющихся ступеней. Вопрос об источниках ступеней мы обсудим ниже (§10).

Наиболее полные сведения о кинетике и процессах послойного роста дает его прямое наблюдение в микроскоп. Гораздо более доступно, а потому и более широко используется изучение морфологии поверхности уже выросших кристаллов. Например, микрофотография, представленная на рис. 34, а,

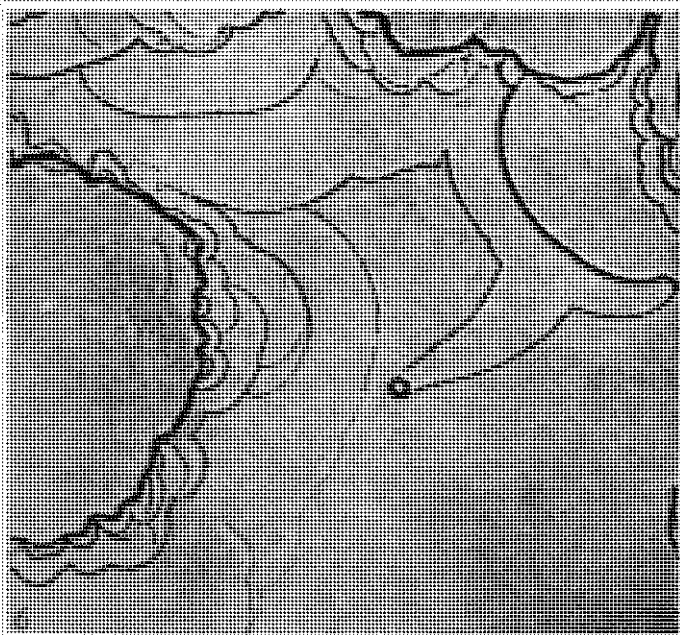
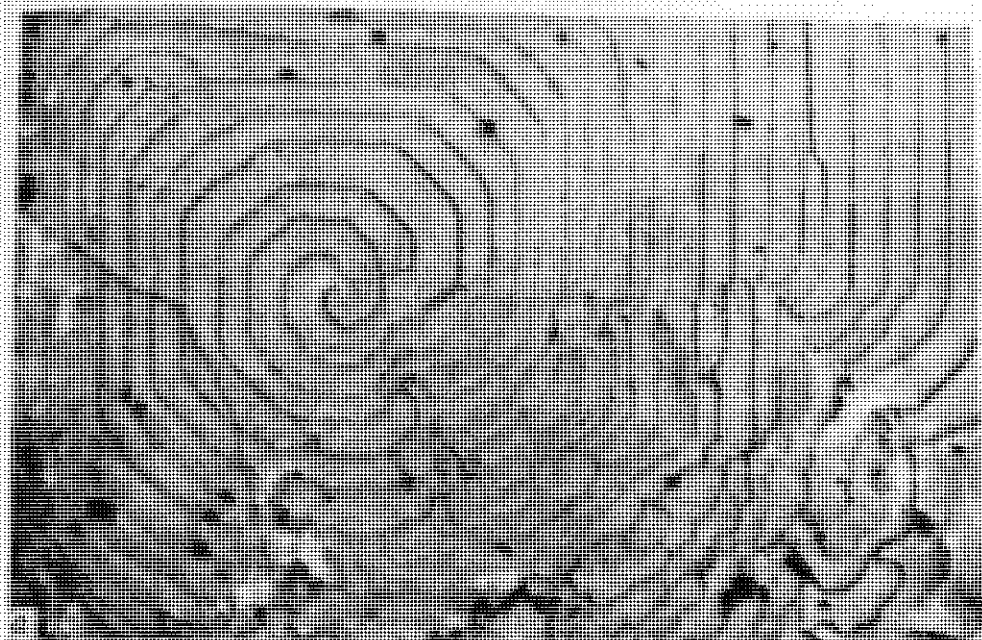


Рис. 34

Морфология послойно растущих поверхностей

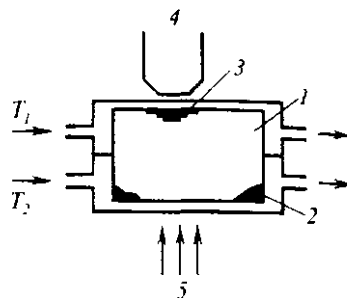
- а — поверхность грани куба искусственного алмаза в обычном свете (Семмлейн и др., 1964), Увеличение $\times 300$;
- б — тонкий кристалл параллельно и перпендикулярно свету между скрещенными никольми (Семмлейн, Дукора 1964), Увеличение $\times 300$.

свидетельствует о послойном дислокационном росте (см. § 10) грани куба кристалла искусственного алмаза, полученного при высоких температурах и давлениях, исключающих наблюдение самого процесса роста. Грани куба алмазной решетки в приближении первых ближайших соседей является атомно шероховатой в структурном смысле, т. е. по классификации Хартмана

Рис. 35

Схема установки для исследования роста из паров

- 1 — камера, 4 — микроскоп,
2 — испаряемое вещество, 5 — поляризованный свет
3 — растущий кристалл,



и Пердока принадлежит к К-гряням. Наличие на ней ступеней говорит о важной роли вторых соседей и взаимодействия поверхности кристалла с раствором (кристаллы алмаза такого типа получают из раствора углерода в расплаве металла-катализатора — см. § 8 гл. II).

Рис. 34, б дает представление о ступенчатой структуре поверхности кристалла органического вещества паратолуидина ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$), растущего из паров. Паратолуидин обладает большим параметром решетки (23 Å) в направлении оси c , перпендикулярной плоскости фотографии 34, б, и большим двулучепреломлением (разность показателей преломления двух лучей, распространяющихся вдоль оси c , составляет 0.27). Это позволяет применить поляризационно-оптические методы исследования кристалла и, в частности, определять высоты ступеней по интерференционным окраскам. Принципы некоторых оптических методов исследования морфологии поверхности кристаллов излагаются в § 11. Фотография на рис. 34, б представляет собой кадр из кинофильма, снятого Леммлейном и Дуковой непосредственно в процессе роста кристалла. Съёмки подобных кинофильмов производятся, как правило, на модельных веществах (паратолуидин, дифенил, β -метилнафталин, йодистый кадмий) в специальных несложных камерах. Принципиальная схема одной из таких камер, использующихся для изучения роста из паров, приведена на рис. 35. В вакуумную или сообщающуюся с атмосферой стеклянную камеру 1 помещается кристаллизующее вещество 2. Стенки камеры двойные; нижняя и верхняя части камеры омываются термостатирующей жидкостью (водой) из разных термостатов, поддерживающих соответственно температуры T_2 и T_1 . Если $T_2 > T_1$, то вещество 2 испаряется и конденсируется на верхней крышке камеры в виде капелек (если T_1 больше температуры плавления T_0 или даже чуть меньше нее) или кристалликов (если $T_1 < T_0$). В более простом варианте стенки камеры одинарные, термостаты отсутствуют, а источником пара служит вещество в тигле, помещенном внутрь камеры и нагреваемом миниатюрной печью сопротивления. Конденсация в этом случае идет на верхней крышке камеры и наблюдается в микроскоп.

Наблюдения поверхности растущих кристаллов показывают, что слои роста часто распространяются от места прикрепления кристалла. На фотографии 34, б видно также расщепление медленно движущихся толстых слоев на быстрые тонкие, а также обратный процесс, когда тонкие слои догоняют более медленные толстые и сливаются с ними. Эти явления обусловлены ростом кристалла за счет поверхностной диффузии, обсуждаемым в п. 9.1. На кристаллах, имеющих дислокационные источники слоев, можно наблюдать спиральные ступени, содержащие десятки витков. Вдали от центра спирали ступенчатый рельеф представляет собой лестницу из почти параллельных друг другу ступеней одинаковой, в том числе элементарной, высоты. При пересыщениях до $\sim 100\%$ скорости движения ступеней не превышают обычно

10^{-3} см/сек. Поэтому их можно измерять просто с помощью окуляр-микрометра и секундомера. Так были получены, в частности, зависимости скоростей роста ступеней от их высоты, представленные на рис. 39 и обсуждаемые в разделе 9.1.

Из сказанного следует, что на каждом микроучастке поверхности рост идет путем последовательного отложения слоев. Простейшей моделью может служить эшелон параллельных друг другу одинаковых элементарных (или более толстых) ступеней. Пусть каждая ступень движется вдоль грани со скоростью v . Тогда вся ступенчатая поверхность как целое перемещается параллельно себе вдоль нормали к исходной сингулярной грани в среднем со скоростью

$$R = \frac{a}{\lambda} v = |p| v, \quad (65)$$

где λ — расстояние между ступенями, a — высота каждой из них, $p = \tan \theta$ — тангенс угла наклона поверхности к рассматриваемой сингулярной грани (см. рис. 33), а скорость v есть функция p . Отразим ступенчатую поверхность, изображенную на рис. 33, в плоскости, перпендикулярной сингулярной грани и параллельной линиям ступеней. В результате получим вицинальную грань со ступенями, обращенными в противоположную сторону. Если эти ступени противоположного знака будут иметь те же скорости, что и исходные, т. е. если плоскость отражения есть плоскость симметрии кристалла, то скорость R будет по-прежнему равна $(a/\lambda)v$. Это значит, что в рассмотренном случае скорость роста R зависит только от абсолютного значения наклона p , что и отражено знаком модуля в (65). Если же упомянутая плоскость отражения не является плоскостью симметрии кристалла, то наклоны функции $R(p)$ при $p < 0$ и $p > 0$ в окрестности сингулярной грани ($p = 0$) будут различны. Симметричная зависимость $R(p)$ показана жирной линией на рис. 36, а. Эта зависимость характеризуется величиной анизотропии Θ , определение которой будет дано ниже (см. п. 9.2, формула (80)).

Если поверхность растет послойно, путем движения ступеней, то соответствующая функция $R(p)$ с необходимостью имеет острый, сингулярный минимум при $p = p^0 = 0$. В этом случае согласно (65) скорость роста $R = 0$ при $p = p^0$ и вообще при любых значениях $p = p^i$ ($i = 0, 1, 2, \dots$), отвечающих сингулярным граням (жирная кривая рис. 36, а). Для ориентаций, близких к p^i , применимы все рассуждения, проведенные выше для $p = 0$. Следует заметить, однако, что под p мы здесь понимаем истинный, локальный наклон поверхности, так что $p = 0$ соответствует нулевой локальной плотности ступеней. Если же под p понимать средний наклон $\bar{p}$, то локальная плотность ступеней не будет равной даже для поверхности, ориентация которой в среднем совпадает с сингулярной, $\bar{p} = p^i$. Такая поверхность может представлять собой грань, покрытую вицинальными холмиками, и ее скорость роста, естественно, отлична от нуля, поскольку плотность ступеней на склонах вицинальных холмиков отнюдь не равна нулю. Скорость роста при $p = p^i$ не равна нулю также если пересыщение столь велико, что на грани во множестве образуются двумерные зародыши. Подобные случаи разбираются в п. 10.3. Зависимости $v(p)$, определяющие поведение $R(p)$ при сравнительно больших отклонениях от сингулярных ориентаций, обсуждаются в § 9.

Экспериментально определенные нормальные скорости роста V различно ориентированных поверхностей кристаллов кварца в гидротермальных условиях и кристаллов кремния при химических транспортных реакциях

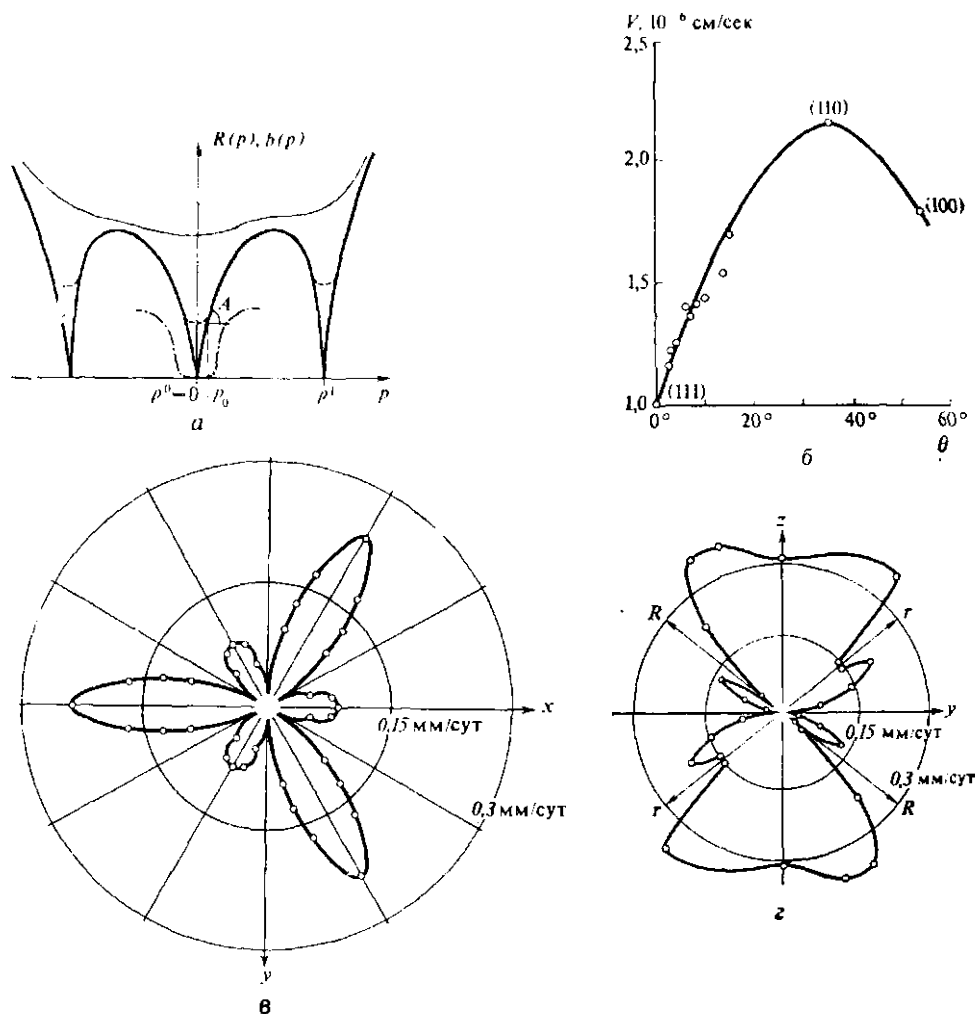


Рис. 36

Анизотропия скорости роста и кинетического коэффициента

- а — схема зависимости скорости роста R и кинетического коэффициента b (см. п. 9.2) от ориентации поверхности $p = \lg \theta$, где θ — показанный на рис. 33 угол отклонения поверхности от сингулярной грани. Анизотропия θ скорости роста R характеризуется относительной скоростью изменения R с изменением p , т. е. $\lg A = \theta R(p_0)$. Жирная линия — идеальный кристалл при малых пересыщениях; штрихпунктирная — то же, в присутствии примесей; штриховая — кристалл с дислокациями, p_0 — тангенс угла наклона образующей дислокационного винциального холмика роста; тонкая — рост путем массового образования зародышей или близкий к нормальному для любых ориентаций;
- б — скорости роста кристалла кремния в хлоридном газовом процессе (см. п. 3.2 гл. II) при различных ориентациях подложки, отсчитываемых от направления [111] (Tung, 1968)
- в — полярная диаграмма скорости роста кварца в плоскости, перпендикулярной его оптической оси (Цинбер и др., 1977);
- г — полярная диаграмма скорости роста кварца в плоскости одной из граней призмы, (1210); R и r — направления нормали к граням большого и малого ромбов соответственно; z — направление оптической оси (Цинбер и др., 1977);

приведены на рис. 36, б — г. Из геометрических соображений (см. рис. 33) ясно, что скорость V смещения поверхности кристалла параллельно самой себе, вдоль нормали n^1 , равна

$$V = R \cos \theta. \quad (66)$$

При малых θ , т. е. при $p \ll 1$, $V = R$.

Очевидно, что кинематические соотношения (65) и (66) описывают не только рост, но и послойную декристаллизацию (испарение, плавление, растворение, травление и т. д.).

Если грань атомно шероховата, содержит множество изломов и растет по нормальному механизму, то поверхности, отклоненные от нее, не будут иметь существенно большей плотности изломов. В свою очередь при кристаллизации из раствора или расплава потенциальный барьер для присоединения частицы к излому зависит прежде всего от атомных конфигураций в жидкости, вероятности которых $\exp(-\Delta s/k)$ одинаковы для всех граней. Структура приповерхностного слоя жидкости, которая может быть существенно различна для кристаллографически различных сингулярных граней (в особенности для химически сложных растворов), по-видимому, малочувствительна к изменению ориентации шероховатых поверхностей. По всем этим причинам изменение ориентации в окрестности атомно шероховатых поверхностей не должно приводить, как это и наблюдается в действительности, к заметному изменению скорости роста. Другими словами, характер анизотропии скорости послойного роста качественно отличается от характера анизотропии нормального роста, подобно тому как анизотропия поверхностной энергии сингулярных граней иная, чем у несингулярных (атомно шероховатых) поверхностей. Различие в анизотропии скоростей роста проявляется в образовании соответственно граничных и округлых форм роста (§ 16).

В общем случае на поверхности существуют не только элементарные ступени высотой в один параметр решетки, но и ступени высотой h , достигающей сотен и тысяч параметров решетки, которые легко обнаружить под микроскопом или даже простым глазом (см. рис. 35). В этом случае формула (65) должна быть обобщена:

$$R = \sum_{h=1, 2, 3, \dots} \frac{h v(h)}{\lambda(h)},$$

где $v(h)$ — скорость тангенциального движения ступеней высоты h , а $1/\lambda(h)$ — плотность таких ступеней (штук/см). Хотя макроступени и хорошо видны, они не всегда вносят большой вклад в скорость роста из-за своих малых скоростей и плотности (§ 9). Например, при росте эпсомита ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) из растворов вклад видимых в микроскоп макроступеней не превышает 5% (Белюстин, Левина).

9. Послойный рост в различных фазах

9.1. Рост из пара. Как было показано в § 3, поверхность кристалл — пар атомно гладкая, и на ней, следовательно, должен происходить послойный рост и декристаллизация. Частицы (атомы, молекулы, их агрегаты) образу-

¹ Такая скорость называется нормальной скоростью роста поверхности в отличие от тангенциальной скорости ступеней v . Понятие нормальной скорости одинаково при обоих механизмах роста — послойном и нормальном (диффузном). В отличие от V скорость R характеризует перемещение фронтов роста вдоль нормали к избранной, обычно простой, кристаллографической плоскости.

ют на гладкой и свободной от ступеней поверхности адсорбционный газ или жидкость, находящиеся в равновесии с паром. Равновесная плотность двумерного адсорбционного газа $n_{\text{ад}}$ при этом определяется соотношением (24), следующим также из равенства химических потенциалов частиц в обычном трехмерном и адсорбированном двумерном газах.

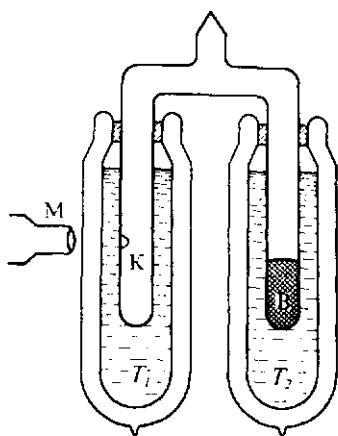
С другой стороны, если на поверхности имеется ступень, то между изломами и адсорбционным слоем осуществляется обмен частицами, причем равновесие кристалл — адсорбция достигается при равенстве химических потенциалов адсорбции и кристалла. Соответствующая концентрация адсорбции равна $n_{\text{ск}}$. Если маточная среда пересыщена, то $n_{\text{ад}} > n_{\text{ск}}$, причем относительное пересыщение в адсорбции на атомно гладких участках, далеких от ступени, такое же, как в паре:

$$\sigma = (n_{\text{ад}} - n_{\text{ск}})/n_{\text{ск}} = (P - P_0)/P_0.$$

Поскольку $n_{\text{ад}} > n_{\text{ск}}$, вдоль поверхности начинается поверхностная диффузия адатомов к ступеням, концентрация около ступеней станет больше равновесной, и поток в кристаллическую фазу превысит обратный поток испарения — ступени будут двигаться, осуществляя рост кристалла. Если маточная среда недосыщена, ступени движутся в обратную сторону — идет испарение. Очевидно, обмен частицами между кристаллом и паром на ступенях возможен не только через адсорбционный слой, но и непосредственно. Этот поток, однако, гораздо меньше ввиду малой плотности пара и малой площади поверхности торца ступени, а также в связи с большой энергией трехмерного испарения в сравнении с двумерным. В самом деле, при переходе частицы из излома, например, в простой кубической решетке, в трехмерный пар разрываются три связи ближайших соседей, а при переходе в двумерный — всего две. Соответственно частоты отрыва больше во втором случае, чем в первом.

Ведущая роль поверхностной диффузии при росте кристаллов из паров была впервые экспериментально доказана Фольмером и Эстерманом (Volmer, Estermann, 1921). Схема их опыта ясна из рис. 37. Кристаллики К, росшие из заполнявших камеру паров ртути, наблюдались в микроскоп. Они имели форму тонких пластинок. Линейная скорость перемещения торцов пластинки v рассчитывалась по формуле $v = \Omega (P - P_0) / \sqrt{2\pi m k T}$ и оказалась меньше наблюдаемой в $\sim 10^3$ раз. На этом основании и была высказана гипотеза о том, что быстро растущие торцевые поверхности питаются не только (и не столько) за счет частиц, попадающих на них прямо из пара, а собирают вещество с прилегающих к ним областей базисной поверхности пластинки. При этом приходится предположить, что ширина полоски, окаймляющей базисную грань и «объедаемой» торцом, по крайней мере в тысячу раз больше ширины торца (т. е. толщины пластинки). Доставка вещества к торцевой поверхности должна идти путем поверхностной диффузии.

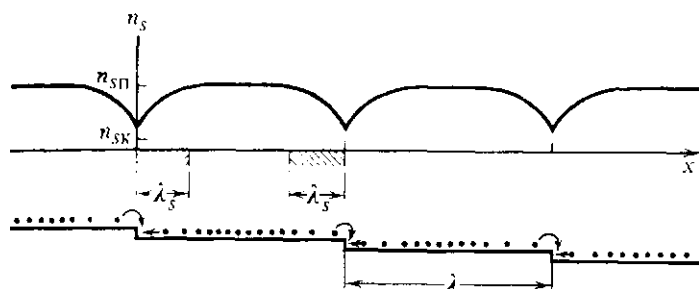
Оценим скорость движения изолированной ступени высоты h в процессе роста (Черноз, 1961). Ограничимся случаем, когда среднее расстояние между изломами $\lambda_{\text{из}}$ значительно меньше средней длины пробега адсорбированных частиц по поверхности $\lambda_{\text{с}}$. Тогда ступень может рассматриваться как сплошной линейный источник или сток для адсорбированных частиц. Этот сток в случае роста кристалла поглощает частицы, адсорбированные на поверхности в полосах шириной $\lambda_{\text{с}}$ по обе стороны от ступени. Частицы, находящиеся на больших расстояниях от ступени, с подавляющей вероятностью реиспаряются. Поэтому на расстоянии от ступени, большем чем $\lambda_{\text{с}}$, адсорби-



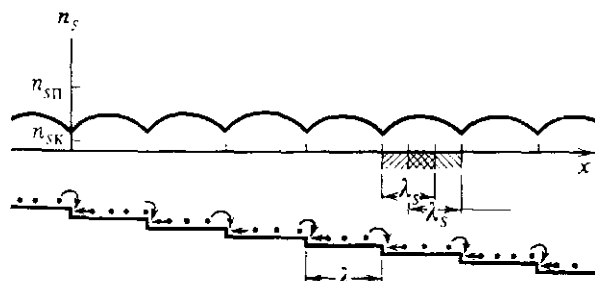
Р и с. 37

Схема установки Фольмера и Эстермана для исследования роста кристаллов К ртути на паров

В — источник паров ртути. Температура в сосуде Дьюара: $T_2 > T_1$ (Volmer, Schulze, 1931)



а



б

Р и с. 38

Адсорбированные атомы на растущих ступенчатых поверхностях и кривые их распределения по поверхности

а — диффузионные области около ступеней не перекрываются ($\lambda > 2\lambda_s$),
б — перекрываются ($\lambda < 2\lambda_s$)

рованные частицы имеют концентрацию, обеспечивающую равновесие с паром, т. е. n_{sp} (рис. 38, а). Вблизи от ступени, если на ней идет интенсивный обмен частицами между адсорбционным слоем и кристаллом, концентрация в адсорбционном слое равна n_{sk} — равновесному значению при температуре кристалла. Следовательно, поверхностный поток частиц на единицу длины ступени $j_s \approx (2D_s/\lambda_s)(n_{sp} - n_{sk}) \approx 2\lambda_s(P - P_0)/\sqrt{2\pi mkT}$, ибо $n_{sk}/\tau_s \approx P_0/\sqrt{2\pi mkT}$. Прямой поток из объема на единицу длины торца ступени $i \approx (P - P_0)h/\sqrt{2\pi mkT}$. Отсюда скорость ступени

$$v \approx \left(1 + \frac{2\lambda_s}{h}\right) \frac{\Omega(P - P_0)}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (67)$$

Если высота ступени значительно меньше длины диффузионного пробега λ_s , то ее скорость убывает с увеличением вы соты — главным источником ин-

тания является поверхностная диффузия. Высокие, макроскопические ступени представляют собой, по существу, небольшие грани и, если $h \gg \lambda_s$, то их скорость не зависит от высоты.

Аналогичные рассуждения качественно справедливы и для роста из раствора путем поверхностной диффузии. Если решающую роль в процессе роста из раствора (см. п. 9.2) играет объемная диффузия вещества к ступени высоты h , то величина диффузионного потока слабо меняется с ростом высоты h при небольших h ($h \ll D/\beta_{\text{ст}}$), так что скорость ступени убывает примерно $\sim 1/h$ (Чернов, 1961). Последнее справедливо и для роста из расплава, когда скорость движения ступени лимитируется теплопроводом (см. п. 9.3).

Экспериментальная зависимость скорости ступеней от их высоты для кристаллов паратолидина и β -метилнафталина при росте из разных сред представлена на рис. 39.

При получении (67) подразумевалось, что обмен частицами между ступенью и адсорбционным слоем достаточно интенсивен, чтобы скорость собственно процесса кристаллизации на ступени, выражаемая кинетическим коэффициентом $\beta_{\text{ст}}$, считалась большой в сравнении с характерной скоростью поверхностной диффузии D_s/λ_s . Кинетический коэффициент для ступени $\beta_{\text{ст}} \simeq a\nu (a/\lambda_s) (n_{\text{ск}}a^2)^{-1} \exp [-(E + \Delta H - \epsilon_s)/kT] \simeq a\nu (a/\lambda_s) \exp (-E/kT)$, (68)

где $\Delta H - \epsilon_s$ — теплота перехода из излома в адедой, аналогичен (64).

Он определяет скорость роста ступени при относительном пересыщении $(n_s - n_{\text{ск}})/n_{\text{ск}}$ около нее в соответствии с выражением

$$v = 2\beta_{\text{ст}}a^2 (n_s - n_{\text{ск}}). \quad (69)$$

Здесь множитель 2 учитывает возможность попадания частиц на элементарную ступень как «сверху», так и «снизу» (см. рис. 38, а).

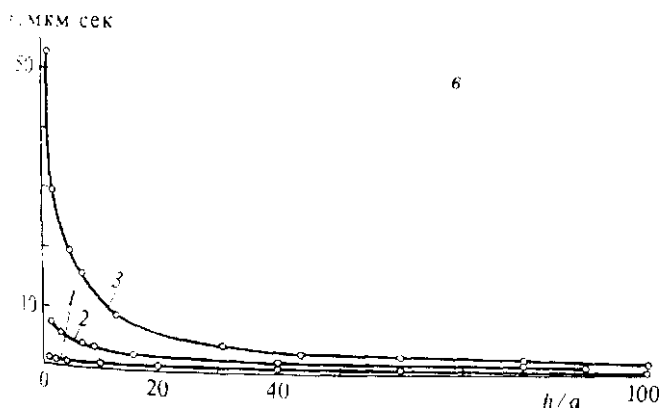
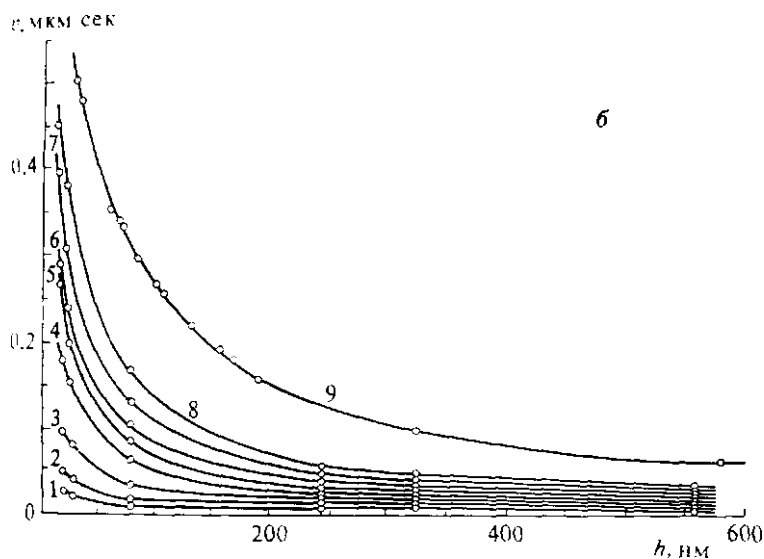
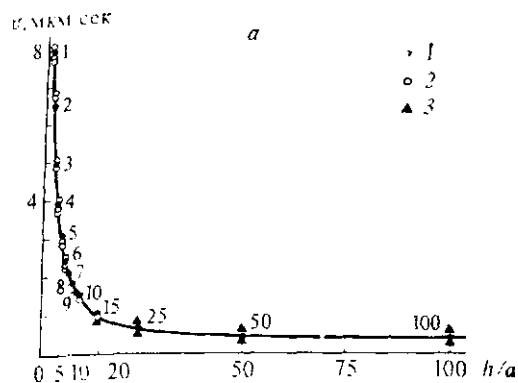
Если сопротивление для кристаллизации на ступени сопоставимо с диффузионным сопротивлением для доставки кристаллизующегося вещества к ступени, ($\beta_{\text{ст}} \lesssim D_s/\lambda_s$), то скорость роста будет определяться не только поверхностной диффузией, но и процессами на ступени, и в правой части (67) должен появиться добавочный множитель, по порядку величины равный $(\beta_{\text{ст}}\lambda_s/D_s)/(1 + \beta_{\text{ст}}\lambda_s/D_s)$.

Выше мы оценили скорость одной изолированной ступени на поверхности. В действительности ступеней на поверхности обычно множество, и они образуют целые лестницы — эшелоны ступеней. При расстояниях между ступенями $\lambda \gg \lambda_s$ их диффузионные поля не перекрываются, и скорость каждой дается выражением (67). При $\lambda \lesssim \lambda_s$ соседние ступени оттягивают друг у друга поступающий из газа материал и скорость каждой из них меньше, чем в отсутствие перекрывания. Для последовательного учета этого обстоятельства необходимо решить задачу о поверхностной диффузии к ступеням, к которой мы и перейдем. Схематическое распределение концентрации в адсорбционном слое в эшелоне ступеней дано на рис. 38, б. В отличие от рис. 38, а здесь расстояние между ступенями $\lambda < 2\lambda_s$.

Концентрация в адсорбционном слое удовлетворяет стационарному уравнению поверхностной диффузии, которое можно получить следующим образом. Диффузионный поток по поверхности

$$j_s = -D_s \text{grad } n_s. \quad (70)$$

Если бы адсорбционный слой не обменивался частицами с паром, то концентрация n_s удовлетворяла бы обычному уравнению диффузии $\text{div } j_s = 0$.



Р и с. 39

Зависимость скоростей роста слоев от их толщины

а — паратолуидин, рост из паров:

1 — измерение толщины слоев методом Сенармона,

2 — методом Перрена,

3 — измерения в скрещенных николях.

На оси абсцисс и на кривой указаны толщины слоев в параметрах решетки (Леммлейн, Дукова, 1956а)

б — β -метилнафталин, рост из движущегося раствора в этиловом спирте.

Температура насыщения равна $19,5^\circ\text{C}$, переохлаждение:

1 — $0,05^\circ$, 6 — $0,6^\circ$,

2 — $0,1^\circ$, 7 — $0,8^\circ$,

3 — $0,2^\circ$, 8 — $1,0^\circ$,

4 — $0,4^\circ$, 9 — $2,0^\circ$.

5 — $0,5^\circ$,

По оси абсцисс отложена толщина слоев в нанометрах (Леммлейн, Козловский, 1958);

в — β -метилнафталин:

1 — рост из паров, температура испарителя 44°C температура растущего кристалла 30°C ;

2 — рост из раствора, температура насыщения $27,5^\circ\text{C}$;

3 — рост из расплава, переохлаждение $0,5^\circ$ (температура плавления 35°C).

По оси абсцисс отложена толщина слоев в параметрах решетки (Леммлейн, Козловский, 1958)

т. е. двумерному уравнению Лапласа

$$\Delta n_s = 0. \quad (71)$$

В действительности с единицы поверхности уходит в пар в единицу времени n_s/τ_s частиц, а поступает из него $P/\sqrt{2\pi mkT} = n_{sp}/\tau_s$ частиц. Поэтому суммарный поток из пара на поверхность

$$j = \frac{n_{sp} - n_s}{\tau_s}. \quad (72)$$

Следовательно, уравнение диффузии $\text{div } j_s + (n_{sp} - n_s)/\tau_s = 0$ имеет вид

$$(\lambda_s^2/4)\Delta n_s - (n_s - n_{sp}) = 0. \quad (73)$$

При получении (73) было использовано соотношение (26) $\lambda_s = 2\sqrt{D_s\tau_s}$. Кроме уравнения (73) поверхностная концентрация $n_s(x, y)$, где x, y — координаты на атомно гладкой поверхности, должна удовлетворять краевым условиям на ступенях. Пренебрегая прямым потоком из газовой фазы на торец ступени (что справедливо для ступеней высотой $h \ll \lambda_s$) и считая для простоты, что вещество поступает к ступени с одинаковой интенсивностью с обеих сторон, как показано стрелками на рис. 38, а, можно написать для ступени высотой h , параллельной оси y :

$$2D_s \left| \frac{\partial n_s}{\partial x} \right| = \frac{h}{a^2} v.$$

Отсюда, пользуясь выражением (69), получим на ступенях при $x = 0, \pm\lambda, \pm 2\lambda \dots$

$$D_s \left| \frac{\partial n_s}{\partial x} \right| = \frac{h}{a} \beta_{cr} (n_s - n_{sp}). \quad (74)$$

Решая уравнение (73) в одномерном случае ($\Delta n_s \equiv \partial^2 n_s / \partial x^2$) с краевым условием (74), нетрудно получить скорость движения ступеней в эшелоне (Чернов, 1961)

$$v = \frac{\sigma \lambda_s v e^{-\Delta H/kT}}{1 + \frac{D_s}{\beta_{cr} \lambda_s} \text{th} \frac{\lambda}{\lambda_s}} \text{th} \frac{\lambda}{\lambda_s} = \frac{a^2 \lambda_s P_0 \sigma}{\sqrt{2\pi mkT}} \frac{\text{th} \frac{\lambda}{\lambda_s}}{1 + \frac{D_s}{\beta_{cr} \lambda_s} \text{th} \frac{\lambda}{\lambda_s}}. \quad (75)$$

Первая дробь в последнем выражении представляет собой скорость полимеризованной ступени при $\beta_{cr} \lambda_s / D_s \rightarrow \infty$, а $\sigma = (P - P_0)/P_0 = (n_{sp} - n_s)/n_{sp}$. Чем меньше расстояние λ между ступенями в сравнении с длиной пробега λ_s , тем меньше скорость ступеней в эшелоне.

Графически зависимость (75) для разных значений $\beta_{cr} \lambda_s / D_s$ показана на рис. 40. Если учесть, что частицы могут попадать на торец ступени не только из адсорбционного слоя путем поверхностной диффузии, но и прямо из газовой фазы, то скорость ступени будет отлична от нуля и при $\lambda \rightarrow 0$.

Скорость роста грани R получается подстановкой (75) в (65). Ее зависимость от ориентации грани $p = a/\lambda$ представлена схематически на рис. 41. При $p = 0$, как уже упоминалось в п. 8.3, скорость R имеет сингулярный минимум. Таким образом, реально наблюдаемая скорость роста сингулярной поверхности определяется как процессами на ступенях и атомно гладких участках, так и плотностью ступеней. Эта последняя величина определяется мощностью источников ступеней (§ 10).

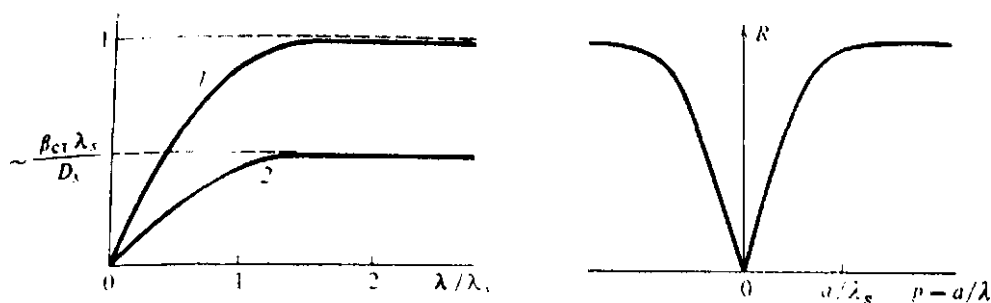


Рис. 40

Зависимость относительной скорости v/v_0 движения параллельных равноотстоящих ступеней от расстояния λ между ними при различных скоростях β_{CT} процессов кристаллизации их ступеней. Здесь $v_0 = a^2\lambda_s R_0 \sigma / \sqrt{2\pi mkT}$ (см. (75))

1 — $\beta_{CT}\lambda_s/D_s \gg 1$; 2 — $\beta_{CT}\lambda_s/D_s \ll 1$

Рис. 41

Скорость роста грани R как функция ее ориентации p для роста через адсорбционный слой с длиной пробега молекул λ_s

9.2. Рост из раствора. Рост из растворов обычно происходит послойно (§ 3). Доставка вещества к ступеням в этом случае может осуществляться как путем объемной, так и путем поверхностной диффузии. Вопрос об их относительной роли пока окончательно не решен.

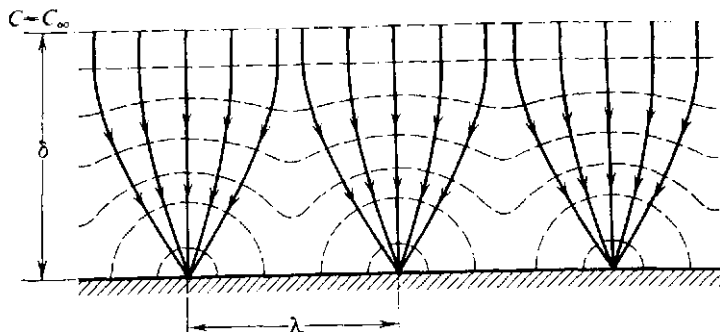
Во многих случаях роста из раствора последний перемешивается либо принудительно, либо благодаря конвекции, возникающей из-за обеднения раствора у растущего кристалла и соответствующего изменения плотности (так называемые концентрационные потоки). Однако благодаря конечной вязкости жидкости и ее прилипанию к поверхности твердого тела около последней образуется перемешиваемый пограничный слой, в котором перенос осуществляется обычной диффузией. При обтекании потоком жидкости тонкой пластинки, параллельной набегающему потоку, толщина так называемого диффузионного пограничного слоя δ увеличивается по мере удаления от края пластинки, встречающего поток. На расстоянии x от этого края

$$\delta = 4,5 (D/\nu)^{1/2} (\nu x/u)^{1/2}, \quad (76)$$

где D и ν — коэффициенты диффузии и кинематической вязкости в растворе, u — скорость набегающего потока. Для водных растворов при комнатных температурах $D \approx 3 \cdot 10^{-6}$ см²/сек, $\nu \approx 10^{-2}$ см²/сек, и при $u \approx 30$ см/сек, $x \approx 1$ мм получаем $\delta \approx 10^{-3}$ см. Формула (76), конечно, может дать лишь качественное представление о толщине диффузионного слоя на кристалле в реальных условиях перемешивания, так как условия обтекания массивного кристалла отличаются от условий обтекания пластинки.

В пределах пограничного диффузионного слоя концентрация раствора C приближенно удовлетворяет уравнению диффузии, которое можно заменить уравнением Лапласа, если скорость движения ступеней v мала в сравнении с характерной скоростью диффузии к ступени D/h , т. е. когда диффузионное поле в растворе в каждый момент успевает «подстраиваться» к движущимся ступеням. Если $D \approx 3 \cdot 10^{-6}$ см²/сек, $h \approx 10^{-7}$ см, то достаточно иметь $v \ll 30$ см/сек. Это неравенство выполняется с большим запасом.

Р и с. 42
Распределение концентрации раствора в пограничном слое над ступенчатой растущей поверхностью. Ступени перпендикулярны плоскости чертежа



В самом деле, если скорость ступени v лимитируется лишь процессами на изломах, то $v = \beta_{\text{ст}} \Omega C_0 \sigma$ (см. (64)), и при $\Omega C_0 \approx 10^{-1}$ (~10%-ный раствор) $\sigma \approx 10^{-2}$ (т. е. 1%), $\beta_{\text{ст}} \approx 2 \cdot 10^{-1}$ см/сек имеем $v \approx 2 \cdot 10^{-4}$ см/сек. Если к сопротивлению на изломах добавится и диффузионное сопротивление, то v будет еще меньше, так что вокруг каждой ступени создается практически такое же диффузионное поле, как если бы она была неподвижна.

Ступень представляет для растворенного вещества линейный сток. Аппроксимируя торец ступени полуцилиндром, имеющим радиус h/π и, следовательно, такую же поглощающую поверхность, что и ступень высоты h , получим краевое условие на каждой из ступеней в виде

$$D \frac{\partial C}{\partial r} = \beta_{\text{ст}} (C - C_0), \quad r = h/\pi,$$

где r — радиус, отсчитываемый от центра цилиндрического стока. В промежутках между ступенями поток растворенного вещества в твердую фазу отсутствует:

$$\partial C / \partial n = 0,$$

где $\partial / \partial n$ — производная по нормали к сингулярной поверхности.

В объеме перемешиваемой жидкости, в особенности если движение турбулентно, концентрация практически постоянна, хотя и флуктуирует во времени и пространстве. Пренебрегая этими флуктуациями, можно считать, что на расстоянии δ от поверхности кристалла концентрация $C = C_\infty$, где C_∞ — значение в объеме маточного раствора. Решение поставленной таким образом задачи легко получить для случая параллельных друг другу и равноотстоящих ступеней. На рис. 42 дано схематическое изображение линий равных концентраций (штриховые линии) и линий тока (сплошные линии) в плоскости, перпендикулярной ступеням и поверхности кристалла. Вычисляя диффузионный поток к ступеням, можно получить скорость их перемещения (Чернов, 1961)

$$v = \beta_{\text{ст}} \Omega (C - C_0) = \frac{\beta_{\text{ст}} \Omega C_0 \delta_\infty}{1 + \frac{\beta_{\text{ст}} h}{\pi D} \ln \frac{\lambda}{h} \operatorname{sh} \frac{\pi \delta}{\lambda}}. \quad (77)$$

Согласно (77) скорость ступеней уменьшается вместе с расстоянием λ между ними. В самом деле, чем меньше λ (обычно $\lambda \ll \delta$), тем сильнее перекрываются цилиндрические диффузионные поля, окружающие каждую из ступеней, и тем меньше пересыщение на каждой из ступеней. Наоборот, если ступени столь далеки друг от друга, что второе слагаемое в знаменателе

(77) мало в сравнении с единицей, то ступени питаются независимо друг от друга и скорость их движения не зависит от λ . Тот же результат получится и если $\lambda \gg \delta$ — случай, когда формула (77) справедлива лишь качественно.

Помимо очевидных геометрических параметров δ/λ и λ/h в (77) входит безразмерный параметр $\beta_{\text{ст}} h/D$. Он представляет собой отношение скорости процессов кристаллизации на ступени к скорости диффузионной доставки к ней кристаллизующегося вещества. При $\beta_{\text{ст}}$, меняющихся в пределах от 10^{-1} до 10^{-3} см/сек, $D \simeq 3 \cdot 10^{-6}$ см²/сек и $h \sim 10^{-7}$ см указанное отношение составляет $3 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-5}$.

Из (77) следует, что скорость ступени тем меньше, чем больше ее высота. Если $\lambda \ll \delta$ и $\beta_{\text{ст}} h \delta / D \lambda \gg 1$, то $v \simeq D \lambda (C - C_0) / h \delta$, т. е. скорость обратно пропорциональна высоте ступени. В этом случае v не зависит от кинетического коэффициента на ступени, т. е. стадией, лимитирующей кристаллизацию, является доставка вещества к ступеням, а не его присоединение к кристаллу.

Изложенная модель учитывает лишь прямое встраивание частиц кристаллизующегося вещества в ступени. Сравнение с экспериментом дает, однако, основания предполагать, что в некоторых случаях существенна также поверхностная диффузия (Веппета, 1974).

Зная скорости движения ступеней v при данной их плотности, можно с помощью (65) и (77) определить и скорость роста грани

$$R = b(p) \Omega C_0 \sigma_\infty = B(p) \sigma_\infty, \quad (78)$$

где $b(p)$ и $B(p) \equiv \Omega C_0 b(p)$ — кинетические коэффициенты кристаллизации для грани с ориентацией p . Если диффузионные поля ступеней не перекрываются, т. е. p достаточно мало, то

$$b(p) = \beta_{\text{ст}} |p|. \quad (79)$$

Таким образом, анизотропия скорости роста грани и ее кинетического коэффициента имеет, как и при росте из паров, характер, показанный на рис. 36, 41.

Использованный ранее кинетический коэффициент β для скорости роста V (см. (64)) связан с b геометрическим соотношением $b(p) = \beta(p) \sqrt{1 + p^2}$ (см. (66)). Зависимость $b(p)$ при заданном пересыщении имеет тот же характер, что и $R(p)$, и ясна из рис. 36, а, где росту идеального кристалла при малых пересыщениях отвечает сплошная линия. Острые сингулярные минимумы $b(p)$ чередуются с округлыми максимумами, где $db/dp = 0$. Последние отвечают большой плотности ступеней и, следовательно, изломам на поверхности. В области ориентаций p , далеких от ориентации сингулярной грани, поверхность растущего кристалла обычно разбивается на макроучастки (макроступени), составленные сингулярными гранями. Механизм роста, кинетические коэффициенты и относительные размеры этих граней определяют конкретный вид $b(p)$ для промежуточных ориентаций p , лежащих вне окрестностей сингулярных ориентаций.

Мерой анизотропии кинетического коэффициента $b(p)$ является его логарифмическая производная

$$\Theta = \partial \ln b(p) / \partial p = (1/b) \partial b / \partial p. \quad (80)$$

Легко видеть, что $\Theta = \partial \ln R(p) / \partial p$. При малых p , т. е. слабых отклонениях растущей поверхности от сингулярной грани, $\Theta \simeq \partial \ln V / \partial p$. Параметр анизотропии Θ максимален для ориентаций, близких к ориентациям сингулярных минимумов, где согласно (79) $\Theta \simeq 1/p$. По мере удаления от

ориентаций сингулярных минимумов Θ уменьшается. Для ориентаций, отвечающих максимумам $b(p)$, имеем $\Theta = 0$.

9.3. Рост из расплава. Рост из чистого однокомпонентного расплава имеет много общих черт с ростом из раствора. В этом случае, однако, проблема доставки кристаллизующегося вещества к поверхности заменяется проблемой отвода теплоты кристаллизации от нее. Теплота кристаллизации может отводиться как через расплав, так и, гораздо чаще, через кристалл. Каждая ступень является цилиндрическим источником тепла, и температурное поле в кристалле у послойно растущей поверхности будет похоже на концентрационное поле в растворе, изображенное на рис. 42. Зависимость скорости ступеней от переохлаждения и расстояния между ступенями описывается соотношением, аналогичным (77). В случае расплава, однако, роль величины $\beta_{\text{ст}}\Omega(C - C_0)$ играет $\beta_{\text{ст}}^T(T_0 - T)$, а вместо параметра $\beta_{\text{ст}}h/D$ всюду входят параметры $\beta_{\text{ст}}^T T_Q h/a_{\text{к,ж}}$, где $a_{\text{к}}$ и $a_{\text{ж}}$ — температуропроводности кристалла и расплава, а T_Q — отношение скрытой теплоты кристаллизации к теплотности расплава. Последний параметр указывает, на сколько должна была бы увеличиться температура переохлажденного расплава, если бы он закристаллизовался без отвода тепла во внешнее пространство. Типичные значения T_Q для разных простых веществ $\sim 10^2$ град.

Температуропроводность кристаллов и жидкостей (10^{-2} — 10^{-3} см²/сек) примерно в тысячу раз больше значений коэффициента диффузии. Поэтому отвод теплоты кристаллизации идет гораздо быстрее, чем диффузия кристаллизующегося вещества. Кроме того, значительно более низкие потенциальные барьеры для присоединения частиц к кристаллу из расплава, чем из раствора, приводят в случае расплава к таким значениям кинетических коэффициентов (см. § 8), что при обычно используемых переохлаждениях скорости роста из расплава гораздо больше скоростей роста из растворов. Например, в расплаве кремния, переохлажденном на $\Delta T = 1^\circ$, т. е. при $\Delta\mu = \Delta s \Delta T \simeq 4,8 \cdot 10^{-16}$ эрг или безразмерной движущей силе $\Delta\mu/kT \simeq 2 \cdot 10^{-3}$, скорость элементарных ступеней порядка десятков сантиметров в секунду. В то же время под действием такой же движущей силы $\Delta\mu/kT = 5 = 2 \cdot 10^{-3}$ в сравнительно концентрированном растворе ($\Omega C_0 \simeq 10^{-1}$) скорость ступени $v = \beta_{\text{ст}} \Omega C_0 \sigma \simeq 2 \cdot (10^{-5} - 10^{-6})$ см/сек, для типичных значений $\beta \simeq 10^{-1} \div 10^{-4}$ см/сек. Малость v , помимо высокого барьера для кристаллизации, обусловлена небольшой плотностью кристаллизующегося вещества в растворе по сравнению с кристаллом (обычно $\Omega C_0 \leq 2 \cdot 10^{-1}$). Таким образом, независимо от того, определяется ли скорость роста собственно процессами кристаллизации или транспортом массы или теплоты, ступени при росте из расплава при тех же силах $\Delta\mu/kT$ движутся на много порядков быстрее, чем в растворе. Ниже мы сможем сделать тот же вывод относительно скоростей роста макроскопических граней как целого.

10. Источники слоев и скорости роста граней

Скорости роста R и V кристаллических граней при послойном росте ($R \simeq V$) пропорциональны плотности ступеней на поверхности и скорости перемещения этих ступеней (см. (65) § 8). Обсуждая в предыдущем параграфе значения тангенциальных скоростей роста, мы считали расстояние λ между ступенями, т. е. плотность ступеней, заданным. Выясним теперь, чем она определяется.

10.1. Зародыши. Источником слоев роста на сингулярной поверхности без-дислокационного кристалла являются двумерные зародыши (§ 6), работа

образования которых определяется значением свободной удельной линейной энергии ступеней $\simeq \alpha a$ (см. (59) § 6). Пусть зародыши образуются на поверхности со скоростью J (см⁻²·сек⁻¹), размер рассматриваемой грани равен L , а скорость распространения ступени по-прежнему v . Время, необходимое для распространения нового слоя от зародыша по всей поверхности с линейным размером L , составляет $\sim L/v$. Количество зародышей, возникающих на поверхности за это время, есть $\sim JL^2/v$. Если это количество меньше единицы, т. е. $L < (v/J)^{1/2}$, то каждый следующий зародыш, как правило, возникает лишь после того, как слой, начатый предыдущим зародышем, распространится на всю грань. В этом случае

$$R = V = JL^2h, \quad (81)$$

где h — высота зародыша, равная для зародышей на собственной подложке параметру решетки a .

При больших пересыщениях и размерах грани новые зародыши на поверхности могут возникать до того момента, когда предыдущий слой полностью покрывает рассматриваемую грань и формула (81) перестанет быть справедливой. В этом случае слой, образованный зародышем в любой точке поверхности, успевает до момента встречи со слоями, испущенными другими зародышами, разрастись до радиуса $\lambda \sim (v/J)^{1/2}$, ибо время разрастания каждой замкнутой ступени до момента появления следующего зародыша внутри ее контура составляет по порядку величины $\lambda/v \simeq 1/J\lambda^2$. Поэтому скорость роста

$$R = V \simeq hJ\lambda^2 = h(v^2J)^{1/2}. \quad (82)$$

Поскольку $J \sim \sqrt{\Delta\mu/kT} \exp(-\delta\Phi_c/kT)$ и $v \sim \Delta\mu$, из (82) следует, что

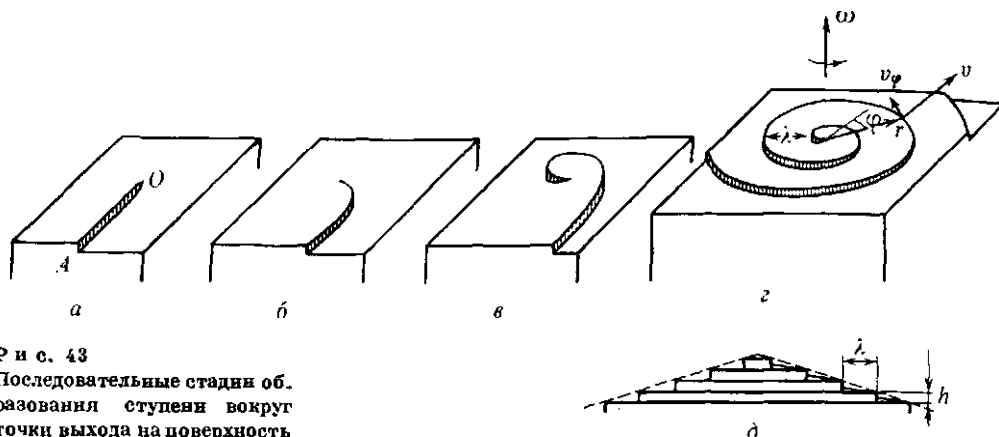
$$V \sim (\Delta\mu/kT)^{3/2} \exp(-\delta\Phi_c/3kT). \quad (83)$$

Таким образом, рост должен начинаться лишь с некоторого критического переохлаждения, определяемого работой образования зародыша по уравнениям типа (49) и (50), причем в (83) входит лишь одна треть от работы $\delta\Phi_c$. При больших переохлаждениях, когда экспоненциальный член близок к единице, имеет место почти линейная ($\sim \Delta\mu^{3/2}$) зависимость V ($\Delta\mu$), причем примерная экстраполяция ее к нулевым скоростям из области резкого подъема V ($\Delta\mu$) будет пересекать ось переохлаждений правее начала координат.

Выражение (82) нормальной скорости роста грани через v и J предполагает, что зародыши могут возникать как угодно близко к ступени. В действительности же пересыщение (переохлаждение) около ступени меньше пересыщения в объеме маточной среды. Именно, если зародыши при данном отклонении от равновесия могут возникать не ближе, чем на расстоянии Λ от ступени, то при больших пересыщениях, когда $\lambda \simeq (v/J)^{1/2} < \Lambda$, расстояние между последовательно зародившимися ступенями должно быть $\sim \Lambda$. Поэтому нормальная скорость роста при таких больших пересыщениях

$$V \simeq hv/\Lambda. \quad (84)$$

При росте из газовой фазы $\Lambda \lesssim \lambda$, и, вообще говоря, уменьшается с увеличением пересыщения и уменьшением кинетического коэффициента ступени. При росте из растворов истинное пересыщение на поверхности около ступени получается из (77); его аналог дает переохлаждение при росте из расплава. Модель образования двумерных зародышей в диффузионном поле ранее возникших ступеней дает $V \sim \Delta\mu$ (Чернов и др., 1980).



Р и с. 43

Последовательные стадии образования ступени вокруг точки выхода на поверхность кристалла винтовой дислокации

Если на поверхности кристаллов имеются адсорбированные частицы или примесные атомы, снижающие порог образования зародышей, то критические переохлаждения для начала роста могут замедленно снизиться. Принципиально, однако, картина останется прежней, если только снижение не будет столь существенным, что критическое переохлаждение станет меньше ошибки эксперимента и будет иметь место кинетическая шероховатость. Последняя состоит в появлении на поверхности столь большой плотности зародышей, что среднее расстояние между ступенями $(v/J)^{1/2}$ становится экспериментально не обнаружимым или даже сравнимым с межатомным (Чернов, 1969; Chernov, 1973). Для становления кинетической шероховатости необходима большая скорость зарождения J . Последнее в свою очередь имеет место при больших пересыщениях и (или) при наличии большого числа дефектов, облегчающих зарождение. Зарождение также облегчается при малых значениях линейной энергии ступени α , т. е. в условиях, когда параметр ϵ/kT близок к критическому значению, характеризующему переход от атомно гладкой к термодинамически атомно шероховатой поверхности (см. п. 3.4).

10.2. Дислокации. Совершенно иная ситуация реализуется на кристаллах, на поверхность которых выходят винтовые дислокации. Как впервые заметил в 1949 г. Франк, ступень, исходящая из точки выхода на поверхность винтовой дислокации, не может исчезнуть в процессе роста, ибо кристалл с винтовой дислокацией фактически состоит из одной атомной плоскости, свернутой в геликоид (т. 2, гл. V, § 3). Дислокация, следовательно, является непрерывно действующим источником слоев и снимает необходимость двумерных зародышей для роста сингулярных граней. Рассмотрим подробнее действие винтовой дислокации с единичным вектором Бюргерса при росте кристалла. Пусть в начальный момент времени ступень OA (рис. 43, а), образованная винтовой дислокацией, выходящей на грань в точке O , прямолинейна. В процессе роста ступень начнет двигаться вправо, причем, поскольку линейные скорости движения ее различных участков одинаковы, их угловые скорости уменьшаются по мере удаления от O . Поэтому форма ступени будет меняться до тех пор, пока не превратится в спираль, обеспечивающую постоянство угловой скорости «вращения» всех участков ступени вокруг точки O (рис. 43, б — г). Спиральная ступень на грани (0001) карбида кремния, обнаруженная в 1945 г. Леммлейном, приведена на рис. 44. Тогда же Леммлейн указал на то, что спиральная ступень не исчезает в

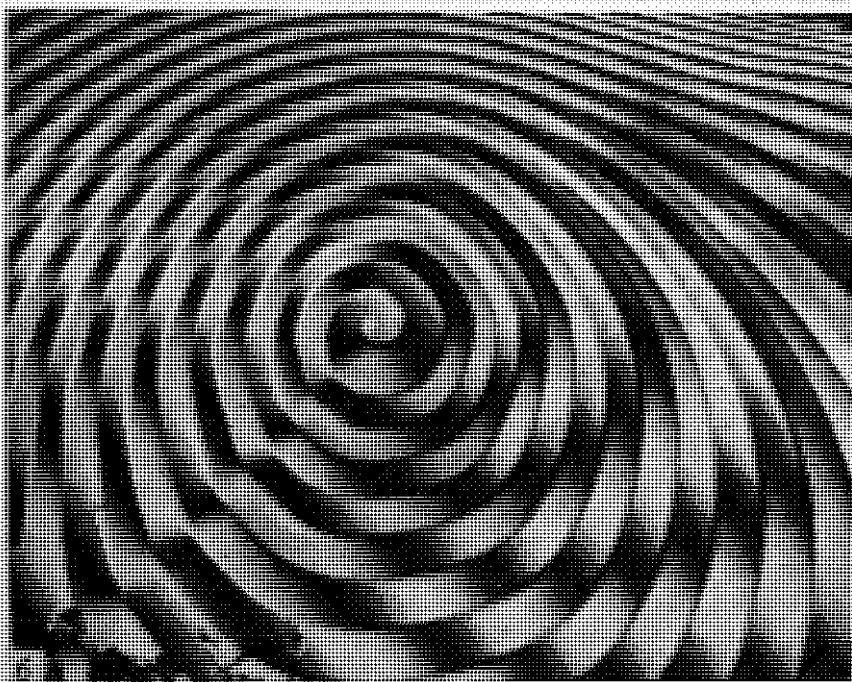
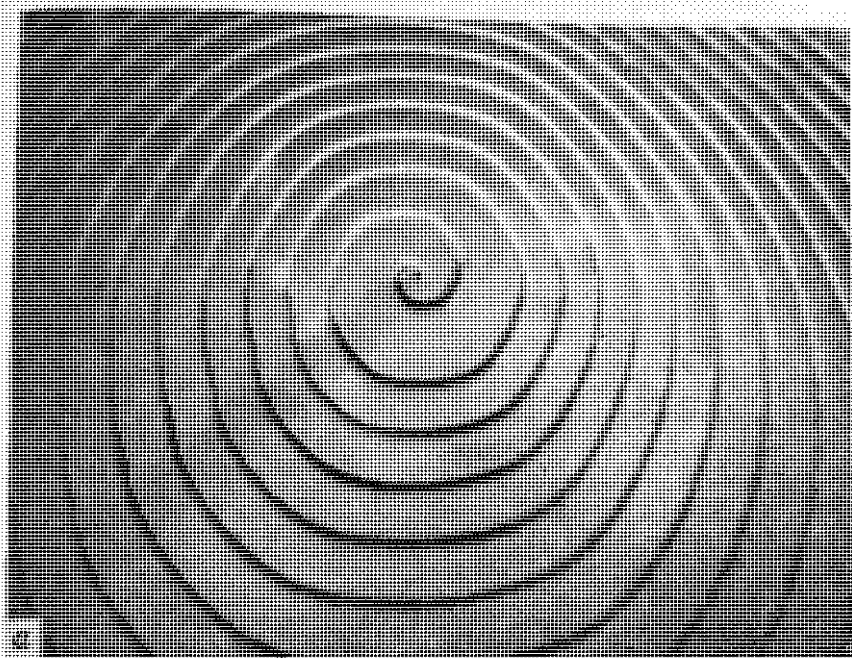


Рис. 44

Спиральная ступень на поверхности кристалла карбида церия, выросшего из паров
(Фото Г. Г. Землякина, увеличение около $\times 100$)

а — поверхность под микроскопом,

б — на ту же поверхность наложена посеребренная пластинка, и в зороре образовались интерференционные полосы, усиливавшие шагичи на ступени (см. п. 11.1)

процессе роста, и нарисовал мультипликационный кинофильм, изображающий это явление, хотя и не установил связи центров спиралей с винтовыми дислокациями.

Найдем теперь зависимость нормальной скорости роста грани от пересыщения $R(\sigma)$, определяемую винтовой дислокацией. Условие стационарности «вращения» спирали состоит в том, чтобы

$$v_q/r = \omega = \text{const}, \quad (85)$$

где обозначения ясны из рис. 43, г. Используя пропорциональность скорости ступени пересыщению и связь пересыщения на ступени с ее кривизной по формуле Томсона (35) при $R_2 = \infty$, $R_1 = \rho$ и $r_c = \Omega\alpha(\mu_c - \mu_k)$, находим зависимость скорости движения искривленной ступени от ее радиуса кривизны ρ :

$$v(\rho) = v(1 - r_c/\rho), \quad (86)$$

где v — скорость прямолинейной ступени, r_c — радиус двумерного критического зародыша. В точке выхода дислокации, где $v(\rho) = 0$, должно быть $\rho = r_c$. Отсюда ясно, что по порядку величины $r \simeq r_c\varphi$, так что расстояние между соседними витками

$$\lambda \simeq 2\pi r_c. \quad (87)$$

Более точный расчет дает $\lambda = 19r_c$ (Кабрера, Левин, 1959), так что нормальная скорость роста

$$R = (h/\lambda)v = (h/19r_c)v = h\Delta\mu v/19\Omega\alpha. \quad (88)$$

При малых пересыщениях, когда r_c велико и диффузионные поля ступеней не перекрываются, $v \sim \Delta\mu$ и $R \sim (\Delta\mu)^2$. С увеличением пересыщения радиус r_c , а следовательно, и расстояние между соседними витками спирали уменьшаются; диффузионные или тепловые поля ступеней перекрываются, в результате чего получается $R \sim \Delta\mu$. Все рассуждения, проведенные выше для роста, справедливы и для декристаллизации.

Краевая дислокация, выходящая на поверхность, не дает ступени. Однако в точке ее выхода на поверхность возможна адсорбция примесей или макрочастиц, что может облегчать образование двумерных зародышей роста и приводить к генерации концентрических замкнутых ступеней. В случае декристаллизации преимущественное образование зародышей на краевой дислокации имеет общий характер и связано с повышенной плотностью упругой энергии и, следовательно, химического потенциала кристалла вокруг линий дислокации на расстояниях порядка нескольких b . Поскольку плотность упругой энергии $\sim Gb^2$, интенсивность избирательного травления на дислокациях увеличивается с величиной их вектора Бюргерса b .

Ступени, генерируемые дислокациями при росте и декристаллизации, образуют конусообразные холмики (см. рис. 43, г, д; 44) и ямки. Для единичной винтовой дислокации наклон боковой поверхности холмика равен h/λ (см. рис. 43, д). Поскольку согласно (87) с увеличением отклонения от равновесия расстояние между витками спирали уменьшается ($r_c \sim 1/\Delta\mu$), т. е. мощность генератора ступеней увеличивается, крутизна холмика роста или ямки декристаллизации должна возрастать. Если скорость ступени в плоскости сингулярной грани кристалла изотропна, то спираль округлая (см. рис. 44), если же скорость роста ступени имеет сингулярные минимумы для отдельных направлений, то спираль состоит из отдельных прямолинейных отрезков, т. е. полигонизована (см. рис. 35, б). Соответственно винциальные

холмики роста могут иметь округлое или полигональное сечение плоскостью грани.

Пересыщение (переохлаждение) в каждой точке растущей поверхности меньше пересыщения в маточной среде из-за поглощения кристаллизующегося вещества ступенями (или вообще изломами), имеющимися на этой поверхности (§ 9). Чем больше плотность ступеней и изломов и чем больше скорость присоединения частиц на них (т. е. коэффициент $\beta_{ст}$), тем меньше действительное среднее пересыщение на фронте роста. Не является исключением и точка выхода на поверхность винтовой дислокации. Часть спиральной ступени, прилегающая к этой точке, находится в диффузионном поле всей остальной спирали, и прежде всего ее первого витка. Поэтому пересыщение или переохлаждение, определяющее радиус r_c в (87) и среднюю плотность ступеней, меньше пересыщения в маточной среде и само определяется плотностью ступеней. Таким образом, средняя крутизна винциального холмика линейно возрастает с пересыщением при малых пересыщениях, а затем эта зависимость становится более слабой. Наконец, при очень высоких пересыщениях, когда расстояние между витками станет гораздо меньше расстояния, на котором диффузионные поля ступеней перекрываются, крутизна холмика перестает зависеть от пересыщения (если, конечно, при этом не начнется повсеместное образование двумерных зародышей и холмик не исчезнет, превратившись в плоскость), т. е. при достижении кинетической шероховатости поверхности (см. п. 10.1). Описанный эффект так называемого обратного воздействия ярко проявляется при испарении кристаллов NaCl в вакуум, когда относительное недосыщение в объеме $\ln P/P_0$ бесконечно ($P = 0$), но испарение идет по спирально-слоистому механизму (см. рис. 23). Расстояние λ между витками спирали можно оценить следующим образом. Заменяем первый виток спирали, наиболее существенно влияющий на пересыщение в точке выхода дислокации, окружностью радиуса λ . Подсчитав пересыщение в центре такой окружности (Кабрера, Кольман, 1968), находим λ из трансцендентного уравнения $\lambda = 4.9 r_c$, которое в данном случае принимает вид

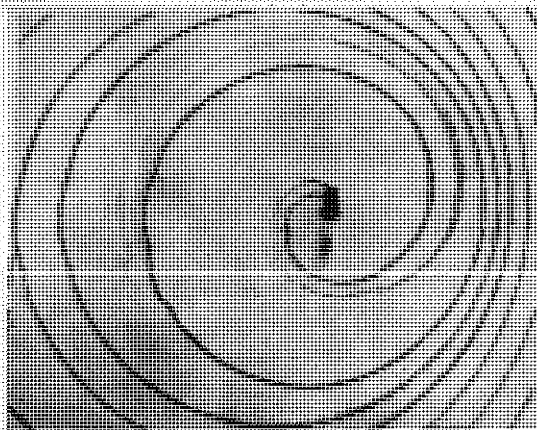
$$\frac{2\lambda}{\lambda_s} \ln I_0\left(\frac{2\lambda}{\lambda_s}\right) = \frac{4.9Q\alpha}{kT\lambda_s}. \quad (89)$$

Здесь I_0 — функция Бесселя нулевого порядка от мнимого аргумента, а λ определено согласно (26). Таким образом, расстояние между витками спирали, а следовательно, и крутизна винциального холмика при достаточно больших пересыщениях или недосыщениях будут зависеть только от температуры, прежде всего через длину диффузионного пробега λ_s .

В случае роста из растворов ввиду далекодействующего характера диффузионных полей ступеней при определении пересыщения в точке выхода дислокации и величины λ требуется учет всех ступеней, аналогичный (77).

Весьма важно подчеркнуть, что описанный выше характер зависимости скорости роста грани от степени отклонения от равновесия $R(\Delta\mu)$ принципиально одинаков для роста из паров, растворов и расплавов, поскольку факторы, определяющие активность дислокации и взаимное торможение ступеней, близки во всех трех случаях.

Квадратичная при малых и линейная при больших отклонениях от равновесия зависимость $R(\Delta\mu)$ предполагает, что спиральная ступень элементарная, т. е. не может распадаться с образованием эшелона более низких ступеней. Если же длина вектора Бюргерса винтовой дислокации составляет несколько параметров решетки, то созданная ею макроскопическая ступень



Р и с. 45

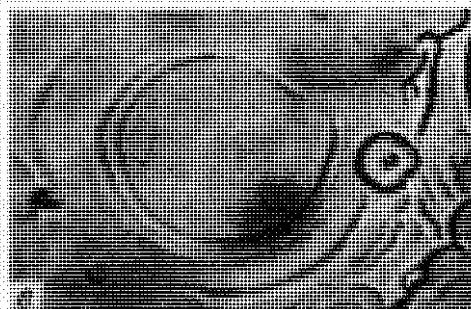
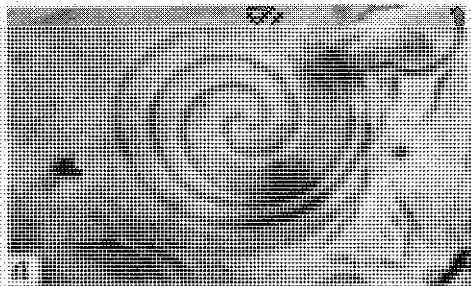
Двухзаходная спираль на границе кристалла карбида кремния, выросшего из пара

Фото Г. Г. Леммлейна. Отраженный свет, увеличение около $\times 200$

Р и с. 46

Распад макроступени (а) по мере увеличения пересыщения с образованием трехзаходной спирали (б) и плоско-вершинного холмика роста (в)

Кристаллы паратолюидина, рост из паров (фото Е. Д. Дуковой, см. Чернов, 1961), увеличение $\times 200$



может распадаться на более низкие или вообще элементарные ступени — возникает многозаходная спираль (рис. 45). Расстояние между витками многозаходной спирали меньше, а средняя плотность изломов на поверхности больше, чем в однозаходной. Число ветвей спирали часто увеличивается с пересыщением, как это видно из серии фотографий на рис. 46. В этом случае переход к линейному участку R (Δr) происходит при тем меньших пересыщениях, чем больше вектор Бюргерса. На достаточно большой поверхности обычно есть дислокации с большими векторами Бюргерса, а потому измерение нормальных скоростей на крупных кристаллах может давать линейные зависимости практически при всех пересыщениях, несмотря на присутствие спиральных слоев и образуемых ими винциальных конусообразных холмиков роста.

При росте из паров вблизи тройной точки, где сосуществуют пар, кристалл и расплав, и в условиях больших пересыщений наблюдаются кристаллы, имеющие в поляризованном свете совершенно однородную окраску (методика наблюдения показана на рис. 35). При малых пересыщениях на этих кристаллах наблюдаются винциальные холмики и слои роста. Отсутствие слоев при больших пересыщениях можно трактовать как рост путем множественного рождения зародышей (кинетически шероховатая поверхность) или,

быть может, как нормальный рост поверхности, покрытой пленкой расплава или раствора. Последний может возникнуть, если в газе имеется примесь, которая с кристаллизующимся веществом образует раствор с температурой плавления более низкой, чем точка плавления чистого вещества. Некоторые аргументы в пользу существования жидкой фазы на границе кристалл — пар приводятся в § 11 (рис. 56). Поверхностная энергия границы кристалл — пар меньше, чем для границы кристалл — пар, что и может привести к термодинамической (§ 3) или кинетической шероховатости и нормальному росту.

10.3. Кинетический коэффициент роста грани и его анизотропия. Проведенный анализ действия зародышевого и дислокационного механизмов показывает, таким образом, что для обоих характерны нелинейные зависимости нормальных скоростей роста граней от пересыщения (переохлаждения) при малых пересыщениях и линейные при больших. Используя линейную аппроксимацию $R(\Delta\mu)$ в не очень широком, реально достижимом диапазоне пересыщений (до 100%, при росте из паров), можно убедиться в том, что продолжение линейного участка функции $R(\Delta\mu)$ (или небольшого участка этой зависимости, содержащего точку перегиба) в область малых пересыщений не упирается в начало координат, а отсекает на оси абсцисс положительный отрезок $\Delta\mu_0$. Таким образом, зависимость $R(\Delta\mu)$ можно аппроксимировать выражением

$$R(\Delta\mu) = b(p)\Omega C_0(\Delta\mu - \Delta\mu_0)/kT \quad (90)$$

или для роста из растворов, когда $\Delta\mu = kT\sigma$,

$$R = b(p)\Omega C_0(\sigma - \sigma_0). \quad (91)$$

Пересыщение σ_0 называют пороговым или критическим. Его смысл ясен из обсуждаемого в разделе 10.4 рис. 51. В случае зародышевого механизма роста оно по смыслу и величине близко к критическому для образования двумерных зародышей (Hayashi, Schichiri, 1974). При дислокационном механизме роста оно определяется линейной энергией ступени и характерным размером области, питающей ступень веществом: длиной диффузионного пробега (согласно (75)) или толщиной пограничного слоя (согласно (77)). Критическое пересыщение может быть обусловлено также адсорбцией примеси (см. § 13) или растворителя (см. с. 114—115) на растущей грани. Окончательно его природа во всех случаях не установлена.

Кинетический коэффициент $b(p)$ в (90) определяется согласно (75), (77) — (79) скоростями процессов встраивания на ступенях. Эти процессы обуславливают различие скоростей роста разных граней на линейных участках $R(\sigma)$. При росте из растворов реальные источники ступеней обеспечивают существование на гранях винциальных холмиков с наклонами $p \approx 10^{-2} \div 10^{-1}$, различными для разных граней. Вместе с полученной выше оценкой $\beta_{ст} \approx 10^{-1}$ см/сек выражение (79) дает типичное значение $b\Omega C_0 \approx (10^{-3} \div 10^{-2})\Omega C_0 \approx 10^{-4} \div 10^{-3}$ см/сек в качественном согласии с опытом (Чернов, 1971; Chernov, 1973; Quivi, 1965).

Кинетический коэффициент b , естественно, меняется с температурой в соответствии с (64), подчиняясь во многих случаях закону Аррениуса.

Работа образования зародышей определяется линейной энергией ступени и, следовательно, различна на разных гранях. По той же причине различна и активность дислокаций на разных гранях. Наконец, весьма существенно, что при данном пересыщении в среде на разных гранях различна и плотность атомов (§ 3), поэтому для разных граней различны и скорости

перемещения ступеней, и нормальные скорости роста. При больших пересыщениях, когда плотность ступеней и изломов уже достаточно велика ($R(\Delta\mu)$ — линейна), решающий вклад в анизотропию должны давать различные плотности атомов, а также собственно процессы кристаллизации (встраивания) на изломах и ступенях. Поэтому, в частности, при росте из химически простых расплавов и из газовой фазы в условиях больших переохлаждений анизотропия нормальных скоростей роста слабая. При конденсации из пара или молекулярных пучков это означает, что коэффициент конденсации¹ близок к единице для поверхностей любых ориентаций.

Вернемся теперь к поднятому в конце § 8 вопросу об анизотропии нормальной скорости роста во всем интервале ориентаций граней, а не только для отдельных сингулярных ориентаций. Из соотношения (65) следует вывод, что скорость роста $R = 0$ для $p = p^0 = 0$ и для $p = p^i$, справедливый при том условии, что под p понимаем истинную, локальную плотность ступеней в окрестности той точки поверхности, скоростью роста в которой мы интересуемся. Однако, как мы видели выше, грань с выходами винтовых дислокаций может в среднем иметь ориентацию $\bar{p} = 0$, но обладать конечной скоростью роста, отвечающей плотности ступеней на склонах винциальных холмиков роста с ориентацией $p = p_0$. Для роста на элементарной дислокации $p_0 = h\Delta\mu/19\Omega\alpha$, где h — высота ступени (см. п. 10.2). Если на грани существуют такие холмики, то выражение (65) применимо лишь при $p > p_0$, а при $p < p_0$ будет $R = |p_0|v$. Другими словами, при $p = 0$ уже $R \neq 0$. Это обстоятельство качественно отражено обрезанием сингулярных минимумов штриховой линией на рис. 36, а. Поскольку $p_0 \lesssim 10^{-2}$, кривая $R(p)$ в целом будет восприниматься как кривая с сингулярными минимумами, в которых, однако, $R \neq 0$.

Самый простой способ грубой экспериментальной оценки анизотропии состоит в приготовлении на кристалле срезов различных ориентаций и их последующем наращивании. Таким путем изучена анизотропия скорости роста кремния в хлоридном процессе (гл. II, § 3) и кварца в гидротермальном растворе (гл. II, § 7), представленная на рис. 36, б — г. Первая из зависимостей представлена в прямоугольных координатах θ, R ($\theta = \arctg p$), а вторая — в полярных R, θ . Описанный способ дает лишь общую картину анизотропии и непригоден для исследования ориентаций, слабо отклоненных от сингулярных, когда $|p| \lesssim |p_0|$.

Нормальные скорости R и V (см. (66)) отличны от нуля также для поверхностей, имеющих в среднем сингулярную ориентацию, но покрытых ступенями от многочисленных двумерных зародышей (кинетически шероховатые поверхности). В этом случае острые минимумы должны быть округлены (см. рис. 36, а, штриховая линия). Наконец, для атомно шероховатых поверхностей, как уже отмечалось в конце § 8, анизотропия практически отсутствует (см. рис. 36, а, штрихпунктир).

Анизотропию скорости роста для наклонов $|p| \lesssim |p_0|$ можно найти, если известно, как зависят от пересыщения наклон винциального холмика p и скорость роста грани R , определяемая этим холмиком. Эти две зависимости и определяют в параметрическом виде функцию $R(p)$ или $b(p)$. Параметром служит пересыщение (Чернов, Дукова, 1969). Другой феноменологиче-

¹ Напомним, что коэффициент конденсации для данной поверхности есть отношение потока частиц, необратимо остающихся на ней, к потоку $(P - P_0)/V 2\pi mkT$ частиц, необратимо остающихся на идеально поглощающей поверхности. Коэффициент конденсации для последней равен единице.

ский путь, а также метод, основанный на использовании теории ударных волн ступеней, был использован для определения анизотропии роста кремния при его химическом осаждении (Чернов и др., 1979; Чернов, Папков, 1979).

10.4. Экспериментальные данные об источниках слоев. Обсудим теперь некоторые количественные опыты, демонстрирующие рост за счет двумерных зародышей и дислокаций. Исследование кинетики роста, обусловленной образованием двумерных зародышей, требует использования бездислокационных кристаллов, что возможно, как правило, в весьма чистых системах и при специально контролируемых условиях. Количественно такие исследования были выполнены Каишевым, Будевским и их сотрудниками (Бостанов и др., 1975; Bostanov, 1977) для кристаллизации серебра в процессе электролиза 6-нормального водного раствора AgNO_3 .

Схема электролитической ячейки, изготовлявшейся из стекла, представлена на рис. 47. Кристалл получался в процессе прорастания затравки внутрь капилляра диаметром ≈ 100 мкм. Торцы кристалла, приближавшийся к выходу из капилляра, наблюдался в интерференционный микроскоп с фазово-контрастным устройством (см. § 11). Затравка ориентировалась осью $\langle 100 \rangle$ или $\langle 111 \rangle$ вдоль капилляра, так что можно было исследовать рост грани куба либо октаэдра. Дислокации в ГЦК решетке серебра имеют обычно направление $\langle 110 \rangle$, так что, если они и переходят в кристалл, растущий в капилляре из затравки, то рано или поздно выходят на боковую поверхность кристалла и перестают пересекать растущую грань. Поэтому, предотвращая рождение новых дислокаций в процессе роста, можно получить грани куба или октаэдра, свободные от точек выхода дислокаций. После получения таких граней оказалось, что грани куба не растут, если приложенное к кристаллу перенапряжение меньше критического, варьировавшего в пределах 8—12 мв, что соответствует пересыщению 25—38%.

Образование двумерных зародышей изучалось в нескольких сериях экспериментов. В одной из них ток через ячейку с бездислокационным кристаллом поддерживался постоянным. При этом оказалось, что перенапряжение на кристалле самопроизвольно пульсирует. Именно, после включения тока оно быстро достигало значения ≈ 10 мв, при котором образовывался один или несколько двумерных зародышей на грани кристалла. Зародыш разрастался, ограничивающая его ступень удлинялась, и сопротивление поверхности кристалла падало. Соответственно падало и перенапряжение на кристалле. Когда слой покрывал всю грань и ступень исчезала, сопротивление и, следовательно, перенапряжение вновь увеличивались, и процесс повторялся. Чем большим задавался ток через ячейку, тем меньшим был период осцилляций. Вычисление количества электричества, прошедшего через кристалл за один период, показало, что оно в точности отвечает отложению одного монослоя на грани кристалла.

В другой серии опытов (рис. 48) постоянным поддерживался не ток, а фоновое напряжение на ячейке. Постоянное перенапряжение составляло 6 мв, что заведомо ниже критического значения для спонтанного образования зародышей на грани куба. На фоне этого перенапряжения на электролитическую ячейку специальным генератором подавались импульсы длительностью в 1 мсек, в течение которых перенапряжение достигало ≈ 13 мв. Моменты подачи импульсов отмечены стрелками на рис. 48, где по оси абсцисс отложено время, а по оси ординат — ток. Каждый импульс вызывал появление зародыша ступени, распространение которой вдоль грани определяло последующий ток через ячейку. Когда слой покрывал всю грань,

Рис. 47

Схема электролитической ячейки для исследования роста кристаллов серебра

- 1 — кристалл,
- 2 — кольцевой анод,
- 3 — раствор электролита,
- 4 — микроскоп,
- 5 — капилляр

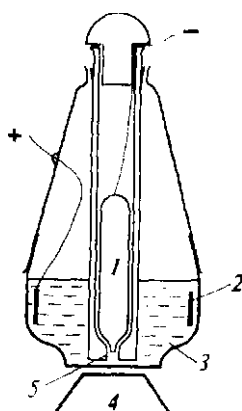


Рис. 47

Рис. 48

Ток, вызванный распространением отдельных элементарных слоев на грани {100} кристалла серебра

Зародыши слоев возникали под действием кратковременных импульсов, приложенных в моменты, отмеченные стрелками (Kaischew, Budevski, 1967)

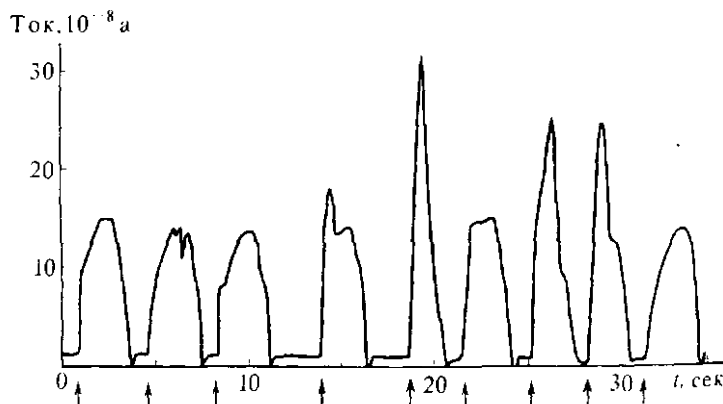


Рис. 48

Рис. 49

Время ожидания τ для появления зародыша на {100} Ag с вероятностью 50% как функция переаппарации η для двух различных электродов (светлые и темные кружки) (Kaischew, Budevski, 1967)

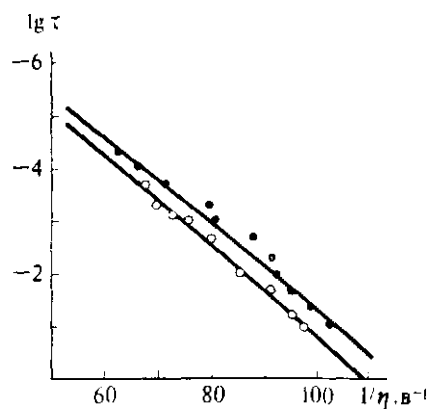


Рис. 49

ток прекращался до подачи следующего импульса. Полученные таким путем всплески тока длительностью ~ 4 сек представлены на рис. 48. Площадь под каждым всплеском тока на этой кривой есть, очевидно, полное количество электричества, прошедшее через ячейку за время всплеска. Поделив его на число Фарадея, легко получить количество электронов, прошедшее через ячейку, и, следовательно, число одновалентных ионов серебра, разрядившихся на контуре ступени и отложившихся на поверхности в виде нового слоя решетки. Такой расчет показал, что толщина слоя при использованном диаметре капилляра составляет как раз $2,04 \text{ \AA}$, т. е. высоту одного монокристаллического слоя (параметр элементарной ячейки Ag вдоль $[100]$ равен $4,08 \text{ \AA}$). Таким образом, рост идет образованием двумерных зародышей.

Подавая на ячейку короткие импульсы различной длительности, инициирующие зарождение, можно найти долю случаев, когда подача импульса ведет к образованию зародышей. Поддерживая таким образом вероятность зарождения на уровне 50%, можно было получить зависимость длительности τ необходимых для этого импульсов от переаппарации η . Как видно из рис. 49, зависимость $\lg \tau$ от $1/\eta$ в соответствии с теорией (§ 6, (59), где $\Delta \mu \sim \eta$), оказывается линейной. Определенная из наклона этих прямых удельная свободная линейная энергия элементарной ступени $\langle 110 \rangle$ оказалась рав-

ной $2,1 \cdot 10^{-8}$ эрг/см, что отвечает энергии 370 эрг/см² для сингулярной грани (100) и 320 эрг/см² для грани (111).

Если в исследуемом кристалле присутствовали винтовые дислокации, то на поверхности появлялись пирамидальные холмики роста, а характер зависимости скорости роста от перенапряжения кардинально менялся: пороговое перенапряжение исчезало, а зависимость скорости роста R (η) становилась квадратичной во всем интервале использованных перенапряжений, как это и должно быть для роста на дислокациях. Опять-таки в соответствии с теорией наклон вицинальных холмиков, покрывавших в этом случае растущую грань, линейно увеличивался с перенапряжением.

Измерения тока, связанного с перемещением ступени от одиночного двумерного зародыша в капилляре прямоугольного сечения, позволили установить, что ступени полигонизованы и ориентированы на грани куба по $\langle 110 \rangle$, а также пайти упоминавшееся в § 8 значение кипетического коэффициента на ступени и обменного тока на ней.

Одно из важнейших преимуществ методики, использованной в описанных выше экспериментах по электрокристаллизации, состоит в возможности точных и безынерционных измерений количества закристаллизовавшегося вещества. К сожалению, при обычной кристаллизации из пара, раствора или расплава аналогичного метода пока не существует, и измерения скоростей роста производятся оптически. Поэтому прямой информации об элементарных актах зарождения и роста пока не получено. Тем не менее получение высокосовершенных бездислокационных кристаллов позволяет измерять пороговые переохлаждения для роста кристаллических граней галлия. Исследуемый монокристалл галлия выращивался Алфинцевым и Овсиенко (1966) в стеклянной ювенте с плоскопараллельными стенками и имел вид пластины с торцом, образованным гранями (001) или (111) и толщиной $\sim 1-2$ мм. Такая форма кристалла способствовала выходу дислокаций на боковые поверхности кристалла, граничившие со стеклом, и получению бездислокационных граней на торцах. Зависимости скорости роста этих граней от переохлаждения представлены на рис. 50: кривая 1 относится к грани (111), кривая 2 — к грани (001). Характерные для этих граней пороговые переохлаждения исчезают, а скорость резко увеличивается, если слегка коснуться стеклянной палочкой растущей грани. Зависимость скорости роста от переохлаждения для обеих деформированных таким образом граней дается значками в левой части рис. 50. Эта зависимость может быть оценена как $R \simeq 2,5 \times 10^{-3} \Delta T$ см/сек, если ΔT выражено в градусах. Кривые 1 и 2 выпрямляются в координатах $\ln R - 1/(T\Delta T)$, также свидетельствуя в пользу роста за счет двумерных зародышей. Пороговое переохлаждение ~ 1 град было также определено с помощью описанной методики на бездислокационном кремнии.

Критическое пересыщение (или эквивалентное ему переохлаждение) необходимо также для начала роста ряда кристаллов из водных растворов. Например, нитевидные кристаллы NaCl растут лишь при пересыщениях $\sigma \geq 0,3\%$ (рис. 51). Критические переохлаждения, необходимые для роста различных граней кварца, корунда и содалита из гидротермального раствора, составляют величины порядка градусов (Кузнецов, 1968; Мельников и др., 1970). Такие пересыщения могут свидетельствовать о росте путем двумерного зарождения в реальных условиях выращивания; к тому же недавние рентгенотопографические исследования обнаружили, что кристаллы SiO₂ (Гордиенко и др., 1969; Barnse. a., 1978), KН₂РO₄(KDP) (Фишман, 1972), NaCl (Hayashi, Shichiri, 1974), по-видимому, не содержат дислокаций.

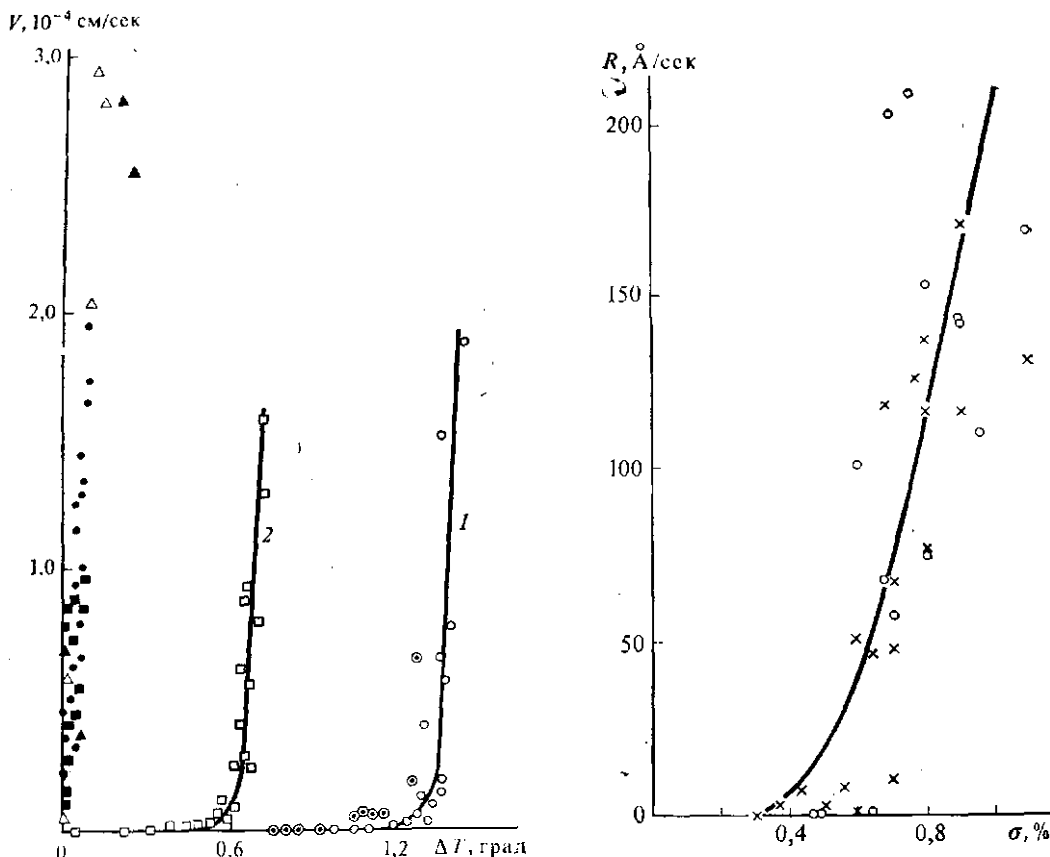


Рис. 50

Зависимость скорости роста кристаллов галлия из расплава от переохлаждения

Недеформированные кристаллы: грань (111), Ga марки ГЛ-0 (светлые кружки, кривая 1) и Ga марки ГЛ-00 (кружки с точками); грань (001), Ga (светлые квадраты, кривая 2); грань (111), сплав Ga + 0,01 вес.% Al (светлые треугольники)

Деформированные кристаллы: грань (111), Ga (темные кружки); грань (001), Ga (темные квадраты); грань (111), сплав (темные треугольники) (Алфинцев, Овсиенко, 1966)

Рис. 51

Зависимость скорости роста R итевидных (см. примеч. на с. 169) кристаллов NaCl из водного раствора от пересыщения σ (Hayashi, Shichiri, 1974)

Данные получены для кристаллов, первоначально выращенных на воздухе методом Дьюлапа (Günai, 1954). Равенство средних скоростей роста вдоль оси итевидного кристалла (кружки) и перпендикулярно ей (крестики) свидетельствует об идентичности процессов зарождения на всех гранях итевидного кристалла. Сплошная кривая — расчет для механизма множественного зарождения (см. (82))

Вместе с тем зависимость типа (91) при $\sigma > \sigma_0$ не всегда отвечает полному отсутствию роста при $\sigma < \sigma_0$. Например, грани октаэдра алюмокальцевых квасцов растут и при $\sigma < \sigma_0 \approx 40\%$, но с малой скоростью. В таких случаях зависимость (91) в области $\sigma > \sigma_0$ может быть обусловлена и дислокационными источниками. Рентгеновская топография растущих кристаллов АДР (Чернов, Смольский и др.) говорит о необходимости дислокаций для их роста.

Существование критического переохлаждения, ниже которого рост не идет вовсе либо идет с очень малой скоростью, может быть также связано

с адсорбцией примеси (§ 12) или с образованием частично упорядоченного слоя раствора. Такой слой, если он действительно существует, представляет собой квазикристаллическую «эпитаксиальную пленку» на поверхности, которая в состоянии максимального упорядочения представляет значительное или даже бесконечное сопротивление для роста грани — как для движения ступеней, так и особенно для их генерации. Если же (при больших пересыщениях) скорость роста грани превышает скорость формирования нанцр-ной пленки, то она будет успевать «кристаллизоваться» на поверхности и будет оказывать росту умеренное сопротивление (Чернов, Кузнецов, 1969).

Присутствие даже малых количеств примеси, слабо растворимой в кристалле, меняет кинетику роста и ведет к постепенной остановке фронта роста. Это экспериментально может походить на критическое переохлаждение.

11. Морфология послойно растущей поверхности

Исследования морфологии поверхности роста дают возможность сделать важные суждения о механизме кристаллизации. Они становятся особенно ценными, если сопровождаются изучением кинетики роста. К сожалению, нередко известна либо только морфология, либо кинетика.

11.1. Оптические методы исследования поверхности и процессов кристаллизации. Главные методы исследования морфологии поверхности растущего или уже выросшего кристалла — это оптическая и электронная микроскопия. Атомная структура и состав поверхности изучаются методами дифракции медленных электронов, масс-спектрометрии, ультрафиолетовой и рентгеновской спектроскопии, ионного и электронного просекторов. Эти методы описаны, в частности, в сборнике «Новое в исследовании поверхности твердого тела», вып. 2 (1977). Методика электронно-микроскопических исследований изложена в монографиях (Мюллер, Цонь, 1972; Томас, 1963; Утевский, 1973; Хирш и др., 1968; Шиммель, 1972), а метод дифракции медленных электронов — в обзоре Наумовца (1978) и в книге (van Hove, Tong, 1979). Здесь мы кратко изложим лишь принципы ряда методов оптической микроскопии и эллипсометрии.

Помимо общих руководств Ландсберга (Ландсберг, 1976) и Борна и Вольфа (Бори, Вольф, 1970), читатель найдет сведения по классической микроскопии, в том числе поляризационной, в монографии Татарского (Татарский, 1965) и Ринге и Береса (Ринге, Берек, 1937), а также в книге «Современные методы минералогического исследования» (1969).

Поляризационно-оптические методы. Начнем с использования проходящего поляризованного света. Этот метод эффективен для изучения роста двупреломляющих кристаллов в форме тонких пластинок. Луч поляризованного света, проходящий через такую пластинку, расщепляется на два луча, поляризованных во взаимно перпендикулярных направлениях. В одноосном кристалле эти лучи называются обыкновенным и необыкновенным. Показатели преломления в кристалле для обоих лучей, вообще говоря, различны. Поэтому на выходе из исследуемой кристаллической пластинки между обоими лучами существует разность фаз, определяемая их оптической разностью хода, т. е. разностью показателей преломления, умноженной на толщину пластинки (точнее, на длину пути луча в пластинке). Оба луча, складываясь, дают эллиптически поляризованный свет, причем ориентация и форма эллипса зависят от разности фаз между лучами, т. е. от толщины пластинки. Пропуская этот эллиптически поляризованный луч через анализатор, получают изображение кристалла. Если свет монохроматический, то

изображение кристалла будет состоять из темных и светлых областей. Интенсивность света в разных областях изображения зависит от оптической разности хода обоих упомянутых лучей в кристалле, т. е. от толщины различных его участков. При использовании белого света возникают интерференционные окраски. Каждому цвету отвечает своя разность хода, которая устанавливается по таблице интерференционных цветов. Поделив найденную таким образом оптическую разность хода на известную заранее разность показателей преломления для лучей обеих поляризаций, получают толщину кристалла в месте с данной окраской. Соответственно разность толщин соседних областей дает высоту разделяющих их ступеней. Этот метод позволяет измерить на паратолюдине высоты ступеней от 20 до 150 параметров решетки вдоль оси c (параметр этот равен 23 Å), т. е. разности толщин от ~ 450 до ~ 3500 Å.

Малые высоты ступеней на двупреломляющих кристаллах измеряют, кроме того, помещая на пути луча между кристаллом и анализатором (либо поляризатором) компенсатор. Последний представляет собой кристаллическую пластинку, которая вносит дополнительную разность фаз между лучами со взаимно перпендикулярной поляризацией. Поворот компенсатора меняет интерференционные окраски исследуемого кристалла, или яркость его изображения, что дает возможность измерять толщину разных участков кристалла, разделенных ступенями, и таким путем определять высоты ступеней. Так, поворот компенсатора Сенармона (пластинки слюды, вносящей разность хода в четверть длины волны) на 1° позволяет при использовании монохроматического света ртутной лампы (зеленая линия ртути с длиной волны $546 \text{ нм} = 0,546 \text{ мкм}$) фиксировать оптическую разность хода в 30 Å. В случае паратолюдина эта разность хода соответствует изменению толщины на 136 Å, т. е. на 6 параметров решетки (Леммлейн, Дукова, 1956а).

Использование монохроматического света дает возможность свести задачу определения ступенчатой структуры поверхности к задаче измерения интенсивности. Последняя решается, например, применением фотоэлектронного умножителя (Бартини и др., 1963) или фотозлемента в сочетании с модуляцией падающего света (Madsen, 1976), позволяющих поднять чувствительность метода.

Интерференционные методы. Метод цветов тонких пластинок в отраженном свете позволяет определять высоты ступеней до нескольких сотен ангстрем на поверхностях тонких прозрачных кристаллических пластинок. Этот метод основан, как известно, на интерференции отраженного от поверхности пленки луча с лучом, прошедшим сквозь пленку и отраженным обратно от второй (по ходу падающего луча) границы пленки. Оптическая разность хода интерферирующих лучей равна, таким образом, произведению удвоенной толщины пластинки (длины пути луча в ней) на ее средний показатель преломления. При той же толщине кристалла эта разность хода примерно на порядок больше, чем в описанном методе двойного лучепреломления. Соответственно метод цветов тонких пластинок заметно чувствительнее и позволяет измерить на кристаллах паратолюдина ступени высотой до 10 параметров решетки (230 Å). Более тонкие ступени разделяют участки, неравные по окраске, но проявляются в виде тонких линий благодаря дифракции на них света. Если найти на кристалле участок с эшелонами ступеней из достаточного числа одинаковых тонких ступеней, то суммарный перепад толщины между областями, разделенными эшелонами, можно уже измерить по изменению окраски. Разделив величину перепада на число ступеней, легко определить высоту ступеней в 1—2 параметра решетки на кристаллах парато-

луидина (23—46 Å) и β -метилнафталина (18—36 Å). Необходимо подчеркнуть, что метод цветов тонких пленок применим к любым прозрачным, а не только к двупреломляющим кристаллам.

Для исследования поверхности растущих кристаллов принципиально возможно применение метода цветов тонких пластинок в проходящем свете, а также к непараллельным пучкам с локализацией интерференционных полос на поверхности кристалла (см. (Ландсберг, 1976)).

Лазерные источники света открывают новые возможности в интерференционных методах, в частности использование голографии для наблюдения рельефа поверхности (Glicksman et al., 1972; Шефер и др., 1975; Bedarida, Zefiro, 1975) и распределения концентрации и потока вокруг растущего кристалла (Гусева и др., 1975).

К числу интерференционных методов относится интерференционная микроскопия, обсуждаемая ниже, а также методы многолучевой интерференции в зазоре между исследуемой отражающей поверхностью и покрывающей ее полупрозрачной пластинкой.

Обратимся теперь к принципам фазово-контрастного и интерференционного микроскопов (Франсон, 1960).

Фазово-контрастный микроскоп позволяет наблюдать объекты, вносящие малую разность фаз Δ в проходящий через них или отраженный ими свет. Такими объектами могут быть неоднородности рельефа поверхности, а для прозрачных кристаллов еще и малые неоднородности показателя преломления, вызванные, например, неоднородным распределением примеси или напряжениями. В частности, ступенька на поверхности прозрачного кристалла приводит к сдвигу фазы проходящего света на величину Δ , равную произведению высоты ступени на показатель преломления кристалла.

Принцип фазового контраста состоит в том, что лучи, не затронувшие объект (фоновые), специальным устройством сдвигаются по фазе на $\pi/2$, т. е. на четверть длины волны, относительно лучей, дифрагированных объектом. Дифрагированные и фоновые лучи интерферируют друг с другом в плоскости изображения микроскопа. Таким образом, в области изображения объекта складываются когерентные электромагнитные колебания, одно из которых сдвинуто по фазе относительно другого на $\pm\pi/2 + \Delta$. Используем малость Δ и разложим дифрагированное колебание по степеням этого малого параметра. Возводя полученное выражение в квадрат и интегрируя результат по времени, получим интенсивность света в тех точках плоскости изображения, где сходятся после объектива микроскопа лучи от объекта. Эта интенсивность равна, как легко видеть, *квадрату суммы* амплитуд дифрагированных и фоновых лучей. В остальных участках плоскости изображения она равна квадрату амплитуды фона. Следовательно, контраст изображения, равный отношению разности интенсивностей света от объекта и фона к интенсивности фона, пропорционален Δ . Сдвиг фаз на $\pi/2$ производится для увеличения контраста, так как без этого сдвига интенсивность в области изображения объекта равна *сумме квадратов* амплитуд фонового и дифрагированного колебаний, и потому контраст пропорционален Δ^2 , т. е. гораздо меньше.

Разделение дифрагированного прозрачным объектом и фонового света и смещение фазы последнего достигается следующим образом. Препарат просвечивается пучком параллельных лучей, которые затем проходят через объектив микроскопа и собираются в его фокусе. Лучи, дифрагированные неоднородностью показателя преломления в препарате, например, ступенькой, представляют собой по принципу Гюйгенса пучок, радиально расходящийся из этой неоднородности. Поэтому объектив микроскопа собирает его

в фокус в плоскости изображения микроскопа, а не в фокальной плоскости объектива, где сходятся лучи параллельного пучка. Поместим в фокальной плоскости объектива так называемую фазовую пластинку, составленную из прозрачных областей с такими двумя отличными друг от друга показателями преломления, что произведение разности показателей на толщину пластинки равно четверти длины волны. Одна область, малая по площади, совпадает с зоной, в которой после объектива собираются лучи параллельного (фонового) пучка, а вторая занимает остальную часть пластинки. Форма зоны определяется диафрагмой, вырезающей падающий на объектив параллельный пучок. При кольцевой диафрагме это узкое кольцо, при круговой — маленький диск, при щелевой — узкая полоска (в последнем случае фазовый контраст появляется для одной азимутальной ориентации образца). Таким образом, свет параллельного пучка проходит лишь через узкую зону фазовой пластинки, а дифрагированного — через всю пластинку. В результате после пластинки фаза колебаний в одном пучке оказывается сдвинутой относительно фазы другого на $\lambda/2$, что и требуется для возникновения фазового контраста в изображении. Весьма удобна фазовая пластинка по Номарскому, работающая не на прохождение, а на отражение. Она представляет собой стеклянную пластинку, посеребренную всюду, за исключением узкой зоны, от которой и отражаются сфокусированные лучи параллельного пучка. Дифрагированные лучи отражаются от всей поверхности. Разность фаз подбирается толщиной отражающего слоя.

Фазовый контраст получается и от непрозрачных образцов. В этих случаях работают в отраженном свете, а разность фаз вносится неоднородностями рельефа. Например, разность, вносимая ступенькой на поверхности кристалла металла в растворе, равна произведению удвоенной высоты на показатель преломления раствора.

Интерференционный микроскоп работает следующим образом. Пучок света от источника расщепляется полупрозрачной пластинкой. Один из двух возникающих пучков проходит путь лучей в обычном микроскопе, однако при этом минует объект. Второй пучок, когерентный первому, преодолевает вполне аналогичный путь, проходя к тому же через объект или отражаясь от него. Объект сдвигает фазу во втором пучке по отношению к первому, как это происходит и в обычном интерферометре. Оба пучка интерферируют друг с другом в плоскости изображения. Пусть в отсутствие объекта свет обоих пучков приходит к плоскости изображения в противофазе, что всегда можно сделать юстировкой плечей интерферометра. Тогда поле зрения (без объекта) будет темным. Вводя объект, мы изменим условия интерференции в области его изображения и увидим объект светлым на темном поле. При другой юстировке плечей можно получить светлопольное изображение. Как и в случае фазового микроскопа, контраст здесь пропорционален разности хода Δ , а не Δ^2 .

В некоторых конструкциях интерференционных микроскопов оба когерентных пучка проходят один и тот же путь, но в разных направлениях (за исключением, конечно, последнего отрезка перед плоскостью изображения). Каждый из пучков дает свое изображение объекта, причем одно изображение можно сместить относительно другого юстировкой зеркал. Тогда лучи одного пучка, прошедшие через объект (или отраженные от него), будут интерферировать с лучами другого пучка, не затронувшими объект, и наоборот. В результате получается удвоенное изображение исследуемого объекта.

Если в отсутствие объекта плоскость изображения не совпадает с плоскостями постоянства фаз интерферирующих когерентных пучков, а слегка повернута относительно них, то фон будет не однородным, а состоящим из

параллельных светлых и темных интерференционных полос. После введения объекта полосы в местах его изображения смещаются или (и) искривляются, причем смещение картины на одно расстояние между полосами отвечает вносимой объектом разности хода в одну длину волны неиспользуемого света.

Многолучевая интерференционная микроскопия использует расщепление исходного пучка не на два пучка, как в описанной выше двухлучевой схеме, а на множество. Она основана на рассматривании в микроскоп картины, получаемой в интерферометре Фабри — Перо. Последний представляет собой, как известно, систему из двух стеклянных пластин, обращенных друг к другу параллельными полупрозрачными (посеребренными) поверхностями. Луч, входящий в зазор между пластинами через одну из них, многократно отражается от полупрозрачных поверхностей и каждый раз при этом расщепляется на отраженный и проходящий. Все лучи, выходящие за пределы интерферометра через вторую пластину, интерферируют между собой, причем интенсивность света на выходе определяется разностью хода двух лучей, возникающих в результате двух последовательных отражений. При нормальном падении исходного параллельного пучка эта разность хода равна произведению удвоенной толщины зазора на показатель преломления заполняющего его вещества. Если бы интерферирующих лучей было только два, то складывались бы два гармонических колебания. В результате интенсивность света, прошедшего через интерферометр, была бы плавной (также гармонической) функцией разности хода лучей. В действительности интерферирует множество лучей, из-за чего интенсивность оказывается очень резкой функцией разности хода — она заметно отлична от нуля только для узких интервалов разности хода, обрамляющих значения, кратные длине волны падающего монохроматического света. Эта резкая зависимость — главная особенность многолучевой интерференции. Она обеспечивает высокую чувствительность прибора к введению в зазор между пластинами интерферометра объекта с иным показателем преломления, чем заполняющая его среда. Пусть, например, разность хода в интерферометре выбрана на краю интервала, отвечающего всплеску интенсивности. Тогда даже небольшая разность хода, вносимая объектом, сделает его видимым на темном фоне.

Если пластины интерферометра не строго параллельны, то картина в плоскости изображения микроскопа будет состоять из очень узких светлых полос на темном фоне. В месте изображения объекта полосы будут смещены и искривлены, причем их узость даст возможность фиксировать разности хода, в 20—30 раз меньшие длины волны, т. е. до 150—200 Å.

Многолучевая интерференционная картина может наблюдаться и в отраженном свете между одной из полупрозрачных пластин и хорошо отражающей (иногда также посеребренной) исследуемой поверхностью. Линии равной интенсивности, как в случае колец Ньютона, отвечают одинаковой разности хода двух лучей — падающего и отраженного от поверхности кристалла, т. е. одинаковой толщине зазора. Если на поверхности имеется крупная макроступень, то интерференционная линия на ней смещается, претерпевая разрыв (см. рис. 44, б). Ширина линий интерференции в таком простейшем методе сопоставима с расстоянием между ними, которое в свою очередь не превышает обычно 3 мкм. Эти обстоятельства ограничивают применимость метода исследованием общего рельефа поверхности, например наклонов крупных вихреобразных холмиков.

Разновидностью двухлучевого интерференционного микроскопа является поляризационный прибор, в котором два когерентных луча получаются после прохождения светового пучка через двупреломляющую кристаллическую

пластинку, где пучок расщепляется на обыкновенный и необыкновенный лучи. Изображения объекта, создаваемые этими двумя лучами, оказываются несколько смещенными друг относительно друга либо в направлениях, лежащих в плоскости изображения, либо по нормали к ней, и лучи интерферируют друг с другом. В результате при освещении белым светом возникает ярко окрашенная картина, на которой объекты, вносящие по любой причине дополнительную разность фаз, видны в виде областей иной окраски.

Конструкции и работа разнообразных интерферометров разобраны в книге Толанского (1955).

Эллипсометрия. Эллиптически поляризованный свет, как известно, можно представить как сумму двух линейно-поляризованных когерентных колебаний. С течением времени конец вектора электрического (и магнитного) поля эллиптической волны вращается с частотой, равной частоте света в плоскости, перпендикулярной направлению распространения луча. Соотношение главных полуосей эллипса и его ориентация определяются двумя независимыми параметрами, например отношением длин векторов электрического (магнитного) поля и разностью фаз в тех линейно поляризованных колебаниях, которые составляют данное эллиптическое. В качестве одного из этих колебаний при описании отражения удобно выбрать то, у которого вектор электрического поля перпендикулярен плоскости падения и, значит, параллелен отражающей плоскости, а в качестве другого — то, у которого электрический вектор лежит в плоскости падения. Первую волну называют s -волной, а вторую — p -волной. Угол между направлением электрического вектора p -волны и отражающей поверхностью равен углу падения луча. Из-за различной ориентации электрических (и магнитных) векторов относительно отражающей поверхности амплитуды и фазы обоих линейно-поляризованных волн меняются при отражении по-разному. Соответственно меняются форма и ориентация эллипса в отраженной волне по сравнению с падающей. Это изменение оказывается чрезвычайно чувствительным к состоянию поверхности — наличию на ней посторонних веществ или фаз даже в количествах порядка одного монослоя, систематических неоднородностей состава и рельефа поверхности и других особенностей, меняющих условия отражения от исследуемой поверхности. Измеряя разницу в параметрах, характеризующих эллиптичность до и после отражения, получают представление о состоянии поверхности. Обычно измеряют вносимый отражением сдвиг фаз между s - и p -волнами и отношение их коэффициентов отражения.

В эллипсометре свет источника проходит через поляризатор, отражается от образца, проходит анализатор и поступает в фотодетектор. На пути луча между объектом и поляризатором или анализатором стоит компенсатор, меняющий фазы s и p -волн и, следовательно, параметры эллипса поляризации. Теория и практика эллипсометрии описаны в книгах Горшкова (Горшков, 1974) и Аззама и Башары (Azzam, Bashara, 1977). Применение эллипсометрии позволило установить, например, существенное изменение количества хлора, адсорбированного гранью (100) GaAs, с изменением парциального давления $AsCl_3$ при химическом осаждении GaAs из газовой фазы (Theeten et al., 1977).

11.2. Ступени, винциальные холмики, образование дислокаций при росте из паров. Промежуточная жидкая фаза. Рис. 23, а, б представляет собой электронно-микроскопические фотографии поверхности NaCl, декорированной золотом. Для декорирования исследуемая поверхность орошается в течение нескольких секунд в вакууме молекулярным пучком, испускаемым нагретой капелькой золота (или серебра, платины, хрома). Температура поверхности

NaCl при этом не должна превышать $\sim 300^\circ \text{C}$. После напыления золота на поверхность, также в вакууме, напыляется сплошная пленка графита (из вольтовой дуги). Пленка графита с удерживаемыми ею частицами золота отделяется от кристалла (обычно растворением последнего) и рассматривается в электронном микроскопе. В процессе напыления золота образует кристаллики прежде всего в тех местах поверхности, где барьер для зарождения понижен, и тем самым декорирует эти неоднородности (см. п. 6.3). Ступени, как видно из рис. 23, а, б, маркируются цепочками близко расположенных частиц золота размером порядка сотен ангстрем. Тем не менее анализ взаимодействия наблюдаемых ступеней с полосами скольжения дает основание измерить высоту весьма тонких ступеней (Bassett, 1958). Минимальная высота оказывается равной $2,82 \text{ \AA}$, т. е. половине параметра решетки. Такую высоту имеют на рис. 23, а ступени с округлыми очертаниями. Полигонизованная спираль на рис. 23, а построена из ступени высотой $a = 5,64 \text{ \AA}$. Такие ступени распадаются на две с высотами $a/2$. Острова, образующиеся в результате разрастания зародышей испарения, видны на рис. 23, б.

Длительная генерация слоев роста или испарения в какой-либо точке поверхности ведет к появлению вокруг этой точки холмика роста или ямки испарения (растворения, травления) с обычно пологими ($0,1-10^\circ$) склонами (рис. 52, 53). При этом оказывается, что холмики (ямки), составленные концентрическими ступенями, возникающими, по-видимому, в результате последовательных актов двумерного зарождения на их вершинах, обеспечивают большие скорости роста (испарения), чем те, что составлены спиральными ступенями (Снегов, 1977). Следовательно, в описанных условиях механизм последовательного зарождения более эффективен, чем спирально-дислокационный.

На рис. 54 представлены кадры из кинофильма о росте кристалла паратолидина в установке, изображенной на рис. 35. Показаны последовательные стадии образования дислокации с большим вектором Бюргерса во входящем углу дендритного пластинчатого кристалла, растущего из газовой фазы на стеклянной подложке.

Соответствующая схема явления представлена на рис. 55. В результате непостоянства температуры вдоль кристалла или по каким-либо другим причинам одна ветвь скелета оказывается смещенной относительно другой в направлении, перпендикулярном плоскости пластинки (вектор на рис. 55, а). Локализация напряжений и примесей в вершине входящего угла и (по-видимому, главное) недостаточный приток кристаллизующегося вещества в этой области задерживают рост в окрестности вершины и дают начало каверне (см. рис. 54, а; 55, б). Когда стенки каверны смыкаются, образуя полый (или начиненный примесью или маточной средой) канал, то из-за сдвига ветвей скелета точного совпадения атомных сеток не получается, и на линии смыкания стенок появляется винтовая дислокация (см. рис. 54, б; 55, в, г). Отвечающая ей ступень, сначала короткая (см. рис. 54, б, в; 55, г), при разрастании входящего угла удлиняется и по достижении длины, соизмеримой с радиусом критического зародыша, начинает расти и приобретать спиральную форму (см. рис. 54, г—з; 55, д—е). Рассмотренный входящий угол, перемещаясь в процессе роста, может, разумеется, образовать не одну дислокацию. Подтверждение тому — несколько дислокаций, обычно расположенных вдоль траектории движения вершины входящего угла. Дислокации эти имеют различные знаки, что свидетельствует о случайном характере деформаций при разрастании входящего угла. Аналогичный процесс образования дислокаций имеет место и на начальных стадиях роста из раствора. Дислокации

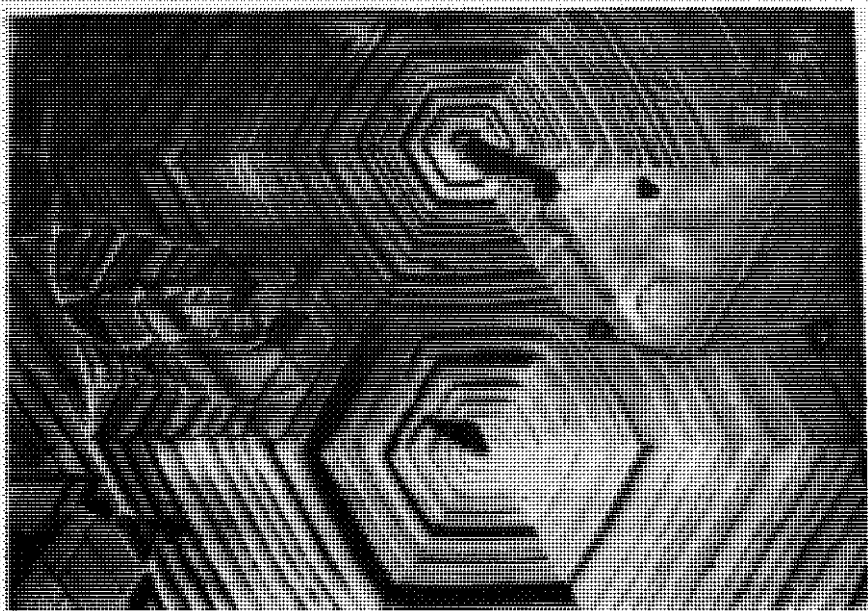


Рис. 52

Видиальные холмики роста на кристаллах ZnO , образовавшихся из газовой фазы (Рабаданов и др., 1970), увеличение $\times 500$

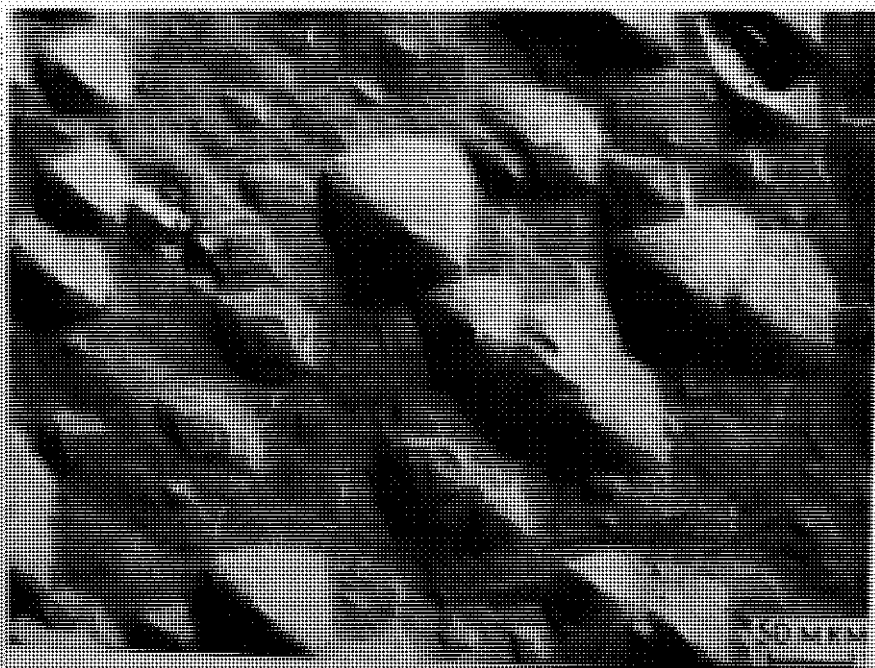
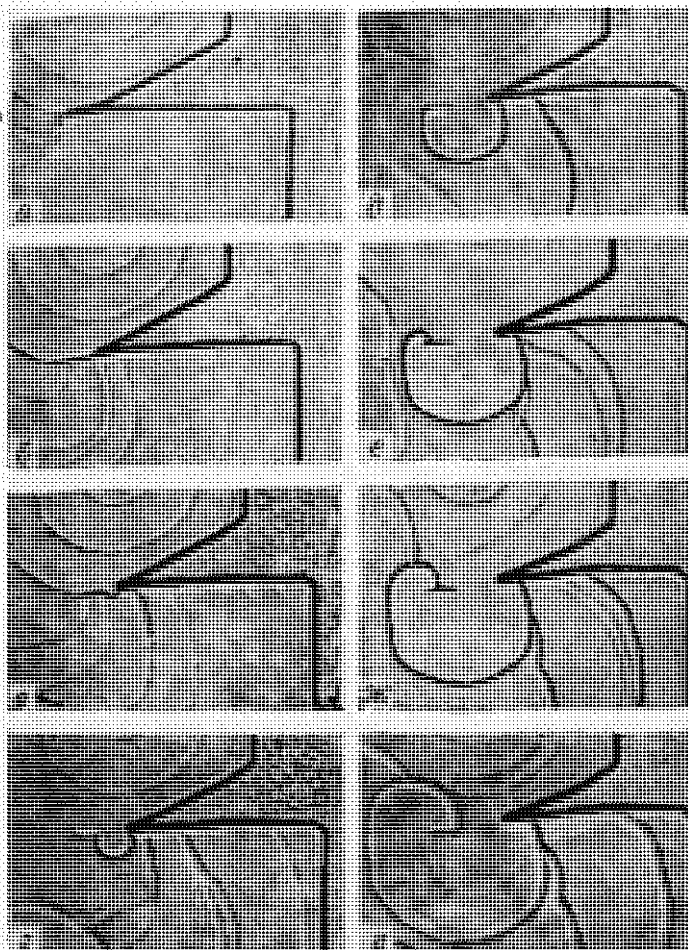


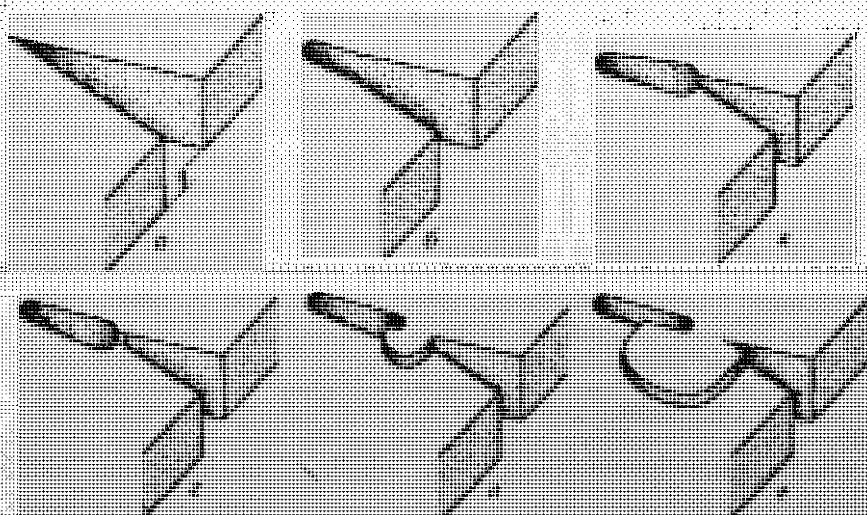
Рис. 53

Поверхность кристаллов ZnO , выращенная в газовой фазе. Поверхность имеет сложную структуру. Фото М. Г. Пина и М. А. Рабаданова



Р и с. 54
Последовательные стадии
образования дислокаций в
кристаллах паратунгстена
(Исмаилов, Дукова, 19566),
увеличение $\times 300$

Р и с. 55
Схема образования винтовой
дислокации во входящем уг-
лу дендритного кристалла



в пластинчатых кристаллах образуются и при захвате этими кристаллами посторонних частиц (Козловский, 1958). Образование дислокаций обсуждается также в § 18.

Рис. 56 демонстрирует еще одно интересное явление при росте из паров вблизи тройной точки на фазовой диаграмме — образование капель жидкости — расплава (Леммлейн и др., 1960; Дукова, 1971), или, скорее, эвтектического раствора на поверхности (см. § 10). В местах смачивания этими каплями торцов ступеней последние растут уже не из пара, а из раствора (расплава) и имеют поэтому значительно большую скорость роста. В результате вслед за каплями возникают видимые на рис. 56 «протуберанцы». Иногда капли исчезают, как только коснутся ступени. Косвенным свидетельством появления жидкой фазы на торцах ступеней при росте из паров является улучшение видимости ступеней вблизи точки плавления кристалла.

11.3. Кинематические волны и макроступени. Кинематическая волна плотности ступеней представляет собой сгущение или разрежение в шлелоне элементарных ступеней; она движется вдоль поверхности кристалла со скоростью, зависящей от плотности ступеней в этом сгущении или разрежении. Кинематические волны плотности ступеней и макроступени исследовались, например, на кристаллах паратолуидина. Методика наблюдения состояла в регистрации интенсивности монохроматического света, проходящего в поляризационном микроскопе через кристалл и затем через узкую щель, расположенную параллельно торцам ступеней. Изменение интенсивности сигнала при прохождении ступени в поле зрения щели фиксировалось фотоэлектронным умножителем. Таким путем удалось отмечать прохождение элементарных ступеней высотой $\sim 20-30 \text{ \AA}$ (Бартини и др., 1963).

Концентрические кинематические волны на поверхности кристалла бромата натрия NaBrO_3 , выросшего из водного раствора, видны на фотографии (рис. 57), снятой в обычном микроскопе. Эти волны окружают источник слоев роста и сформировались на склонах созданного им видцинального холмика.

Чтобы понять механизм образования кинематических ударных волн, рассмотрим профиль послойно растущей поверхности, на которой в начальный момент времени возникло уплотнение ступеней AB (рис. 58, а). Причиной уплотнения может быть, например, временное возрастание пересыщения в точке, испускающей ступени. Скорость ступеней зависит от расстояния между ними (§ 9). Например, взаимное торможение ступеней по законам (75) и (77) ведет к зависимости $v(\lambda)$ типа изображенной на рис. 40. Поэтому участок наибольшей плотности ступеней (т. е. участок, где λ мало) должен двигаться с наименьшей скоростью: ступени, расположенные левее A , догоняют сгущение и, присоединяясь к нему, образуют в конце концов ребро C (рис. 58, б), на котором наклон поверхности, т. е. плотность ступеней, меняется скачком. Такое сгущение со скачком плотности ступеней (т. е. ребром на поверхности) называется ударной волной плотности. Кинематическая волна распространяется по поверхности со скоростью $(R_1 - R_2)/(p_1 - p_2)$, где p_1 и p_2 — тангенсы углов наклона поверхности θ_1 и θ_2 по обе стороны ребра C ($p_{1,2} \simeq \theta_{1,2}$, так как эти углы малы), а R_1 и R_2 — соответствующие значения скорости R (Кабрера, Кольман, 1968; Чернов, 1961; Cabrera, Vermilyea, 1958; Frank, 1958). Со временем скорость волны и величина скачка $p_1 - p_2$ уменьшаются, и в конце концов волна должна исчезнуть, если не будет стабилизирована примесями или другими факторами. Обычно волны на соседних холмиках роста не успевают затухать до аннигиляции со ступенями противоположного знака на соседних холмиках роста. На всех холмиках роста одной грани обычно выдерживается одна и та же последовательность крупных и

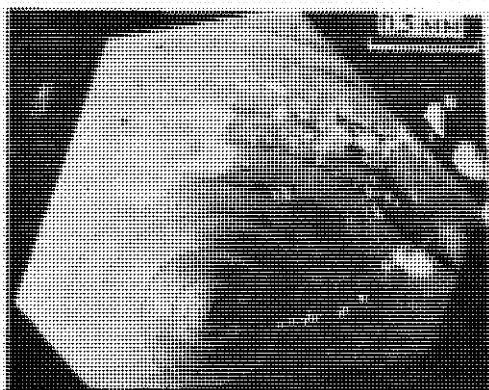


Рис. 56

Капли жидкости на поверхности кристалла β -метилнафталина, растущего из паров (фото Е. Д. Дуковой), увеличение $\times 70$

Рис. 57

Кинематические волны плотности ступеней на поверхности кристалла NaBrO_3 (Петров и др., 1967)

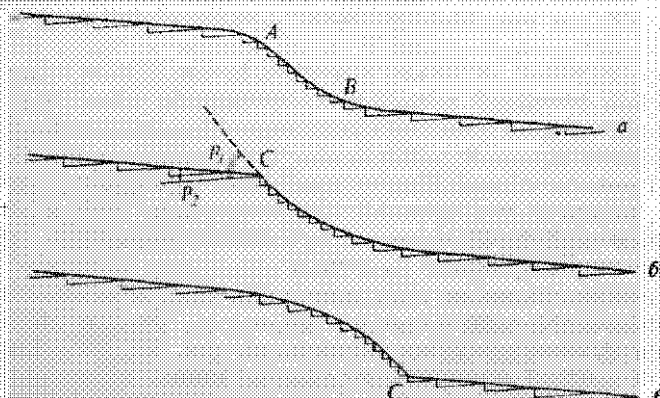


Рис. 58

Схема образования кинематических волн плотности ступеней

Тангенсы соответствующих углов обозначены через p_1 и p_2

мелких кинематических волн и расстояний между ними. Это означает, что они вызваны флуктуациями температуры и концентрации в объеме маточной среды из-за конвекции, плохого термостатирования и т. д., возникающими практически одновременно над различными участками одной грани или даже над всеми гранями кристалла. Иногда наблюдаются кинематические волны, в которых ребро находится впереди по ходу движения (см. рис. 58, в). Такая конфигурация отвечает взаимному ускорению ступеней.

Взаимное ускорение ступеней может возникнуть, в частности, из-за адсорбции на растущей поверхности примеси, тормозящей рост (п. 12.2) и захватываемой кристаллом. В самом деле, на каждое данное место атомы гладкой террасы между соседними ступенями примесь поступает в «мертвой

экспозиции» между образованием этого места предыдущей ступенью и погребением его в кристалл после прохождения следующей. Чем больше плотность ступеней, тем короче упомянутый «период экспозиции», тем ниже концентрация примеси на террасе и на торцах ступеней, тем выше скорость ступени (п. 12.2). Описанный эффект взаимного ускорения ведет к зависимости $b(p)$, имеющей участок положительной кривизны, где $\partial^2 b / \partial p^2 > 0$. Такой участок имеется на штрихпунктирной кривой рис. 36, а вблизи $p = 0$.

Кинематические волны при наблюдении в оптический микроскоп воспринимаются обычно как ступени макроскопической высоты. Возможен, однако, и другой тип макроскопических ступеней, у которых торцы образованы гранями с простыми кристаллографическими индексами (истинные макроступени). Электронно-микроскопические исследования показали, что торцы таких макроступеней сами растут послойно.

Наиболее общей причиной существования истинных макроступеней с сингулярными кристаллографическими гранями на торце является анизотропия поверхностной энергии. В самом деле, согласно § 4 поверхности, для которых $(\alpha + \partial^2 \alpha / \partial \varphi_1)$ или $(\alpha + \partial^2 \alpha / \partial \varphi_2)$ отрицательны, неустойчивы и должны распадаться с образованием макроступеней. Устойчивыми далее являются лишь такие конфигурации вершин и ребер, которые присутствуют на равновесной форме кристалла (Чернов, 1964; Herring, 1951, 1953). Поэтому если равновесная форма содержит макроскопически острые ребра и вершины, то при росте таких кристаллов на сингулярных гранях должны образовываться макроступени. Напротив, если кристалл равновесной формы в данных условиях (т. е. при данном составе маточной среды, температуре, давлении) имеет макроскопически округлые «ребра» и «вершины», то истинных ограниченных макроступеней на его растущих поверхностях быть не может, даже если они сингулярны.

Говоря об острых или округлых вершинах и ребрах, мы не имеем в виду их атомную шероховатость, имеющую место для элементарных ступеней при $T > 0$. Флуктуации, вызывающие шероховатость элементарных ступеней, должны размывать и ступени высотами порядка десятка параметров решетки и меньше, когда коллективное взаимодействие еще не очень существенно. Эксперимент, однако, показывает, что округлыми формами роста (§ 16), и, следовательно, шероховатыми торцевыми поверхностями обладают иногда ступени и пластинчатые кристаллы толщиной до 1000 Å.

Отличить истинные макроступени от кинематических волн в оптическом микроскопе трудно. Косвенным свидетельством отсутствия огранки торца макроступени служит округлость контуров ступени (см. рис. 56, 57), свидетельствующая о большой средней плотности изломов на торце.

Макроскопические ступени в процессе роста часто распадаются на более тонкие, как это можно видеть, например, на рис. 46 и 54, 2. Наоборот, тонкие ступени, имея большую скорость роста (см. (75), (77); рис. 39), догоняют толстые и сливаются с ними. Таким образом, на растущей поверхности существует широкий спектр высот ступеней, причем средняя высота зависит от пересыщения, наличия примесей и других условий роста.

12. Влияние примесей на процессы роста

12.1. Смещение равновесия.

Примеси — небольшие добавки веществ, присутствующих в маточной среде или кристалле. Термодинамически примесь смещает точку равновесия между кристаллом и средой (паром, раствором, расплавом) в соответствии с диаграммой состояния. Поэтому пересыщение

или переохлаждение для роста или декристаллизации в присутствии примеси должно определяться с учетом соответствующей диаграммы состояния. Например, примеси KCl , KBr , KI , $(NH_4)_2SO_4$, введенные в водный раствор алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, понижают растворимость квасцов в соответствии с законом действующих масс. Добавка хрома повышает растворимость алюмокалиевых квасцов. Общеизвестно понижение точки плавления воды при добавлении поваренной соли. Изменения растворимости и температуры плавления пропорциональны обычно концентрации примеси¹. Коэффициент пропорциональности, естественно, различен для разных систем. Например, добавление ~ 2 вес. % Cr к раствору алюмокалиевых квасцов при $25^\circ C$ повышает растворимость квасцов примерно на 2 вес. % (без примеси их растворимость $\simeq 15$ вес. %), т. е. коэффициент пропорциональности в зависимости растворимости от концентрации примеси имеет величину порядка единицы. Наклон линии ликвидуса $m = \partial T_0 / \partial C_i$ в системе $Pb-Bi$ при малых концентрациях висмута составляет $\sim 3^\circ$ на 1 вес. % висмута. Разумеется, приведенные коэффициенты отнюдь не абсолютны, и в каждом конкретном случае необходимо обращаться к диаграммам состояния.

Добавочный компонент, содержащийся в растворе в сравнительно больших количествах (порядка десятков процентов), меняет, вообще говоря, состав, строение и количество образующихся в растворе сольватных комплексов, а это в свою очередь может привести к изменению скорости роста, связанному с изменением характера и скорости кинетических процессов. Анализ корреляции между влиянием третьего компонента на растворимость и скорость роста кристаллов в водных растворах (Трейвус, 1979) показывает, что если растворимость падает, то кинетический коэффициент пропорциональности между нормальной скоростью роста V и безразмерной движущей силой кристаллизации $\Delta\mu/kT$ в экспериментально определенных линейных зависимостях $V(\Delta\mu)$ растет.

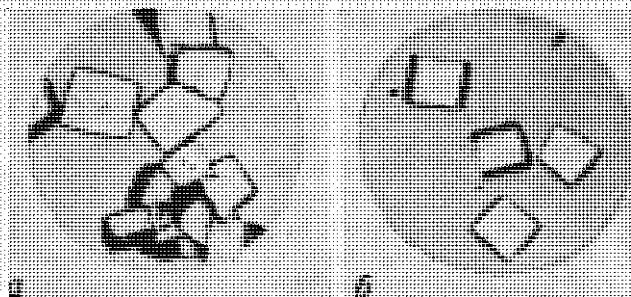
Если введение третьего компонента создает в растворе комплексы, близкие к строительным единицам кристалла, то упомянутый выше кинетический коэффициент кристаллизации увеличивается. Например, в системе $FeCl_2 \cdot 4H_2O - HCl - H_2O$ добавление HCl в раствор ведет, по-видимому, к замене одной или двух молекул воды в октаэдрическом окружении иона Fe^{2+} в комплексе $[Fe \cdot 6H_2O]^{2+}$ на ионы Cl^- и образованию группы, входящей в структуру кристалла (Трейвус, 1979). Влияние структуры раствора на скорость кристаллизации было великолепно продемонстрировано Тростом (Troost, 1968, 1971), который наблюдал отличающиеся в несколько раз скорости зарождения и роста кристаллов $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ из растворов различных полиморфных модификаций этого вещества.

12.2. Адсорбция. Кинетически действие примеси складывается из влияния на процессы переноса в объеме и на явления кристаллизации на поверхности. Примесь, вообще говоря, меняет структуру жидкой фазы и поэтому влияет на коэффициенты диффузии, однако это влияние обычно мало (при молярных концентрациях примеси $C_i \ll 1$). Еще меньше влияние примеси на теплопроводность при обычно используемых температурах кристаллизации. Изменение структуры жидкости может, однако, сказываться и на строении приповерхностного слоя раствора, где концентрация примеси благодаря адсорбции повышена, и менять диффузионное сопротивление более значительно. Например, по данным Маллина (Mullin, 1972, с. 197), акваионы $M(H_2O)_6^{3+}$,

¹ Практически присутствие примеси ведет к некоторому размытию наблюдаемой температуры плавления образца из-за флуктуаций концентрации примеси.

Рис. 59

Кристаллы NH_4Cl , выросшие в присутствии ионов Cd^{2+} (а) и $[\text{ZrO}]^{2+}$ (б) (Yamamoto, 1933) (ср. рис. 14), увелич. $\times 27$.



где M — Sr , Al или более сложные образования, имеют размеры достаточно большие, чтобы, будучи притянуты фосфатными группами на поверхности кристаллов дигидрофосфата аммония или калия (ADP или KDP), акранировать эти поверхности от поставки новых строительных единиц. Ионы примеси, адсорбированные на поверхности, также сохраняют часть своей сольватной оболочки и могут достаточно эффективно экранировать растущую поверхность.

Наиболее сильное действие примесь оказывает на процессы кристаллизации на поверхности (*Adsorption et croissance cristalline*, 1965). Основа этого воздействия опять-таки связана с адсорбцией примеси в виде атомов, молекул, комплексов или даже агрегатов в различных положениях на поверхности — в изломах, на ступенях, на атомно гладких участках грани и т. д. Концентрация примеси в различных положениях зависит прежде всего от энергии связи примесной частицы с решеткой на этих местах. При физической адсорбции это несколько килокалорий на моль, а при химической — десятки (а иногда и больше сотни) килокалорий на моль (Boistelle e. a., 1974).

Частицы примеси имеют иные размеры, чем те атомы, ионы или комплексы, которые они могут замещать в кристалле. Кроме того, примесный ион, атом или молекула образуют более или менее прочные агрегаты с частицами маточной среды. Последнее в особенности относится к растворам, в которых возможно образование прочных комплексов примеси с ионами растворителя. Указанные причины препятствуют вхождению примеси в кристалл.

Роль примеси могут играть также атомы и ионы, входящие в состав химического соединения, или продукты химической реакции, если кристаллизация идет в результате этой реакции.

Если плохо входящая в кристалл примесь прочно адсорбирована изломом, то такой излом (или ступень, или поверхность в целом) лишается возможности присоединять новые частицы, слагающие кристалл. Поэтому примесь снижает скорость роста, естественно, по-разному для граней с различными поверхностными структурами. Излом с примесной частицей выбывает из числа мест роста до тех пор, пока примесь термически или химически не десорбируется или не будет вытеснена (или замурована) строительной единицей кристалла.

Оценим плотность свободных от примеси изломов. Для ступени на поверхности кристалл — на расстояние λ , между свободными изломами в приближении изотермии адсорбции Ленгмюра (т. е. для не взаимодействующих друг с другом атомов примеси)

$$\lambda_i = \lambda_0 + \xi_i P_i,$$

где P_i — давление пара примеси, а постоянная

$$\xi_n \approx \frac{a (kT)^{1/2}}{2 (2\pi m_i)^{3/2} v_i^3} \exp \frac{\varepsilon_i}{kT}.$$

Здесь m_i — масса частицы примеси, v_i — частота ее тепловых колебаний как целого. Если энергия адсорбции в изломе $\varepsilon_i = 0,5$ эв (т. е. ~ 12 ккал/моль), $m_i = 50 \cdot 1,6 \cdot 10^{-24}$ г, $T = 300^\circ \text{K}$, то $\xi_n \approx 0,1$ а (мм рт. ст.)⁻¹. Следовательно, даже примесь с указанной сравнительно низкой энергией адсорбции существенно уменьшит плотность свободных изломов уже при $P_i \approx \approx 1$ мм рт. ст. Химически адсорбируемая примесь, для которой теплота адсорбции может составлять многие десятки килокалорий на моль (например, для Cl на Si ~ 100 ккал/моль), будет отравлять ступени соответственно при значительно меньших концентрациях в газовой фазе.

Вполне аналогичное рассмотрение для ступени на границе кристалл—раствор дает схожую с (92) линейную зависимость плотности свободных изломов от атомной концентрации примеси в растворе вблизи от ступени:

$$\lambda_i = \lambda_n + \xi_{\text{раст}} C_i, \quad (93)$$

$$\xi_{\text{раст}} = \frac{a}{2\Omega v_i^3} \left(\frac{kT}{2\pi m_i} \right)^{3/2} \exp \frac{\varepsilon_i}{kT}.$$

При $m_i = 50 \cdot 1,6 \cdot 10^{-24}$ г, $v_i = 10^{12}$ сек⁻¹, $\varepsilon_i = 5$ ккал/моль получим $\xi_{\text{раст}} \approx 10^5$ а, т. е. относительной атомной концентрации примеси $C_i \approx \approx 10^{-4} = 10^{-2}$ мол. % уже достаточно, чтобы заметно снизить скорость роста (если $\lambda_n \approx 5-10$ а).

Поскольку ступени шероховаты, их кинетические коэффициенты как при росте из паров, так и при росте из растворов естественно считать пропорциональными плотности свободных изломов (ср. формулу (68) § 8):

$$\beta_{\text{ст}}(C_i) = \beta(0) \frac{\lambda_n}{\lambda_i}.$$

Использование кинетического коэффициента в таком виде в соотношениях § 10 дает нормальные скорости роста граней при различных механизмах роста в присутствии примеси.

Скорости роста согласно (75) и (77) уменьшаются с уменьшением кинетического коэффициента, поэтому введение примеси, отравляющей изломы, ведет, как правило, к падению скорости роста. Аналитическое выражение этой зависимости весьма громоздко. Наиболее существенной качественной ее особенностью для дислокационного роста оказывается расширение области квадратичной зависимости скорости роста от пересыщения в присутствии примеси. Экспериментальные зависимости скорости роста от концентрации примеси разбираются в следующем разделе. По своему общему характеру они согласуются с зависимостью, получаемой из рассмотренной модели отравления изломов. Детальные сопоставления пока не выполнены из-за недостатка количественных данных об элементарных актах роста и адсорбции.

Можно представить себе другой механизм замедления роста из-за влияния примеси. При адсорбции примеси на атомно гладких участках поверхностидвигающиеся ступени должны «счищать» эту примесь, т. е. производить работу по отрыву атома примеси или содержащего его комплекса от поверхности. В дальнейшем отодвинутый ступенью атом (комплекс) может адсорбироваться на новой поверхности, образованной ступенью. Таким образом, возникает

связанный с примесью дополнительный потенциальный барьер для роста. Высота этого барьера — порядка энергии связи примеси с гладкой поверхностью. Примесный панцирь (или даже панцирь из растворителя, который также иногда рассматривают как примесь) особенно прочен, если связан коллективным взаимодействием частиц на поверхности (§ 3). Примесный адсорбционный слой раствора препятствует, конечно, не только движению имеющих ступеней, но и образованию зародышей, что может вести к аномальной немонотонной зависимости скорости роста от температуры (Сипягин, Чернов, 1972; Чернов, Кузнецов, 1969; Chernov, Sipyagin, 1979; Dugua, Simon, 1978).

Примесь чрезвычайно сильно влияет не только на послойный рост, но и на послойное растворение кристаллов. Например, при добавлении 10^{-6} вес. % FeCl_3 к воде тангенциальная скорость движения ступеней резко снижается и характер травления этой водой щелочно-галогидных кристаллов меняется, обеспечивая переход от режима полировки к избирательному травлению на дислокациях (Гилман и др., 1959).

Заметные концентрации примеси могут изменять состав и структуру комплексов в растворе (см. п. 12.1), а также состав и структуру поверхностного адсорбционного слоя и вызывать не только уменьшение, но и увеличение скорости роста. Возможно, таков механизм сильного (на 30—60%) ускорения роста кристалла гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из водного раствора в присутствии примеси 0,5M NaCl (Веппеша е. а., 1977), а также кристаллов BaSO_4 в присутствии $\sim 10^{-6}\text{M}$ NH_3 (G. H. Napcollas, частное сообщение).

Адсорбция примесей на торцах ступеней, снижая их удельную линейную энергию, увеличивает вероятность образования двумерных зародышей, а в случае дислокационного роста уменьшает расстояние между витками спиральной ступени. Оба эти эффекта также действуют в сторону увеличения скорости роста. Однако пока не ясно, связано ли наблюдаемое иногда небольшое увеличение скорости роста при введении примеси (см., например, (Troost, 1968)) именно с ними. Нельзя исключить также того, что ускорение роста при малых концентрациях примеси может быть и следствием провоцирования двумерного зарождения отдельными молекулами примеси на атомно гладких участках.

Ускорение поверхностных процессов кристаллизации и декристаллизации вызывается также примесями, обеспечивающими отвод продуктов реакции или играющими каталитическую роль. Например, добавление долей весового процента воды в ледяную уксусную кислоту (травитель) резко увеличивает скорость травления щелочногалогидных кристаллов, по-видимому, повышая их растворимость (Рожанский и др., 1961).

В качестве параметров, определяющих степень влияния примеси на рост в растворах, называют размер и «сжимаемость» иона и его заряд. Это влияние усиливается с увеличением заряда катиона и уменьшением его радиуса (Mullin, 1972).

В силу всего сказанного влияние примеси должно зависеть от энергии образования химических соединений примесь — кристалл и примесь — растворитель, растворимости этих соединений, коэффициента распределения (см. ниже, п. 13.2), pH раствора, температуры кристаллизации.

Средняя плотность изломов на атомно шероховатой поверхности гораздо выше, чем на поверхности, растущей послойно. Поэтому при нормальном росте для отравления изломов требуется количество примеси, на 3—5 порядков большее, чем при послойном росте. Действительно, опыт показывает, что влияние примеси на скорость роста из расплавов веществ с низкими энтро-

пьямп плавления сводится к смещению температуры плавления. Если, однако, количество примеси достаточно, чтобы заметно понизить температуру плавления или повысить поверхностную энергию, то поверхность может из шероховатой превратиться в гладкую. Соответственно скорость роста при том же переохлаждении будет гораздо меньше, чем в чистом расплаве. Если, напротив, добавление второго компонента ведет к уменьшению отношения средней поверхностной энергии в расчете на элемент поверхности фазовой границы к температуре, то возможен переход от гладкой к шероховатой поверхности и резкое увеличение скорости роста (Воронков, Чернов, 1966).

Обратимый переход от нормального к послойному росту кристаллов висмута из расплавов Bi—Sn и Bi—Pb наблюдался в узкой области изменения концентрации второго компонента: олова в области 3,5—4 вес.%, свинца в области 16—17 вес.% (Колганова и др., 1975).

Кристаллы NH_4Cl в водном растворе имеют атомно шероховатые поверхности, что следует из округлости их форм равновесия и роста (см. рис. 14). При добавлении в раствор двух- и трехвалентных катионов Cd^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , $[\text{ZrO}]^{2+}$, Fe^{3+} и других кристаллы хлористого аммония растут ограниченными (рис. 59) (Yamamoto, 1933).

12.3. Зависимости скорости роста и морфологии кристаллов от концентрации примеси. Рассмотрим более подробно количественные данные о влиянии примесей на скорость роста. Типичная зависимость скорости роста грани (131) кристалла KClO_4 от концентрации примеси красителя лонсо $3R$ при различных температурах кристаллизации представлена на рис. 60. Приведенные кривые ясно показывают уменьшение скорости роста с увеличением концентрации добавленной примеси и хорошо описываются эмпирической формулой (Bliznakov, 1965)

$$V = V_0 - (V_0 - V_\infty) n_i, \quad (94)$$

где V_0 и V_∞ — соответственно скорости роста в отсутствие примеси ($C_i = 0$) и при достаточно большой ее концентрации, а величину n_i можно приближенно трактовать как долю изломов, закрытых примесями, по отношению к их количеству на границе с чистым раствором. При этом, очевидно, выражение (94) при $V_\infty > 0$ отвечает конечной вероятности роста также на изломах, в которых находятся частицы примеси. Рост на таких отравленных изломах возможен путем «замуровывания» примеси или ее оттеснения кристаллизующейся единицей. Доля n_i отравленных изломов выражается через экспериментально легко измеряемую концентрацию примеси C_i в объеме маточной среды. Именно, в случае изотермы адсорбции Лэнгмюра

$$n_i = C_i / (A + C_i), \quad (95)$$

где постоянная $A \sim \exp(-\epsilon_{is}/kT)$, ϵ_{is} — энергия адсорбции примеси. Подставляя (95) в (94), получим

$$\frac{1}{V_0 - V} = \frac{1}{V_0 - V_\infty} + \frac{A}{(V_0 - V_\infty) C_i}. \quad (96)$$

Эта формула означает линейную зависимость величины $(V_0 - V)^{-1}$ от $1/C_i$, которая в ряде случаев действительно выполняется на опыте (рис. 61). Далее, согласно (95) должна иметь место линейная зависимость $\ln A$ от $1/T$, причем наклон этой прямой дает энергию адсорбции примеси в условиях роста кристалла. Пропорциональность $\ln A$ и $1/T$ действительно имеет место, хотя пока исследован небольшой интервал температур (см. рис. 61). Соответствующие энергии адсорбции для некоторых кристаллов и примесей даны в табл. 7.

Рис. 60
Зависимость скорости роста из раствора грани (131) кристалла $KClO_4$ от концентрации C_i красителя попсо 3R. Температуры опыта показаны на кривых (Bliznakov, 1965)

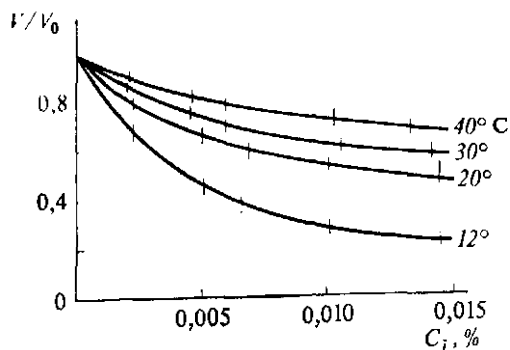
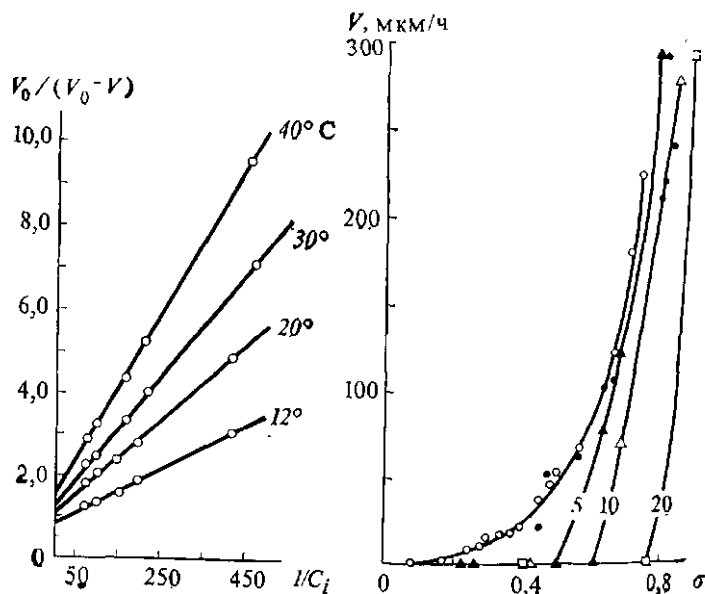


Рис. 61
Изотермы зависимости скорости роста от концентрации примеси по данным рис. 60 (Bliznakov, 1965)

Рис. 62
Зависимость скорости роста кристаллов $Na_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ от пересыщения в чистом растворе (левая кривая) и в присутствии додецилбензилсульфоната натрия в количестве 5, 10 и 20 мг/л (показаны цифры на кривых) (Troost, 1968)



Судя по низким (до 10 ккал/моль) энергиям адсорбции, мы имеем здесь дело с физической адсорбцией, как этого и следует ожидать для примесей органических красителей. Выражения (94) и (95) предполагают фактически, что скорость роста пропорциональна плотности изломов (и, следовательно, ступеней). В действительности, как упоминалось выше, эта зависимость более сложная.

Таблица 7. Энергия адсорбции (Bliznakov, 1965)

Кристалл	Примесь	Грань	Энергия адсорбции, ккал/моль
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	(111)	4,18
KBr	Фенол	(100)	5,10
$KClO_4$	Попсо 3R	(131)	3,68

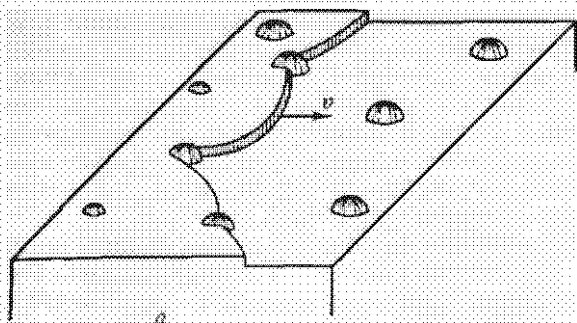
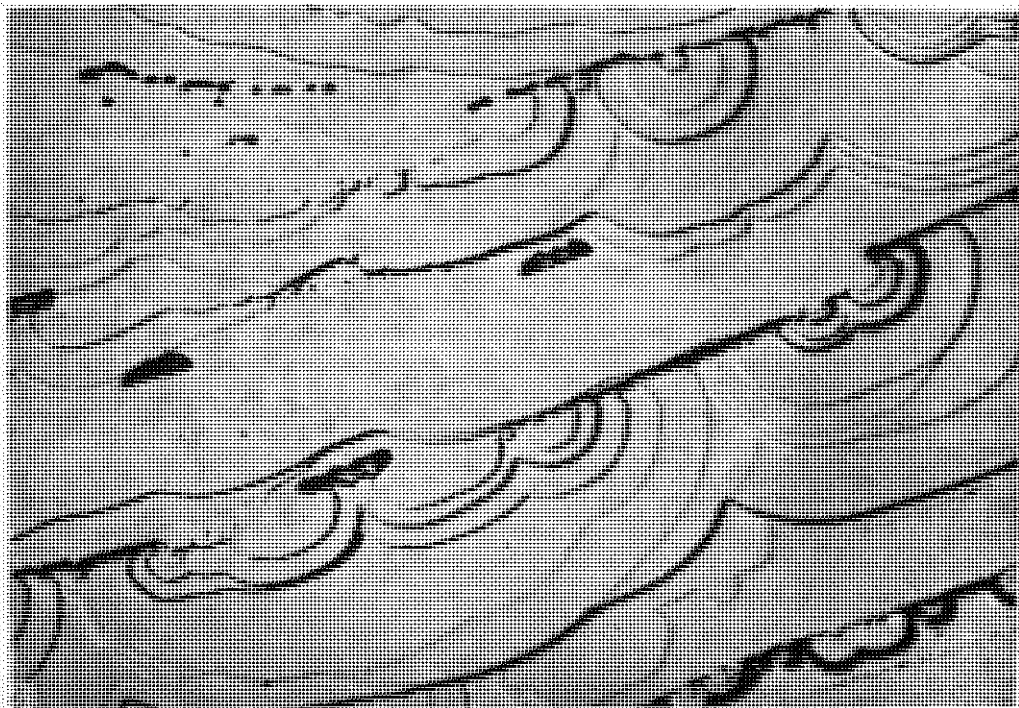


Рис. 63

Торможение ступени прочно адсорбированными и плохо захватываемыми частицами примеси

а — схема;

б — фото базисной грани кристалла SiC, выросшего из пара, в отраженном свете (Леминг, 1952), увеличение $\times 250$



Кроме описанного выше главного, хотя и достаточно сильного, уменьшения скорости с увеличением концентрации примеси, наблюдается и другой тип зависимости $V(C_1)$. Для нее характерно существование критической концентрации примеси, такой, что при больших концентрациях кристалл практически не растет. Пример системы, обладающей этим эффектом, — водный раствор $\text{NaCl} + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Glasner, Zidon, 1974). Другой пример — влияние додецилбензилсульфоната натрия $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ на рост кристаллов $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (рис. 62). Из зависимостей скорости роста от пересыщения при разных концентрациях примеси на рис. 62 видно увеличение критического пересыщения с ростом концентрации примеси. Одно из возможных объяснений этого эффекта состоит в следующем (Sabrega, Vermylen, 1958). На поверхности имеются частицы примеси, прочно адсорбированные и достаточно большие по сравнению с параметром основной решетки. Ступень,

достигнув такой частицы, останавливается в месте контакта и начинает обгибать ее. Между соседними частицами примеси образуется выпуклый участок ступени (рис. 63, а), который требует для своего роста большего пересыщения, чем прямолинейные участки, и поэтому его движение замедлится. Если же среднее расстояние между частицами примеси меньше диаметра двумерного критического зародыша, то ступень остановится вовсе¹. Взаимодействие макроступеней с посторонними макрочастицами на поверхности SiC, аналогичное рассмотренным микропроцессам, видно из рис. 63, б.

Адсорбция примеси протекает по-разному на разных гранях и по-разному влияет на кинетику роста данной грани при различных пересыщениях. Поэтому в координатах концентрация примеси—пересыщение можно очертить области роста кристаллов разных форм. Это изображение называется морфодромой (Керн, 1968). Примеси, адсорбируясь на поверхности, меняют не только скорости роста и облик всего кристалла в целом (см. п. 16.1), но и морфологию послойно растущих граней. Например, грани куба щелочно-галогенных кристаллов, растущих из водных растворов, покрыты крупными нерегулярными ступенями, благодаря чему образующиеся кристаллы содержат много включений (§ 16). Добавление в раствор двухвалентных тяжелых ионов (Pb, Cu, Sn, Cd и др.) превращает поверхность роста в зеркально гладкую (Бапп, Эмметт, 1950; Yamamoto, 1933; Kleber, Schiemann, 1966). Такая поверхность растет, скорее всего, элементарными или близкими к ним слоями, кристаллы не захватывают включений (см. § 16) и вырастают поэтому совершенно прозрачными на вид. Последнее не исключает, конечно, наличия в них коллоидных включений или тем более атомной примеси.

Если энергия адсорбции достаточно велика, то количество примеси на поверхности может быть немалым даже в случае ее малой концентрации в объеме. В этих условиях на поверхности может начаться эпитаксиальная кристаллизация самой примеси, и скорость роста основного кристалла может упасть до нуля.

Поскольку структура поверхности и механизм роста зависят от состава растворителя, иногда говорят, что тот или иной растворитель можно рассматривать как примесь, присутствующую в большом количестве.

Большой фактический материал о влиянии примесей и среды на формы роста собран в книге Бакли (Бакли, 1954).

13. Захват примесей:

классификация и термодинамика

13.1. Классификация. Гомогенный и гетерогенный захват. Примесь, имеющаяся в маточной среде, обычно захватывается растущим кристаллом как в виде отдельных атомов, ионов, молекул или комплексов атомного размера — пар, троек (гомогенный захват), так и в виде коллоидных ($\sim 10^{-5} - 10^{-6}$ см) или макроскопических включений (гетерогенный захват).

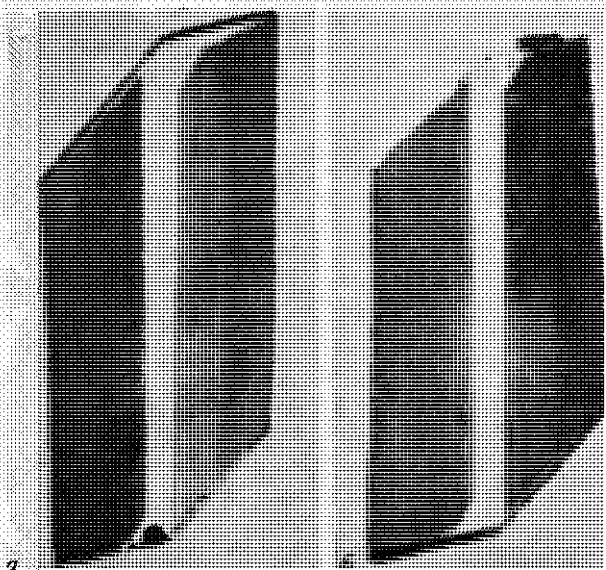
Равновесный и неравновесный захват. В случае гомогенного захвата образуются твердые растворы (смешанные кристаллы), концентрация которых либо равна термодинамически равновесной при температуре кристаллизации (§ 1), либо отличается от нее и зависит также от кинетики процесса. Поэтому говорят о термодинамически равновесном или неравновесном захвате. Гетерогенный захват всегда неравновесный.

¹ Описанный процесс торможения ступеней сходен с торможением дислокаций, движущихся в кристалле с примесью под действием нагрузки (см. т. 2, гл. V).

Рис. 65

Аномальный плеохроизм в пирамидах роста малого ромбоэдра кристалла искусственного кварца

Темные участки на фотографиях — пирамиды роста грани малого ромбоэдра r светлая полоса — затравка (Цинобер, Самойлович, 1975)



Концентрация и состояние гомогенно и гетерогенно захваченной примеси редко бывают постоянными в объеме кристалла. Можно выделить три главных типа неоднородности в распределении примеси — секториальные, зонарные и структурные. Неоднородное распределение примеси всегда термодинамически неравновесно.

Секториальная неоднородность. Количества примеси различны в различных пирамидах роста, т. е. в секторах кристалла, материал которых образовался в результате роста различных граней. Такая неоднородность кристалла называется секториальным строением (рис. 64). Разумеется, секторы различаются не только по концентрации и виду вхождения примеси, но и по концентрациям других дефектов. Материал пирамиды роста «помнит» не только о кристаллографической ориентации грани, но и о направлении ее роста. Этот более тонкий эффект проявляется, например, в аномальном плеохроизме дымчатой окраски кварца, обнаруженном Цинобером (Цинобер, Самойлович, 1975) на пирамидах роста граней малого ромбоэдра r (01 $\bar{1}$ 1). На рис. 65 представлены фотографии пластинки кварца, вырезанной параллельно оптической оси и перпендикулярно граням ромбоэдра r . Если слегка поворачивать такую пластинку вокруг нормали к грани r , то одна из пирамид роста станет коричневатой, а другая — зеленоватой (рис. 65, а). При повороте в противоположном направлении окраски пирамид меняются местами (рис. 65, б). На рис. 65, а, б более темное поле отвечает коричневой окраске, а более светлое — зеленоватой¹.

Зонарная неоднородность. Примесь захватывается по-разному не только различными гранями, но и неодинаково в различные моменты роста одной

¹ Причиной явления состоит в следующем. Каждая элементарная ячейка структуры кварца содержит три кремнийкислородных тетраэдра, сочлененных вершинами и имеющих три различных ориентации относительно грани r (01 $\bar{1}$ 1). Замещение $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+$, приводящее к появлению центров окраски, происходит с неодинаковой вероятностью в тетраэдрах этих трех ориентаций, что и создает «память» о направлении роста. Действительно, по данным ЭПР, заселенность различных тетраэдров в противоположных пирамидах роста аномально плеохроичного кварца разная, а в кристаллах нормального кварца — одинаковая.

и той же грани главным образом в результате непостоянства скорости роста. В результате внутри каждой пирамиды роста примесь распределяется слоями, параллельными грани или вообще фронту кристаллизации. Такая неоднородность называется зонарной или полосчатой (см. рис. 64).

Структурная неоднородность состоит в обогащении или обеднении примесью границ двойников и блоков, окрестностей дислокаций, включений и т. д. Примесь сосредотачивается также по границам так называемых карандашной или пластинчатой структур (§ 16).

Причины секторного и зонарного строения будут рассмотрены в § 14. 13.2. Термодинамика. Остановимся теперь подробнее на термодинамике гомогенного захвата примесей. Основной гомогенного захвата является способность частиц примеси (атомов, молекул, ионов) входить в решетку кристалла. Определяющими кристаллохимическими параметрами для такого вхождения являются размер частиц и их валентность и вообще тип связи, которая возникает между частицами примеси и решеткой. Типы образующихся при этом твердых растворов рассмотрены в т. 1, гл. I, § 6.

Термодинамическое равновесие между кристаллом и средой по отношению к распределению примеси между ними определяется равенством химических потенциалов примеси в кристалле (κ) и среде (ϵ). Запишем химические потенциалы растворенного вещества — примеси в кристалле (κ) и жидком или газовом маточном растворе (ϵ) соответственно в виде

$$\mu_{\kappa} = \mu_{\kappa}^0 + kT \ln \gamma_{\kappa} X_{\kappa}, \quad (97)$$

$$\mu_{\epsilon} = \mu_{\epsilon}^0 + kT \ln \gamma_{\epsilon} X_{\epsilon}. \quad (98)$$

Здесь X_{κ} и X_{ϵ} — мольные доли примеси в твердой и жидкой фазах, а μ_{κ}^0 и μ_{ϵ}^0 суть химические потенциалы примеси в ее стандартном состоянии, под которым, как мы увидим ниже (п. 13.3), можно иногда понимать кристаллическое, жидкое или газообразное состояние при температуре T и давлении P кристаллизации основного компонента. Величины μ_{κ}^0 и μ_{ϵ}^0 зависят от P и T , но не от X_{κ} и X_{ϵ} . Коэффициенты активности $\gamma_{\kappa, \epsilon}$, зависящие от концентрации, определяются, как известно, таким образом, чтобы химические потенциалы реальных растворов можно было представить в виде (97), (98). Условие равновесия по примеси $\mu_{\kappa} = \mu_{\epsilon}$ дает, следовательно, равновесный коэффициент ее распределения между фазами

$$K_0 = \frac{X_{\kappa}}{X_{\epsilon}} = \frac{\gamma_{\epsilon}}{\gamma_{\kappa}} \exp \left(\frac{\mu_{\epsilon}^0 - \mu_{\kappa}^0}{kT} \right). \quad (99)$$

На практике часто используют также коэффициент распределения, определяемый как отношение концентраций примеси в кристалле и в среде, выраженных в весовых долях или граммах на единицу объема. В случае роста из раствора, когда растворитель не входит в состав кристалла, удобно определять коэффициент распределения по отношению к кристаллизующемуся веществу

$$\mathcal{D} = X_{\kappa} / \bar{X}_{\epsilon},$$

где $\bar{X}_{\epsilon}$ — доля содержащихся в растворе примесных молекул по отношению к суммарному количеству молекул всех растворенных веществ, т. е. макрокомпонента (основного кристаллизующегося вещества) и примеси. Здесь и всюду ниже через K и $\mathcal{D}$ обозначаются неравновесные коэффициенты захвата, обусловленные как термодинамическими, так и кинетическими факторами, а через K_0

и $\mathcal{D}_0$ — равновесные значения. Ввиду малости концентрации примеси $\bar{X}_{ic} = X_{ic}/X_c$, где X_c — мольная доля макрокомпонента в растворе. Следовательно,

$$\mathcal{D} = KX_c. \quad (100)$$

При малых концентрациях примеси отношение $X_{ik}/\bar{X}_{ic}$ равно отношению концентраций, выраженных в весовых долях. Кристаллы обычно вырастают при небольших пересыщениях, исчисляемых немногими процентами. Поэтому X_{ic} и $\bar{X}_{ic}$ близки к соответствующим концентрациям насыщенных растворов, в частности, $X_{ic} \simeq X_{ic}^0$.

Если X_{ik} , $X_{ic} \ll 1$, то растворы регулярны и коэффициенты активности γ_{ik} и γ_{ic} не зависят от концентрации примеси. Поэтому коэффициенты распределения также не зависят от концентрации. Это отвечает согласно рис. 2 аппроксимации линий ликвидуса и солидуса прямыми линиями в окрестности точки плавления макрокомпонента. Область постоянства K_0 или $\mathcal{D}_0$ в различных системах различна и составляет $\sim 10^{-3} - 10$ ат. % примеси. Отклонения от закона $K = \text{const}$ связаны со взаимодействием между частицами примеси в маточной среде и кристалле.

Определить численные значения равновесных коэффициентов распределения при различных концентрациях — это значит определить термодинамическую диаграмму состояния системы. Экспериментальному и теоретическому анализу диаграмм (особенно для металлических сплавов) посвящена обширная литература, однако законченной и тем более простой теории для систем различных типов в настоящее время не существует. Поэтому мы ограничимся здесь элементарным изложением основных подходов к проблеме, позволяющих понять основы явления и сделать качественные оценки.

13.3. Равновесное распределение примеси в системе кристалл — расплав. Рассмотрим сначала рост из расплава с примесью, т. е. двухкомпонентную систему, и будем считать, что примесь образует в кристалле и расплаве раствор замещения. Будем использовать химические потенциалы примеси в кристалле и среде в виде (1), где под ϵ_{ij} , s_{ij} и Ω_{ij} будем понимать энергию, энтропию и удельный объем частицы примеси в кристалле и среде. Энергия примесного атома в твердом и жидком растворах складывается из его внутренней энергии $\epsilon_{ik,ic}^{\text{внутр}}$, конфигурационной энергии связей с соседями $\epsilon_{ik,ic}^{\text{конф}}$ и упругой энергии $\epsilon_{\text{упр}}$, возникающей в кристалле из-за разности размеров примесной и собственной частиц. Энтропия также делится на внутреннюю, $s_{ik,ic}^{\text{внутр}}$, связанную с электронными состояниями примесного атома, и конфигурационную $s_{ik,ic}^{\text{конф}}$, обусловленную числом всевозможных размещений примесного атома как целого в решетке. Вычислим теперь $\epsilon_{ik}^{\text{конф}}$, $\epsilon_{\text{упр}}$ и $s_{ik}^{\text{конф}}$. Пусть каждый собственный или примесный атом в кристалле окружен Z_1 ближайшими соседями. Энергию одной связи атомов кристаллического макрокомпонента «к» и примеси «i» между собой и друг с другом обозначим соответственно через ϵ_{kk} , ϵ_{ii} и ϵ_{ki} . Предположим далее, что атомы примеси и кристалла занимают узлы решетки хаотически, т. е. вероятность встретить, например, атом «i» равна $N_{ik}/(N_k + N_{ik})$, где N_k и N_{ik} — полные числа собственных и примесных атомов в кристалле. В этом случае, как нетрудно подсчитать, полная потенциальная энергия всех связей в кристалле

$$E_k^{\text{конф}} = \frac{Z_1}{2} \left[2\epsilon_{ki} \frac{N_k N_{ik}}{N_k + N_{ik}} + \epsilon_{kk} \frac{N_k^2}{N_k + N_{ik}} + \epsilon_{ii} \frac{N_{ik}^2}{N_k + N_{ik}} \right].$$

Изменение потенциальной энергии системы при добавлении в нее одного примесного атома

$$\epsilon_{ik}^{\text{конф}} = \left(\frac{\partial E_K^{\text{конф}}}{\partial N_{ik}} \right)_{N_K = \text{const}} = \frac{Z_1 \epsilon_{ii}}{2} + (1 - X_{ik})^2 Z_1 \Delta \epsilon_K, \quad (101)$$

где $X_{ik} = N_{ik}/(N_K + N_{ik})$, а величина $\Delta \epsilon_K$ есть так называемая энергия смещения для кристалла в расчете на одну связь:

$$\Delta \epsilon_K = \epsilon_{Ki} - (\epsilon_{KK} + \epsilon_{ii})/2. \quad (102)$$

Она представляет собой изменение потенциальной энергии при замене двух связей, ϵ_{KK} и ϵ_{ii} , на две связи $2\epsilon_{Ki}$. Соответственно $Z_1 \Delta \epsilon_K$ есть энергия, которая требуется для одновременной замены одного атома i в чистом кристалле вещества примеси на атом «к» и одного атома «к» в кристалле основного вещества на атом «i» (если в обоих однокомпонентных кристаллах числа ближайших соседей одинаковы).

Необходимая для вычисления энергии смещения $\Delta \epsilon_K$ энергия ϵ_{Ki} выражается через наблюдаемые параметры чистых компонентов весьма приближенно, например по эмпирическому правилу Аллена (Allen, 1957).

$$\frac{1}{\epsilon_{Ki}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_{KK}} + \frac{1}{\epsilon_{ii}} \right). \quad (103)$$

Входящую сюда энергию ϵ_{KK} можно согласно (22) выразить через теплоту сублимации ΔH основного компонента. Что касается примеси, то ϵ_{ii} следует выражать через теплоту ΔH_i сублимации такой полиморфной модификации кристалла примеси, которая имела бы ту же структуру, что матрица. Теплоты полиморфных превращений составляют обычно не более нескольких процентов от теплоты сублимации, тогда как теплоты сублимации различных веществ даже с одним типом связей часто отличаются на многие десятки процентов. В этих случаях для оценки ϵ_{ii} также может служить равенство (22), где надо положить $\Delta H = \Delta H_i$. Выражая таким образом энергии связей через теплоты сублимации и принимая во внимание, что величины энергий связи притягивающихся атомов отрицательны, получим, подставляя (103) в (102):

$$Z_1 \Delta \epsilon_K = \frac{(\Delta H - \Delta H_i)^2}{\Delta H + \Delta H_i}. \quad (104)$$

Теплота испарения ΔH кристаллического германия при температуре его плавления равна 90,2 ккал/моль, а теплота испарения свинца 46,3 ккал/моль. Для этой пары согласно (104) $Z_1 \Delta \epsilon_K = 14$ ккал/моль. Эта величина заметно ниже для более близких веществ, например для олова ($\Delta H_i = 72$ ккал/моль) в германии $Z_1 \Delta \epsilon_K = 2,1$ ккал/моль. Необходимо подчеркнуть, что в случае, когда ΔH и ΔH_i близки друг к другу, надежность оценки по (104) резко падает, и можно только заключить, что $Z_1 \Delta \epsilon_K \ll \Delta H, \Delta H_i$. Кроме того, аппроксимация (103) приводит всегда к положительным численным значениям $Z_1 \Delta \epsilon_K$, что отнюдь не всегда правильно (например, при образовании химических соединений).

Обратимся теперь к энергии упругой деформации матрицы ϵ_{up} , связанной с внедрением в кристалл примесного атома. Наиболее простой (но и наиболее грубый) способ ее оценки — это оценка в рамках изотропной теории упругости. Считая примесный атом (ион) шарообразным включением радиуса r_i , заменившим собственный материал, занимавший сферу радиуса r_K , имеем при малых концентрациях атомов примеси, когда взаимодействие их упругих

полей мало:

$$\varepsilon_{упр} = 8\pi G r_k (r_i - r_k)^2, \quad (105)$$

где G — модуль сдвига.

Более точная оценка упругой энергии внедрения примесной частицы в решетку использует дискретное описание деформации связей этой частицы с ближайшими соседями и континуальное (в рамках теории упругости) описание деформации в остальной части кристалла (Weiser, 1958). Распределение энергии между связями, описываемыми дискретно и непрерывно, таково, что полная упругая энергия минимальна. Поэтому описанный подход дает более низкое значение $\varepsilon_{упр}$, чем выражение (105). Например, согласно (105) внедрение атома свинца ($r_i = 2,68 \text{ \AA}$) в решетку германия ($r_k = 2,44 \text{ \AA}$, $G = 6,7 \cdot 10^{11} \text{ эрг/см}^3$) требует совершить против упругих сил работу $41 \cdot 10^4 (r_i - r_k)^2 \text{ эрг/атом} = 2,36 \cdot 10^{-12} \text{ эрг/атом} = 34 \text{ ккал/моль}$, а для внедрения свинца в кремний ($r_k = 2,35 \text{ \AA}$, $G = 8,0 \cdot 10^{11} \text{ эрг/см}^3$) работу $5,1 \cdot 10^{-12} \text{ эрг/атом} = 74 \text{ ккал/моль}$. В то же время расчет по формулам, учитывающим дискретность первых связей, дает 10 ккал/моль и 24 ккал/моль соответственно, т. е. примерно втрое меньшие значения.

Аналогичным образом учитывается роль упругой энергии и при захвате примеси ионными кристаллами (Розин и др., 1971).

Если r_i значительно меньше r_k , то примесный атом в каждый момент времени образует связи только с некоторыми из ближайших соседей и выражения (101) и (105) вообще неприменимы.

Число способов, по которым $N_k + N_{ik}$ узлов решетки заполняются N_k и N_{ik} атомами сортов «к» и «i», равно $(N_k + N_{ik})! / N_k! N_{ik}!$. Следовательно, энтропия системы, связанная с различными способами распределения атомов «к» и «i», т. е. конфигурационная энтропия, составляет

$$S_{\text{конф}} = -k N_k \ln \frac{N_k}{N_k + N_{ik}} - k N_{ik} \ln \frac{N_{ik}}{N_k + N_{ik}}.$$

Это выражение, разумеется, справедливо лишь пока между положениями различных атомов нет корреляций, т. е. они распределены по узлам решетки совершенно случайно. В этом приближении изменение энтропии при добавлении одного атома примеси равно

$$s_{ik}^{\text{конф}} = \left(\frac{\partial S_{\text{конф}}}{\partial N_{ik}} \right)_{N_k = \text{const}} = -k \ln X_{ik}. \quad (106)$$

Подставляя (101) и (106) в выражение (1), примененное к атомам примеси в кристалле, получим

$$\mu_{ik} = \mu_{ik}^0 + kT \ln X_{ik} + (1 - X_{ik})^2 Z_1 \Delta \varepsilon_k + \varepsilon_{упр}, \quad (107)$$

где величина

$$\mu_{ik}^0 = \varepsilon_{ik}^{\text{внутр}} + Z_1 \varepsilon_{ii} / 2 - T s_{ik}^{\text{внутр}}$$

представляет собой химический потенциал примеси, находящейся в стандартном состоянии при температуре T . Считая, что состояния по внутренним степеням свободы примесных атомов в твердом растворе не сильно отличаются от этих состояний в чистом кристалле примеси, и отождествляя $Z_1 \varepsilon_{ii} / 2$ с энергией решетки этого кристалла, можно заключить, что μ_{ik}^0 близко к химическому потенциалу кристалла примеси при тех же условиях ($\mu_{ik}^0 \approx \mu_i$).

В действительности, конечно, распределение электронной плотности валентных электронов в кристалле, образованном веществом примеси, иное, чем для валентных электронов примеси в твердом растворе, но связи «ii» насыщаются в обоих случаях. Кроме того, числа Z_1 ближайших соседей в кристалле макрокомпонента и примеси не одинаковы. Однако, поскольку теплоты полиморфных превращений, как уже отмечалось, невелики (порядка 1 ккал/моль), отождествление $Z_1\epsilon_{ii}/2$ с энергией связи в кристалле примеси для грубых оценок пригодно.

Формально, отождествление стандартного состояния примеси с кристаллическим отвечает в (107) равенству $X_{ik} = 1$ и $\epsilon^{up} = 0$, что и должно быть в однородном кристалле.

Выражение, аналогичное (107) при $\epsilon^{up} = 0$, справедливо и для химического потенциала примеси в расплаве. Сравнивая (107) и его аналог для среды (расплава) с (97) и (98), конкретизируем вид коэффициентов активности γ_{ik}, γ_{ic} для рассматриваемой модели:

$$kT \ln \gamma_{ik} = (1 - X_{ik})^2 Z_1 \Delta \epsilon_k + \epsilon^{up}, \quad (108)$$

$$kT \ln \gamma_{ic} = (1 - X_{ic})^2 Z_{1c} \Delta \epsilon_c, \quad (108')$$

где Z_{1c} — число ближайших соседей атома примеси в среде, а $\Delta \epsilon_c$ — энергия смещения для среды в расчете на одну связь.

Входящая в (99) разность

$$\mu_{ic}^0 - \mu_{ik}^0 = \Delta H_i - T \Delta S_i, \quad (109)$$

где ΔH_i и ΔS_i с учетом оценки $\mu_{ik}^0 \simeq \mu_i$ можно принять равными теплоте и энтропии плавления кристалла примеси, взятым при температуре кристаллизации основного компонента. Например, теплота и энтропия плавления свинца составляют 1,22 ккал/моль и 2,03 кал/моль·град соответственно ($T_0 = 600^\circ \text{K}$). Поэтому для захвата свинца германием ($T_0 = 1210^\circ \text{K}$) $\mu_{ic}^0 - \mu_{ik}^0 \simeq -1,2$ ккал/моль.

Таким образом, при малых концентрациях примеси получаем из (99) следующее выражение для коэффициента распределения:

$$K_0 = \exp \left[- \frac{Z_1 \Delta \epsilon_k + \epsilon^{up} - (\Delta H_i - T \Delta S_i) - Z_{1c} \Delta \epsilon_c}{kT} \right]. \quad (110)$$

Экспериментально определяемые полные теплоты смещения $Z_{1c} \Delta \epsilon_c$ в жидких растворах (Z_{1c} — число ближайших соседей атома в среде), известные для некоторых веществ, составляют обычно несколько килокалорий на моль, причем могут быть как положительными, так и отрицательными. Например, для жидких растворов Sn, Pb, Sb, Bi, In в Ge теплоты смещения составляют соответственно 0,72; 4,0; 0,87; 3,6; 9,7 ккал/моль, а для Sn, Sb, Ga, In в Si это 5,2; 4,7; 1,6; 5,8 ккал/моль; для As, Al, Ga, в Ge это —1,5; —2,5; —0,56, а для As и Al в Si это —3,5 и —2,3 ккал/моль (Weiser, 1958).

Резюмируя все сделанные оценки для свинца в германии, можно сказать, что наиболее существенный вклад в теплоту образования твердого раствора дают энергия связи (104) и упругая энергия, равные соответственно 14 и 10 ккал/моль. Полная теплота перехода свинца из расплава в кристалл Ge, определяющая показатели экспоненты для коэффициента распределения (110), составляет $14 + 10 + 1,2 - 4 = 21,2$ ккал/моль, т. е. $K_0 \simeq 1,6 \cdot 10^{-4}$. Экспериментальное значение коэффициента захвата Pb в Ge $K_{\text{эксп}} = 4 \cdot 10^{-4}$. Для Sn

в Ge аналогичный расчет дает $K_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ при экспериментальном значении $K_{\text{эксп}} = 2 \cdot 10^{-2}$, для Sn в Si $K_0 = 0,8 \cdot 10^{-2}$, $K_{\text{эксп}} = 2 \cdot 10^{-2}$, для Ga в Ge $K_0 = 2 \cdot 10^{-2}$, $K_{\text{эксп}} = 10^{-1}$, для Ga в Si $K_0 = 10^{-2}$, $K_{\text{эксп}} = 10^{-2}$, т. е. вычисленные значения отличаются от экспериментальных не более чем на порядок. Такой же результат получается из расчетов K_0 для примеси в щелочногалогенных кристаллах (Розин и др., 1971). Поэтому описанный подход, развитый в работах Термонда и других авторов (Термонд, 1962; Thurmond, Struthers, 1953; Thurmond, 1953; Weiser, 1958; Trumbore, 1960), может использоваться для рекогносцировочных оценок равновесного коэффициента распределения. Ниже мы увидим, что расчет расходится с опытом не только из-за приближенности теории, но и из-за существенной неравновесности захвата в ряде случаев.

Как известно, примесь снижает или повышает температуру плавления макрокомпонента. Это смещение ΔT_0 связано с концентрациями примеси в кристалле и расплаве соотношением, следующим из равенства химических потенциалов для макрокомпонента, которое для малых концентраций примеси имеет вид

$$\mu_K + kT \ln(1 - X_{iK}) = \mu_c + kT \ln(1 - X_{ic}).$$

Отсюда, принимая во внимание определение (99) и выражение для разности химических потенциалов кристалла и расплава, свободных от примеси, при температуре $T_0 - \Delta T_0$, $\mu_c - \mu_K \simeq \Delta H \Delta T_0 / kT_0^2$, получим

$$K_0 = 1 - \frac{\Delta H_K \Delta T_0}{kT_0^2 X_{ic}}.$$

Смещение точки плавления при малых X_{ic} пропорционально концентрации примеси, так что отношение $\Delta T_0 / X_{ic}$ не зависит от концентрации. Если это отношение известно, то равновесный коэффициент распределения находится из приведенного выражения.

13.4. Равновесное распределение примеси в системе кристалл—раствор. В этом случае обычно пользуются коэффициентом $\mathcal{D}_0$, связанным с K_0 соотношением $\mathcal{D}_0 = K_0 X_c$ (см. с. 138). Входящий в K_0 , а следовательно, и в $\mathcal{D}_0$ химический потенциал μ_{ic}^0 примеси в стандартном состоянии в растворе можно найти из условия равновесия кристалла примеси со своим насыщенным раствором в том же растворителе, не содержащим макрокомпонента (Ратнер, 1933):

$$\mu_i = \mu_{ic}^0 + kT \ln \gamma_{ic}^0 X_{ic}^0,$$

где μ_i — химический потенциал кристалла примеси, а концентрация X_{ic}^0 и коэффициент активности γ_{ic}^0 относятся к насыщенному раствору примеси. Выразив с помощью этого равенства μ_{ic}^0 через μ_i и пользуясь для активности примеси в кристалле выражением (108), получим из (100) и (99) при $X_{iK} \ll 1$

$$\mathcal{D}_0 = (\gamma_{ic} X_c / \gamma_{ic}^0 X_{ic}^0) \exp [(\mu_i - \mu_{iK}^0 - Z_1 \Delta \epsilon_K - \epsilon_{\text{упр}}) / kT]. \quad (111)$$

Входящие в (111) молярные доли X_c и X_{ic}^0 нетрудно выразить через концентрации в молях или граммах на литр раствора, в весовых процентах и т. д., а для растворов электролитов — через активности или произведения растворимостей примеси и макрокомпонента (основного кристаллизующегося вещества) в том же растворителе (например, воде).

Как уже отмечалось выше, химический потенциал кристалла примеси μ_i не очень сильно отличается от химического потенциала примеси в стандартном состоянии в твердом растворе. Это особенно справедливо для изоморфных примесей. Например, определяя μ_{iK}^0 по давлению паров воды над растворами $KCl - RbCl_2 - H_2O$, Ратнер и Макаров нашли при $25^\circ C$ для $RbCl_2$ $\exp(\mu_i - \mu_{iK}^0)/kT = 2,3$, т. е. $\mu_i - \mu_{iK}^0 = 490$ кал/моль. С другой стороны, изменения энергии связей $Z_1\Delta\epsilon_K$ и энергия деформации матрицы $\epsilon_{упр}$, как уже говорилось, могут быть весьма значительными и более существенно влияют на коэффициент распределения.

Роль растворителя в распределении примеси отражается отношением X_c/X_{ic}^0 в предэкспоненциальном множителе выражения (111). Концентрация макрокомпонента X_c при обычно используемых малых пересыщениях близка к его растворимости X_c^0 . Следовательно, согласно (111), чем меньше растворимость примеси в данном жидком растворителе по сравнению с растворимостью макрокомпонента, тем легче примесь входит в кристалл. Это правило Руффа формулируют и более определенным образом: если растворимость кристаллизующегося вещества в данном жидком растворителе меньше растворимости примеси, т. е. $X_c^0/X_{ic}^0 < 1$, то и $\mathcal{D}_0 < 1$, и наоборот, примесь, «не любимая» растворителем, стремится перейти в кристалл в большем количестве. Правило Руффа выполняется экспериментально тем лучше, чем более изоморфна примесь и чем меньше $Z_1\Delta\epsilon_K$ и $\epsilon_{упр}$. Эти последние величины должны быть невелики, в частности, в случае истинно изоморфных примесей, образующих с макрокомпонентом непрерывные ряды твердых растворов. Некоторые примеры корреляции между отношением растворимостей примеси (C_{i0}) и макрокомпонента (C_0) и экспериментально найденным коэффициентом распределения $\mathcal{D}_{эксп}$ приведены в табл. 8 (использованные в ней концентрации насыщенных растворов выражались в г/л, т. е. C_0/C_{i0} несколько отличается от X_c^0/X_{ic}^0).

Таблица 8. Коэффициенты распределения изоморфной примеси (Горштейн, 1958)

Макрокомпонент	Примесь	T, °C	C_0/C_{i0}	$\mathcal{D}_{эксп}$
$Ni(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	20	0,3	0,13
$Cu(NH_4)_2 \cdot H_2O$	$Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	20	1,5	2,4
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	20	0,9	0,65
$Pb(NO_3)_2$	$Ba(NO_3)_2$	25	4,0	2,47
$PbSO_4$	$BaSO_4$	25	16,6	11,1
$PbSO_4$	$SrSO_4$	25	0,4	0,17
$RbCl$	KCl	20	1,9	3,2
$RbCl$	$CsCl$	25	0,7	0,05
$NaCl$	$AgCl$	20	$1,7 \cdot 10^4$	19,1

Для систем с полной взаимной растворимостью (например, $KCl - RbCl$), как показал Горштейн (Горштейн, 1958), коэффициент компонента А и В равен обратной величине коэффициента распределения В в А, т. е. $\mathcal{D}_{A/B} = \mathcal{D}_{B/A}^{-1}$.

13.5. Равновесие в поверхностном слое. Выше мы рассмотрели коэффициент распределения между маточной средой и объемом кристалла, т. е. трехмер-

ным твердым раствором. Однако даже при термодинамическом равновесии концентрация примеси в различных атомных положениях на поверхности кристалла различна. В частности, атомы (молекулы, ионы) примеси имеют различные концентрации в поверхностном слое, в ступени и на изломах (положения 5, 4, 3 на рис. 7), образуя двух-, одно- и нульмерные твердые растворы. Теплоты их образования отличаются, во-первых, благодаря различию в числах Z_1 ближайших «кристаллических» соседей. Во-вторых, внедрение примесной частицы в поверхностный слой и в ступень требует совершения меньшей работы по деформации решетки, чем внедрение в ее объем. Даже если считать, что деформация решетки, вызванная примесной частицей в поверхностном слое и ступени, та же, что и деформация, вызванная частицей в объеме, то упругая энергия, получаемая интегрированием по объему кристалла, оказывается соответственно равной $\simeq 7\pi Gr_K(r_K - r_i)^2$ и $\simeq 5\pi Gr_K(r_K - r_i)^2$ вместо $8\pi Gr_K(r_K - r_i)^2$ для трехмерного раствора. Указанные различия приводят к тому, что, например, для примеси висмута в германии, для которой теплота образования трехмерного раствора составляет согласно теоретической оценке 25 ккал/моль, теплота образования двумерного раствора равна 23 ккал/моль, а одномерного 19 ккал/моль. Следовательно, концентрации одномерного и двумерного растворов при $T \simeq 1200^\circ \text{K}$ больше концентрации трехмерного соответственно в 2 и 10 раз (Чернов, 1961).

13.6. Взаимное влияние частиц примеси. Если концентрация примеси в системе достаточно высока, то между примесными частицами начинается взаимодействие, которое ведет к зависимости коэффициента распределения от концентрации. Статистическое взаимодействие в отсутствие корреляции — случайное образование пар, троек и т. д. из примесных частиц в кристалле и жидкости — отражается членами $(1 - X_{iK})^2 Z_1 \Delta \epsilon_K$ и $(1 - X_{iC})^2 Z_{iC} \Delta \epsilon_C$ в выражениях для химических потенциалов. Это взаимодействие становится заметным, когда $X_{iK,C} \gtrsim 10^{-1}$ и, конечно, зависит от энергий смещения. Вероятность образования групп атомов (ионов, молекул) примеси увеличивается, если их формирование из изолированных растворенных атомов энергетически выгодно. Далее, внедрение примесной частицы в решетку, уже деформированную другой такой же примесной частицей, требует большей работы, чем внедрение в недеформированную решетку. Это упругое взаимодействие понижает растворимость в кристалле и уменьшает коэффициент распределения начиная с некоторых концентраций.

В полупроводниках примесные частицы ионизуются и взаимодействуют друг с другом через резервуар собственных и примесных электронов и дырок, в результате чего коэффициент распределения при больших концентрациях примеси уменьшается с концентрацией. Рассмотрим этот эффект подробнее. Обозначим примесный атом в маточной среде через I_C , в кристалле через I_K , отрицательный ион в кристалле через I_K^- , электрон через e^- , дырку через e^+ . Концентрации частиц, как принято, будем обозначать квадратными скобками: $[e^+]$, $[e^-]$, $[I_K^-]$. Тогда, если примесный атом ионизуется с образованием иона I_K^- и дырки e^+ , то обмен примесью между фазами записывается цепочкой реакций $I_C \rightleftharpoons I_K \rightleftharpoons I_K^- + e^+$. Закон действующих масс в применении к крайним состояниям этой цепочки имеет вид

$$X_{iK}[e^+]/X_{iC} = \mathcal{K}_0, \quad (112)$$

где $\mathcal{K}_0$ — константа равновесия реакции. Написанное равенство предполагает, что ионизация примесных атомов в кристалле полная, т. е. $X_{iK} = [I_K^-]$.

Если в кристалле нет других источников электрических зарядов, кроме ионизованных примесных атомов, то факт ионизации сказывается на величине коэффициента распределения только через выражения для энергии взаимодействия ϵ_{ik} , упругой энергии $\epsilon_{упр}$ и других параметров, входящих в выражение (110). В действительности, однако, в полупроводниках имеются электроны и дырки, возникающие из-за ионизации собственных атомов материала и обуславливающие его собственную проводимость. В этом случае нейтральность каждого макрорежима кристалла обеспечивается концентрациями не только примесных дырок и ионов, но и собственных дырок и электронов. Условие нейтральности, следовательно, имеет вид $[e^+] = [e^-] + [I_K]$, т. е. в условиях полной ионизации примеси $[e^-] = [e^+] - X_{ik}$.

Согласно закону действующих масс для ионизации собственных атомов полупроводника произведение концентраций электронов и дырок в полупроводнике с примесью должно быть таким же, как и в чистом собственном полупроводнике при данной температуре. Если концентрации носителей в собственном полупроводнике обозначить через $[e^+]_{соб} = [e^-]_{соб}$, то в кристалле с примесью должно быть

$$[e^-][e^+] = ([e^+] - X_{ik})[e^+] = [e^+]_{соб}^2. \quad (113)$$

Таким образом, система уравнений (112) и (113) определяет концентрации дырок $[e^+]$ и примесных атомов X_{ik} в полупроводнике с примесью, если концентрация примеси в среде X_{ic} задана. Решая эту систему, имеем

$$X_{ik} = K_0 X_{ic} / \sqrt{[e^+]_{соб}^2 + K_0 X_{ic}}.$$

Если концентрация примеси в кристалле мала по сравнению с концентрацией собственных носителей, $K_0 X_{ic} \ll [e^+]_{соб}^2$, то последние не влияют на захват примеси, так что согласно (112) коэффициент распределения $K = X_{ik}/X_{ic} = K_0/[e^+]_{соб} = K_0$, т. е. равновесному коэффициенту, не учитывающему действие электронно-дырочной подсистемы кристалла. В общем случае

$$K = K_0 / \sqrt{1 + K_0 X_{ic}/[e^+]_{соб}^2}. \quad (114)$$

Таким образом, когда концентрация полностью ионизирующейся примеси в кристалле $\simeq K_0 X_{ic}$ становится сопоставимой с концентрацией $[e^+]_{соб}$ собственных носителей при температуре кристаллизации, дальнейшее введение примеси уже заметно затрудняется тем, что количество ионизованных собственных атомов должно заметно упасть. В результате электронно-дырочная подсистема кристалла «препятствует» дальнейшему увеличению концентрации примеси, и коэффициент распределения падает (Пелевин и др., 1971).

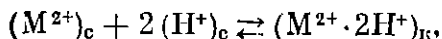
Выражение типа (114) правильно описывает, например, концентрационную зависимость коэффициента захвата Zn кристаллами GaAs при росте из газовой фазы. Однако необходимое для совпадения с экспериментом значение $[e^+]_{соб} = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ превышает плотность носителей, полученную из эффекта Холла ($7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Причина расхождения может лежать в неравновесности процессов захвата (см. § 14), нестехиометрии и дефектности кристалла, а также в неадекватности плотности носителей, измеренной на основании эффекта Холла, и той, которая определяет процессы захвата.

Справедливость обрисованной физической картины явления подтверждается также экспериментально наблюдаемым взаимным влиянием двух разных примесей, если их объемные концентрации C_{ik} в кристалле достигают

величин $\geq 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Так, одновременное введение в кристалл двух донорных или двух акцепторных примесей понижает коэффициент распределения каждой из них в соответствии с проведенными выше рассуждениями и соотношением типа (114). Напротив, одновременное введение донорной и акцепторной примеси повышает коэффициент захвата каждой из них.

В последнее время (Mullin, 1977) появились основания считать, что в дефектных кристаллах взаимодействие примесей через электронную подсистему определяется не столько концентрацией собственных носителей $([e^+]_{\text{соб}})$, сколько концентрацией заряженных дефектов.

Взаимное влияние имеет место и при одновременном захвате кристаллом нескольких примесей, комплексы из которых обладают меньшей теплотой образования твердого раствора, чем сумма теплот, отвечающих захвату каждой примеси по отдельности. Наиболее ярко это проявляется при захвате кристаллом диэлектрика двух ионов, сумма валентностей которых равна валентности замещенного иона. Например, в кварце ион Si^{4+} замещается комплексами $\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+$, $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+$, $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$, $\text{Al}^{3+} + \text{Li}^+$ и т. д., т. е. присутствие в маточном растворе захватываемого кристаллом трех- или двухвалентного катиона повышает количество входящего в кристалл водорода или лития. Равновесный коэффициент парного замещения можно найти как константу равновесия для соответствующей химической реакции, например



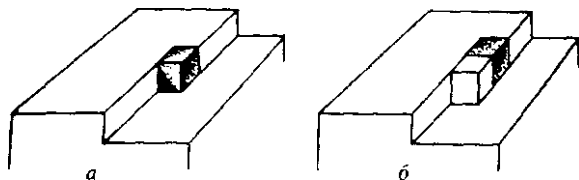
где индексы «с» и «к» по-прежнему означают принадлежность иона среде и кристаллу (Юдиз и др., 1975).

14. Захват примесей: кинетика

14.1. Поверхностные процессы. В этом параграфе мы обсудим механизм и кинетику процесса захвата примесей поверхностью послойно растущего кристалла и последующие процессы релаксации. Если скорость роста достаточно велика, то кристалл захватывает примесь в количестве, отличном от равновесного, а последующая релаксация проходить не успевает. В результате имеет место неравновесный захват, и возникают метастабильные структуры.

Статистический отбор (Чернов, 1970). Существование поверхностных твердых растворов должно влиять на количество примеси, захваченной при послойном росте. Новый слой, откладываемый ступенью, «замуровывает» примесные атомы поверхностного слоя, переводя их из положения «в поверхности» в положение «в объеме» (см. рис. 7). Но даже равновесные концентрации примеси в поверхности и объеме различны (см. п. 13.5), а потому количество примеси в только что «замурованных» участках объема кристалла, вообще говоря, не будет равновесным. Похожая ситуация должна иметь место и на ступени: наращивание новых атомных рядов при движении излома и «замуровывание» примесных атомов в торце ведет к неравновесной концентрации примеси в поверхностном слое. Наконец, концентрация примеси в торцевых рядах, откладывающихся при движении изломов, также может отличаться от равновесной. Рассмотрим этот последний процесс захвата примеси для простейшего случая изолированного излома (рис. 66). Излом перемещается вдоль ступени благодаря отдельным актам присоединения и отрыва частиц. Будем предполагать, что эти события случайны, а концентрация примеси мала. Частоты поступления частиц в излом и отрыва от

него зависят от состояния среды и концентрации примеси. Благодаря последовательным актам присоединения и отрыва частиц излом совершает случайные блуждания (диффундирует) вдоль ступени. При росте на эту диффузию накладывается систематическое движение вперед, а при растворении (испарении, плавлении) — назад. Пусть теперь в какой-то момент времени в излом попала частица примеси (рис. 66, а, закрашенный куб). Дальше мыслимы



Р и с. 66

Последовательные акты захвата примесной частицы (закрашенный куб) при застройке ряда собственными частицами (светлые кубы)

лишь два исхода — примесь покинет излом и он вернется в исходное состояние, либо присоединится новая частица — рис. 66, б. Поскольку собственных частиц в среде значительно больше, чем примесных, эта новая частица почти наверняка собственная. Далее вновь имеются две возможности — либо излом потеряет новую частицу и возвратится к конфигурации рис. 66, а, либо присоединит еще одну, тоже собственную частицу, и т. д. Примесная частица может покинуть кристалл в течение всего этого времени, однако наиболее благоприятные для этого моменты — периоды, когда примесная частица «открыта» — рис. 66, а. Вероятность сохранения примесной частицы в изломе при всех дальнейших событиях, очевидно, равна нулю в равновесии и увеличивается с увеличением отклонения от равновесия¹. Вероятность сохранения тем ближе к единице, чем больше энергия адсорбции примеси в изломе. Поэтому при фиксированной частоте присоединения к излому сильно адсорбирующейся примеси ее концентрация в формируемом изломом ряде атомов будет падать с увеличением пересыщения: количество отложенных собственных частиц за время между последовательными актами присоединения примесных тем больше, чем больше пересыщение. Напротив, для слабо адсорбированных частиц наиболее важной оказывается вероятность сохранения, и коэффициент распределения растет с пересыщением.

Аналогичный процесс статистического «естественного отбора» состава кристалла имеет место и при движении ступени по поверхности слоя, отложенного предыдущей ступенью. Атомы примеси, внедренные в этот поверхностный слой, являются стопорами для рассматриваемой ступени. В результате ступень задерживается перед таким стопором и флуктуирует над ним, открывая и закрывая его, так что примесная частица получает большую возможность покинуть кристалл (Воронков, 1975). Статистическая кинетика флуктуаций и здесь определяет концентрацию захваченной примеси — в данном случае во втором поверхностном слое кристалла. Если рост идет чрезвычайно медленно, то большое число проб и ошибок для окончательного заполнения каждого узла решетки обеспечит равновесное значение концентрации при-

¹ Это не означает, конечно, что коэффициент распределения при равновесии равен нулю. В самом деле, коэффициент распределения представляет собой отношение числа частиц примеси, поступающих в кристалл и остающихся в нем, к числу таких же частиц собственного вещества. В равновесии же вероятность сохраниться в кристалле равна нулю для частиц обоих сортов, т. е. равны нулю усредненные по времени значения потоков этих частиц в кристалл. Отношение потоков представляет собой неопределенность, раскрытие которой дает равновесный коэффициент распределения.

меси в кристалле. Если же число попыток недостаточно, то коэффициент распределения будет отличен от равновесного, причем его значение будет зависеть от пересыщения или переохлаждения в системе. В частности, теоретический анализ статистического отбора изломами на ступени дает (Чернов, 1970)

$$K_{ст} = \frac{K_{ст0}}{1 - \Delta\mu/\Delta\mu^*}, \quad (115)$$

где $K_{ст0}$ — равновесный коэффициент захвата примеси ступенью, отвечающий равновесной концентрации в поверхностном слое, $\Delta\mu$ — степень отклонения от равновесия, $\Delta\mu^*$ — некоторая постоянная, зависящая от элементарных частот присоединения и отрыва собственных и примесных частиц. Она положительна для примеси, адсорбирующей в изломах сильнее, чем частицы кристаллизующегося макрокомпонента, и отрицательна в обратном случае. Соответственно в первом случае коэффициент захвата с увеличением пересыщения падает, а во втором случае растет. Близкая по характеру зависимость получается и для отбора примеси ступенью в поверхностном слое.

Наконец, рассматривая кинетику отбора на ступенях, надо иметь в виду, что примесные частицы попадают в ступень не только непосредственно из объема раствора, но и из адсорбционного примесного слоя на поверхности (это особенно существенно при низких температурах и коэффициентах распределения, меньших единицы). При достаточно больших (по сравнению с h/R , где R — нормальная скорость роста грани, h — высота ступени) временах жизни примесных частиц на поверхности именно этот адсорбционный слой будет той маточной средой, из которой производится отбор. При равновесном захвате, однако, наличие такого слоя несущественно, так как концентрация в кристалле определяется химическим потенциалом примеси, а он одинаков для всех ее состояний в системе.

Итак, статистический отбор ведет к результатам, которые можно подытожить следующим образом. В условиях очень малых отклонений от равновесия статистический отбор на ступени обеспечивает в каждом новом поверхностном слое равновесную поверхностную концентрацию. Отложение каждого следующего слоя идет настолько медленно, что превращение предыдущего поверхностного слоя в объемный сопровождается изменением в нем количества примеси до значения, отвечающего равновесию между объемами кристалла и среды. В итоге коэффициент распределения будет равен термодинамически равновесному значению для объема (§ 13). Этот случай практически реализуется, по-видимому, лишь при росте из расплава.

При более значительных переохлаждениях или пересыщениях статистический отбор на ступени может обеспечить равновесную концентрацию примеси в каждом новом поверхностном слое, но замуровывание поверхностных слоев при движении последующих ступеней идет настолько быстро, что почти все атомы примеси в граничном слое кристалла сохраняются и, следовательно, оказываются включенными в объем кристалла. В этом случае коэффициент захвата примеси данной гранью будет равен равновесному коэффициенту распределения $K_{ст0}$ между расплавом (раствором) и поверхностной сеткой атомов данной грани кристалла. Величина $K_{ст0}$ отвечает концентрации поверхностного двумерного твердого раствора, которая согласно п. 13.5 может в несколько раз отличаться от равновесной концентрации объемного, трехмерного. Значения $K_{ст0}$ различны для граней разных кристаллографических индексов, и потому количества примеси, захваченные этими гранями, будут

различны — возникнет так называемое секториальное строение кристалла.

При еще больших отклонениях от равновесия ухудшение статистического отбора может привести к тому, что концентрация примеси в каждом свежееотложенном слое будет отвечать лишь равновесной концентрации одномерного раствора в торце ступени (см. п. 13.5) или быть даже отличной от нее. В результате коэффициент захвата данной гранью будет не только зависеть от индекса этой грани, но и от кристаллографической ориентации ступеней на ней. Поскольку на одной грани практически всегда бывают ступени различных ориентаций (например, на видинальных холмиках роста), то пирамида роста даже одной грани окажется по концентрации примесей пространственно-неоднородной. Такая ситуация возможна при росте из растворов.

Наконец, в случае предельно больших скоростей роста состав кристалла будет повторять состав маточной среды (см. ниже подразд. «Быстрая бездиффузионная кристаллизация»).

Каждый из описанных характерных случаев реализуется в своей области скоростей роста V . В промежутках между соседними областями значений V коэффициент распределения меняется от одного характерного значения до другого. Для роста из растворов такие переходы подробно исследованы Мелиховым (Мелихов, 1975; Мелихов, Меркулова, 1975).

Диффузионная релаксация. Как уже отмечалось, попадание частицы примеси в поверхностный или даже более глубокие слои еще не означает ее попадания в кристалл навечно. В самом деле, рассмотрим слой кристалла, только что отложенный при движении ступени. Концентрация примеси в этом поверхностном слое, вообще говоря, отлична от равновесного значения для такого слоя. Далее, отложившийся слой «замуровал», перевел в объем кристалла слой, отложенный предыдущей ступенью. Концентрация в нем в свою очередь отлична от равновесного значения для объема кристалла. Оба эти отклонения от равновесия вызовут диффузионные потоки примеси в кристалле и через его границу с характерной скоростью D_{ik}/h , где D_{ik} в зависимости от рассматриваемого процесса — коэффициент диффузии примеси в кристалле или через фазовую границу (т. е. из поверхностного слоя кристалла в маточную среду).

Каждый атом примеси в поверхностном слое пребывает в «открытом» состоянии до подхода следующей ступени, т. е. в течение времени $\lambda/v = h/R$, где h — толщина слоя (высота ступени), v и R — тангенциальная и нормальная скорости роста грани, λ — расстояние между ступенями. Вероятность удаления захваченной частицы из поверхностного слоя до прихода следующей ступени есть $\exp(-h/R\tau_i)$, где $\tau_i = h^2/D_{ik}$ — время жизни примесной частицы в поверхностном слое¹. Поэтому

$$K = K_0 + (K_{ст} - K_0) \exp(-D_{ik}/Rh), \quad (116)$$

т. е. при малых скоростях роста, когда

$$R \ll D_{ik}/h, \quad (117)$$

объемный коэффициент распределения будет термодинамически равновесным. В противоположном случае в объеме кристалла будет оставаться то, что захвачено ступенью. Далее, примесь, замурованная в поверхностном слое при движении по нему ступени, также имеет возможность, хотя и меньшую, для диффузионного обмена со средой — уже через отложившийся слой. Эта ре-

¹ Эти оценки не учитывают обсуждавшегося выше явления отбора примеси флуктуирующей около нее ступенью.

лаксация описывается выражением того же типа (116), но с другими h и D_{ik} . Из (116) следует, что количество оставшейся в кристалле примеси зависит от высоты ступеней, т. е. независимо к тому, обеспечивается ли данная скорость роста R медленно движущимися, но высокими ступенями или быстро распространяющимися тонкими слоями. Физически это связано с зависимостью характерной скорости диффузии D_{ik}/h от высоты ступеней h .

Статистический отбор и диффузионная релаксация при нормальном росте не исследовались, однако неравенство (117), очевидно, годится для оценки и в этом случае. При росте из расплава в условиях высоких температур, когда диффузия в твердом теле идет сравнительно быстро, неравенство (117) выполняется для практически используемых скоростей роста. Например, для диффузии примесей в кристаллическом германии вблизи от температуры плавления $D_{ik} \simeq 10^{-9} \div 10^{-12}$ см²/сек и при $h \simeq 10^{-7}$ см имеем $R \ll 10^{-5} \div 10^{-2}$ см/сек. Напротив, при росте из растворов при комнатных или умеренных температурах ($\leq 500^\circ$ С — гидротермальный синтез) коэффициенты диффузии гораздо меньше. Так, в щелочногалоидных кристаллах в этих условиях $D_{ik} \simeq 10^{-15} \div 10^{-17}$ см²/сек, т. е. захват будет равновесным лишь при $R \ll 10^{-8} \div 10^{-10}$ см/сек ($\ll 10^{-2} \div 10^{-4}$ мм/сут). Столь низкие скорости реализуются только в специальных опытах по перекристаллизации («созреванию») мелкокристаллических порошков, где весьма малое ($\leq 10^{-3}$) пересыщение создается за счет разности растворимостей кристалликов разного размера (§ 4) или вызвано периодической сменой процессов роста и растворения кристаллов.

Секториальность. Как было показано выше, концентрации примеси, захваченной разными гранями, т. е. концентрации в различных пирамидах роста, отвечают равновесным концентрациям в поверхностных слоях этих граней (при росте из расплава это наиболее вероятный случай) или в торцах соответствующих ступеней или, при самых больших скоростях кристаллизации, определяются статистикой отбора изломами. Чем лучше условия роста обеспечивают выполнение неравенства (117), тем слабее будет выражено секториальное строение кристалла по отношению к гомогенно захваченной примеси.

Поверхностный слой кристалла толщиной в один параметр решетки очень редко представляет собой одиночную плоскую сетку, такую, как в случае грани кристалла с простой кубической решеткой. Уже в алмазной решетке слой толщиной в один параметр решетки, параллельные (111), образованы двумя плоскими сетками. Каждый атом наружной сетки такого слоя имеет трех соседей в кристалле и одного соседа в жидкости (если расплав имеет тот же ближний порядок, что и кристалл), тогда как каждый атом второй, внутренней, сетки связан четырьмя «кристаллическими» связями. Эта неэквивалентность обуславливает, во-первых, само распространение такого слоя как целого, а не каждой сетки по отдельности — верхняя сетка имела бы большую тангенциальную скорость, чем нижняя, и достигала бы ее. Во-вторых, она создает возможность для различия в концентрациях примеси в соседних сетках. Еще сильнее выражена неэквивалентность положений в обсуждавшейся в начале предыдущего параграфа структуре поверхностного слоя малого ромбоэдра кварца (см. рис. 65). Неэквивалентность атомных положений в пределах одного слоя вызывает неравенство как в вероятностях захвата примеси в процессе первичного отбора при отложении этого слоя, так и в вероятностях последующего диффузионного обмена со средой. Поэтому объем кристалла может «запомнить» не только тип образовавшей его грани, но и направление роста этой грани.



Р и с. 67.

Авторадиограмма среза кристалла InSb , выращенного по нормали к грани октаэдра (на фото — сверху вниз) методом Чохральского из расплава с примесью радиоактивного Te (Matlin, 1952). На округлом участке выпуклого фронта роста эффективный коэффициент захвата Te $K_{\text{эф}} = 0,6 + 0,7$; на участке, образующем грань октаэдра, $K_{\text{эф}} \approx 4$. Соответственно области кристалла, образовавшиеся за счет роста грани, содержат наибольшее количество Te и выглядят на фото наиболее светлыми.

Своеобразный пример секториальности в распределении примеси дают грани на округлом фронте кристаллизации, образующиеся при росте из расплава кристаллов с антропиями плавления $\sim 2-4 k$ (так называемый эффект грани — § 16). В стационарном режиме роста скорость этой грани равна скорости округлого фронта. Поэтому сравнительно редкие ступени на грани перемещаются с огромными скоростями, порядка десятков сантиметров в секунду (см. § 8 и 16), и возможности для «отбора» примеси очень ограничены. В то же время на шероховатых участках поверхности число попыток перед окончательным заполнением узла решетки может достигать значений $\geq 10^6$ (отношение числа частиц, поступающих в единицу времени в узлы решетки кристалла, к числу частиц, окончательно присоединяющихся к нему в процессе кристаллизации). Поэтому отбор обеспечивает концентрацию примеси, близкую к равновесному значению для объема кристалла. Поскольку даже равновесная концентрация примеси (для которой $K < 1$) в поверхностном слое на грани выше равновесной концентрации в объеме, количество примеси, захваченной гранью, больше, чем количество, захваченное округлым фронтом роста (рис. 67). Отношение соответствующих коэффициентов захвата для In и Sb в Si составляет 1,3 и 1,4, для P и As в Ge 2,5 и 1,8, для Sn и Te в InSb 3,7 и 8 соответственно (Brice, 1973). Все эти примеры относятся к росту из расплава. Кроме того, секториальность практически неизбежна для распределения примеси в кристаллах, выросших из раствора при невысоких температурах, и всегда должна учитываться при экспериментальном исследовании коэффициента распределения. Поэтому большей чистоты эксперимента можно достичь, лишь подвергая анализу отдельные пирамиды роста или (если это возможно) пользуясь условиями, в которых кристалл образован гранями одного индекса. Последнее хотя и удобно (а при количественном анализе примеси в мелких кристаллах это практически единственный употреб-

ляемый способ), но не всегда возможно и несовместимо с изменением условий роста, вызывающим изменения в огранке кристаллов.

Быстрая бездиффузионная кристаллизация. Если скорость роста столь велика, что статистический отбор неэффективен, будет иметь место так называемая бездиффузионная (безотборная) кристаллизация, при которой $K = 1$, и образуется метастабильный однородный твердый раствор (Мирошниченко, 1966). Поскольку частицы связаны на поверхности коллективным взаимодействием, переход от режима с $K > 1$ или $K < 1$ к режиму с $K = 1$ происходит резко, при определенном значении скорости кристаллизации происходит как бы «фазовый переход» от образования одной модификации ($K \geq 1$) к образованию другой ($K = 1$). Здесь критическим параметром является не температура, как при обычных фазовых переходах, а скорость роста (точнее, степень отклонения от равновесия — пересыщение или переохлаждение). Поэтому описанные переходы были названы кинетическими фазовыми переходами (Чернов, 1970; Chernov, 1973). Кинетические фазовые переходы должны наблюдаться не только при бесконечно большой, но и при конечной скорости диффузионного перемешивания в маточной среде (Темкин, 1970).

Кинетические фазовые переходы должны приводить не только к образованию кристаллов, аномально обогащенных примесью, но и к появлению новых полиморфных или даже аморфных (Gilman, 1977) модификаций чистого кристаллизующегося вещества, метастабильных при тех температурах и давлениях, при которых происходит рост, а также к появлению модификаций, отличающихся от стабильных и составом, и структурой. В этих случаях невозможность отбора относится не только к составу, но и к перестройке структуры атомных комплексов, имеющих в маточной фазе. Чем сложнее комплексы, тем они менее подвижны и тем легче они застынут с образованием аморфной структуры. Поэтому полученные к настоящему времени аморфные металлические сплавы (Gilman, 1977; Polk, Giessen, 1977) имеют обычно довольно сложный состав и включают такие многовалентные элементы, как бор и фосфор.

Для бездиффузионной кристаллизации простых веществ, например металлов из расплава, требуются скорости роста ≥ 10 м/сек. В сложных растворах с крупными, малоподвижными и долгоживущими комплексами или (и) значительной энергией активации для поверхностных процессов роста, когда частота перехода через фазовую границу мала (§ 8), эти скорости соответственно гораздо меньше.

14.2. Диффузия в маточной среде. При экспериментальном изучении захвата примеси фактически измеряется эффективный коэффициент захвата $K_{\text{эф}}$. Он определяется как отношение концентрации примеси в кристалле к средней ее концентрации в объеме перемешиваемой маточной среды, а не к концентрации непосредственно перед фронтом роста. Между тем концентрация перед фронтом отличается от средней, так как граница раздела служит для маточной среды либо источником ($K < 1$), либо стоком ($K > 1$) примеси. Мощность этого источника равна $C_i(0) (1 - K) V$, где $C_i(0)$ — концентрация примеси на фронте. Условие баланса примеси на растущей поверхности имеет вид

$$D_{ic} \frac{\partial C_i}{\partial z} = -C_i(0) (1 - K) V \quad \text{при } z = 0, \quad (118)$$

где D_{ic} — коэффициент диффузии примеси в среде, а z — координата, отсчитываемая от фронта роста по нормали к нему в сторону маточной среды.

Отвод примеси от фронта роста (при $K < 1$) или доставка ее в обратном направлении (при $K > 1$) осуществляется путем диффузии. Если маточная

среда (жидкость, газ) перемешивается принудительно или концентрационными потоками (см. § 15), то чисто диффузионный транспорт идет только в пределах пограничного слоя толщины δ , а во всем остальном объеме средняя концентрация примеси $C_{i\infty}$ постоянна:

$$C_i|_{z \gg \delta} = C_{i\infty}. \quad (119)$$

В отсутствие перемешивания диффузия, не осложненная движением маточной среды, идет во всем объеме ($\delta \rightarrow \infty$). То же самое имеет место при росте кристалла в твердой фазе, например при распаде пересыщенных твердых растворов.

В пределах пограничного слоя концентрация примеси удовлетворяет уравнению диффузии, которое в системе координат, движущейся вместе с плоским фронтом кристаллизации с постоянной скоростью V , можно записать в виде (см. п. 15.2, (131))

$$D_{ic} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + V \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0. \quad (120)$$

Решение этого стационарного уравнения с краевыми условиями (118) и (119) имеет вид

$$C_i(z) = C_{i\infty} \frac{K - (1-K) \exp(-Vz/D_{ic})}{K - (1-K) \exp(-V\delta/D_{ic})}. \quad (121)$$

Количество примеси, захватываемой кристаллом, равно $K C_i(0)$. Поэтому эффективный коэффициент захвата

$$K_{\text{эф}} = \frac{K C_i(0)}{C_{i\infty}} = \frac{K}{K - (1-K) \exp(-V\delta/D_{ic})}. \quad (122)$$

Если маточный раствор, расплав или газовая фаза не перемешиваются, то $\delta \gg D_{ic}/V$ и согласно (121) концентрация в маточной среде у фронта роста $C_i(0) = C_{i\infty}/K$, т. е. при $K < 1$ концентрация примеси у фронта роста больше, чем исходная. При $K \ll 1$ этот подъем концентрации примеси у фронта роста может быть настолько значительным, что может вызвать кристаллизацию самой примеси, какого-либо ее соединения или эвтектики на поверхности кристалла макрокомпонента.

Эффективный коэффициент захвата для рассмотренной одномерной задачи в отсутствие перемешивания ($\delta \rightarrow \infty$) равен единице. Напротив, сильное перемешивание маточной среды уменьшает толщину пограничного слоя и при $\delta \ll D_{ic}/V$ $C_i(0) = C_{i\infty}$, так что $K_{\text{эф}} = K$, т. е. захват определяется только поверхностными процессами кристаллизации. В общем случае произвольного δ зависимость реально наблюдаемого коэффициента распределения от скорости роста (пересыщения, переохлаждения) определяется как транспортными процессами — в соответствии с выражением (122), так и процессами встраивания частиц в решетку — в соответствии с выражениями (115) и (116). Поэтому флуктуации скоростей роста во времени вызывают колебания в содержании примеси в кристалле, т. е. его зонарную, или полосчатую, структуру. Зоны повышенного (или пониженного) содержания примеси в кристалле очерчивают контуры, которые кристалл имел в момент увеличения или уменьшения скорости его роста, и потому дают важную информацию о процессах роста. Зонарная неоднородность в распределении примеси создает источники дислокаций, внутренних напряжений и других дефектов в кристаллах, модулирует коэффициент преломления и тем самым снижает рабочее

характеристики, например, полупроводниковых и электрооптических кристаллов. Исключение зонарной структуры требует подавления флуктуаций скорости роста. Наиболее действенной и распространенной причиной флуктуаций является конвективное или принудительное перемешивание расплава или раствора, а также вращение кристалла в условиях обычного не строго симметричного теплового поля в печи. Амплитуда флуктуаций может превосходить величину средней скорости роста, так что периоды роста чередуются с периодами плавления. «Замораживание» конвекции в металлах включением магнитного поля (Hugle, 1973) ведет к резкому снижению зонарности. Отсутствие или во всяком случае ослабление интенсивности конвекции в условиях микрогравитации на космических станциях привело к уменьшению в несколько раз амплитуды зонарности в германии, выращенном в лаборатории «Скайлаб» (Parke, 1977).

14.3. Наблюдаемые коэффициенты распределения. Из всего сказанного выше следует, что реально наблюдаемые коэффициенты захвата (даже гомогенно) — результат целого ряда процессов. Поэтому для управления захватом надо стремиться определить лимитирующую стадию, и прежде всего выделить влияние транспорта в объеме и поверхностных процессов на коэффициент захвата. Далее, важно установить, является ли захват термодинамически равновесным — в этом случае секториальность отсутствует или выражена слабо. Резко выраженная зонарность отвечает колебаниям локальных значений $K_{эф}$ в несколько раз, причем оказывается, что флуктуации скорости роста приближают среднее значение $K_{эф}$ в кристалле к единице (если только $K \neq 1$) (Hugle, 1973).

Секториальная и зонарная неоднородности меняют $K_{эф}$ иногда в десять и более раз, тем не менее $K_{эф}$ коррелирует с термодинамическим значением K_0 .

Таблица 9. Эффективные коэффициенты распределения примесей (Brice, 1973)

Макрокомпонент	Примесь	Коэффициент распределения	
		Рост из водных растворов	Рост из расплава
NaCl	Li	$0,007 \pm 0,004$	0,21; $0,20 \pm 0,05$; 0,19
	K	$0,005 \pm 0,001$	0,20; $0,008 \pm 0,003$
	Br	$0,047 \pm 0,005$	0,6
	I	$4 \cdot 10^{-4}$	0,06
KCl	Na	$6 \cdot 10^{-4}$	0,03; $0,11 \pm 0,02$; 0,31
	Rb	$0,113 \pm 0,005$	0,68; $0,6 \pm 0,1$; 0,70
	Cs	$0,0040 \pm 0,0006$	0,16; 0,21
	Br	$0,189 \pm 0,003$	0,75; 0,71
	In	0,001	0,14
KBr	Rb	$0,334 \pm 0,004$	0,78; $0,4 \pm 0,1$; 0,75
	Cl	$0,453 \pm 0,005$	0,86; 0,86
	I	$0,039 \pm 0,004$	0,5; 0,52
KI	Rb	$0,82 \pm 0,03$	$0,76 \pm 0,02$
	Cs	$0,03 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,01$
	Cl	$0,015 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,02$
	Br	$0,42 \pm 0,02$	$0,79 \pm 0,02$
	NO ₃	$0,071 \pm 0,004$	$0,43 \pm 0,01$

Таблица 10. Эффективные коэффициенты распределения примесей (Grice, 1973)

Макрокомпонент	Коэффициент распределения							
AgBr	Cd 20	Cu 0,7	K 0,04	Na 0,01	Rb 0,1	S 0,24	Zn 0,15	
AgCl	Br 0,8	Ca 2,3	Cd 2,7	Cu ⁺ 0,2	Cu ²⁺ 0,4	Fe ~ 0,7	K 0,04	Na 1,5
	Ni 1,4	Pb 0,4	Rb 0,001	S 0,04	Zn 0,14			
Al	Ag 0,64	Be 0,1	Co 0,14	Cr 0,06	Cu 0,06	Dy 0,02	Fe 0,21	Ga < 0,1
	Ge 0,1	La < 0,1	Mg > 0,5	Mn ~ 1	Mo 2,3	Nb 1,6	Sc 0,17	Si 0,14
	Sm 0,67	Ti 1,4	V 3,7	W 0,32	Zn 0,4	Zr 2,5		
Al ₂ O ₃	$k \sim 1$ для Ag, Cr, Mg и Si; $k \ll 1$ для B, Ga, In, Mn, Na и Pb; $k \sim 0,1$ для Fe; $k > 1$ для Ni, W							
AlSb	Ag 0,1	B 0,01	Co 0,003	Cu 5×10^{-4}	Fe 0,02	Ge 1,2	Mg 0,1	Mn 0,01
	Ni 0,01	Se 0,3	Si 0,04	Sn 1	Ta $8 \cdot 10^{-8}$	Ti 0,01	V 0,01	
As	Sb 0,8	Se 0,55						
Bi	Ag 0,2	Cd 0,5	Cu 0,6	Pb 0,4	Sb 1,45	Sn 0,13	Te 0,31	Tl 0,7
	Zn 0,5							
CaF ₂	Ce 0,88	Co 0,56	Eu 0,81	Gd 1,07	Nd 1,06	Sm 0,98	Tb 1,1	Yb 0,88
CaWO ₄	Dy 0,44	Ho 0,3	Nd 0,24	Pr 0,36	Tm 0,32			
CdTe	Ag $2 \cdot 10^{-4}$	Al $8 \cdot 10^{-4}$	As $1 \cdot 10^{-3}$	Au $7 \cdot 10^{-6}$	Bi $9 \cdot 10^{-5}$	Ca $8 \cdot 10^{-4}$	Cr 0,2	Cu $8 \cdot 10^{-7}$
	Fe $5 \cdot 10^{-3}$	Ge $6 \cdot 10^{-4}$	Hg 0,05	In $6 \cdot 10^{-3}$	Mg $2 \cdot 10^{-4}$	Mn 0,7	Ni $9 \cdot 10^{-4}$	Pb $1 \cdot 10^{-3}$
	Sb $3 \cdot 10^{-3}$	Se $2 \cdot 10^{-4}$	Sn $1 \cdot 10^{-3}$	Tel $2 \cdot 10^{-3}$	Tl $2 \cdot 10^{-4}$			
Fe	Al 0,92	B 0,14	C 0,16	Co 0,9	Cr 0,95	Cu 0,56	Mn 0,84	Ni 0,8
	O 0,022	P 0,17	S 0,04	Ta 0,43				
GaAs			Al 3	C 0,8	Ca $2 \cdot 10^{-3}$	Co < $2 \cdot 10^{-2}$	Cu < $2 \cdot 10^{-3}$	Fe $3 \cdot 10^{-3}$
			Ge 0,01	Mg 0,1	Mn < $4 \cdot 10^{-5}$	Ni < $2 \cdot 10^{-2}$	P 2	S 0,3
			Se 0,1	Si 0,1	Sn $3 \cdot 10^{-3}$	Te 0,05	Zn 1,9	
GaCl ₃	Fe 0,14	Mn 0,02	Na 0,1	Zn < 0,01				
GaP	Zn 10							
GaSb	Cd 0,02	Ge 0,2	Se 0,4	Sn 0,03	Te 0,4	Zn 0,3		
Ge	Al 0,07	As 0,02	B 17	Bi $4,5 \cdot 10^{-4}$	Cd $1 \cdot 10^{-5}$	Ga 0,09	P 0,08	S $1 \cdot 10^{-5}$
	Se $1 \cdot 10^{-6}$	Si 5,5	Te $1 \cdot 10^{-8}$	Zn $4 \cdot 10^{-4}$				
GeI ₄	Fe 0,14	Mn 0,02	Na 0,1	Zn < 0,06				
H ₂ O	D ₂ O 1,021	HF 10^{-4}	NH ₃ 0,17	MH ₄ F 0,02				
InAs	Ag $4,7 \cdot 10^{-5}$	Cd 0,26	Cu < 0,05	Fe 0,5	Mn 0,7	Mn 0,05	S ~ 1	Si 0,4

Таблица 10 (окончание)

Макрокомпонент	Коэффициент распределения							
InAs	Sn 0,06	Te 0,44	ZnO 0,77					
InP	Ge $2,4 \cdot 10^{-2}$	Si $7,5 \cdot 10^{-4}$	Sn $2,2 \cdot 10^{-2}$					
InSb	Ag $4,9 \cdot 10^{-5}$	As 5,4	Cd 0,26	Cu $6,6 \cdot 10^{-4}$	Fe 0,04	Ga 2,4	Ni $6 \cdot 10^{-5}$	P 0,16
KBr	S 0,1	Se 0,35	Sn 0,06	Te 0,5	Zn 2,3			
KCl	см. табл. 9	Ca 0,35	Cs 0,23	Mn 0,01	Na 0,35			
KI	см. табл. 9	Ca 0,1	Cu 0,44	Cr 0,18	Na 0,32	PO ₄ 0,43	SO ₄ 0,34	Sr 0,36
KNO ₃	см. табл. 9	Ba 0,3	Ca 0,38	K 0,39	Li 0,03	Sr 0,5		
LiI	Ca 0,04	PO ₄ 0,03	SO ₄ 0,1	Na 0,28	Sr 0,2	Y 0,3		
Mg	B 0,63	Ca 0,78	Cu 0,77	Fe 0,56	Mg 0,23	Na ~ 1	Si 0,48	
	Al 0,33	Cu 0,05	Fe 0,17	Mn 6,1	Ni 0,015	Pb 0,35	Si 0,04	Sn 0,32
	Zn 0,26							
NaCl	см. табл. 9		Ba 0,03	Ca ~ 0,7	Cd 0,16	Rb 0,04	Sr 0,2	
NaNO ₂	Al 0,56	Ca 0,6	Cu 0,6	Fe ~ 1	Mg 0,28	Pb < 0,7	Si 0,06	Ti 0,7
NaNO ₃	Cu 0,02	Sr 0,05						
Nb	Ta 1,4							
NH ₄ NO ₃	Ag 0,3	Ba 0,54	Ca < 1	Cs 0,56	Cu 1	K 0,45	La 0,12	Rb 0,64
	Sr 0,34							
Pb	Ag 0,04	Au 0,015	Sn 0,05					
Sb	Al < 1	Ag < 1	As 0,32	Bi 0,5	Ca < 1	Cu 0,06	Fe 0,2	Pb 0,09
	S < 1							
Sn	Ag 0,03	Bi 0,5	Cu < 1	Fe < 1	In 0,5	Pb < 1	Sb 1,5	Zn 0,05
Si	Al $2 \cdot 10^{-3}$	As 0,3	B 0,8	Bi $7 \cdot 10^{-4}$	Cd $1 \cdot 10^{-4}$	Cu $4 \cdot 10^{-4}$	Ga $8 \cdot 10^{-3}$	Ge 0,33
	P 0,35	Sb 0,023	Te $4 \cdot 10^{-4}$	Zn $1 \cdot 10^{-5}$				
SiCl ₄	Al 0,07	B 0,16	Cu 0,64	Fe 0,15	Mg 0,16	Mn 0,09	Ti 0,91	
Y ₂ Ga ₅ O ₁₂		$k \sim 0,1$ для Ag, Al, Mg и Sn; $k \sim 1$ для Cu, Er, Si и Yb; $k < 1$ для Fe, Mn, Ni и Pb						
U	Al ~ 1	Co 0,1	Cr 0,2	Fe 0,1	Mn 0,25	Mo 1,7	Nd 0,6	Ni 0,15
	Pd 0,2	Ru ~ 1						
ZnS	Ag $2,0 \cdot 10^{-2}$	Cu $7,5 \cdot 10^{-2}$	K 0,4					
ZnWO ₄	см. рис. 69							

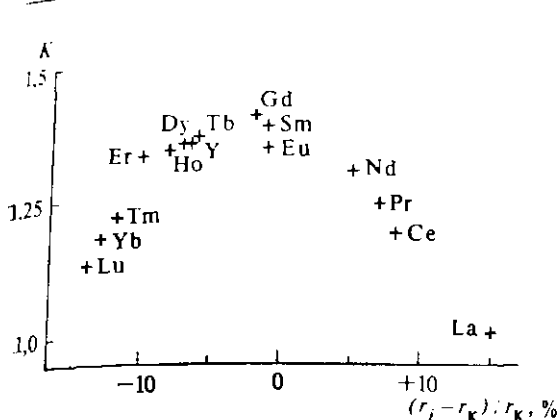


Рис. 68

Зависимость наблюдаемых коэффициентов распределения примесей — ионов редкоземельных элементов (РЗЭ), замещающих Ca^{2+} в кристаллах CaMoO_4 , от относительной разности ионных радиусов Ca^{2+} и иона РЗЭ (Brigher, 1967)

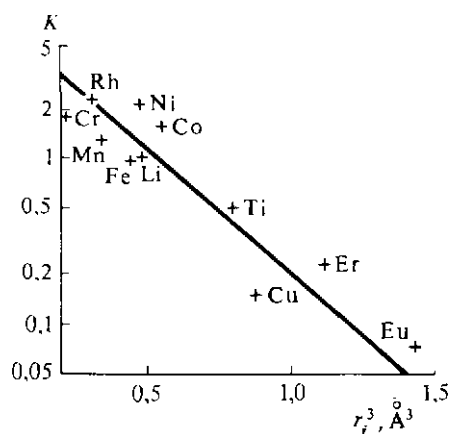


Рис. 69

Зависимость наблюдаемых коэффициентов распределения K примесей в кристаллах ZnWO_4 от объема примесных ионов (r_i^3) (Brice, 1973)

Кроме того, равновесные значения коэффициента распределения в поверхностном слое и ступени, а также вообще элементарные частоты присоединения и отрыва собственных и примесных частиц определяются теми же основными параметрами, что и K_0 , — энергиями связей, энергией деформации решетки и т. д. Поэтому наблюдаемые на опыте коэффициенты гомогенного распределения существенно зависят от упоминавшихся термодинамических параметров как в равновесном, так и в неравновесном случаях. Рис. 68 иллюстрирует влияние разности ионных радиусов Ca^{2+} и примесного катиона на коэффициент захвата в CaMoO_4 . Здесь ясно виден вытекающий из (105) параболический характер максимума при $r_K = r_i$. Если, однако, разность радиусов значительна, то наблюдается линейная зависимость $\lg K$ от r_i^3 (рис. 69). Это на первый взгляд кажется странным, так как согласно (110) равновесный коэффициент распределения в объеме, а также в поверхностном слое, ступени и т. д. зависит не только от размеров ионов, но и от энергии связи. В действительности, однако, сама энергия связи коррелирует с ионными радиусами. Роль упругой энергии и энергии связей примеси в кристалле проявляется в корреляции коэффициентов распределения одной и той же примеси в кристаллах одного и того же вещества, выращенных из раствора и из расплава (см. табл. 9). Сводные таблицы (табл. 10) дают представление об экспериментальных значениях коэффициентов распределения K в различных системах.

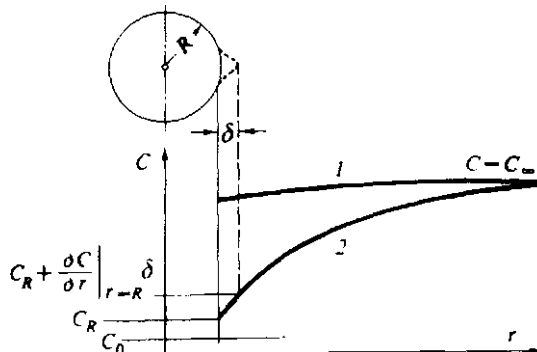
15. Перенос вещества и теплоты при кристаллизации

Процесс роста кристалла включает в себя не только поверхностные процессы — необходимой стадией является также доставка кристаллизующихся компонентов к фазовой границе и отвод теплоты кристаллизации. В вакууме транспорт осуществляется молекулярными пучками. При росте из конден-

Р и с. 70

Распределение концентрации маточного раствора вокруг растущего шарообразного кристалла

$\beta R/D \ll 1$ — кинетический режим (1), $\beta R/D \gg 1$ — диффузионный режим (2)



сированных фаз — растворов и расплавов, а также из достаточно плотных газов перенос чаще всего осуществляется с участием принудительного перемешивания или естественной конвекции. Однако у твердых поверхностей, в том числе кристаллических, существует неподвижный пограничный слой, в котором перенос можно рассматривать как происходящий путем обычной диффузии или теплопроводности. Чисто диффузионная доставка во всем объеме маточной среды реализуется, например, при росте кристаллов в пересыщенных твердых растворах, в гелях, в невесомости или в искусственно создаваемых условиях, например при помещении маточного раствора и растущего кристалла между двумя параллельными стеклами, расположенными настолько близко, чтобы конвекция в жидкости не могла осуществляться. Теория процессов переноса при кристаллизации обсуждается, в частности, в монографиях Любова (Любов, 1969, 1975).

15.1. Неподвижный раствор. Кинетический и диффузионный режимы. Чисто диффузионный тепло- и массоперенос встречается лишь в упомянутых выше специальных условиях, однако их анализ дает возможность выявить роль процессов переноса при кристаллизации.

Теплоперенос и массоперенос в неподвижных средах описывается идентичными уравнениями теплопроводности и диффузии, и потому результаты, полученные в одном случае, часто переносятся на другой. Наиболее существенное различие состоит в том, что диффузионные задачи кристаллизации ограничиваются, как правило, рассмотрением маточной среды, а тепловые формулируются и для среды, и для кристалла.

Чтобы разобрать принципиальные стороны влияния переноса на рост кристалла из раствора, рассмотрим простейшую задачу — диффузию вокруг кристалла в изотропном приближении (рис. 70): именно, будем считать кристалл шаром радиуса R , рост на поверхности которого определяется изотропным кинетическим коэффициентом β . Концентрация раствора вокруг кристалла $C(r, t)$, зависящая от расстояния r до центра шара и от времени t , удовлетворяет уравнению диффузии

$$\partial C / \partial t = D \Delta C. \quad (123)$$

Если в перемешиваемом растворе на бесконечном удалении от кристалла поддерживается постоянная концентрация C_∞ , которая может быть как меньше, так и больше равновесного значения C_0 , то краевое условие на бесконечности имеет вид

$$C(r, t) = C_\infty \quad \text{при} \quad r \rightarrow \infty. \quad (124)$$

Краевое условие на фазовой границе определяется законом сохранения кристаллизующегося вещества на движущемся фронте кристаллизации

$$D \partial C / \partial n = (\rho_k - C) V(n, \Delta \mu) \quad \text{при } r = R, \quad (125)$$

где ρ_k — плотность кристалла, выражаемая в тех же единицах, что и C , а линейная скорость роста V данного участка поверхности (см/с) зависит от его кристаллографической ориентации n и степени отклонения от равновесия над этим участком $\Delta \mu$; $\partial / \partial n$ — производная по нормали к фронту роста. В рассматриваемом приближении $\partial / \partial n = \partial / \partial r$. Для полноты постановки диффузионной задачи требуются еще начальные условия в момент времени $t = 0$.

Проанализируем характерные качественные черты решения поставленной задачи в квазистационарном приближении. Характерное время, за которое должно происходить изменение распределения концентрации вокруг кристалла, есть R/V , так что левая часть (123) по порядку величины составляет $V(C_{\text{пов}} - C_\infty)/R$, а правая $D(C_{\text{пов}} - C_\infty)/R^2$, где $C_{\text{пов}} = C(R) \equiv C_R$ — концентрация на поверхности кристалла. Следовательно, если скорость роста

$$V \ll D/R, \quad (126)$$

то левая часть (123) гораздо меньше правой, и (123) превращается в уравнение Лапласа

$$\Delta C = 0. \quad (127)$$

Соблюдение условия (126) физически означает, что диффузионное поле успевает «подстраиваться» под изменение размеров кристалла. Чем меньше кристалл, тем в меньшей области ($\sim R$) должна происходить указанная подстройка, тем быстрее она происходит и тем менее жестко ограничение на скорость роста. При $R \simeq 1$ см, $D \simeq 10^{-5}$ см²/сек условие (126) требует $V \ll 10^{-5}$ см/сек.

Исследуем теперь изменение размеров кристалла со временем в стационарном приближении (127). На фронте кристаллизации согласно (125) и (64) имеем, если выразить концентрацию C и плотность ρ_k в числе частиц в 1 см³,

$$D \partial C / \partial n = \beta (1 - \Omega C_{\text{пов}}) (C_{\text{пов}} - C_0). \quad (128)$$

Распределение концентрации вокруг кристалла, удовлетворяющее (127), (128) и (124), при $\Omega C_{\text{пов}} \ll 1$ имеет вид

$$C = C_\infty - (C_\infty - C_0) \frac{\beta R/D}{1 + \beta R/D} \frac{R}{r}, \quad (129)$$

а скорость роста

$$V = \frac{\Omega \beta (C_\infty - C_0)}{1 + \beta R/D}. \quad (130)$$

Учет множителя $(1 - \Omega C_{\text{пов}})$ в (128) при условии, что $\Omega (C_{\text{пов}} - C_0) \ll 1$, ведет к тем же формулам (129), (130) после замены $\beta \rightarrow \beta (1 - \Omega C_0)$. Из написанных формул вытекает существование двух областей размеров кристаллов, характеризующихся различными законами роста. При $\beta R/D \ll 1$ будет $C_{\text{пов}} \simeq C_\infty$, так что скорость роста определяется практически полностью кинетикой поверхностных процессов и не зависит от размера кристалла, который увеличивается линейно со временем: $R \simeq \beta (C_\infty - C_0) \Omega t$. Это так называемый кинетический режим роста. Если $\beta R/D \gg 1$, то $C \simeq C_\infty - (C_\infty - C_0) R/r$, скорость со временем падает по закону $V \simeq D \Omega (C_\infty - C_0)/R$, а размер кри-

сталла растет как $R \simeq \sqrt{2D\Omega (C_\infty - C_0) t}$, т. е. целиком лимитируется объемной диффузией и не зависит от кинетики поверхностных процессов. Это диффузионный режим роста. Распределение концентрации около растущего шаровидного кристалла в кинетическом и диффузионном режимах представлено схематически на рис. 70.

Выводы о разграничении кинетического и диффузионного режимов с помощью параметра $\beta R/D$ качественно справедливы и для более сложных форм роста, в частности для ограниченных кристаллов. Кинетическую и диффузионную области роста можно дифференцировать и при образовании окисных пленок на металле. Процессы собственно роста окисла протекают на поверхности раздела металл — окисел или на поверхности раздела окисел — газ. В обоих случаях один из реагентов (кислород или металл) доставляется к фронту кристаллизации путем диффузии вещества через уже образовавшуюся пленку. Этот перенос и определяет скорость роста пленки в диффузионном режиме.

Безразмерным параметром, определяющим принадлежность к кинетической или диффузионной области в случае цилиндрической симметрии диффузионного поля, является $\beta R/D \ln L/R$, где L — характерный размер сосуда. Ввиду слабости логарифмической зависимости этого параметра от R по сравнению с линейной для цилиндра получаются практически те же зависимости $R(t)$, что и для шара.

15.2. Перемещиваемый раствор. Сложение сопротивлений. Если маточный раствор принудительно перемещивать, то средняя концентрация остается постоянной практически во всем его объеме. Исключение, однако, составляет тонкий пограничный слой жидкости, прилегающий к грани растущего кристалла. В пределах этого слоя перенос вещества остается диффузионным.

Рассмотрим поле концентраций над растущей гранью кристалла, размеры которой гораздо больше толщины пограничного слоя δ . В этом случае концентрация в растворе зависит только от одной координаты z , перпендикулярной к растущей грани. Пусть эта грань растет с постоянной скоростью V , и пусть в диффузионном слое установилось стационарное распределение концентраций, т. е. такое, для которого концентрация C на данном расстоянии z от фронта роста (иначе говоря, в движущейся системе координат, связанной с фронтом) не зависит от времени. Это означает, что в лабораторной системе координат z' концентрация может быть записана в виде $C(z', t) = C(z' - Vt) = C(z)$, так что уравнение диффузии (123) сводится к

$$D \frac{d^2 C}{dz^2} + V \frac{dC}{dz} = 0. \quad (131)$$

Решая это уравнение с краевыми условиями (128) при $z = 0$ и $C = C_\infty$ при $z = \delta$ и считая $\Omega (C_{\text{нов}} - C_0) \ll 1$, имеем при малых пересыщениях, т. е. при $(C_\infty - C_0)/(\rho_K - C_0) \ll 1$:

$$C = C_\infty - (C_\infty - C_0) \frac{\exp(-Vz/D) - \exp(-V\delta/D)}{1 - \exp(-V\delta/D) + V/\beta}. \quad (132)$$

Подставляя (132) в (128) и ограничиваясь случаем небольших концентраций и растворимостей, когда $V\delta/D \ll 1$ и $(C_\infty - C_0)/(\rho_K - C_0) \ll 1$, получим

$$V = \frac{\beta (C_\infty - C_0)}{(1 + \beta\delta/D)(\rho_K - C_0)}. \quad (133)$$

Для разбавленных растворов, когда $C_0 \ll \rho_K = \Omega^{-1}$, (133) переходит в (130).

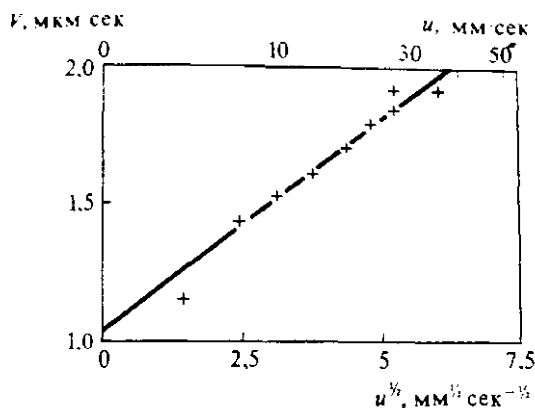


Рис. 71
Зависимость скорости роста кристаллов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ от скорости движения раствора относительно кристалла (Brice, 1973)

Выражение (133) можно переписать в виде

$$(\rho_k - C_0)V = \frac{1}{(1/\beta) - (\delta/D)} (C_\infty - C_0) = \beta_{\text{эф}} (C_\infty - C_0),$$

т. е. «кристаллизационный ток» $(\rho_k - C_0)V$ пропорционален «кристаллизационной разности потенциалов» $(C_\infty - C_0)$. Эффективный кинетический коэффициент («проводимость» системы) $\beta_{\text{эф}}$ отражает как диффузионное сопротивление δ/D доставке вещества, так и сопротивление β^{-1} кристаллизации на фазовой границе. Полное сопротивление $\beta_{\text{эф}}^{-1}$, как и в электротехнике, есть сумма сопротивлений в кристаллизационной цепи:

$$1/\beta_{\text{эф}} = 1/\beta + \delta/D. \quad (134)$$

Если доставка вещества идет через диффузионный слой толщиной $\sim R$, как это имеет место в перемешиваемом растворе (см. (130)), то эффективное сопротивление кристаллизации

$$1/\beta_{\text{эф}} = 1/\beta + R/D.$$

Согласно (70) толщина пограничного слоя δ убывает при увеличении скорости u жидкости у поверхности пропорционально $\sqrt{u}$. Поэтому скорость роста V должна увеличиваться с увеличением скорости потока: $V \sim \sqrt{u}$. Этому закону действительно отвечают, например, скорости роста кристаллов медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе (рис. 71). Скорость роста возрастает с увеличением u по параболическому закону, пока V лимитируется транспортными процессами. При больших скоростях перемешивания раствора, когда $\delta \ll D/\beta$, скорость роста определяется поверхностной кинетикой, и V перестает зависеть от u .

Обычно совершенство кристалла уменьшается с увеличением пересыщения на растущей поверхности. Поэтому качество кристалла может служить грубой мерой пересыщения. Пользуясь этой связью, можно качественно продемонстрировать влияние перемешивания раствора на пересыщение непосредственно около растущей поверхности с помощью следующих двух опытов. В одном из них кристаллы NaClO_3 свободно росли на дне сосуда, заполненного пересыщенным перемешиваемым раствором (пересыщение создавалось переохлаждением насыщенного раствора). В другом — в установке, где кристалл обтекался интенсивным потоком пересыщенного раствора. В первом опыте переохлаждение раствора, при котором начинается образование вклю-

чений и скелетный рост, составляет $\simeq 5^\circ \text{C}$, а во втором макроскопические включения появляются при переохлаждении всего $\simeq 0,3^\circ$.

Приведем еще один пример влияния движения раствора на совершенство кристалла. При конвекции или принудительном перемешивании жидкость не вполне однородна — в ней имеются области с несколько различающимися концентрациями или (и) температурами. Эти неоднородности ликвидируются путем обычной диффузии за время, пропорциональное квадрату размера области, деленному на коэффициент диффузии, и не успевают полностью исчезнуть за время движения раствора от зоны охлаждения (насыщения) до поверхности кристалла. Поэтому пересыщение (переохлаждение) на поверхности флуктуирует во времени. В некоторых системах, например в горизонтальной лодочке для выращивания из расплава (§ 10, гл. II), при достаточно малом градиенте температуры изменения переохлаждения на фронте носят периодический характер. Амплитуда упомянутых осцилляций и флуктуаций достигает величин порядка градуса. Соответственно флуктуирует и скорость роста. Если в растворе кроме основного компонента содержится примесь, захват которой чувствителен к скорости кристаллизации, то эти флуктуации скорости приводят к появлению зонарной структуры (см. § 13, 14).

15.3. Кинетический и диффузионный¹ режимы в расплаве. При росте из чистого расплава относительная роль поверхностных процессов кристаллизации и процессов теплоотвода может быть установлена путем анализа условия теплового баланса на фронте кристаллизации

$$\kappa_{\text{ж}} \frac{\partial T_{\text{ж}}}{\partial n} - \kappa_{\text{к}} \frac{\partial T_{\text{к}}}{\partial n} = \Delta H \rho_{\text{к}} V, \quad (135)$$

где $T_{\text{ж}}$ и $T_{\text{к}}$ — температуры жидкой и твердой фаз соответственно, $\kappa_{\text{ж}}$ и $\kappa_{\text{к}}$ (кал/см·сек·град) — их теплопроводности, ΔH (кал/г) — скрытая теплота кристаллизации в расчете на единицу массы, $\rho_{\text{к}}$ (г/см³) — плотность кристалла, а скорость роста отсчитывается в системе координат, связанной с кристаллом. Если отсчитывать скорость относительно жидкости, то $\rho_{\text{к}}$ в (135) заменяется на плотность расплава $\rho_{\text{ж}}$. Условие (135) можно упростить, приняв, что плотности и теплоемкости расплава и кристалла одинаковы. В этом случае на фазовой границе

$$a_{\text{ж}} \frac{\partial T_{\text{ж}}}{\partial n} - a_{\text{к}} \frac{\partial T_{\text{к}}}{\partial n} = T_Q V. \quad (136)$$

Здесь $a_{\text{ж}}$ и $a_{\text{к}}$ — температуропроводности жидкой и твердой фаз (см²/сек), а величина $T_Q = \Delta H/\bar{c}$ — отношение скрытой теплоты плавления к теплоемкости $\bar{c}$ — представляет собой повышение температуры, которое должно иметь место после мгновенной адиабатической кристаллизации произвольного элемента расплава. Значения T_Q лежат в пределах от десятков до сотен градусов. В действительности повышение температуры на T_Q возможно только, когда переохлаждение расплава $T_0 - T_\infty > T_Q$, где T_∞ — температура вдали от кристалла. При выполнении этого неравенства температура каждого вновь закристаллизованного элемента объема повышается до значения $T_\infty + T_Q$, меньшего, чем температура плавления. В этом случае кристаллизация продолжалась бы даже в отсутствие теплоотвода от фронта роста, причем

¹ Под кинетическим и диффузионным режимами роста из чистого (однокомпонентного) расплава понимаются соответственно режимы, в которых скорость кристаллизации определяется явлениями на поверхности и процессами теплоотвода (диффузии тепла) в объемах соприкасающихся фаз.

переохлаждение на фронте было бы равно $T_0 - T_\infty = T_Q$. Теплоотвод от поверхности шарообразного кристалла несколько повышает это значение, которое, как показывает и строгий математический анализ (Темкин, Поляков, 1976), продолжает оставаться конечным. Соответственно скорость роста определяется этим переохлаждением и кинетикой поверхностных процессов и для моментов, не очень близких к началу кристаллизации, перестает зависеть от времени. Напротив, если переохлаждение мало ($T_0 - T_\infty < T_Q$), то выделение скрытой теплоты кристаллизации на фронте в отсутствие теплопроводности повысило бы температуру до значений, превышающих температуру плавления, что невозможно. Поэтому при $T_0 - T_\infty < T_Q$ переохлаждение на поверхности кристалла падает почти до нуля уже в первые моменты после начала его роста и продолжает падать в дальнейшем пропорционально $t^{-1/2}$, т. е. по закону, определяемому теплоотводом. Соответственно будет падать и скорость роста $V \sim t^{-1/2}$. Рассмотрим этот процесс подробнее для изолированного кристалла, помещенного в переохлажденный расплав и имеющего характерный размер R (например, шарообразный кристалл радиуса R). В этом случае температуру внутри кристалла можно считать постоянной (тепло через кристалл не отводится) и равной температуре его поверхности $T_{\text{пов}}$. Следовательно, задача о распределении температуры в расплаве в этом приближении аналогична уже рассмотренной задаче о диффузии. Поскольку тепловое поле вокруг кристалла распространяется на расстояние $\sim R$, краевое условие (136) можно приближенно переписать в виде

$$a_{\text{ж}} \frac{\partial T_{\text{ж}}}{\partial n} \simeq a_{\text{ж}} \frac{T_{\text{пов}} - T_\infty}{R} \simeq T_Q \beta^T (T_0 - T_{\text{пов}}).$$

Определяя отсюда $T_{\text{пов}}$, легко найти переохлаждение на фронте роста

$$T_0 - T_{\text{пов}} \simeq \frac{T_0 - T_\infty}{1 - (\beta^T T_Q R / a_{\text{ж}})} \quad (137)$$

и скорость его перемещения

$$V = \beta^T (T_0 - T_{\text{пов}}) \simeq \frac{\beta^T (T_0 - T_\infty)}{1 + \beta^T T_Q R / a_{\text{ж}}}. \quad (138)$$

Формула (138) аналогична (130) и получается из нее заменой

$$\Omega (C_\infty - C_0) \rightarrow (T_0 - T_\infty) / T_Q, \quad \beta \rightarrow \beta^T T_Q, \quad D \rightarrow a_{\text{ж}}. \quad (139)$$

Параметр $\beta^T T_Q R / a_{\text{ж}}$ определяет, как и при росте из раствора, кинетическую ($\beta^T T_Q R / a_{\text{ж}} \ll 1$) и диффузионную область ($\beta^T T_Q R / a_{\text{ж}} \gg 1$). Для кристаллика калия $\beta^T \simeq 40$ см/сек·град, $T_Q = 75^\circ$, $a_{\text{ж}} \simeq 1,4$ см²/сек, и, следовательно, уже при $R \gtrsim 10^{-3}$ см скорости роста определяются теплоотводом, а поверхностные процессы существенны лишь для кристалликов размером порядка микрона или меньше.

Скорость роста и распределение температуры нетрудно оценить подобным образом и при отводе теплоты кристаллизации через кристалл, например при кристаллизации плоского слоя на охлаждаемой подложке. Эта модель пригодна, в частности, для описания роста эпитаксиальной тонкой пленки и поликристаллического слоя металла на стенке изложницы, пока толщина слоя невелика в сравнении с размером изложницы. В этом случае роль размера кристалла R играет толщина слоя, а в качестве a в безразмерном параметре $\beta^T T_Q R / a$ должна фигурировать температуропроводность кристалла $a_{\text{ж}}$

или некоторая комбинация a_n и $a_{ж}$. Поскольку, однако, $a_{ж}$ и a_n близки по порядку величины, для качественных оценок их различие несущественно.

Как следует из (130) и (138), скорость роста убывает с размером кристалла. Интегрируя уравнение движения фазовой границы $\partial R/\partial t = V$, легко видеть, что при малых R в кинетическом режиме $R \simeq \beta^2 (T_0 - T_\infty)t$, а в диффузионном $R \simeq \sqrt{2 (T_0 - T_\infty) a_{ж} t / T_0}$. Таким образом, в первом случае размер кристалла R увеличивается со временем линейно и определяется поверхностными процессами, а во втором $R \sim \sqrt{t}$ и зависит только от коэффициентов диффузии и температуропроводности.

Выделение теплоты кристаллизации повышает температуру поверхности также при росте из раствора и тем самым снижает скорость роста. Однако, поскольку коэффициент диффузии обычно примерно на три порядка меньше коэффициента температуропроводности, указанный эффект важен для систем, в которых составы кристалла и жидкой фазы близки друг к другу по обоим компонентам. К таким системам относятся, например, сплавы. Аналогичная

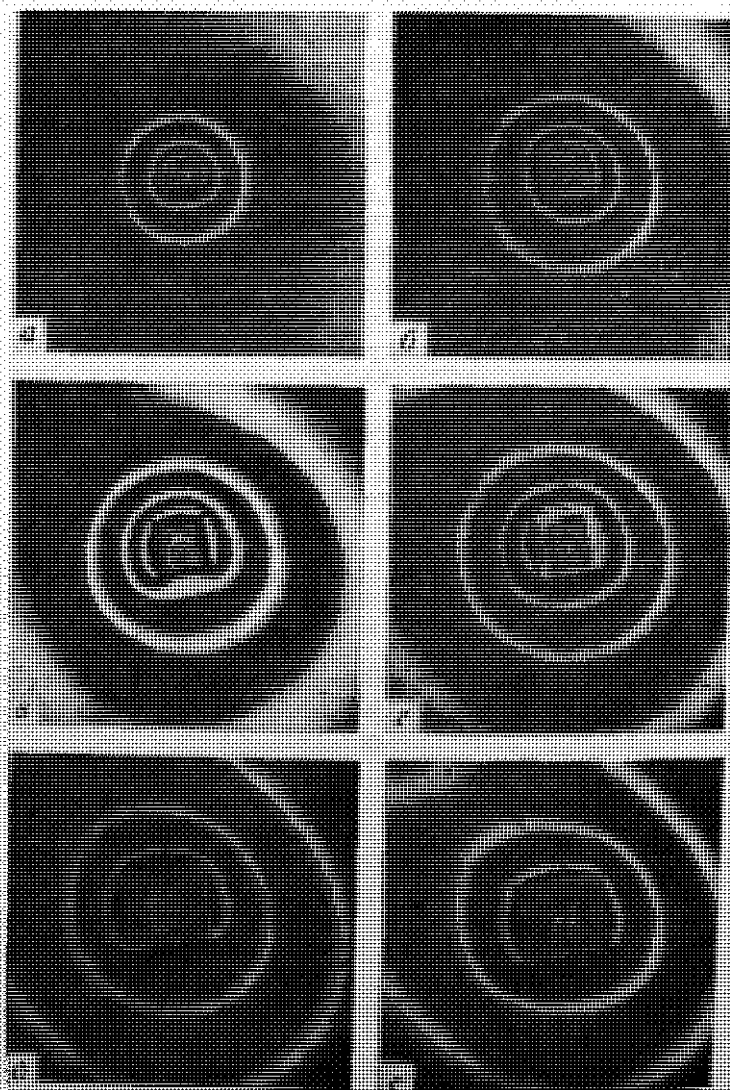


Рис. 72
Диффузионное поле вокруг
кристалла NaClO_4 на после-
довательных стадиях его
рекристаллизации (Humphreys-
Owen, 1949), увеличение $\times 40$

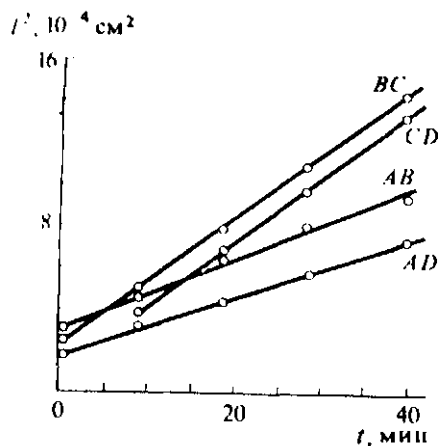


Рис. 73

Квадрат расстояния l от центра кристалла до грани как функция времени t , приведенного к моменту его зарождения

Различные прямые отмечают четырем различным граням кристалла (см. рис. 72) (Humphreys-Owen, 1949)

ситуация имеет место и для сегнетовой соли, растущей из смеси, содержащей до 90 вес. % соли и 10 вес. % воды. Более интенсивный теплоотвод от вершин кристалла сегнетовой соли, чем от его граней, определяет разницу температур вдоль грани $\sim 3-5^\circ$ — в зависимости от величины скорости роста (Кузнецов, Харин, 1968).

15.4. Диффузионное поле многогранника. Непостоянство пересыщения на гранях. Пусть кристалл имеет форму многогранника и разрастается в неподвижном растворе, оставаясь подобным самому себе. Такой рост возможен, только если плотность диффузионного потока кристаллизующегося вещества ко всем точкам каждой из его граней одинакова, т. е. вдоль i -й грани

$$\frac{\partial C}{\partial n} = q_i = \text{const.}$$

Значения потоков к разным граням, т. е. величины q_i , вообще говоря, различны. Пользуясь этим краевым условием, можно решить уравнение диффузии и найти распределение концентрации вокруг многогранника. Таким образом можно выразить через q_i пересыщение над каждой точкой растущей грани, в том числе и над точкой (точками), генерирующей слои на этой грани. Если скорость роста мала, так что выполняется условие (126), то уравнение диффузии можно заменить уравнением Лапласа, и задача резко упрощается. Этот случай и обсуждается ниже. Зная пересыщение и мощность генератора слоев, можно определить локальную плотность ступеней и наклон поверхности p , т. е. кинетический коэффициент $\beta(p)$ в (128). Подставляя теперь в левую часть (128) q_i вместо $\partial C/\partial n$, а в правую — пересыщение $C_{\text{нов}} - C_0$, выраженное через q_i , получим условие для определения q_i , а с ним и полное решение задачи о поле концентраций вокруг многогранника. В кинетическом, а также в не очень ярко выраженном диффузионном режиме оно близко к сферически симметричному. Такое диффузионное поле видно на рис. 72. Здесь представлена картина интерференции около кристалла NaClO_3 , растущего между плоскопараллельными пластинками в заполненном подным раствором зазоре толщиной $\sim 10^{-2}$ см. Размер кристалла (длина ребра) $2l \approx 3 \cdot 10^{-2}$ см. Оптический путь каждого из интерферирующих лучей пропорционален коэффициенту преломления, который в свою очередь пропорционален концентрации раствора в данной точке. Поэтому возникающие в зазоре полосы интерференции есть линии равных концентраций. На рис. 72 они близки к концентрическим окружностям, хотя сечение кристалла квадрат-

ное. Концентрация раствора уменьшается по мере приближения к кристаллу. Пересечение интерференционных полос с поверхностью кристалла показывает, что концентрация на растущей поверхности непостоянна — она больше вблизи вершин кристалла и меньше в центрах граней. Это важное обстоятельство находится в соответствии с решением диффузионной задачи для многогранника и играет существенную роль в образовании скелетных форм роста (§ 16).

Увеличение размеров кристалла со временем в опытах типа рис. 72, представленное на рис. 73, подтверждает полученную выше (с. 160) зависимость $l \simeq R \sim \sqrt{t}$.

Если, как это бывает при увеличении пересыщения (§ 17), кинетический коэффициент β резко увеличивается, то концентрация на поверхности согласно (128) приближается к равновесной, и диффузионное поле резко меняется — линии равных концентраций вблизи кристаллического многогранника почти полностью повторяют его форму. Вдали от кристалла распределение концентраций, конечно, остается по-прежнему сферически симметричным.

Неэквивалентные условия доставки вещества и теплоотвода около вершин кристалла, его ребер и в центрах его граней являются общими для любых растущих многогранников. При росте из растворов окрестности вершин питаются из большего телесного угла, и потому пересыщение вблизи от них на поверхности кристалла выше, чем над центральными участками граней. Аналогично при росте изолированного кристалла в расплаве переохлаждение около его вершин наибольшее по сравнению с другими участками фронта роста. Такое распределение — одна из главных причин генерации слоев в окрестностях вершин и ведет к образованию скелетных и дендритных форм роста (§ 16).

В некоторых случаях, однако, складывается обратная ситуация, т. е. пересыщение около вершин ниже. Например, кристаллы кальцита (CaCO_3) растут из раствора $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{CaCO}_3$, причем растворимость кальцита падает с ростом концентрации CO_2 . При образовании кристалла кальцита углекислый газ диффундирует от фронта роста, и концентрация CO_2 вблизи вершин наименьшая. Следовательно, растворимость кальцита около вершин может оказаться наивысшей, а пересыщение $C - C_0$ — самым маленьким по сравнению с другими точками грани. Результатом является ускоренный рост центральных участков граней, которые из-за этого становятся выпуклыми. Та же картина будет иметь место при росте в присутствии любой отесняемой кристаллом примеси, понижающей его растворимость.

Неравномерность питания растущей поверхности или теплоотвода от нее практически всегда существует и в движущейся маточной среде. Так, если кристалл находится в потоке пересыщенного раствора, то пересыщение на «лобовых» гранях наибольшее и они растут быстрее, чем «тыльные». Разумеется, эта неэквивалентность сохраняется до тех пор, пока диффузия сквозь пограничный слой влияет на скорость роста, т. е. в диффузионном режиме. Поэтому указанная неравномерность питания особенно сильно сказывается при малых скоростях движения раствора, например при омывании кристалла создаваемыми им самим концентрационными потоками. Непостоянство пересыщения также вдоль каждой грани — обычно оно больше на вершинах и ребрах.

16. Формы роста

Форма, которую кристалл принимает в процессе образования, — форма роста — очень чувствительна к условиям кристаллизации и так же, как и морфология поверхности, отражает механизм роста. Поэтому формы роста позволяют судить об условиях образования и корректировать параметры кристаллизации, если речь идет об искусственном выращивании кристаллов.

16.1. Кинематика. Полиэдрические формы возникают, очевидно, когда каждая грань нарастает, оставаясь параллельной самой себе, т. е. когда скорость роста зависит только от ориентации поверхности и одинакова (в среднем) для всех ее точек: $V = V(n)$. Можно показать (Чернов, 1974), что стационарная форма роста в описанных выше условиях определяется по правилу Вульфа с помощью функции $V(n)$ точно так же, как равновесная форма с помощью удельной поверхностной энергии $\alpha(n)$. Аналитически стационарная форма роста описывается огибающей семейства плоскостей, задаваемых уравнением

$$(n, r) = V(n) t, \quad (140)$$

получаемым из (41) путем замены $\alpha(n) \rightarrow V(n)$, $2\Omega/\Delta\mu \rightarrow t$, где t — время от момента зарождения кристалла. Выражение (140) предполагает, что кристалл разрастается подобно себе в течение всего времени роста. При выполнении этого последнего условия форма не изменится даже если скорость роста будет зависеть от времени — надо лишь заменить правую часть (140) на $\int V dt$. Уравнение огибающей семейства (140) может быть записано по аналогии с (40) в виде

$$(1/R_1) (V + \partial^2 V / \partial \varphi_1^2) + (1/R_2) (V + \partial^2 V / \partial \varphi_2^2) = \text{const}, \quad (141)$$

где постоянная в правой части не зависит от координат, но пропорциональна времени. Для ориентаций, отвечающих сингулярным поверхностям, функций $V(n)$, или, что то же, $V(\varphi_1, \varphi_2)$, имеет острые минимумы, где первые производные $\partial V / \partial \varphi_1$ и $\partial V / \partial \varphi_2$ разрывны, а вторые производные, входящие в (141), бесконечны. Следовательно, на участках поверхности кристалла с сингулярными ориентациями радиусы кривизны поверхности R_1 и R_2 также должны быть бесконечны. Последнее означает, что сингулярные поверхности должны быть представлены в облике кристалла макроскопически плоскими гранями. Существование на них видцинальных холмиков отвечает притуплению сингулярного минимума в пределах малых углов $p \leq p_0$, штриховая линия на рис. 36, а. Превращение атомно гладкой поверхности в шероховатую означает округление острого минимума зависимости $V(n)$ (или $R(n)$) — толстая линия на рис. 36, а). Округлому минимуму $V(n)$ отвечают конечные вторые производные в (141) и, следовательно, конечные радиусы кривизны. Последнее означает, что атомно шероховатые, нормально растущие поверхности представлены на стационарной форме роста округлыми участками. Мы пришли, таким образом, к возможности судить об атомном механизме роста по макроскопической форме кристалла.

Размер той или иной грани или протяженность округлого участка с тем или иным набором ориентаций на форме роста определяется в соответствии с аналогом (140) правила Кюри — Вульфа. Из геометрической процедуры построения огибающей Вульфа (см. рис. 11) следует, что чем выше скорость роста грани (или округлого участка), тем меньше должен быть ее размер на стационарной форме роста. В самом деле, рассмотрим три соседние грани, принадлежащие к одному поясу, причем обе крайние грани отклонены от

средней меньше чем на 90° . Пусть теперь скорость одной только средней грани увеличилась, например, из-за увеличения пересыщения около нее, или из-за добавления избирательно действующей примеси, или из-за появления на этой грани дефекта — активного генератора слоев. Очевидно, что при этом размер ускорившейся грани будет уменьшаться и она в конце концов исчезнет — произойдет так называемое выклинивание грани.

16.2. Определение огранки методом ПЦС. Как уже упоминалось в § 3, при росте из газовой фазы и растворов большинство кристаллов имеют атомно гладкие поверхности и, следовательно, граничные формы роста. При описании таких форм необходимо прежде всего установить кристаллографические индексы граней и их относительные размеры, т. е. облик (габитус) кристалла. Современные представления дают возможность достаточно точно указать качественно последовательность размеров наиболее вероятных граней при росте из газовой фазы и с меньшей определенностью при росте из растворов и расплавов.

В соответствии с правилом Кюри — Вульфа в форме (140) наиболее развитыми на поверхности кристалла будут грани с наименьшими скоростями роста. Таких наименьших скоростей следует ожидать для граней, параллельных максимальному числу цепей наиболее сильных связей, т. е. для атомно гладких F-граней (§ 2). В самом деле, рост таких граней требует либо преодоления потенциального барьера для образования двумерных зародышей, либо наличия дислокаций или других дефектов для генерации ступеней. Оба упомянутых процесса генерации идут тем медленнее, чем выше удельная линейная энергия ступеней. Эта энергия в свою очередь тем выше, чем более сильные ПЦС пересекают торцы всевозможно ориентированных ступеней на данной грани, т. е. параллельны данной грани. Далее, при росте за счет поступления частиц из адсорбционного слоя на ступени скорость роста тем выше, чем больше плотность этого слоя. Плотность слоя экспоненциально растет с увеличением энергии связи строительной частицы с поверхностью, т. е. опять-таки должна быть наименьшей для граней, пересекаемых наименьшим числом наиболее энергичных ПЦС.

Изложенные наводящие соображения качественно оправдывают главное предположение теории ПЦС, развитой Хартманом и Пердоком (см. § 2), состоящее в том, что скорость роста грани тем меньше, чем меньше цепей сильных связей пересекает эту грань. Для поверхностной энергии такая зависимость есть следствие самого определения энергии, а для скоростей роста она может считаться лишь приближенной. В частности, скорости роста различных граней по-разному зависят от переохлаждения и температуры при данном переохлаждении, что уже не укладывается в рамки теории ПЦС. Тем не менее эта теория во многих случаях хорошо описывает наиболее общие черты габитуса кристаллов.

Указанная выше корреляция поверхностной энергии и скорости роста есть следствие структуры кристаллов, определяющей обе величины для любых ориентаций. В частности, угловая зависимость скорости роста имеет минимумы для тех же граней, что и угловая зависимость поверхностной энергии. Наиболее глубокие минимумы $V(n)$ отвечают наиболее глубоким минимумам $\alpha(n)$. Отсюда следует, что относительные размеры граней на форме роста и равновесной форме в данных условиях должны быть близкими. Сказанное отнюдь не означает, что форма роста непосредственно определяется поверхностной энергией через соотношение (35) Гиббса — Томсона — Херринга. Последнее имело бы место, если бы движущая сила $\Delta\mu \approx \Omega(2\alpha - + \partial^2\alpha/\partial\varphi_1^2 + \partial^2\alpha/\partial\varphi_2^2)/R$, обусловленная поверхностной энергией, была сопоста-

вма с движущей силой кристаллизации, определяющей скорость роста (см. § 4). При реальных значениях пересыщений или переохлаждений это возможно лишь для кристаллов размером меньше 1 мкм (§ 4). Тем не менее близость равновесной формы и формы роста позволяет для определения основных граней формы роста использовать методы определения равновесной формы, в частности метод средних работ отрыва, рассмотренный в § 4.

В соответствии со сформулированным выше постулатом теории ПЦС «удельный вес» грани в облик убывает в последовательности F, S, K. Например, волокнистые силикаты, сложенные атомными цепочками, связи внутри которых значительно сильнее, чем связи между цепочками, растут в форме тонких волокон, т. е. имеют игольчатый облик (боковые грани много больше торцевых). Кристаллы SbSI тоже имеют наиболее сильные связи только вдоль оси *c* и растут тоже в форме иголок как из газовой фазы, так и из расплава. Игольчатый облик упомянутых кристаллов не имеет отношения к нитевидным формам¹.

Аналогично кристаллы с ярко выраженной слоистой структурой — графит, слюды, ряд кристаллов органических веществ — имеют по крайней мере две системы ПЦС в плоскости этих слоев и растут в виде пластинок.

Наконец, кристаллы, имеющие по крайней мере три системы сильных ПЦС, не лежащие в одной плоскости, как правило, изометричны. Найдем, например, пользуясь методом ПЦС, огранку ГЦК кристаллов с неполярными связями, учтя лишь взаимодействие между первыми ближайшими соседями. В этом приближении в плотноупакованной ГЦК решетке имеется только один тип ПЦС — вдоль всевозможных направлений $\langle 110 \rangle$. Нетрудно видеть, что существует лишь два типа граней, параллельных двум (или более) разным системам ПЦС $\langle 110 \rangle$, — это грани $\{111\}$, содержащие три такие системы, и грани $\{100\}$, содержащие две системы. Их и следует ожидать в огранке растущего кристалла, причем грани $\{111\}$ предпочтительнее.

Учет взаимодействий между соседями следующего порядка (в данном случае это цепи $\langle 100 \rangle$) означает учет новых ПЦС, вообще говоря, не параллельных предшествующим. Соответственно появляются грани, в которых лежат по крайней мере две системы ПЦС первых или вторых соседей — ожидаемая форма кристалла усложняется. В рассмотренном случае это грани $\{110\}$. Разумеется, размер и само появление или неоявление новых граней на равновесной форме зависят от соотношения энергий ПЦС разных порядков. Полученная таким образом последовательность граней в порядке убывания их значимости дана в табл. 11, которая получена методом средних работ отрыва Странского и Каишева (§ 4).

При определении индексов F-граней для ионных кристаллов также используется исходный постулат о пропорциональности между скоростью роста грани и энергией присоединения к кристаллу новой плоской атомной сетки, т. е., по существу, между скоростью роста и поверхностной энергией. Энергия эта для ионных кристаллов подсчитывается суммированием всех кулоновских связей по методу Маделунга. При более точных расчетах учитывается также борновское отталкивание между соседними ионами. При этом сравниваемые грани, очевидно, не должны обладать дипольными моментами, перпен-

¹ Нитевидными называют кристаллы, радиальные размеры которых 1–10 мкм, а осевой в 10–100 раз больше. Нитевидную форму приобретают в специальных условиях пересыщения, температуры, состава маточной среды и наличия примесей многие кристаллы, структура которых предполагает изометричные формы роста, т. е. имеющие близкие размеры по главным кристаллографическим осям. Нитевидные кристаллы известны для очень многих металлов, щелочногалогенных и других солей, окислов и других веществ.

Таблица 11. Индексы граней, ожидаемых на равновесных формах и формах роста * (Хонигман, 1961)

Тип решетки	Грани с учетом		
	первых соседей	вторых соседей	третьих соседей
Простая кубическая	100	110, 111	211
Объемноцентрированная кубическая	110	100	211, 111
Гранецентрированная кубическая	111, 100	110	311, 210, 531
Алмазная	111	100	110, 311
Гексагональная плотноупакованная	0001, 10 $\bar{1}$ 1, 10 $\bar{1}$ 0	11 $\bar{2}$ 0, 10 $\bar{1}$ 2	

* Индексы граней с учетом только первых (ближайших) соседей даны в первом столбце, перечень граней с учетом первых и вторых соседей включает первый и второй столбцы и т. д.

дикулярными плоскости грани, так как иначе грань обладала бы несколько большей электростатической энергией. Такова, например, грань (111) NaCl, которая состоит из ионов одного знака; она должна стать микрошероховатой, разбившись на микроучастки, составленные гранями (100). На границе с раствором электролита такие заряженные грани могут быть стабилизированы адсорбцией ионов примеси или полярных молекул растворителя и появиться на форме роста.

По-разному адсорбируясь на разных гранях, примеси по-разному меняют их скорости роста и, следовательно, габитус кристалла (§ 12).

Грани, имеющие ориентации, лежащие между ориентациями соседних F-граней, являются S- и K-гранями, причем обычно S-грани принадлежат к тем же зонам, что и грани F, а грани K занимают общее положение на стереографической проекции. Таким образом, S-грани ступенчатые, а K-грани составлены из изломов (§ 2). При этом следует помнить, что ступенчатая структура S-граней, например грани (110) простой кубической решетки, в приближении первых ближайших соседей есть следствие структуры кристалла, а не генерации ступеней зародышами или дислокациями. То же можно сказать и о покрытых изломами структурно шероховатых K-гранях. Эта шероховатость имеет структурное происхождение и существует даже при $T = 0$. В приближении первых ближайших соседей проблема образования ступеней и изломов для S- и K-граней отсутствует. В действительности, однако, эти грани также могут расти отложением параллельных им слоев, однако линейные энергии α_i соответствующих ступеней обусловлены лишь ПЦС высших порядков и потому меньше, чем для F-граней. Последнее не означает пренебрежимой малости α_i в реальных условиях: грани куба (100) в алмазной решетке в приближении ближайших соседей являются K-гранями, однако, например, искусственные алмазы имеют хорошо развитые грани (100) со слоями и спиралями роста.

16.3. Правило Бравэ — Доннэя — Харкера. Метод ПЦС есть, по существу, обобщение более ранних и более простых эмпирических правил Бравэ и Доннэя — Харкера для определения огранки кристалла. Согласно Бравэ минимальными скоростями роста обладают грани с ориентацией $\{hkl\}$, параллельные тем атомным сеткам решетки, расстояние между которыми d_{hkl} наибольшее (т. е. сила связей между которыми наименьшая — в качественном соответствии с постулатом Хартмана). Как известно, $d_{hkl} \sim (h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}$

(т. 1, гл. II, § 1), т. е. наибольшие d_{hkl} отвечают плоскостям с наиболее простыми индексами, которые и на самом деле часто образуют габитус кристалла. Но грани с наиболее простыми индексами — это обычно грани, образованные наиболее плотноупакованными атомными сетками, т. е. грани с наибольшей ретикулярной (сеточной) плотностью. Действительно, ретикулярная плотность в сетке (hkl) равна S_{hkl}^2 , где S_{hkl} — площадь элементарной петли, $S_{hkl}^2 = h^2 S_{100}^2 + k^2 S_{010}^2 + l^2 S_{001}^2 + 2(hk S_{100} S_{010} \cos \lambda + kl S_{010} S_{001} \cos \mu + lh S_{001} S_{100} \cos \nu)$; S_{100} , S_{010} и S_{001} — площади элементарных петель в сетках, указанных индексами, а λ , μ и ν — углы между (100) и (010) , (010) и (001) , (001) и (100) . Следовательно, чем больше h , k и l , тем ниже плотность атомов в сетке. Таким образом, принцип максимума d_{hkl} эквивалентен принципу максимума ретикулярной плотности.

Формула для d_{hkl} определяет расстояние между кристаллографически эквивалентными плоскостями (hkl) . Если, однако, кристалл обладает осью винтовой симметрии n -го порядка, перпендикулярной данной плоскости, то фактическое расстояние между соседними плоскими сетками — уже не эквивалентными, а повернутыми на $2\pi/n$ друг относительно друга — будет d_{hkl}/n . Соответственно площадь граней с такой ориентацией на форме роста кристалла будет меньше. К аналогичному результату для отдельных граней приводит существование плоскостей скользщего отражения, параллельных этим граням. Центр симметрии в элементарной ячейке также уменьшает некоторые межплоскостные расстояния вдвое.

Вообще, чтобы найти форму роста кристалла, следует использовать вместо d_{hkl} расстояния между ближайшими плоскостями, в которых лежат атомы. Для определения этих расстояний необходимо учитывать присущие структуре кристалла элементы пространственной симметрии. В этом и заключается предложенное Доннеем и Харкером уточнение правила Бравэ, позволившее снять противоречие между последним и реально наблюдающейся огранкой ряда кристаллов. Например, на кварце в соответствии с правилом Бравэ самой плотноупакованной и, следовательно, самой медленно растущей и развитой на габитусе должна быть грань базиса (0001) . Затем в порядке убывания размера следуют $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}2)$ $(11\bar{2}1)$. В действительности же базис растет быстро, выклинивается и на конечной форме роста отсутствует. Противоречие исчезает, если вспомнить, что вдоль c , нормальная к (0001) , проходит винтовая ось 3-го порядка, т. е. d_{0001} следует поделить на 3. С учетом операций симметрии по Доннею и Харкеру получаем последовательность размеров граней от больших к меньшим в виде: $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}2)$ $(11\bar{2}1)$, $(20\bar{3}1)$, $(11\bar{2}2)$. Этот ряд, за исключением $(11\bar{2}0)$, отвечает наблюдаемому габитусу.

Таким образом, в отличие от метода ПЦС методы Бравэ и Доннея—Харкера оперируют только геометрическими параметрами и потому дают возможность сделать однозначное заключение о форме кристалла, если известна его структура. Однако пренебрежение значениями энергий связи делает ответ не всегда точным.

16.4. Влияние условий роста. Структура поверхности и механизм роста существенно зависят от пересыщения, температуры и состава окружающей среды (§ 3, 8, 9), и потому габитус кристалла зависит не только от его структуры, но и от упомянутых факторов. Например, кристаллы алюмокалиевых квасцов при пересыщениях $\leq 1\%$ огранены только гранями октаэдра, а при пересыщениях $\geq 1\%$ — гранями октаэдра, куба и ромбододекаэдра. Кристаллы NaCl имеют кубический габитус при малых пересыщениях и октаэд-

рический при больших. На кристаллах CsCl при увеличении пересыщения помимо (110) появляются грани (100) и т. д. Вообще облик кристаллов, растущих сингулярными гранями, с уменьшением пересыщения или переохлаждения упрощается. Причина этого состоит в том, что сингулярные грани имеют ярко выраженные нелинейные зависимости скорости роста от пересыщения и им присущи различные кинетические коэффициенты даже на линейных участках $V(\sigma)$ (§ 10). Скорости генерации слоев путем гомогенного и гетерогенного образования зародышей и за счет действия дислокаций определяются линейными энергиями ступеней и спектром дефектов на гранях и существенно различаются для разных граней. Поэтому при малых отклонениях от равновесия и соответственно малых скоростях роста на нелинейных участках $V(\sigma)$ скорости граней сильно отличаются друг от друга. При больших отклонениях от равновесия, когда лимитирующей стадией процесса все в большей степени становятся акты встраивания частиц на изломах и ступенях, перенос по поверхности, а также транспорт в объеме, т. е. явления, менее анизотропные, чем генерация слоев, различия в скоростях роста сглаживаются. Примером могут служить соотношения скоростей граней (001) и (111) кристаллов галлия (см. рис. 50).

Влияние маточной среды на облик кристаллов проявляется даже на таких явно анизотропных кристаллах, как слюда; на рис. 74, а изображен кристалл слюды, выращенный из расплава, а на рис. 74, б — из раствора в расплаве. Расплав гораздо более вязок, чем раствор. Поэтому конвекция в нем менее активна, и теплоотвод от растущих кристаллов в расплаве хуже, чем в растворе, а переохлаждение на фронте роста ниже. Соответственно пластичность кристаллов, выросших в расплаве, выражена сильнее.

В то же время при равных условиях тенденция к образованию более изометричной формы проявляется и при переходе от роста из раствора к росту из расплава путем увеличения концентрации насыщенного раствора, и в соответствии с ходом линии ликвидуса с повышением температуры. Изменение механизма роста, а следовательно, и облика кристаллов Al с изменением состава раствора и температуры кристаллизации в системе Al—Sn (Петров, Буханова, 1949) схематически показано на рис. 75. Из рис. 75 следует, что кристаллы растут послойно при малых (3%) концентрациях Al в Sn и практически нормально — при больших (20%). Соответственно в первом случае микрорекристаллики огранены в основном гранями куба, во втором округлы, т. е. имеют в своем облике все грани, а в промежуточном обладают достаточно сложным габитусом. В предельном случае, когда любые поверхности атомно шероховаты, форма роста определяется только процессами теплоотвода или диффузии. Диффузия и теплопроводность в маточной жидкости изотропны, а анизотропия теплопроводности большинства кристаллов невелика (для кристаллов кубической сингонии она вообще отсутствует). Поэтому стационарная форма роста кристалла с атомно шероховатой поверхностью, растущего из точечной затравки, близка к сферической.

Растущий кристалл создает вокруг себя некоторое распределение температуры, которое в свою очередь определяет переохлаждение на фронте роста в каждой его точке и, следовательно, скорость роста и форму кристалла. В этих условиях стационарная, не меняющаяся во времени форма роста кристалла возможна лишь, если фронт роста представляет собой плоскость, эллипсоид или параболоид. Этот теоретический результат (Иванцов, 1957), доказательство которого здесь не приводится, справедлив при бесконечно быстрой поверхностной кинетике и не учитывает смещения температуры равновесия из-за кривизны фронта роста (§ 4). Рост кристалла-парабоида

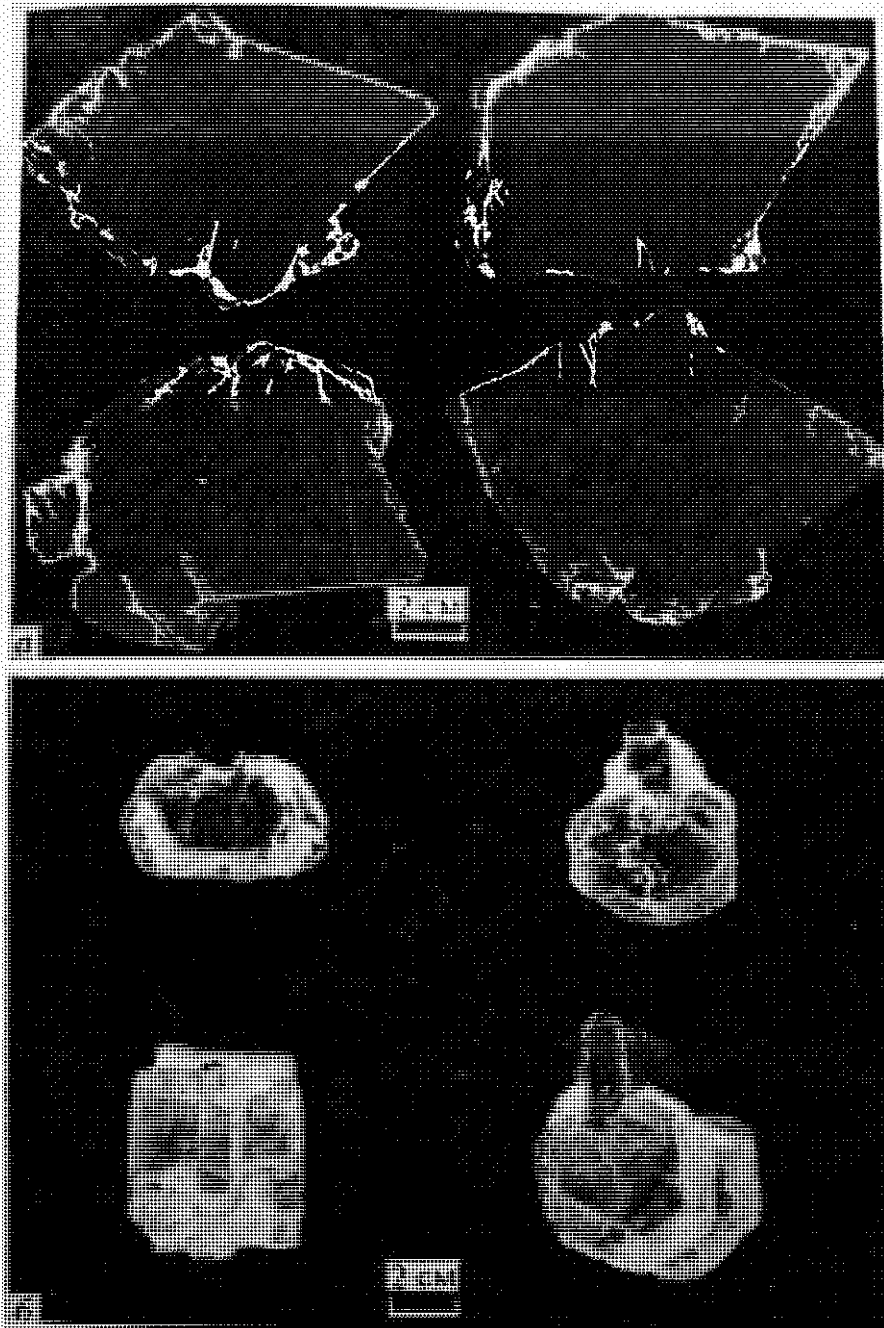


Рис. 74
Кристаллы слюды (фтор-флогопит), выращенные из расплава (а) и высокотемпературного раствора (б)
(фото Н. П. Аникина)

из расплава при конечной скорости поверхностных процессов с учетом смещения равновесной температуры на фронте рассмотрен Темкиным (1960). Указанная теория дает соотношение для произведения скорости роста параболоида вдоль его оси на радиус его кривизны у вершины. Вторым соотношением между этими величинами служило недоказанное условие максимальной скорости роста. Недавно Лангер и Мюллер-Крумбхаар (Langer, Müller-Krumbhaar, 1977) показали, что недостающее второе соотношение следует из условия устойчивости параболоида по отношению к образованию боковых дендритных ветвей.

16.5. Эффект грани. Помимо чисто гранных и чисто округлых форм возможна комбинация тех и других на одном кристалле. Это реализуется, например, при вытягивании по Чохральскому из расплава кристаллов с энтропиями плавления $\Delta H/kT_0 \simeq 2 \div 4$, когда атомно гладкими остаются лишь наиболее плотноупакованные грани, типичный пример — кремний. При вытягивании по Чохральскому (рис. 76) тепловой поток направлен из расплава через кристалл к держателю-холодильнику и в окружающую среду (газ) через боковые поверхности кристалла. В зависимости от соотношения осевого и радиального тепловых потоков изотермы в кристалле могут быть выпуклыми или вогнутыми. На атомно шероховатых участках поверхности в соответствии со (137) при $\beta^T T_0 \delta / a_{к,ж} \gg 1$ имеем $T_{пов} = T_0$, т. е. фронт роста совпадает с изотермой $T = T_0$, которую называют изотермой кристаллизации (здесь δ — толщина пограничного слоя в расплаве). На рис. 76, а, б представлены случаи выпуклой и вогнутой изотермы и соответственно выпуклого и вогнутого фронтов роста. Плоская грань, срезающая округлый выпуклый фронт роста и образующая круг диаметра d (рис. 76, а), пересекает изотермы $T < T_0$, располагающиеся внутри кристалла. Поэтому в центре грани переохлаждение составляет по порядку величины $h \partial T_k / \partial n$, где $\partial T_k / \partial n$ — градиент температуры на фронте роста, а h — высота сегмента, срезаемого гранью со сферического фронта роста. Более строгий анализ с учетом теплопередачи и в твердой, и в жидкой фазе показывает, что

$$\Delta T_{\max} = \mathcal{G}h = \mathcal{G}d^2/8R, \quad (142)$$

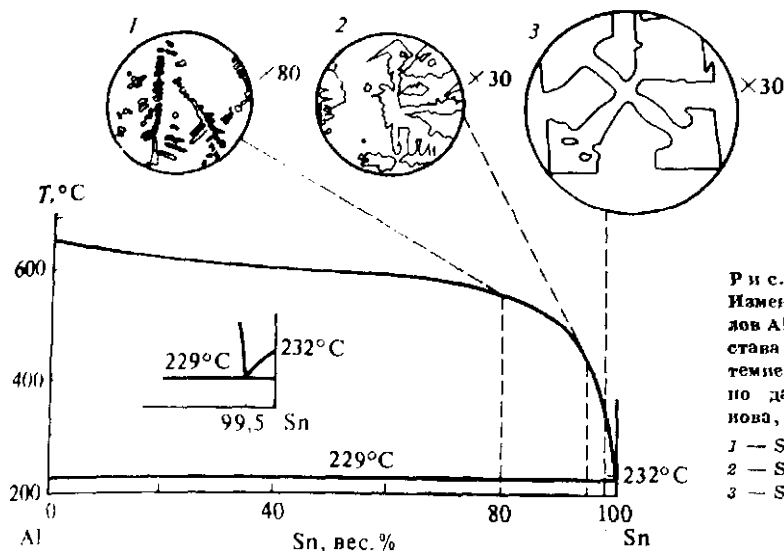
где

$$\mathcal{G} = \frac{\kappa_k \frac{\partial T_k}{\partial n} + \kappa_{ж} \frac{\partial T_{ж}}{\partial n}}{\kappa_k + \kappa_{ж}}$$

— обобщенный (взвешенный) градиент температуры на фронте роста, а R — радиус кривизны округлого фронта роста. Из (142) следует, что размер грани

$$d = 2 \sqrt{\frac{R \Delta T_{\max}}{\mathcal{G}}}, \quad (143)$$

т. е. убывает с увеличением градиента температуры на фронте $\sim \mathcal{G}^{-1/2}$, и растет с радиусом кривизны округлого фронта. Переохлаждение $\Delta T_{\max}$ определяется тем, что грань должна иметь ту же скорость вдоль оси кристалла, что и округлый фронт, т. е. скорость вытягивания кристалла. Зная зависимость $V(\Delta T)$, можно с помощью (143) по данной скорости вытягивания V найти $\Delta T_{\max}$, а следовательно, и размер грани $d(V)$ при различных механизмах роста. Именно, для обеспечения одной и той же скорости роста грань бездислокационного кристалла требует большего переохлаждения, чем грань, содержащая дислокационные источники ступеней. Поэтому в соответствии со (143) грани на бездислокационных кристаллах имеют большие диаметры. Этот



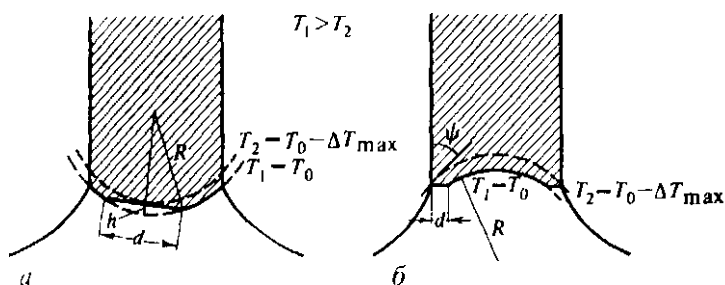
Р и с. 75

Изменение габитуса кристаллов Al в зависимости от состава раствора Al — Sn и от температуры кристаллизации по данным (Петров, Бухарова, 1940)

1 — Sn + 20 вес.% Al;

2 — Sn + 5 вес.% Al;

3 — Sn + 3 вес.% Al



Р и с. 76

Образование сингулярной грани на округлом фронте роста кристалла (заштрихован)

a — выпуклый фронт,

b — вогнутый фронт

эффект наблюдается на кремнии и германии (см. также п. 11.2, гл. II) и использован для определения линейной энергии ступеней и их кинетических коэффициентов (§ 9). Рассуждая аналогичным образом, легко получить ширину гранной полоски, возникающей по периферии вогнутого фронта роста (см. рис. 76, б):

$$d = \frac{\Delta T_{\max}}{\mathcal{G} \cos \psi} = \frac{\Delta T_{\max}}{\mathcal{G}_r},$$

где угол ψ (см. рис. 76, б) образован изотермой $T = T_0$ и боковой поверхностью кристаллического цилиндра, а $\mathcal{G}_r$ — обобщенный радиальный температурный градиент $\mathcal{G} \cos \psi$.

Грань на округлом фронте роста формирует иную концентрацию примеси в растущем кристалле, чем округлые участки (§ 14), — кристалл вырастает неоднородным (возникает так называемый эффект грани, см. рис. 67). Наиболее кардинальный путь для исключения эффекта грани — добиться плоской изотермы кристаллизации или, напротив, поддерживать вогнутую изотерму и не использовать материал периферического слоя кристалла. Уменьшить d можно также увеличением градиента температуры на фронте роста (см. п. 11.2 гл. II).

17. Устойчивость форм роста

Рассмотренные выше кристаллы с выпуклыми округлыми или гранными формами разрастаются, оставаясь подобными себе, лишь в определенных условиях. В частности, в перемешиваемой маточной среде подобное разрастание возможно, пока размер кристалла и отклонение от равновесия не превосходят некоторых значений (Чернов, 1971; Sekerka, 1968). В противном случае кристаллы принимают так называемую скелетную или дендритную (древовидную) форму. Первая из них показана на рис. 14, а, а вторая для того же кристалла хлористого аммония — на рис. 77, а. Дендрит развивается из каждого ствола скелета в результате появления ветвей второго, третьего и т. д. порядков.

17.1. Шар. Скелеты и дендриты возникают в результате неустойчивости исходной выпуклой формы кристалла по отношению к случайно возникающим возмущениям. Рассмотрим устойчивость шара, растущего из раствора. Распределение концентрации раствора вокруг шарообразного кристалла показано схематически на рис. 70. Предположим, что на поверхности кристалла случайно возник выступ высотой $\delta \ll R$ (см. рис. 70), так что кривизна поверхности у вершины выступа увеличилась на $\sim M\delta/R^2$, где число M тем больше, чем острее выступ. Вершина выступа попадает в более пересыщенный раствор с концентрацией $C_{\text{пов}} + (\partial C/\partial r)\delta$, где $C_{\text{пов}} = C_R$ и $\partial C/\partial r$ определяется из (129) при $r = R$. Повышение концентрации на вершине выступа стимулирует его дальнейшее увеличение до макроскопических размеров и превращает шар в скелетный кристалл, т. е. ведет к неустойчивости.

С другой стороны, равновесная концентрация C_0 у вершины выступа с большей кривизной также выше, чем над остальной поверхностью кристалла, — в соответствии с формулой Лапласа (34)

$$C_0 \simeq \bar{C}_0 \left(1 + \frac{2\Omega\alpha}{kTR} + \frac{2\Omega\alpha}{kTR^2} M\delta \right),$$

где $\bar{C}_0$ — равновесная концентрация раствора над бесконечной плоской поверхностью. Таким образом, поверхностная энергия, увеличивая значение C_0 , уменьшает пересыщение на вершине выступа, а следовательно, противодействует его дальнейшему удлинению. Это означает, что поверхностная энергия способствует сохранению формы поверхности.

Критерий устойчивости должен отразить условия, в которых «кинематическая сила», удлиняющая выступ, уступает лапласовой термодинамической, действующей в противоположную сторону. Другими словами, скорость вершины выступа относительно невозмущенного фронта ΔV должна быть отрицательна:

$$\Delta V = \beta\Omega \left[(\partial C/\partial r)\delta - \bar{C}_0 \frac{2\Omega\alpha}{kTR^2} M\delta \right] < 0. \quad (144)$$

При получении (144) мы использовали соотношение (64), в котором под C_0 понимается равновесная концентрация раствора над искривленной поверхностью, связанная с кривизной этой поверхности формулой Лапласа. Тот же смысл имеет C_0 и в выражениях (128), (129). Подставляя в (144) $\partial C/\partial r$ из (129) и решая получающееся уравнение относительно R , имеем критерий устойчивости в виде

$$R < R_{\text{кр}} \simeq \frac{1}{2} MR_c [1 + \sqrt{1 + 4D/M\beta R_c}], \quad (145)$$

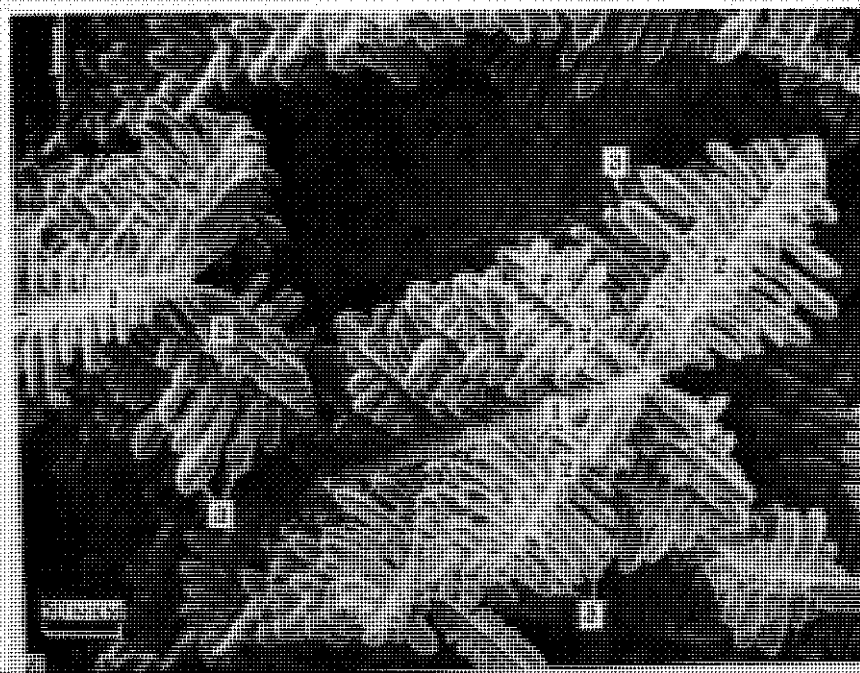
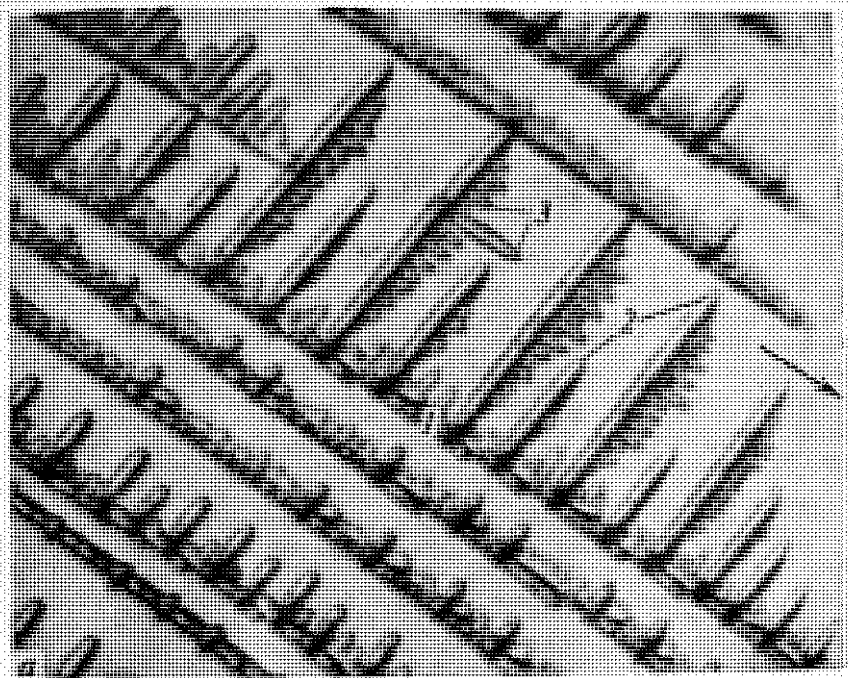


Рис. 77

Дендритные кристаллы

а — NH_4Cl в водном растворе. Оптический микроскоп, увеличение около $\times 200$ (фото М. О. Клия);
б — Co в сплаве Co — P39 — Cu.
Фотография в растровом (сканирующем) электронном микроскопе с образца, полученного шлифовкой
и последующим удалением материала матрицы сплава травлением (R. Girden, W. Kurz; см. (Girden,
Kurz, 1979)).
Цифры 1, 2 и 3 обозначают дендритные ветви соответствующего порядка. Вершины главных столбов
(ветвей первого порядка) на рис. б срезаны при шлифовке; на рис. а направление их роста показано
стрелкой

где R_c — радиус критического зародыша (см. (46) § 5). Строгий анализ, выполненный Маллинсом и Секеркой (Маллинс, Секерка, 1968; Sekerka, 1968; Sekerka, 1973), использует возмущение в виде различных гармоник сферических функций, наложенных на исходную сферическую форму. Этот анализ показывает, что по порядку величины (145) правильно передает основные зависимости, если положить $2M = 2 + (m + 1)(m + 2)$, где m — номер гармоники возмущения. Значение $m = 2$ отвечает превращению шара в эллипсоид, $m = 3$ отвечает симметрии тетраэдра, $m = 4$ — куба и т. д. Чем выше симметрия возмущения, т. е. чем больше m , тем более устойчив шар по отношению к такому возмущению. Физической причиной, обуславливающей появление и развитие возмущений той или иной симметрии, является анизотропия кинетики роста кристалла. В частности, симметрия угловой зависимости кинетического коэффициента, по-видимому, слегка отличается от сферической даже для шероховатых поверхностей.

Аналогичное рассуждение нетрудно провести и для кристалла, растущего в переохлажденном расплаве. Соответствующий критерий получается из (145) заменой (139).

Согласно (145) при больших скоростях поверхностных процессов ($\beta R_{кр}/D \gg 1$ или $\beta^T T_Q R_{кр}/a_{ж} \gg 1$) шар устойчив, только если его радиус не превосходит MR_c , что при $m = 2$ составляет $7R_c$. Даже при небольших переохлаждениях, исключающих спонтанное зарождение в расплаве, но обеспечивающих заметную скорость роста, R_c есть величина порядка 10^{-6} — 10^{-4} см, т. е. $R_{кр} \simeq 10^{-5} \div 10^{-3}$ см. Например, для железа ($\Omega = 1,2 \cdot 10^{-23}$ см³, $\alpha = 204$ эрг/см², $\Delta s/k = 1,97$) при переохлаждении $\Delta T = 10^\circ$ шарообразный кристалл устойчив лишь до размера $\simeq 2,5 \cdot 10^{-5}$ см. С увеличением переохлаждения критический радиус устойчивости падает $\sim 1/\Delta T$.

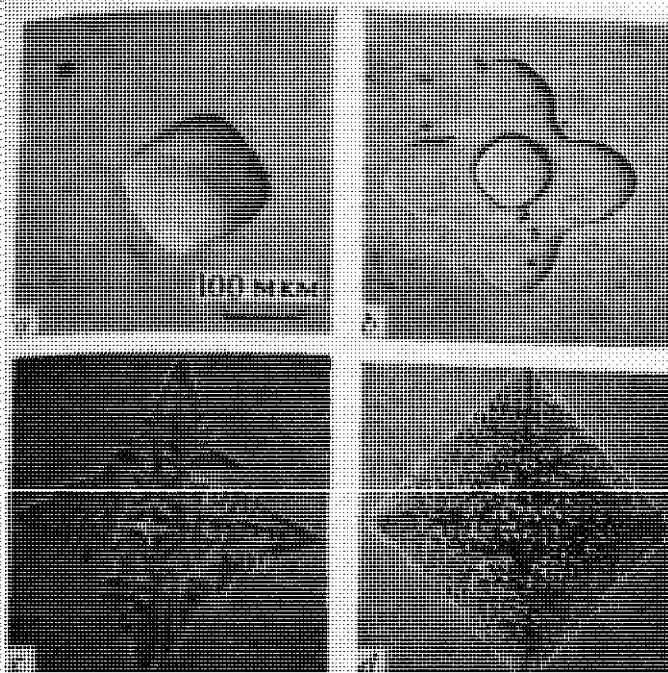
Чем меньше скорость поверхностных процессов, тем больше критический радиус устойчивости, причем при $\beta R_c/D \ll 1$ и $\beta^T T_Q R_c/a_{ж} \ll 1$ критический размер убывает с ростом пересыщения $\sim 1/\sqrt{\Delta T}$, ибо $R_{кр} \simeq 0,5\sqrt{MDR_c/\beta}$ или $R_{кр} \simeq 0,5\sqrt{Ma_{ж}R_c/\beta^T T_Q}$. Для роста из раствора при $\alpha \simeq 50$ эрг/см², $\Omega \simeq 3 \cdot 10^{-23}$ см³, $D \simeq 10^{-5}$ см²/сек и $\beta \simeq 10^{-4}$ см/сек для пересыщения $\Delta C/C \simeq 10^{-2}$ имеем $R_c = 7 \cdot 10^{-6}$ см и $R_{кр} \simeq 1,6 \cdot 10^{-3}$ см, тогда как при $\beta R_c/D \gg 1$ критический размер $7R_c \simeq 4 \cdot 10^{-5}$ см.

Начальная стадия потери устойчивости и превращения в скелет кристалла циклогексанола представлена на рис. 78.

Каждый ствол развитого скелета растет уже независимо от остальных и имеет форму, близкую к параболоиду, причем скорость его роста определяется кривизной на вершине параболоида. На определенном расстоянии от вершины радиус кривизны поверхности параболоида становится больше критического $R_{кр}$ и эта поверхность также теряет устойчивость — возникают боковые ветви дендрита (см. рис. 77, 78).

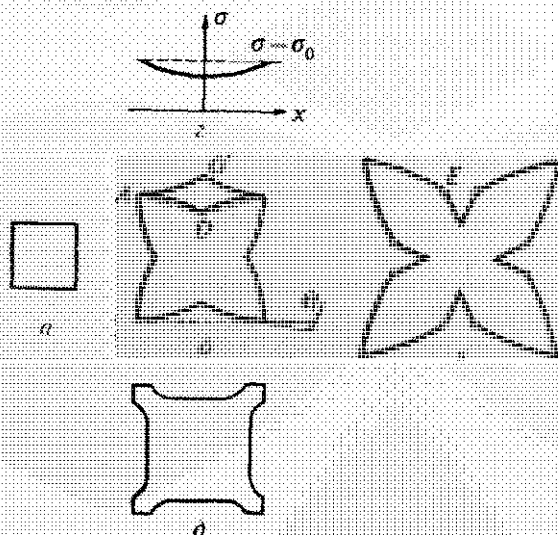
17.2. Многогранник. Опыт показывает, что описанные в § 16 совершенные гранные формы возникают, когда пересыщение или переохлаждение на фронте роста достаточно мало. С увеличением отклонения от равновесия кристалл меняет свой облик, превращаясь в скелет или дендрит.

На первой стадии превращения кристалл, продолжая оставаться многогранником, начинает захватывать макроскопические включения маточной среды и становится поэтому мутным. Появление включений начинается обычно под центральными участками грапей, причем поперечный размер области, содержащей включения, тем больше, чем больше пересыщение. Образованию включений предшествует появление макроскопических, видимых глазом



Р и с. 78

Последовательные стадии потери устойчивости и развития дендритного роста на кристалле циклогексанола (Ovsienko *et al.*, 1974)



Р и с. 79

Последовательные стадии (а—е) развития скелетного кристалла из кристаллического многогранника

Скелетный рост обусловлен непостоянством пересыщения вдоль граней (а), σ_c — критическое пересыщение для образования двумерных зародышей на грани; б — профиль поверхности при образовании кинематических волн плотности ступеней около вершин и ребер многогранника

ступеней (высотой $\sim 10^{-4} - 10^{-2}$ см и больше). Дальнейшее повышение пересыщения ведет к образованию скелетных форм. Наконец, при еще больших пересыщениях возникают дендриты.

Рассмотрим возможные причины описанной эволюции граничных форм роста (Чернов, 1971). Наиболее существенными внешними факторами, определяющими развитие тех или иных форм, являются абсолютная величина пересыщения над растущей поверхностью и его неоднородность. Распределение пересыщения над гранью можно найти, решив уравнение диффузии или теплопроводности с крайними условиями, выражающими постоянство потока

вещества или теплоты к каждой точке грани. Ниже мы рассмотрим для определенности рост из раствора. Простейшим и в то же время неплохим приближением для небольших значений кинетического коэффициента является сферически симметричная аппроксимация диффузионного поля вокруг многогранника. Действительно, концентрационное поле, близкое к цилиндрическому, устанавливается около кристалла, растущего из раствора между параллельными стеклянными пластинками (см. рис. 72). При таком диффузионном поле каждая грань пересекается несколькими линиями равных концентраций (или изотермами — при росте из расплава), причем около вершин проходят линии, отвечающие большим пересыщениям или переохлаждениям. Поскольку согласно (129) на поверхности кристалла $\partial c/\partial r \sim \beta/D$, разность пересыщений в центре грани и у вершины $\sim \beta l/D^1$. Поэтому если размер кристалла настолько мал, что $\beta l/D \ll 1$ (чисто кинетический режим), то пересыщение на поверхности практически постоянно и равно пересыщению в объеме маточного раствора. То же должно иметь место при идеальном перемешивании раствора для кристаллов любых размеров. В этом случае форма роста определяется кинетическим аналогом правила Вульфа (140) (рис. 79, а).

С увеличением размера кристалла пересыщение над центральными участками граней становится меньше, чем над вершинами и ребрами (рис. 79, г). Тем не менее, как показывает опыт, поверхность остается макроскопически плоской. Следовательно, должен существовать механизм, компенсирующий непостоянство пересыщения. Компенсацию может осуществлять, например, неоднородное распределение тормозящей рост примеси, также с минимумом в центре грани. Распределение этого типа может возникнуть, если примесь, не захватываемая объемом кристалла в процессе роста, не покидает его поверхности. Способствует компенсации и распределение температуры вдоль грани, обладающее минимумом вблизи ее центра. Такое распределение получится, если внутри кристалла находится «холодильник». Однако наиболее общей и наиболее вероятной причиной, поддерживающей полиэдрическую форму растущего кристалла, представляется анизотропия $V(p)$.

В отличие от п. 17.1 действием поверхностной энергии мы здесь пренебрегаем, что оправдано довольно большими (10^{-2} см) размерами устойчивых многогранников. Мерой анизотропии скорости роста является параметр $\Theta = \partial \ln b / \partial p$ (см. (80)). В этом случае непостоянство пересыщения может компенсироваться небольшим искривлением грани, показанным на рис. 79, б. В самом деле, если грань принимает форму, профиль которой имеет вид $AO'B$ или AOB (см. рис. 79, б), то плотность ступеней, а следовательно, и кинетический коэффициент для центральных, наиболее искривленных ее участков оказывается больше, чем для периферических (см. 36, а). При сильной зависимости $V(p)$, т. е. при $\Theta \gg 1$, достаточно отклонения порядка градуса от ориентации сингулярной грани, чтобы сохранить скорость R , постоянную для любой точки искривленной грани (см. формулу (65)):

$$R(p, C - C_0) = b(p(x)) (C(x) - C_0) = \text{const}, \quad (146)$$

где кинетический коэффициент $b(p) = \beta(p) \sqrt{1 + p^2}$. Непостоянство пересыщения $C(x) - C_0$ вдоль грани (см. рис. 79, г) компенсируется непостоянством локальной ориентации (плотности ступеней $p(x)$), вызывающим упомянутое выше непостоянство кинетического коэффициента $b(p(x))$. Постоянная $\text{const} = b(p_1) (C_1 - C_0)$ физически определяется активностью центра, генерирующего слой роста на грани.

¹ Размер кристалла $2R$ характеризуется длиной его ребра $2l$.

Если пересыщение меньше критического значения σ_0 , необходимого для образования плоских зародышей на данной грани, в том числе и около вершин, то источником слоев будут выповые дислокации, берущие начало, как правило, от затравки и выходящие поэтому на поверхность в центральных участках граней. В этом случае p_1 есть наклон у вершины вицинального холмика на наиболее мощной дислокации.

Если пересыщение больше критического в окрестности вершин, то источниками слоев роста будут именно последние. Слои, распространяющиеся от вершин, вызовут разбиение грани на большие вицинальные холмы с центрами на вершинах. В этом случае p_1 — локальный наклон поверхности у вершины ($p_1 = \operatorname{tg} \theta_1$, см. рис. 79, б). При пересыщениях, близких к критическому, ведущими источниками слоев могут оказаться также дислокации, возникшие в процессе роста и выходящие на поверхность в окрестностях вершин, где пересыщение наибольшее. Считая относительные изменения пересыщения вдоль грани, а также изменения локальных наклонов малыми и разлагая (146) по этим изменениям, легко получить разность наклонов в центре грани p_2 и около вершины p_1 :

$$p_2 - p_1 = \frac{(\partial R / \partial \sigma)(C_1 - C_0)}{(\partial R / \partial p)} = \frac{C_1 - C_2}{(C_1 - C_0) \Theta}. \quad (147)$$

Если относительное изменение пересыщения $(C_1 - C_2)/(C_1 - C_0) = (\sigma_1 - \sigma_2)/\sigma_1 \simeq 0,2$, а $\Theta \simeq 10$, то $p_2 - p_1 \simeq 2 \cdot 10^{-2}$, т. е. для компенсации непостоянства пересыщения достаточно изменения локальных наклонов $\sim 1^\circ$, упоминавшегося выше.

Чем больше размер кристалла в сравнении с D/β , тем больше должны искривляться его грани, чтобы скомпенсировать неоднородность пересыщения.

Появление прогиба в центре грани в случае больших пересыщений ведет к дальнейшему ухудшению питания этого участка и, следовательно, к еще большему его отставанию от вершин, хотя ввиду малости стрелы прогиба граней этот геометрический эффект не должен быть сильным. Гораздо важнее, что искривление ведет к появлению на поверхности участков с существенно большими значениями кинетического коэффициента (Goldsztanb et al., 1970) и, следовательно, существенно большими значениями параметра $\beta l/D$ и неоднородности пересыщения, а также к резкому падению анизотропии кинетического коэффициента $\Theta = (1/b)(\partial b / \partial p)$. В самом деле, как видно из рис. 36, а, производная $\partial b / \partial p$ быстро уменьшается по мере удаления от ориентации сингулярной грани и приближения к максимуму $b(p)$, где $\partial b / \partial p = 0$. В результате этих изменений искривление увеличивается еще больше и т. д. Таким образом, достижение некоторых критических значений локальных наклонов ведет к лавинообразной потере устойчивости, а точнее, — к невозможности разрастания многогранника подобно себе (рис. 79, в).

Скелетные формы роста граничных кристаллов NaCl и $\text{Pb}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$, представленные на фото рис. 80 и 81, отвечают рассмотренной модели (см. рис. 79, б, в).

Кинетический коэффициент резко увеличивается с увеличением локального наклона поверхности, т. е. плотности ступеней в каждой точке, пока плотность ступеней мала (§ 10), т. е. при нелинейной зависимости скорости роста от пересыщения. При больших наклонах перекрытие диффузионных полей ступеней достаточно сильное, и кинетический коэффициент грани практически не зависит от ее ориентации. Эта область отвечает линейной зависимости $V(\sigma)$. Согласно морфологическим и кинетическим данным (Чер-

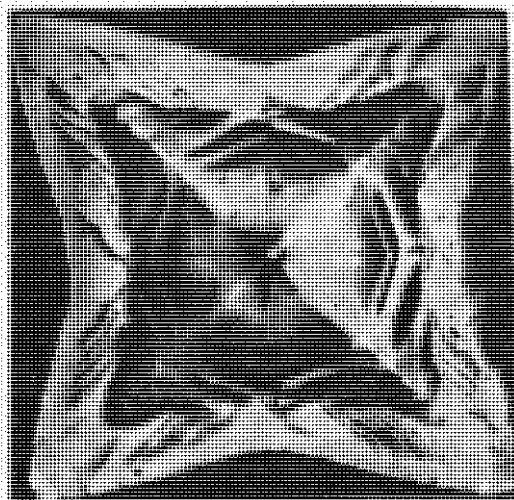
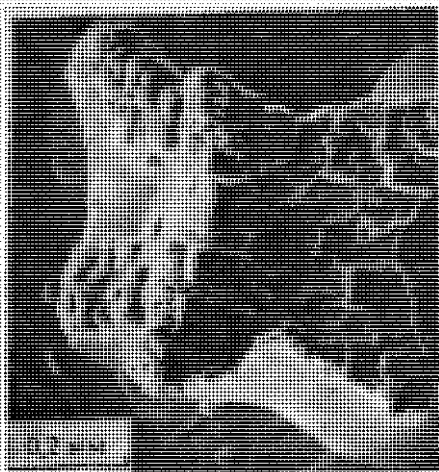


Рис. 80

Скелетный кристалл NaCl , выросший из водного раствора в присутствии ферроцианида калия. Снимок сделан в растровом электронном микроскопе (Gläser, Zidon, 1974)

Рис. 81

Скелетный кристалл $\text{Pb}(\text{NiNbO}_6)$ в поляризованном свете (Фото М. О. Кая), увеличение $\times 70$

нов, Дукова, 1969; Goldsztaub e.a., 1970) область сильной зависимости $\beta(p)$ простирается до значений локальных наклонов $p \sim 10^{-2} \div 10^{-1}$. Поэтому в качестве критического значения максимального наклона поверхности в центре грани $p_{кр}$, при котором начинается скелетный рост, можно брать упомянутые выше значения.

Расчет показывает (Чернов, 1971), что наклон $p_{кр}$ достигается в центре грани, когда размер кристалла равен

$$l_{кр} = N(\Theta)(p_{кр} - p_1) D/b(p_1), \quad \Theta = \frac{1}{b} \left. \frac{\partial b}{\partial p} \right|_{p=p_1}. \quad (148)$$

Это и есть максимальный размер кристалла, превышение которого ведет к скелетному росту. Для роста из расплава аналогичный критерий имеет вид

$$l_{кр} = N(\Theta)(p_{кр} - p_1) a_m/b^T(p_1) T_0. \quad (149)$$

Здесь функция $N(\Theta) \simeq 2,5\Theta$ при $\Theta \gg 1$ и $N(\Theta) \simeq 1$ при $\Theta \lesssim 1$.

Решающее значение диффузии в объеме маточной среды для возникновения скелетных форм роста продемонстрировано, в частности, в опытах по росту кристаллов цинка (Nalev, Ivanov, 1968) и льда (Nenov, Stoyanova, 1977). Именно формы роста оставались многогранными при любых размерах (порядка сантиметра), если рост шел в вакуумированном сосуде, и становились скелетными, если в кристаллизационную камеру напускался аргон (в случае цинка) или воздух (в случае льда). При этом критический размер был обратно пропорционален давлению вводимой газовой среды, т. е. пропорционален коэффициенту диффузии, в соответствии с (148).

Обсудим теперь подробнее зависимость критического размера от степени отклонения от равновесия Δn , т. е. от пересыщения или переохлаждения. Если пересыщение или переохлаждение исподу на поверхности меньше критиче-

ского, необходимого для роста грани путем образования зародышей, т. е. $\Delta\mu < \Delta\mu_c$, то, как уже отмечалось выше, источниками слоев должны быть дислокации. Дислокации в теле кристалла часто начинаются на затравке, в центре кристалла, и выходят на поверхность в центральных участках граней. Поэтому в области $\Delta\mu < \Delta\mu_c$ следует ожидать профилей граней, авалогичных $AO'B$ на рис. 79, б. По мере увеличения размеров кристалла при росте в диффузионном поле абсолютное значение пересыщения на поверхности уменьшается, что приведет к уменьшению скорости испускания ступеней дислокацией и снижению скорости роста. Если единственным источником слоев по мере разрастания грани останется дефект в ее центре (в точке O' рис. 79, б), то грань, хотя и будет постепенно замедлять свой рост, должна остаться плоской макроскопически, т. е. кристалл будет разрастаться подобно себе. Напротив, если пересыщение достаточно для образования двумерных зародышей или если ведущими источниками слоев будут дефекты, расположенные вблизи от вершин кристалла, то кристалл сможет сохранить макроскопически плоские грани лишь пока его размер не превышает критического $l_{кр}$, определяемого выражениями (148) или (149). Зависимость $l_{кр}$ от степени отклонения от равновесия $\Delta\mu$ входит в (148) и (149) через параметр анизотропии $\Theta = \Theta(p_1)$. В самом деле, согласно рис. 36, а, величина $\Theta(p)$ уменьшается с увеличением отклонения p грани от ближайшей сингулярной ориентации $p = 0$. В рассматриваемом случае «рабочая точка» $p = p_1$ на графике $b(p)$, а значит, и $\Theta(p_1)$ определяется мощностью генератора ступеней, которая в свою очередь зависит от $\Delta\mu$. Для дислокационных источников при малых $\Delta\mu$ и p_1 имеем $p_1 \sim \Delta\mu$, т. е. $\Theta(p_1) \sim p_1^{-1} \sim \Delta\mu^{-1}$ и соответственно $l_{кр} \sim \Delta\mu^{-1}$. В случае действия зародышевого механизма генерации слоев, когда интенсивное зарождение начинается при $\Delta\mu \geq \Delta\mu_c$, критический размер практически бесконечен при $\Delta\mu \ll \Delta\mu_c$ и быстро уменьшается с увеличением $\Delta\mu$ в области $\Delta\mu \simeq \Delta\mu_c$. Если $\Delta\mu$ настолько велико, что поверхность становится кинетически шероховатой, то Θ мало и критический размер определяется уже не анизотропией поверхностной кинетики, а поверхностной энергией (см. п. 17.1).

Ступени, распространяющиеся от вершин, могут сливаться друг с другом, образуя более высокие, в том числе и макроскопические, ступени, с которыми обычно связан (см. п. 18.2 и рис. 88—90) захват маточной среды в виде макроскопических включений. По-видимому, поэтому образованию скелетных форм часто предшествует упоминавшееся в п. 17.2 образование включений под центральными участками граней.

Образование макроскопических ступеней и ударных волн происходит иногда в непосредственной близости от вершин и ребер растущего кристалла, и тогда возникают профили типа, представленного на рис. 79, д. Такого рода кинетические (ударные) волны плотности ступеней (см. п. 11.2) наблюдались при росте кристаллов цинка из паров в атмосфере аргона (Napev, Iwanov, 1968).

Образование макроступеней непосредственно у вершины наблюдал Папаетру (Papetrou, 1935) на кристаллах KCl. Оно началось с быстрого разрастания из вершины куба игольчатого кристалла, ориентированного вдоль диагонали куба. Затем игла, достигшая нескольких десятых миллиметра в длину, прекращала свой рост и утолщалась, давая начало макроступеням на гранях или маленькому кубическому кристаллу. По достижении этим кристалликом некоторой критической величины процесс повторялся сначала, приводя к крупноступенчатому скелету типа рис. 80. Длина иглы, а значит, и высота ступеней уменьшаются с уменьшением пересыщения.

В присутствии примесей двухвалентных ионов (Pb, Cd, Zn и др.) (см. также § 12) «выстреливание» макроскопических игл уже не обнаруживается (по крайней мере в оптическом микроскопе) и кристаллы приобретают формы, аналогичные представленным на рис. 81.

Рассмотренный механизм смены форм роста распространяется и на рост в перемешиваемом растворе: диффузионный слой вблизи вершин и ребер наиболее тонок, что также ведет здесь к максимальному значению пересыщения, вызывающему генерацию слоев в этих местах. Однако в остальном неодинаковость пересыщения над различными участками грани в случае перемешиваемого раствора существенно меньше, чем при чистой диффузии. Поэтому при сильном перемешивании даже большие кристаллы практически не развивают скелетных форм — процесс останавливается на стадии образования мутных полиэдрических кристаллов с выпинами и макроступенями.

17.3. Плоскость. Рассмотрим теперь устойчивость плоского фронта роста. Бесконечный плоский фронт роста (рис. 82, а) называется неустойчивым, если на нем возникают стационарно существующие при росте неоднородности рельефа (рис. 82, б). При этом фронт в целом, т. е. огибающая образовавшегося рельефа, часто остается плоским. Плоский фронт роста — это поверхность шарообразного кристалла бесконечного радиуса. Поэтому согласно (145) плоский фронт с изотропной поверхностной кинетикой в переохлажденном расплаве или пересыщенном растворе всегда неустойчив и превращается в агломерат параллельных друг другу параболоидов или дендритов. Рассмотрим условия развития неустойчивости подробнее.

Неустойчивость есть следствие улучшенного питания вершины случайного выступа (или улучшенного теплоотвода от его вершины — при росте из расплава), т. е. повышения пересыщения или переохлаждения в маточной среде по мере удаления от основного фронта роста (см. рис. 70). Распределение будет обратным, если отводить теплоту кристаллизации через кристалл. Типичное распределение температуры в кристалле (T_k) и расплаве ($T_{ж}^{(1)}$ или $T_{ж}^{(2)}$) в этом случае показано на рис. 83, а. Оно осуществляется при выращивании по Чохральскому, а также при всех методах, когда контейнер с кристаллом и расплавом продвигается (горизонтально или вертикально) через зону градиента температуры. Если распределение температуры таково, что обобщенный градиент температуры (142) положителен ($\mathcal{G} > 0$), то, как можно показать, на вершине случайного выступа переохлаждение будет меньше, чем на невозмущенном фронте, выступ исчезнет, и плоский фронт роста будет устойчив. Условие $\mathcal{G} > 0$, как правило, означает, что расплав перегрет (см. рис. 83), хотя обычно требование $\mathcal{G} > 0$ совместимо с условием $\partial T_{ж}/\partial z < 0$.

Если плоский фронт неустойчив, то он разбивается на ячейки и приобретает форму «булыжной мостовой». Оценим размер этих ячеек и продемонстрируем при этом элементарный вывод условия устойчивости для плоского фронта в однокомпонентной системе. Нормальная скорость роста плоского фронта $V = \beta^T(T_0 - T)$, где T — температура на растущей поверхности, T_0 — температура плавления, а β^T — кинетический коэффициент кристаллизации. Пусть теперь фронт роста $z = 0$ претерпел возмущение, превратившее его в синусоидальный гофр с малой амплитудой z_0 :

$$\delta z(x) = z_0 \sin(2\pi x/\lambda),$$

где ось x лежит на невозмущенной фазовой границе. Температура плавления на искривленной поверхности гофра, согласно формуле Лапласа, дается

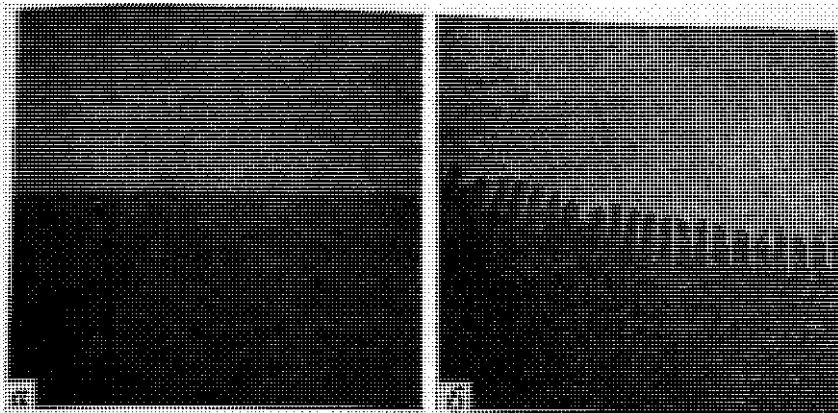


Рис. 82

Морфология фронта направленной кристаллизации тонкого слоя олова, расположенного между двумя плоскопараллельными стеклами. Поляризованный свет, увеличение $\times 100$

a — плоский фронт кристаллизации, условия близки к равновесным, расплав (вверху) перегрет;
b — плоский (в среднем) фронт кристаллизации, $\Delta T < 0,03^\circ$, расплав (вверху) пересохлажден (Алфимцев, Овспенко, 1966)

выражением

$$T_0 \approx \bar{T}_0 + \delta T_0 = \bar{T}_0 + (\Omega\alpha/\Delta s)\partial^2 z/\partial x^2,$$

где $\bar{T}_0$ — температура плавления на плоской поверхности, а вторая производная $\partial^2 z/\partial x^2 = -z_0(2\pi/\lambda)^2 \sin(2\pi x/\lambda)$ дает кривизну поверхности. Истинная температура на гофрированной поверхности отличается от температуры на плоскости на $\delta T = \mathcal{G}(x)$. Таким образом, вариация скорости роста

$$\delta V = \beta^T (\delta T_0 - \delta T) = \beta^T [-(\Omega\alpha/\Delta s)(2\pi/\lambda)^2 - \mathcal{G}] \delta z(x).$$

Фронт устойчив, если $\delta V/\delta z < 0$. Это условие выполняется для гофра-возмущения с длиной волны $\lambda < \lambda_{кр} < 2\pi\sqrt{\Omega\alpha/(-\mathcal{G})\Delta s}$. (Если расплав перегрет, т. е. $\mathcal{G} > 0$, то поверхность устойчива.) Последнее выражение определяет характерный размер $\lambda_{кр}$ возмущений, по отношению к которым поверхность будет неустойчива, т. е. дает размер ячеек, на которые разбивается поверхность при нарушении устойчивости. Для железа, $\Omega = 1,2 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$,

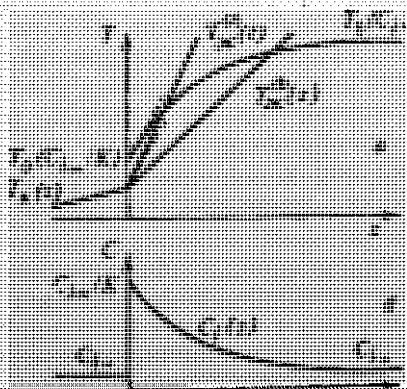


Рис. 83

Распределение температуры $T(x)$ в окрестности фронта роста по осциллирующему полю

$T_0(x)$ и $T_{\infty}(x)$ — температуры вдали от фронта роста; $T_1(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_2(x)$ — температура в объеме расплава; $T_3(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_4(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_5(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_6(x)$ — температура в объеме расплава; $T_7(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_8(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_9(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{10}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{11}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{12}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{13}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{14}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{15}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{16}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{17}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{18}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{19}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{20}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{21}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{22}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{23}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{24}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{25}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{26}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{27}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{28}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{29}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{30}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{31}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{32}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{33}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{34}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{35}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{36}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{37}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{38}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{39}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{40}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{41}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{42}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{43}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{44}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{45}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{46}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{47}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{48}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{49}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{50}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{51}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{52}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{53}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{54}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{55}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{56}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{57}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{58}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{59}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{60}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{61}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{62}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{63}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{64}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{65}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{66}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{67}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{68}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{69}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{70}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{71}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{72}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{73}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{74}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{75}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{76}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{77}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{78}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{79}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{80}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{81}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{82}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{83}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{84}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{85}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{86}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{87}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{88}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{89}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{90}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{91}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{92}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{93}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{94}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{95}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{96}(x)$ — температура в объеме кристалла; $T_{97}(x)$ — температура на поверхности кристалла; $T_{98}(x)$ — температура в объеме расплава; $T_{99}(x)$ — температура на поверхности расплава; $T_{100}(x)$ — температура в объеме кристалла.

$\alpha = 204 \text{ эрг/см}^2$, $\mathcal{G} = 50 \text{ град/см}$, $\Delta s = 1,97k = 1,35 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}$, имеем $\lambda_{\text{кр}} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}$.

В однокомпонентной системе устойчивость определяется, таким образом, одним внешним параметром — градиентом температуры.

Аналогичный подход применим также для роста из растворов в случае изотропной поверхностной кинетики (Shewmon, 1965). Таким путем удается оценить характерные размеры «булыжной мостовой» на растущей грани пинакоида в кварце (Cheplov, Temkin, 1977).

Существенное влияние на устойчивость оказывают примеси, смещающие точку плавления. Концентрация примеси распределена перед фронтом согласно кривой $C_i(z)$ на рис. 83, б (см. (121) § 14). Поэтому распределение равновесной температуры (температура ликвидуса) отвечает кривой $T_0(C_i)$ на рис. 83, б. Если истинный ход температуры расплава вблизи от поверхности кристалла отвечает прямой $T_{\text{ж}}^{(2)}$, то переохлаждение убывает по мере удаления от фронта. Если же градиент температуры на фронте меньше и температура расплава изображается прямой $T_{\text{ж}}^{(1)}$, то переохлаждение увеличивается при удалении от фронта. В последнем случае фронт роста неустойчив. Переохлаждение, вызванное смещением температуры равновесия благодаря присутствию примеси перед фронтом роста, называется концентрационным. Если скорость поверхностных процессов бесконечна ($T_{\text{пов}} = T_0$), то концентрационное переохлаждение существует, когда, грубо говоря, на фронте роста (при $z = 0$)

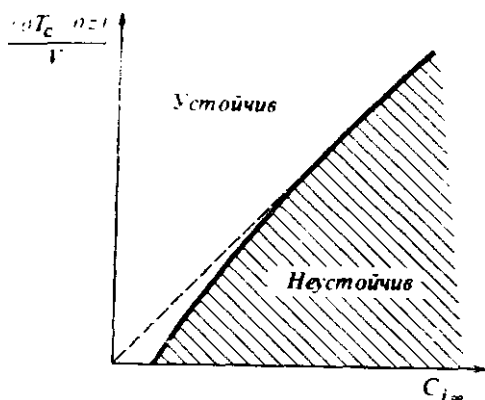
$$\frac{\partial T_{\text{ж}}}{\partial z} < \frac{\partial T_0}{\partial C_i} \frac{\partial C_i}{\partial z} = - \frac{\partial T_0}{\partial C_i} \frac{C_i(1-K)V}{D},$$

где $\partial T_0/\partial C_i$ берется вдоль линии ликвидуса на диаграмме состояния при концентрации раствора у поверхности, а K — коэффициент распределения примеси (вообще говоря, неравновесный). Последовательный анализ тепловых полей не только в жидкой, но и в твердой фазе, приводит к замене $\partial T_{\text{ж}}/\partial z \rightarrow \mathcal{G}$ и следующему критерию устойчивости плоского фронта в расплаве с примесями:

$$\frac{\mathcal{G}}{V} > - \frac{mC_{i\infty}(1-K)}{DK}, \quad (150)$$

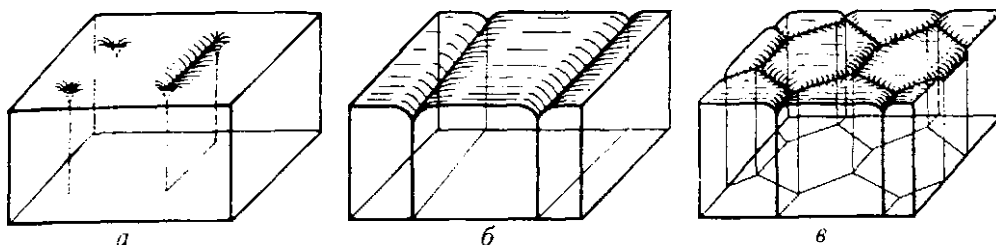
где $m = \partial T_0/\partial C_i$ — наклон линии ликвидуса, $C_{i\infty}$ — концентрация примеси в объеме жидкости. Критерий (150) не учитывает стабилизирующего действия поверхностной энергии. Согласно (150) при данных значениях градиента температуры на фронте роста и концентрации примеси скорость роста не должна превышать определенной величины. Обратно, устойчивый фронт роста возможен при данной скорости роста лишь когда градиент температуры у фронта достаточно велик. Чем больше концентрация примеси, тем выше должен быть градиент температуры и меньше скорость роста (рис. 84, пунктирная линия). Учет стабилизирующего действия поверхностной энергии на вершине выступа (Sekerka, 1968) несколько расширяет область устойчивости (сплошная линия на рис. 84).

Здесь уместно напомнить, что в методах Чохральского, Киропулоса, Стокбаргера — Бриджмена, Степанова, зонной плавки и т. д. (см. § 10 гл. II) градиент температуры на фронте роста и скорость роста задаются независимо друг от друга нагревателями печей и скоростью вытягивания кристалла (Чохральский, Киропулос, Степанов) или продвижения ампулы (Стокбаргер — Бриджмен, зонная плавка). В этих случаях фронт роста автоматически



Р и с. 84
Области значений градиента температуры в расплаве у фронта роста $\partial T_c / \partial z$, скорости роста V и концентрации примеси $C_{i\infty}$, где устойчив плоский фронт роста

Штриховая линия — критерий без учета поверхностной энергии, сплошная — с учетом последней



Р и с. 85

Схематическое изображение последовательности структур, возникающих при потере устойчивости плоским фронтом роста

а — отдельные ямки на поверхности и нити в объеме,

б — линейчатая (пластинчатая) структура,

в — ячеистая («карандашная») структура

ски находит в тепловом поле печи положение, отвечающее заданной скорости роста. Напротив, при росте кристалла, просто погруженного в расплав, или вообще в системах, в которых тепловое поле устанавливается само по себе по мере роста кристалла, величины $\mathcal{G}$ и V однозначно связаны.

По мере приближения к линии, отделяющей области устойчивости и неустойчивости на рис. 84, поверхность претерпевает изменения, понятные из рис. 85, 86. Вначале, когда градиент температуры достаточно велик, на исходном фронте роста, гладком, за исключением границ трех блоков, видимых в кадре на рис. 86, а, возникают отдельные углубления — «оспинки», от которых в глубь кристалла уходят нити с дефектной структурой — рис. 85, а, 86, б. Далее, по мере уменьшения градиента температуры или увеличения скорости роста между «оспинками» появляются канавки-перемычки, оставляющие за собой дефектные «ленты» (рис. 85, а, 86, в), а затем формируется система длинных параллельных канавок — линейчатая структура (рис. 85, б, 86, г). На следующем этапе развития неустойчивости между канавками возникают перемычки (рис. 86, д), и в конце концов образуется гексагональная сетка канавок на поверхности (так называемая ячеистая структура) и отвечающая ей так называемая карандашная структура в объеме (рис. 85, в, 86, е).

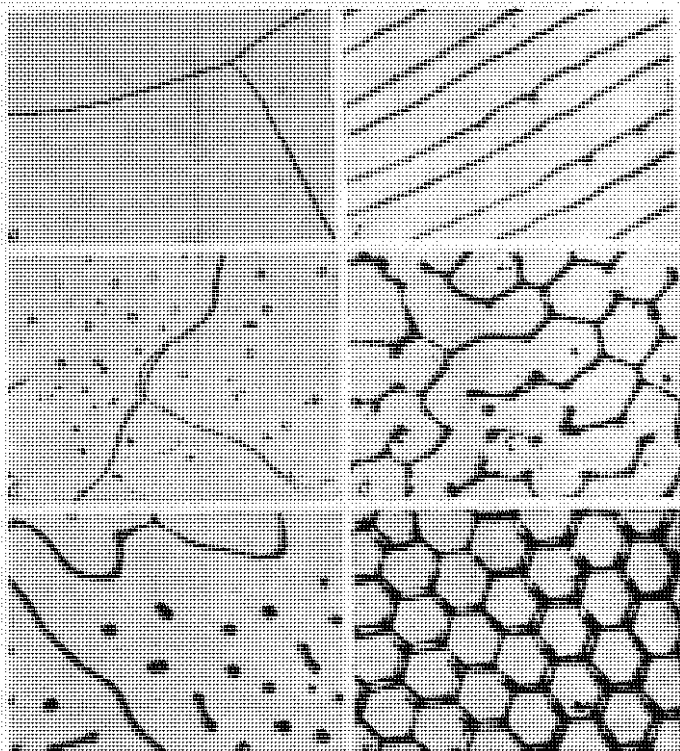
Размер ячеек или ширина полос на поверхности тем меньше, чем сильнее нарушен критерий устойчивости и чем меньше поверхностная энергия, которая стабилизирует поверхность.

Р и с. 86

Фронт роста кристаллов алюминия (чистота 99,997%), сфотографированный после быстрого удаления (декантация) расплава на последовательных стадиях потери устойчивости, увеличение $\times 33$

Градиент температуры в расплаве и скорость кристаллизации принимают соответственно значения:

- a — 33,5 град/см, $1,7 \cdot 10^{-3}$ см/сек;
- б — 34,6 град/см, $6,2 \cdot 10^{-3}$ см/сек;
- в — 31,0 град/см, $6,1 \cdot 10^{-3}$ см/сек;
- г — 10,0 град/см, $5,0 \cdot 10^{-3}$ см/сек;
- д — 30,0 град/см, $15,5 \cdot 10^{-3}$ см/сек;
- е — 19,5 град/см, $23,7 \cdot 10^{-3}$ см/сек (Takahashi c. a., 1974)



Рассмотрим теперь влияние анизотропии на устойчивость. Если плоский фронт роста представляет собой сингулярную грань, точнее, если его средняя ориентация отнечает сингулярной грани, то устойчивость фронта существенно увеличивается. Анизотропия скорости роста ведет к тому, что склоны холмика-возмущения начинают расти быстрее и повышают температуру всюду на поверхности холмика, в том числе и в точке, генерирующей слой роста. Этот подъем температуры в свою очередь уменьшает интенсивность генерации ступеней, и, следовательно, случайно обострявшийся холмик должен стать более пологим. Разумеется, эффект повышения кинетического коэффициента накладывается на факторы, упомянутые в начале п. 17.3 и определяющие устойчивость или неустойчивость плоского фронта при изотропной кинетике. Анизотропия кинетического коэффициента оказывает стабилизирующее действие на плоский фронт роста так же, как и на многогранник. Критерий устойчивости плоского фронта, аналогичный (150), с учетом анизотропии имеет следующий вид (Чернов, 1975):

$$\frac{\mathcal{S}}{V} > \frac{(1-K)mC_{100}}{DK} (1-\Theta) - \frac{T_0\Theta}{a_{ж} + a_{к}}.$$

Следовательно, при $\Theta > 1$ сингулярный фронт может быть устойчив и при $\mathcal{S} < 0$. Параметр анизотропии Θ берется при наклоне видяльных холмиков, отвечающем переохлаждению на фронте. Чем выше переохлаждение, тем меньше Θ , тем ближе последний критерий к критерию для изотропного случая (150).

18. Образование дефектов

18.1. Классификация. Дефектность кристалла влияет на многие его свойства, называемые поэтому структурно-чувствительными. Например, электросопротивление металлов при низких температурах меняется на несколько порядков в зависимости от блочности, плотности дислокаций и примесей. Примеси практически полностью определяют электрические свойства полупроводников. Дислокации, вакансии, примесные атомы, фазовые выделения и другие элементы реальной структуры кристалла определяют все явления пластичности и прочности кристаллов. Те же дефекты в обычных практических условиях задают вид кривых намагничивания и переполяризации. Наблюдаемое оптическое поглощение чаще всего оказывается примесным. Дефекты решетки кварца (дислокации, примеси в виде ионов OH^- и др.) в несколько раз меняют добротность элементов стабилизации радиочастот и ухудшают оптическое пропускание в инфракрасной области. Наконец, кристаллы со множеством макроскопических ($\sim 10^{-4}$ см и более) или даже коллоидных (10^{-6} — 10^{-5} см) включений и трещин вообще редко годятся на что-либо практически полезное.

Интерес к дефектам, возникающим в процессе роста, усугубляется невозможностью дефектной структуры и, следовательно, разбросом характеристик структурно-чувствительных свойств кристалла не только от образца к образцу, но и в пределах одного кристалла. Кроме того, отнюдь не все дефекты, возникающие при росте, можно полностью уничтожить последующим отжигом или какой-либо другой обработкой. К таким стойким дефектам принадлежат, например, зонарная и секториальная структуры большинства кристаллов. Поэтому весьма совершенные кристаллы должны быть совершенными «от рождения».

Наиболее распространены следующие ростовые дефекты:

- 1) гетерогенные включения — включения другой фазы макроскопических размеров — от коллоидных ($\sim 10^{-6}$ см) до макроскопических размером несколько миллиметров и больше;
- 2) точечные дефекты — прежде всего атомы и ионы примеси, вакансии и их агрегаты размером порядка межатомных;
- 3) двойники, дефекты упаковки, дислокации, границы блоков;
- 4) внутренние напряжения;
- 5) неоднородности в распределении перечисленных выше дефектов — зонарная, секториальная, «карандашная» и другие структуры.

Механизм захвата примесей, образования зонарной, секториальной, ячеистой и других структур уже разбирался в § 13 и 17. Здесь мы кратко рассмотрим образование включений, дислокаций и внутренних напряжений.

18.2. Включения маточного раствора. Захват маточной среды осуществляется в результате любой потери устойчивости формой роста кристалла. При дендритном росте участки маточной среды остаются между ветвями дендритов, стволками ячеистой или пластинами линейчатой структуры. Эти участки сообщаются с основным объемом маточной среды лишь через сеть узких ($\sim 10^{-1}$ — 10^{-3} см) каналов между ветвями дендритов. Поэтому транспорт основного вещества и примеси (а также растворителя при росте из раствора) из маточной жидкости, окружающей кристаллический агрегат, во включение и обратно практически приостанавливается сразу же после появления канала или щели на фронте роста. В результате при росте из раствора во

включении достигается равновесная концентрация основного вещества и остаются примеси, отталкиваемые кристаллом (при $K < 1$) и скапливающиеся у фронта роста. При росте из расплава материал жидкой фазы в канале обогащен примесями с $K < 1$ и беден компонентом с $K > 1$. При затвердевании жидкости, находящейся в канале, образуется сплав другого состава и с другой температурой плавления, чем основной расплав. Поэтому расплав во включениях и между ветвями дендритов всегда замерзает при более низкой температуре. Наоборот, при нагревании образца со включениями последние станут жидкими до начала плавления кристалла в целом.

Включения захватываются также и в том случае, когда фронт роста в целом устойчив. Если этот фронт представляет собой сингулярную, послойно растущую грань, то включения возникают, когда рост осуществляется отложением не элементарных, а макроскопических ступеней. Питание торца ступени при росте из раствора в окрестности наружного ребра лучше, чем в окрестности внутреннего, образующего входящий угол (рис. 87, а). Поэтому по причинам, аналогичным разобранным в § 17 в связи с рис. 79, торец макроступени при больших пересыщениях не сможет распространяться, оставаясь плоским, и возникнет нависший над растущей гранью слой (рис. 87, б), который и вызовет появление плоского включения, параллельного растущей грани. Аналогичная ситуация возникает и при быстром росте из расплава, обогащенного примесями. Включения могут быть заполнены маточным раствором или сплавом иного состава, чем основной кристалл, а также могут содержать пузырьки газа, если таковые имеются перед фронтом роста (см. п. 18.3). Толщина плоских включений сопоставима с высотой макроступеней, т. е. $\sim 10^{-4} - 10^{-2}$ см или несколько больше. Если включение газовое или материал включения вытравлен при последующей обработке образца, то между поверхностями, ограничивающими плоское включение, возникает интерференция света, приводящая к картинам типа рис. 88.

Макроступени часто имеют округлые формы в плоскости грани, по которой они распространяются. Это означает, что скорость роста торца макроступени изотропна по отношению к его азимутальным поворотам вокруг нормали к грани, и торец может рассматриваться как атомно шероховатая, несингулярная поверхность. Когда высота ступени мала, ее тепловое или диффузионное поле подобно полю тонкой нити. Изгибы такой нити не меняют существенно интенсивности идущего к ней или от нее потока. В самом деле, ухудшение питания (теплоотвода) со стороны, где ступень вогнута, компенсируется улучшением питания со стороны, где ступень выпукла. Пусть теперь высота ступени h (рис. 89) становится заметной в сравнении с параметрами D/β (при росте из раствора) или $a/\beta^T T_0$ (при росте из расплава). Диффузионное поле около такой ступени перестает быть цилиндрическим и по мере увеличения ее высоты приближается к полю плоского фронта. Если торец ступени при этом продолжает расти по нормальному механизму, то, как всякий плоский фронт роста, он потеряет устойчивость, как показано на рис. 89. Образование включений с такой морфологией вслед за макроступенями наблюдалось на кристалле сахарозы Шефталем (Шефтал, 1957) (рис. 90). В его опытах появление макроступеней, а затем и включений заканчивалось растрескиванием кристалла. Эта последовательность событий позволила считать макроступени предвестниками близкой порчи растущего кристалла.

При достаточно больших пересыщениях (переохлаждениях) ступени испускаются вершинами или ребрами кристалла (§ 17). Ступени разных высот имеют разные скорости (§ 10) и потому, двигаясь к центру грани, догоняют друг друга и сливаются. Поэтому средняя высота ступеней растет по мере

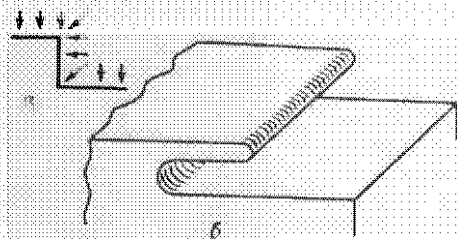


Рис. 87

Неравномерность питания торца макроступени (а, вид в профиль) и образование вследствие этого выпящего слоя и плоского выпячивания под ним (б)

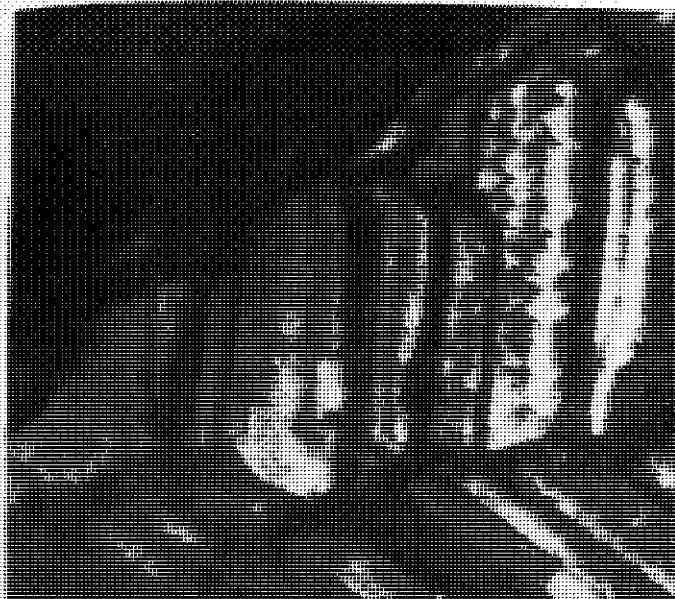


Рис. 88

Неравномерность питания торца макроступени (а, вид в профиль) и образование вследствие этого выпящего слоя и плоского выпячивания под ним (б)

Вид торца, сфотографированный с помощью микроскопа (М. О. Никитин, Ленинградский УИИ)

Края от вершины (ребра) кристалла и приближены к центру грани. Когда средняя высота ступеней достигнет значительной, отступающего характера устойчивости торца ступени по механизмам, схематически показанным на рис. 87 и 88, начинается частое образование выщипов. Этот критический уровень высоты ступеней достигается на некотором (зависимом от условий) критическом удалении от вершин и ребер. Поэтому по мере увеличения кристалла выщипывания образуются сначала в центральных участках грани, потом участки выщипывания расширяются, и в теле кристалла возникает мутное, запотевшее, неоднородное шероховатое покрытие. Естественно, условия образования выщипывания и характер их устойчивости на границах различных выщипов различны, и поэтому в распределении выщипов кристаллы также имеют сложную структуру. Прямые измерения выщипывания в скорости роста и в равномерном распределении выщипываний.

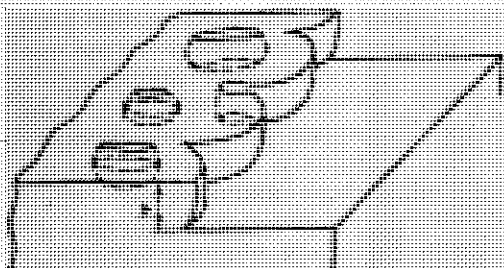
18.2. Выщипывания изотермических кристаллов. Галлы, окружающие микроточку выщипывания, обычно растворяются в ней, причем в том количестве, чем выше из давления. С другой стороны, галлы слабо растворяются в кристаллах выше от отщипывания фронтом роста. Показательное в изотермическом слое в изотермическом галле выщипывания образующимся галлом в этом

Рис. 89

Схема потери устойчивости макроступенки толщиной h , торца которой растет по нормальному механизму

Рис. 90

Потеря устойчивости макроступенки на поверхности кристалла сахаразы, растущего из водного раствора. Ступени движутся слева направо. За правой ступенью видны каналы включения (Шефаль, 1937), увеличение $\times 3$



слое. При благоприятных условиях пузырьки коагулируют и всплывают на поверхность жидкости, не влияя на рост кристалла. Однако довольно часто (например, если пузырьки малы, растущая грань обращена книзу, а перемешивание недостаточно интенсивно) такой очистки фронта не происходит и пузырьки захватываются кристаллом. Перед фронтом роста скапливаются также посторонние твердые или коллоидно-жидкие частицы, имеющиеся в жидкости. Например, в расплавах полупроводников и металлов, заключенных в графитовых тиглях, могут содержаться кусочки графита размером в десятки и сотни микрон.

Рассмотрим взаимодействие посторонней частицы с фронтом роста, начав с роста из расплава. Какие силы действуют на частицу? Сила Архимеда и капиллярная¹ действуют всегда. Однако первая вовсе не зависит от зазора h между частицей и фронтом роста, а вторая зависит не сильно и только, когда $h \lesssim R$. Кроме того, для малых частиц и $h \ll R$ обе эти силы во многих случаях меньше гидродинамической, обсуждаемой ниже, и далее во внимание не принимаются. Когда фронт приближается к частице на расстоянии $\sim 10^{-6} - 10^{-7}$ см, между ними начинают действовать заметные молекулярные силы (см. примечание на с. 12).

¹ Капиллярная сила, действующая на газовую или жидкую сферическую шарообразную частицу радиуса R , порядка $-\gamma[4\pi R^2\alpha^*(T, C)] = -4\pi R^2[(\partial\alpha^*/\partial T)\nabla T + (\partial\alpha^*/\partial C)\nabla C]$, т. е. частица должна двигаться в сторону большей температуры T и большей концентрации поверхностно-активной примеси C , где поверхностная энергия частицы $\alpha^*(T, C)$ (Кузнецов и др., 1966).

Если материал включения хорошо смачивает поверхность кристалла, то между частицей и фронтом вероятно притяжение, и частица будет захвачена кристаллом. В обратном случае частица начинает отталкиваться фронтом и двигаться вместе с ним относительно расплава. Если вязкий расплав обтекает шарообразную частицу радиуса R со скоростью роста V , то он прижимает ее к плоскому фронту с силой, аналогичной Стоксовой: $6\pi\eta VR^2/h$, где η — вязкость расплава, h — минимальная толщина зазора между шариком и фронтом. Химический потенциал расплава в тонкой пленке между частицей и фронтом ниже, чем в массивной жидкости благодаря действию молекулярных сил (расклинивающего давления). В результате движущая сила кристаллизации здесь меньше, чем на свободном фронте, и фронт под частицей прогибается; прижимающая сила из-за этого становится еще больше. Растет, правда, и отталкивающий сила, обусловленная расклинивающим давлением. Форма прогнувшегося фронта определяется поверхностной энергией α на границе кристалл — расплав для малых частиц с $R \lesssim 100$ мкм или градиентом температуры на фронте для больших, с радиусом $R \gtrsim 500$ мкм. По мере увеличения скорости роста прижимающая сила увеличивается быстрее, чем отталкивающая. В результате при скоростях роста больших, чем некоторая критическая $V_{кр}$, частица будет захватываться, а при $V < V_{кр}$ будет отталкиваться фронтом и двигаться вместе с ним. Для малых частиц при расклинивающем давлении, зависящем от толщины пленки как Bh^{-3} , расчет (Чернов и др., 1976) дает в соответствии с экспериментом (Uhlmann *et al.*, 1964; Chernov, Temkin, 1977)

$$V_{кр} = \frac{0,1B}{\eta R} \left(\frac{\alpha}{BR} \right)^{1/3}$$

где $B \simeq 10^{-14}$ эрг — постоянная, характеризующая ван-дер-ваальсовы расклинивающие силы.

Для больших частиц критическая скорость обусловлена тепловыми процессами, т. е. градиентом температуры на фронте роста и соотношением теплопроводностей частицы и расплава. Именно, если теплопроводность частицы выше теплопроводности расплава и расплав перегрет, то температура на фронте повышается и на фронте под частицей возникает впадина. Если же теплопроводность частицы ниже теплопроводности расплава, то фронт под частицей образует выступ. В первом случае создаются условия для обрастания кристаллом частицы вместе с прилегающей к ней жидкой прослойкой, во втором может иметь место как отталкивание частицы, так и «протыкание» выступом этой прослойки, после чего частица «прилипает» к фронту и захватывается.

Содержащаяся в расплаве примесь сильно влияет на захват частиц. Это обусловлено тем, что из-за трудности диффузионного отвода примеси из узкого зазора между фронтом роста и отталкиваемой частицей там скапливается гораздо больше молекул примеси с $K < 1$, чем над свободным фронтом. Напротив, при $K > 1$ в зазоре примеси меньше. В обоих случаях примесь понижает температуру плавления под частицей, фронт роста здесь прогибается сильнее и плотнее облегает частицу, что облегчает ее захват. В результате критическая скорость роста в загрязненном расплаве оказывается гораздо меньшей, чем в чистом. Например, при концентрации примеси в расплаве $C_{1\lambda}$ такой, что $mC_{1\lambda}/K \simeq 10^\circ$, критическая скорость падает на порядок. При наклоне линии ликвидуса $m = 3$ град/вес. % и $K = 0,2$ для этого достаточно концентраций $C_{1\lambda} \simeq 0,6$ вес. %. Такого же характера законо-

мерности следует ожидать и для роста кристаллов из растворов, хотя систематические количественные измерения в этом случае также отсутствуют.

Механизм захвата включений в присутствии посторонних частиц при росте из раствора изучен также недостаточно, однако можно думать, что он близок к намеченному выше для расплава (Полукаров и др., 1979). При росте из раствора сила, прижимающая постороннюю частицу к фронту роста, должна иметь не только гидродинамическую составляющую, но и быть связана с диффузионным потоком (т. е. с эффектом увлечения тела диффузионным потоком). Расклинивающее давление в растворах, в особенности в растворах электролитов, также имеет более сложную природу, чем в неполярных жидкостях. Посторонняя частица, находящаяся в растворе на некотором расстоянии от растущей грани, экранирует ее поверхность от диффузионного потока. Поэтому пересыщение под частицей (пузырьком) становится меньше, чем на всей остальной поверхности. В результате под включением возникает V-образное углубление (рис. 91), склоны которого имеют большее значение кинетического коэффициента кристаллизации, чем остальная грань (ср. § 17). Если расстояние между частицей и поверхностью больше радиуса частицы или сопоставимо с ним, то обеднение раствора под частицей невелико. Такое слабое падение пересыщения может быть компенсировано анизотропией кинетического коэффициента кристаллизации. С увеличением радиуса частицы и уменьшением ее расстояния до грани глубина каверны увеличивается, и, наконец, когда грань под частицей потеряет устойчивость, вслед за частицей потянется канал, заполненный маточным раствором (см. рис. 91).

На рис. 92 представлена серия снятых Клия (Клия, Соколова, 1958) кинокадров, показывающих последовательные стадии захвата нефтяных капелек разного диаметра кристаллом KNO_3 , растущим из водного раствора. Видно, что под крупными каплями канал начинает формироваться сразу же, как только капля коснется фронта. Напротив, две маленькие капли слева вверху (рис. 92, а—б) долгое время отталкиваются фронтом и лишь затем захватываются. Возможно, начало их захвата вызвано случайным увеличением скорости роста до значений, больших критического. Когда содержимое капелек целиком переходит в канал, капли исчезают и включения запечатываются (рис. 92, в—е).

В других опытах наблюдались также случаи, когда посторонние частицы (например, капли нефти или ртути, частицы ликоподия) лишь вызывают образование в кристаллах буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ канала с маточным раствором, но сами не захватываются (Клия, Соколова, 1958; Хапмов-Мальков, 1959).

В химически сложных растворах, из которых растут кристаллы, возможна ликвация. Например, в гидротермальной системе $\text{SiO}_2\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ возникает так называемая тяжелая фаза, обогащенная натрием. Эта жидкая фаза выделяется в объеме раствора и, возможно, возникает или адсорбируется на поверхности в виде отдельных островков. Имея другой состав, островки могут более прочно адсорбироваться на гранях, чем остальной растворитель, и захватываются кристаллом. При последующем нагревании (готового) кристалла коллоидные включения вызывают в нем микротрещины, т. е. помутнение образца. Захват коллоидных включений зависит от скорости роста и индекса грани, и потому эти включения имеют секториальное и зонарное распределение (рис. 93). Оценим скорость роста, при которой такие включения начинают захватываться кристаллом. Пусть коллоидное фазовое выделение на растущей поверхности имеет по нормали к поверхности размер

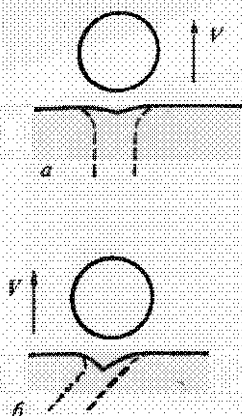


Рис. 91

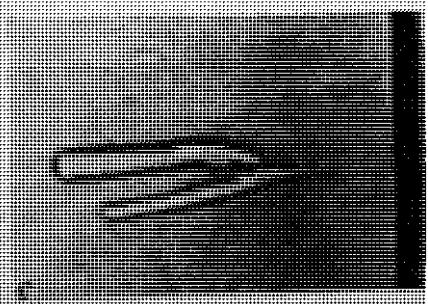
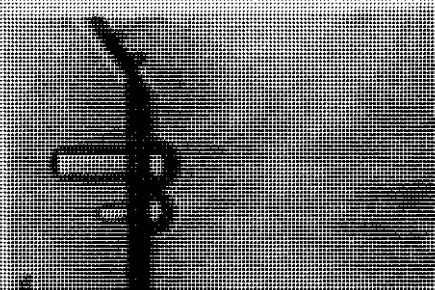
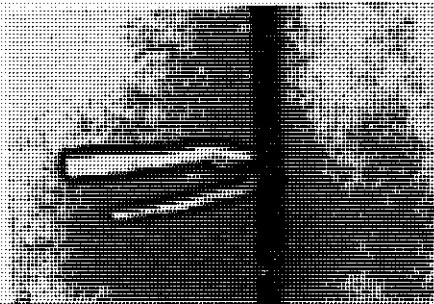
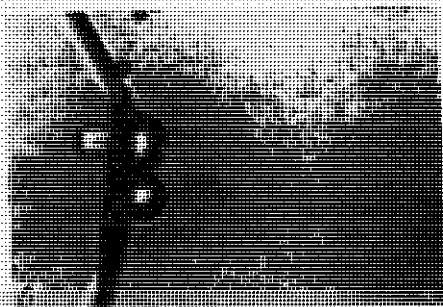
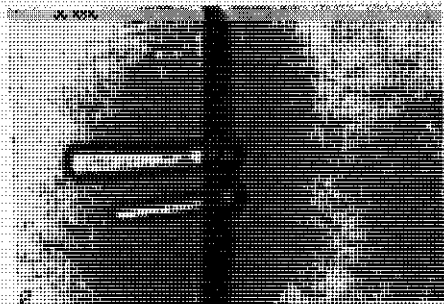
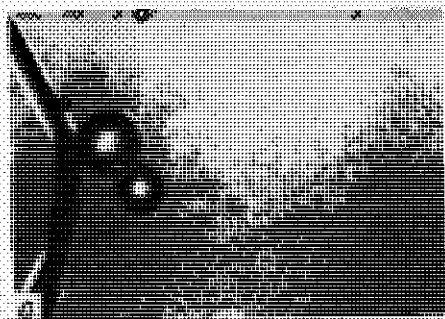
Прогиб сингулярного фронта роста (сплошная линия) и образование жгутичного маточного раствора (штриховые линии) из-за экранировки потока вещества посторонним шариком

а — зависимость скорости роста от ориентации $R(p)$ (см. рис. 36, а) симметрична относительно плоскости, нормальной к фронту роста и к плоскости рисунка
б — $R(p)$ несимметрична

Рис. 92

Последовательные стадии захвата капелек нефти кристаллом KNO_3 при росте из водного раствора

Фронт кристаллизации движется слева направо (Клиа, Соколова, 1958), увеличение $\times 430$



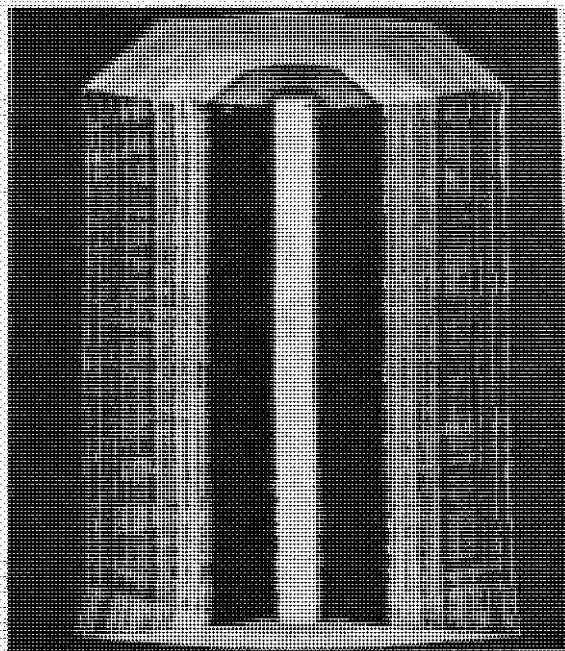


Рис. 93

Зоны и секторы роста в кристалле искусственного кварца, обогащенные коллоидными включениями

После выращивания образцы подвергались отжигу, вызвавшему микротрещины вокруг включений, которые и сделали видными зоны и секторы роста (на фото — тонкие светлые полосы) (Сегенов, Хадзи, 1968). Увеличение около $\times 8$

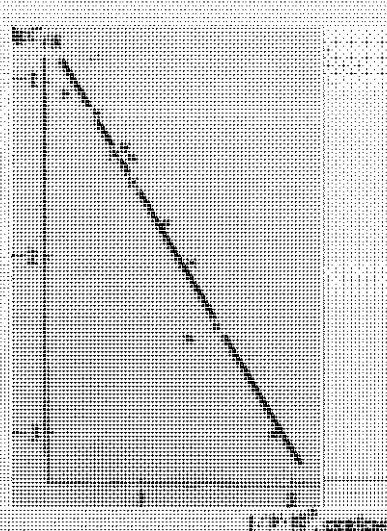


Рис. 94

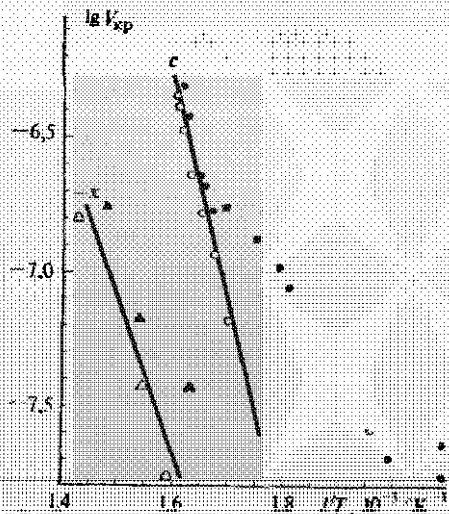
Взаимосвязь концентрации коллоидов и скорости роста кварца

Концентрация коллоидов считалась пропорциональной средней концентрации C_{12} фракции Na_2O в растворе, сорбированной путем сорбирования аммиака. Диаметры включений в кварцевых образцах в среднем $10-100 \text{ \AA}$, средняя концентрация кварца коллоидов составляет $10-10^4 \text{ см}^{-3}$ (Сегенов, Хадзи, 1968)

Рис. 95

Скорость роста в зависимости от температуры. При этом же опытах измерены также и скорости диффузии кислорода в кварце и скорости роста кварца (Сегенов, Хадзи, 1968)

Взаимосвязь скорости роста кварца V_{xp} (в μ) с температурой в системе кварц-аммиак сорбированный и с температурой роста кварца t (в $^\circ\text{C}$) и с температурой t_0 (Сегенов, Хадзи, 1968)



l и время жизни в состоянии адсорбции τ_a . Тогда время «замуровывания» выделения фронтом (ср. § 14), движущимся со скоростью V , будет $\sim l/V$. Соответственно вероятность замуровывания, т. е. концентрация коллоидных частиц в кристалле $\sim \exp(-l/V\tau_a) = \exp(-V_{кр}/V)$. Следовательно, захват коллоидных, так же как и макроскопических включений, идет лишь при скоростях, больших некоторой критической ($V_{кр} = l/\tau_a$), как это видно из рис. 94. Время адсорбции τ_a , а значит и критическая скорость $V_{кр}$ должны экспоненциально меняться с температурой, что соответствует данным рис. 95 (Чернов, 1970).

Посторонние частицы и пустоты в теле кристалла могут образоваться и после формирования кристалла, в результате распада пересыщенного твердого раствора примесных атомов, собственных межузельных атомов или вакансий, захваченных кристаллом при росте. Пересыщение связано, во-первых, с тем, что кристалл захватывает термодинамически неравновесные количества атомов примеси и вакансий или межузельных атомов, и, во-вторых, с охлаждением вновь образовавшихся слоев кристалла даже в случае захвата указанных дефектов в количествах, равновесных для температуры кристаллизации. Кроме того, при кристаллизации сплавов около эвтектической точки или ниже нее вторая фаза может и не выделиться непосредственно при росте кристалла. В результате кристалл окажется обогащенным тем компонентом, из которого состоит в основном эта вторая фаза. Разумеется, распад твердого раствора и появление выделений новой фазы возможны лишь в условиях высоких температур, при достаточно большой подвижности примесных или межузельных атомов и вакансий, т. е. характерны для кристаллов, получаемых из расплава. Частицы новой фазы выделяются преимущественно на дислокациях, границах блоков и других дефектах кристалла, т. е. декорируют эти дефекты. Так же как и декорирование неоднородностей поверхности кристалла, декорирование дефектов в объеме — весьма распространенный метод исследования реальной структуры кристалла (см., например, рис. 109, б и в).

Процессы, протекающие в кристалле после роста, ответственны, например, за появление так называемых свирлевых дефектов в макроскопически бездислокационном кремнии, полученном из расплава (Föll e. a., 1977; de Kock, 1977). На срезах, перпендикулярных оси роста, эти дефекты выявляются в виде спиральных туманностей, откуда и происходит их название: swirl — вихрь (англ.). Электронно-микроскопические исследования позволили установить, что туманности представляют собой скопления дислокационных петель межузельного типа или типа дефектов упаковки размером $\sim 10^{-5}$ см и менее. Макроскопически область, занятая этими петлями, имеет очертания геликоида, навитого вокруг оси кристалла и часто занимающего всю его центральную часть. Такая геометрия выделений отвечает флуктуациям скорости роста, включающим периодическое оплавление кристалла, вращающегося при вытягивании в несколько асимметричном температурном поле в условиях гидродинамических флуктуаций температуры и состава расплава (Бартель, 1975; Murgai e. a., 1979; Wilt, Gatos, 1966). Другими словами, свирли связаны с условиями роста. В то же время, если выращиваемый кристалл проходит зону охлаждения достаточно быстро, то дислокационные петли не возникают. Дополнительный отжиг ведет к их появлению. Для зарождения петель, по-видимому, необходимо также присутствие примесей. Таким образом, выявление петель можно трактовать как результат распада пересыщенного раствора собственных межузельных атомов в кристалле. При наложении на кристалл механических напряжений описанные дислокационные петли сравнительно легко развиваются в систе-

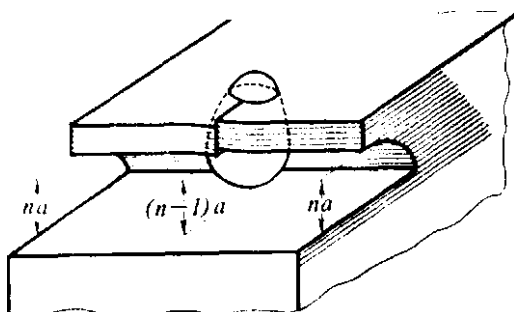


Рис. 96

Схема образования дислокаций при захвате посторонней макрочастицы пластинчатым кристаллом или нависающим слоем

Две части вновь сомкнувшегося слоя оказываются сдвинутыми одна относительно другой на величину межплоскостного расстояния (Фишман, 1972)

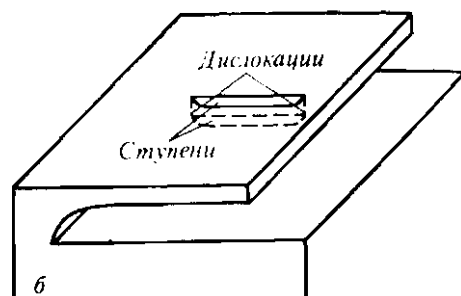
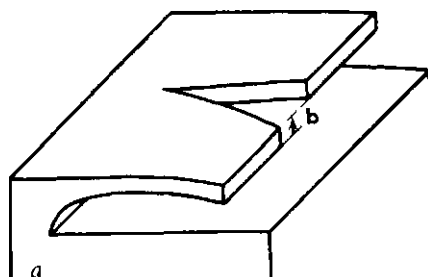


Рис. 97

Входящий угол на тонком нависающем слое (а) и его зарастание с образованием дислокаций (б) по механизму рис. 53, 54; b — вектор смещения

му дислокаций уже макроскопической длины. Поэтому для начала пластической деформации в кристаллах со свирлями достаточно заметно меньших напряжений, чем у истинно бездислокационных кристаллов, в которых для пластической деформации необходимо еще зарождение дислокационных петель, для чего требуются напряжения порядка десятой доли модуля сдвига.

18.4. Дислокации. Затравка. Простейшая возможность для образования дислокаций в растущем кристалле — это их переход из затравки в тело кристалла, продолжающего решетку затравки. Такое наследование дислокаций происходит при росте из газа, расплава, раствора на чистой поверхности затравки, свободной от каких-либо промежуточных слоев.

Далее, затравка часто имеет несколько другой примесный состав, чем нарастающий материал, и обладает внутренними напряжениями. Поэтому параметры решетки затравки и нового кристалла несколько различны. Это несоответствие, так называемая гетерометрия, снимается дислокациями, расположенными вдоль границы затравки с новым материалом (дислокации несоответствия, см. § 7). Концы некоторых дислокаций покидают эту плоскость, выходят на растущую поверхность и, следовательно, продолжают в теле кристалла. При росте из расплава новый нарастающий слой пластичен и свободен от напряжений — гетерометрия снимается дислокациями полностью. При росте из раствора, когда кристалл не пластичен, нарастающий слой и затравка напряжены, что иногда приводит к их растрескиванию (Штернберг, 1962).

Накопец, начальные стадии роста протекают часто нерегулярно из-за примесного отравления поверхности затравки, неоднородностей ее рельефа, а также всевозможных дефектов поверхности. При этом возникает, как правило, множество включений, также дающих начало дислокациям. Этот механизм обсуждается в следующем разделе.

Поверхностные процессы. При росте из растворов в области температур, где пластическое течение кристалла практически отсутствует, возникновение дислокаций связано главным образом с кинетикой и механизмом поверхностных процессов кристаллизации. Эти процессы дают вклад и при росте из расплава, но они менее важны, чем действие термических напряжений в условиях высокой пластичности кристалла (см. п. 18. 5).

Образование винтовых дислокаций в тонких пластинчатых кристаллах уже разбиралось в § 11. К этому механизму близок механизм образования дислокаций при обрастании кристаллической пластинкой посторонней частицы (рис. 96).

Серия рисунков (рис. 96—98) поясняет аналогичные механизмы образования дислокаций в результате неустойчивости макроступеней и последующего образования нависающих слоев и включений. Во всех случаях, показанных на рис. 96—98, дислокации возникнут только если слои, замыкающие включение, будут изогнуты, так что при их стыковке над включением возникает несоответствие (контур Бюргерса окажется разомкнутым). Причины этих изгибов не изучены, хотя сам факт связи дислокаций со включениями не вызывает сомнений. Деформация слоев, замыкающих включение маточного раствора, может быть вызвана понижением давления внутри включения из-за кристаллизации растворенного вещества на внутренних стенках включения (рис. 98, а). Засасывание раствора внутрь включения затруднено и может не обеспечить подъем давления до его значения в объеме раствора. Другой причиной изгиба может служить непостоянство температуры у фронта роста.

Рис. 99 схематически показывает возможность образования дислокаций при захвате чужеродного твердого или даже достаточно вязкого жидкого включения. Искривление атомных плоскостей и создание несоответствия при их смыкании над включением вызывается адгезией (или эпитаксией) нарастающего материала на поверхности включения. Этот механизм, очевидно, распространяется и на послойный, и на нормальный рост. К сожалению,

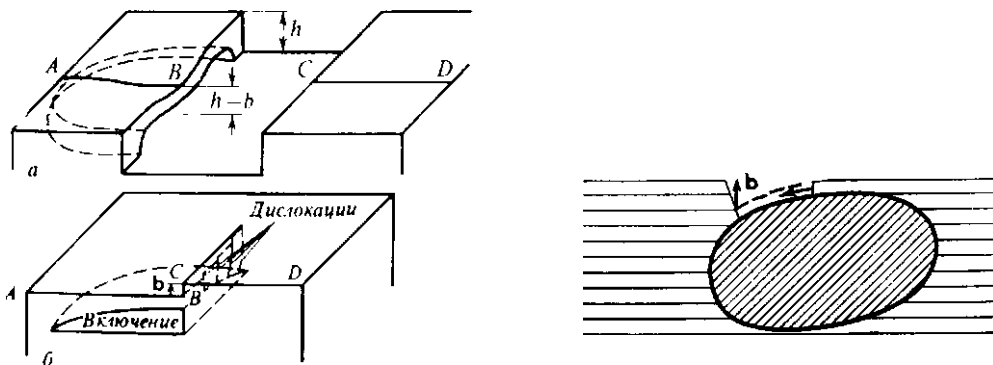


Рис. 98

Образование дислокаций при захвате маточного раствора

а — прогиб нависающего слоя,

б — замыкание включения при встрече макроступеней с образованием дислокаций, разрез по ABCD,

h — высота ступени, b — вектор смещения

Рис. 99

Образование дислокаций при обрастании посторонней частицы

микроскопические наблюдения за последовательными стадиями захвата, отвечающего рис. 96—99, пока не выполнены. Главным же подтверждением действительности указанных механизмов является морфология готовых кристаллов.

На рис. 100 представлена рентгеновская топографическая картина пластинки (001) кристалла KDP. Здесь видно, что дислокации действительно начинаются на включениях, образуя расходящиеся пучки. Включения в свою очередь сосредоточиваются преимущественно вдоль плоскостей, представляющих собой след остановки или ускорения растущей грани (на рис. 100 такой след показан стрелками). В частности, особенно много пучков дислокаций начинается с поверхности затравки. В соответствии с законом сохранения вектора Бюргерса суммарный вектор всех дислокаций пучка равен нулю, и, следовательно, дислокации в одном пучке неизбежно обладают по крайней мере двумя различными (противоположными) векторами Бюргерса. В действительности число возможных векторов, а значит, и дислокаций, начинающихся на одном включении, больше и определяется структурой решетки. Найдем теперь, следуя Инденбому и Клапперу с соавторами (Инденбом, 1977; Klapper *et al.*, 1974), ориентации дислокаций в пучке.

Ориентации дислокаций. Свободная энергия единицы длины дислокации γ_d анизотропна — она зависит от вектора Бюргерса $\mathbf{b}$ и ориентации дислокации, задаваемой единичным вектором $\mathbf{t}$ вдоль дислокации. Величина и характер этой анизотропии определяются упругими модулями кристалла в соответствии с известными формулами (Klapper *et al.*, 1974). Рассмотрим дислокацию с данным $\mathbf{b}$, пересекающую фронт роста, ориентация которого в точке выхода задается нормалью $\mathbf{n}$ (рис. 101). Найдем ориентацию дислокации $\mathbf{t} = \mathbf{t}_0$, при которой увеличение энергии из-за удлинения дислокации при росте было бы наименьшим, т. е. наиболее выгодную ориентацию дислокации относительно фронта роста. При смещении фронта на dh (см. рис. 101) энергия дислокации увеличивается на $\gamma_d dh / \cos(\mathbf{n}\hat{\mathbf{t}})$. Следовательно, искомая ориентация должна обеспечивать минимум функции $\gamma_d(\mathbf{b}, \mathbf{t}) / \cos(\mathbf{n}\hat{\mathbf{t}})$ или максимум обратной величины $\cos(\mathbf{n}\hat{\mathbf{t}}) / \gamma_d(\mathbf{b}, \mathbf{t})$. Чтобы найти его, построим полярную диаграмму обратной линейной энергии $1/\gamma_d(\mathbf{b}, \mathbf{t})$ как функцию ориентации $\mathbf{t}$ при фиксированном $\mathbf{b}$ (рис. 102). Проведем, далее, через центр диаграммы O прямую вдоль вектора $\mathbf{n}$. Тогда для произвольного значения $\mathbf{t}$ отрезок $OK = \cos(\mathbf{n}\hat{\mathbf{t}}) / \gamma_d(\mathbf{b}, \mathbf{t})$. Эта величина, очевидно, достигнет максимума при $\mathbf{t} = \mathbf{t}_0$, отвечающем точке касания диаграммы $\gamma_d^{-1}(\mathbf{b}, \mathbf{t})$ плоскостью, перпендикулярной вектору $\mathbf{n}$ со стороны, на которую он указывает. Ввиду зависимости γ_d не только от $\mathbf{t}$, но и от $\mathbf{b}$ различными $\mathbf{b}$ отвечают разные диаграммы и соответственно различные наиболее выгодные ориентации $\mathbf{t}_0 = \mathbf{t}_0(\mathbf{b})$. Этот набор ориентаций $\mathbf{t}_0(\mathbf{b})$ и определяет конфигурацию пучка, исходящего из включения. В изотропном случае $\gamma_d = \text{const}$ и $\mathbf{t}_0 \parallel \mathbf{n}$, т. е. дислокации перпендикулярны фронту роста.

Изложенный метод определения набора ориентаций дислокаций с различными векторами Бюргерса был применен к пучкам дислокаций в кристаллах KDP (см. рис. 100) и дал ориентации, близкие к экспериментальным (Klapper *et al.*, 1974).

18.5. Температурные напряжения. В кристалле, растущем из расплава, температура обычно не только не постоянна, но и не имеет постоянного градиента. Сложное распределение температуры вдоль кристалла приводит к неодинаковому тепловому расширению различных его частей, их упругому взаи-



Рис. 100

Рис. 100

Лучи дислокаций от выключений, расположенных в основном на одной из зон роста (показаны стрелками) в кристалле КДР, выращенном из раствора. Рентгеновская топография (Финман, 1972), увеличение $\times 4$

Рис. 101

Смещение растущей грани на dh и удлинение дислокации вдоль τ

Рис. 102

Дислокация, выходящая на грань с нормалью n , имеет минимальную энергию, если ее ориентация определяется вектором τ

Контур Γ — сечение поверхности обратной линейной энергии дислокации $\gamma_D^{-1}(\tau)$ при фиксированном векторе Бюргерса

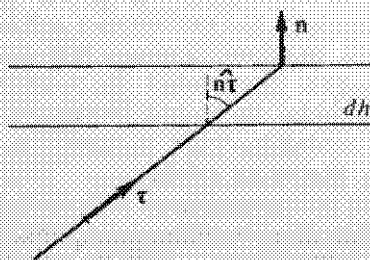


Рис. 101

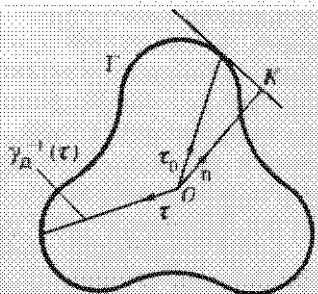


Рис. 102

действием n в результате и появлению в кристалле напряжений даже в том случае, когда его внешняя поверхность свободна (Инденбом, 1973; Инденбом и др., 1973; Billig, 1956). Рассмотрим физику образования температурных напряжений и дислокаций, следуя в общих чертах Инденбому.

Обратимся сначала к действию таких температурных напряжений в уже образовавшемся бездислокационном кристалле, т. е. рассмотрим по существу его закалку. Если ни в одной точке сдвиговое напряжение не превосходит критического $\sigma_{кр}$ для зарождения дислокаций или разрастания дислокационных микропетель (п. 18.3), то кристалл останется макроскопически бездислокационным. В идеальных кристаллах $\sigma_{кр} \sim (0.1 - 0.01)G$, где G — модуль сдвига. В полупроводниковых кристаллах с микропетлями опыт дает $\sigma_{кр} \sim (10^{-5} - 10^{-6})G$ при температуре плавления. С падением температуры

$\sigma_{кр}$ увеличивается: для легированного GaAs $\sigma_{кр} = 7; 12; 35; 350$ г/мм² при $T = 1238; 1100; 800; 500^\circ\text{C}$ соответственно; для чистого Ge $\sigma_{кр} = 15$ и 100 г/мм² при $T = 936$ и 620°C , для Si $\sigma_{кр} \approx 50 - 100$ г/мм² при $T = T_0 = 1415^\circ\text{C}$ (Мильвидский, Освенский, 1975).

Значения напряжений вблизи посторонних включений в кристалле могут на много десятков процентов превосходить средние по кристаллу. Поэтому такие концентраторы напряжений являются наиболее опасными местами для зарождения дислокаций. В кремнии концентраторами служат частички графита (из тигля), захваченные кристаллом, или (и) фазовые выделения примеси. Если где-либо достигается критическое напряжение, то зародившиеся дислокационные петли будут расширяться, начнется размножение дислокаций и пойдет пластическая деформация, распространяющаяся по всему объему кристалла. Свободными от дислокаций останутся лишь те участки, где напряжения недостаточны для продвижения фронта дислокационного клубка или даже отдельных дислокаций, т. е., где они ниже предела упругости в кристалле, содержащем дислокации.

Необходимо напомнить, что пластическое течение связано не только со скольжением дислокаций, но и включает процессы вязкого течения с перемещением дислокаций и переносом вакансий и межузельных атомов. Градиенты диагональных компонент тензора напряжений вызовут также потоки атомов примесей, имеющих отличные от матрицы атомные радиусы.

При высоких температурах, близких к температуре плавления, пластическая деформация и диффузия точечных дефектов идет при гораздо меньших напряжениях, чем при низких температурах. Поэтому размер и форма области кристалла, в которой распространяются и рождаются дислокации, а также перераспределяются точечные дефекты, зависят не только от распределения термических напряжений, но и в не меньшей степени от распределения температуры.

Пластическое течение перераспределяет материал в кристалле таким образом, чтобы погасить напряжения, вызвавшие это течение. Оно закончится, когда суммарная энергия термоупругих напряжений и дислокаций достигнет минимума. Баланс между упругой энергией и энергией дислокаций означает, что, вообще говоря, напряжения снимаются не полностью. Однако не снятые макроскопические напряжения не могут превышать предела упругости для температур, близких к температуре плавления, т. е. достаточно малы. Ниже мы будем считать их равными нулю.

Если кристалл с термическими напряжениями изначально содержал дислокации, то стадии их зарождения, естественно, отпадают, а процессы размножения и распространения дислокации пойдут, как в предыдущем случае.

Описанное выше снятие термических напряжений путем пластического течения материала осуществляется в наложенном на кристалл неоднородном температурном поле. Охладим теперь кристалл до температуры, постоянной вдоль всего его объема и достаточно низкой для того, чтобы пластическая деформация стала невозможной. Тогда, например, области, которые до начала пластической деформации были сжаты и потому потеряли часть материала, после установления постоянной температуры станут растянутыми и наоборот. Таким образом, в охлажденном кристалле возникнут так называемые остаточные внутренние напряжения, близкие по величине, но противоположные по знаку тем исходным термическим, которые вызвали пластическую деформацию. Источниками остаточных внутренних напряжений служат остаточные деформации, т. е. распределение дислокаций и точечных дефектов, установившееся в результате течения.

Описанное образование закалочных внутренних напряжений идет в любом неравномерно нагретом твердом теле (кристалле или стекле) независимо от того, нарастает оно с поверхности или нет.

Образование дислокаций непосредственно у *растущей* поверхности кристалла вызывается тем же стремлением к уменьшению упругой энергии. В этом случае, однако, материал не избавляется от напряжений, а сразу нарастает в ненапряженном состоянии. В процессе роста кристалл движется относительно температурного поля, имеющегося в печи и в нем самом, как это имеет место, например, при выращивании по Чохральскому, Стокбаргеру и т. д. Постепенно каждый элемент поверхностного слоя становится объемным, и в нем происходит пластическая деформация, снимающая те напряжения, которые должны были бы иметь место в данной, уже глубинной точке кристалла. В конце концов рассматриваемый элемент оказывается в области достаточно низкой температуры, где пластичность отсутствует и деформации уже невозможны. Следовательно, выросший кристалл в каждом элементе объема будет иметь ту дефектную структуру, которая сформировалась в этом элементе объема к моменту его выхода из зоны пластичности в процессе роста. После охлаждения кристалла до постоянной температуры «вмороженные» таким образом дефекты приведут к возникновению напряжений, равных по величине и обратных по знаку тем, которые были сняты этими дефектами в процессе роста. Если материал пластичен только в узком температурном интервале около точки плавления, то граница пластичности пройдет параллельно фронту роста на малом расстоянии от него. В результате в кристалл окажутся вмороженными напряжения (с обратным знаком), которые существовали на фронте роста в процессе кристаллизации. В свою очередь напряжения на фронте роста определяются температурным полем в объеме кристалла. Это температурное поле, вообще говоря, очень сложно. Например, при вытягивании цилиндрического кристалла по Чохральскому в кристалле имеется как радиальный, так и осевой поток тепла. Первый связан с охлаждением кристалла через его боковую цилиндрическую поверхность, а второй также с потоком тепла от расплава к держателю-холодильнику через кристалл. Радиальный тепловой поток отвечает охлаждению уже готового цилиндра (закалка), тогда как осевой поток существенно связан с самим процессом роста. Анализ, результаты которого воспроизводятся ниже в связи с рис. 105, 106, показывает, что осевой и радиальный градиенты дают остаточные напряжения, различающиеся как величиной, так и знаком (Инденбом, 1973; Billig, 1956).

Таким образом, определение остаточных напряжений в выращенном кристалле эквивалентно определению термоупругих напряжений при его росте и охлаждении.

Свойства кристаллов меняются под действием как внутренних напряжений, так и создающих их остаточных деформаций, т. е. распределения вакансий, межузельных атомов, дислокаций, межблочных границ и т. д., причем во многих случаях решающим оказывается вклад дислокаций. Поэтому прежде чем разбирать характер остаточных напряжений, остановимся на описании дислокационной структуры и ее связи с макродеформациями (Инденбом, 1973). Очевидно, что источником макроскопических деформаций может быть только такое распределение дислокаций, при котором суммарный вектор Бюргерса дислокаций, пересекающих всевозможно ориентированные площадки в рассматриваемой точке образца, не равен нулю. Действительно, деформации и напряжения от остальных дислокаций распространяются лишь на расстояния порядка междислокационных и исчезают после аннигиляции

дислокаций. Плотность таких «фоновых» дислокаций может быть, однако, весьма значительной. Например, в хорошо отожженных кристаллах германия она может достигать $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$.

Дислокации, дающие вклад в макроскопические деформации, описываются тензором плотности дислокаций $\hat{\beta}$ (т. 2, гл. V). Компонента β_{ik} этого тензора равна k -компоненте суммарного вектора Бюргерса дислокаций, пересекающих единичную площадку, перпендикулярную оси x_i . Таким образом, $\hat{\beta}$ характеризует лишь минимальную плотность дислокаций, совместимую с данной макродеформацией (макронапряжениями).

Если структура кристалла допускает только три элементарных вектора Бюргерса $\mathbf{b}^{(s)}$, $s = 1, 2, 3$, т. е. единичные дислокации только трех типов s , то, зная тензор $\hat{\beta}$, можно найти поток дислокаций $\mathbf{N}^{(s)}$. Вектор $\mathbf{N}^{(s)}$ имеет компоненты $N_i^{(s)}$, равные количеству дислокаций типа s , пересекающих единичную площадку, перпендикулярную оси x_i . Знак $N_i^{(s)}$ определяется знаком проекции единичного вектора вдоль дислокации $\mathbf{t}$ на ось x_i . При определении потока дислокаций удобно исходить из представления $\hat{\beta}$ в виде диадного произведения векторов

$$\hat{\beta} = \mathbf{N}^{(s)} \cdot \mathbf{b}^{(s)}. \quad (151)$$

Введем тройку векторов $\tilde{\mathbf{b}}^{(s)}$ ($s = 1, 2, 3$), обратную тройке $\mathbf{b}^{(s)}$, согласно правилам построения обратной решетки (т. 1, гл. III, п. 5.1). Тогда, умножая (151) справа на $\tilde{\mathbf{b}}^{(j)}$, получим

$$\mathbf{N}^{(s)} = \hat{\beta} \cdot \tilde{\mathbf{b}}^{(j)}, \quad \text{т. е. } N_i^{(s)} = \beta_{ik} \tilde{b}_k^{(j)}. \quad (152)$$

При большем числе единичных векторов Бюргерса (например, в ГЦК решетке это четыре вектора $\mathbf{n} = \frac{1}{2} \langle 111 \rangle$) одна и та же суммарная плотность $\hat{\beta}$ обеспечивается различными наборами неаннигилирующих дислокаций. В этих случаях для оценки минимальной плотности дислокаций приходится ограничиваться выражением (152), взятым лишь по порядку величины.

Полные деформации и повороты каждого элемента объема кристалла описываются тензором полной дисторсии $\hat{u} = \{u_{ik}\}$, который выражается через вектор смещения $\mathbf{u}$: $u_{ik} = \partial u_k / \partial x_i$, где u_i — компонента $\mathbf{u}$ вдоль оси x_i ($i = 1, 2, 3$) (см. т. 2). Следовательно, тензор полной дисторсии может быть разбит на симметричную и антисимметричную части вида

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_i} - \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right) = \varepsilon_{ik} + \Omega_{ik}, \quad (153)$$

где ε_{ik} — симметричный тензор полных деформаций, а Ω_{ik} — антисимметричный тензор поворотов решетки. Последний, как известно, эквивалентен вектору поворотов решетки ω :

$$\Omega_{ik} = e_{ikl} \omega_l, \quad (154)$$

где e_{ikl} — единичный антисимметричный тензор. Полная деформация $\hat{\varepsilon} = \{\varepsilon_{ik}\}$ складывается из упругой $\hat{\varepsilon}^{\text{упр}}$, остаточной (пластической) $\hat{\varepsilon}^0$ и температурной $\hat{\alpha}T$ частей, где $\hat{\alpha}$ — тензор теплового расширения

$$\hat{\varepsilon} = \hat{\varepsilon}^{\text{упр}} + \hat{\varepsilon}^0 + \hat{\alpha}T. \quad (155)$$

При высоких температурах, как уже говорилось, упругие напряжения снимаются образованием пластических деформаций, так что в области плас-

тичности $\varepsilon_{\text{упр}} = 0$ и

$$\hat{u} = \hat{\varepsilon}^0 + \hat{\Omega} + \hat{\alpha}T.$$

После охлаждения до постоянной вдоль всего кристалла температуры в теле кристалла фиксируются остаточные деформации $\hat{\varepsilon}^0$ (и вызванные ими упругие деформации). В отсутствие внешних сил повороты решетки сводятся к термическим, так что в охлажденном кристалле остаточная дисторсия $\hat{u}^0 = \hat{\varepsilon}^0$, т. е.

$$\hat{u} = \hat{u}^0 + \hat{\Omega} + \hat{\alpha}T. \quad (156)$$

Поскольку $u_{ik} = \partial u_i / \partial x_k$, имеем, как известно,

$$(\text{rot } \hat{u})_{ij} \equiv (\nabla \times \hat{u})_{ij} \equiv e_{ikl} \nabla_k u_{lj} = 0, \quad (157)$$

$$\nabla \equiv \{\partial/\partial x_1, \partial/\partial x_2, \partial/\partial x_3\} \equiv \{\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z\}.$$

Как было показано (т. 2, гл. V, формула (22)), тензор плотности дислокаций $\hat{\beta}$ и вызванная ими остаточная дисторсия $\hat{u}^0$ связаны соотношением

$$\hat{\beta} = \text{rot } \hat{u}^0. \quad (158)$$

Подставляя теперь (156) в (157) и пользуясь (158), получаем связь плотности дислокаций $\hat{\beta}$ с вызвавшим их полем температуры T (r) и поворотами решетки $\hat{\Omega}$, порождаемыми этим полем при данных условиях деформации:

$$\hat{\beta} = -\text{rot } \hat{\alpha}T - \text{rot } \hat{\Omega} = \alpha \times \text{grad } T + \hat{\kappa} - \hat{I} \text{ sp } \hat{\kappa}. \quad (159)$$

Здесь $\hat{I}$ — единичный тензор, $\kappa_{ij} = \partial \omega_i / \partial x_j$ — тензор кривизны решетки, характеризующий изменение угла поворота решетки при переходе от точки к точке в кристалле, а след этого тензора $\text{sp } \hat{\kappa} \equiv \partial \omega_i / \partial x_i$, т. е. сумме его диагональных компонент.

Обратимся теперь к некоторым примерам. Теоретически простейший случай — свободное температурное расширение, когда упругих напряжений нет, следовательно,

$$\hat{u}^0 = \hat{\varepsilon}^0 = \hat{\varepsilon}_{\text{упр}} = 0 \quad (160)$$

и согласно (158) $\hat{\beta} = 0$. Свободное расширение имеет место, если температура в кристалле меняется от точки к точке линейно, т. е. $\text{grad } T = \{\partial T / \partial x, \partial T / \partial y, \partial T / \partial z\}$ постоянен вдоль кристалла. Этот известный результат теории упругости следует из уравнений совместности полных деформаций $\hat{\varepsilon}$

$$\text{rot}(\text{rot } \hat{\varepsilon})^* = \nabla \times \hat{\varepsilon} \times \nabla = 0. \quad (161)$$

В самом деле, в отсутствие пластической деформации

$$\hat{\varepsilon} = \hat{\varepsilon}_{\text{упр}} + \hat{\alpha}T = \hat{S}\hat{\sigma} + \hat{\alpha}T, \quad (162)$$

где $\hat{S}$ — тензор четвертого ранга, составленный из так называемых коэффициентов податливости в законе Гука (т. 4, гл. II). Следовательно, напряжения $\hat{\sigma}$ удовлетворяют уравнениям

$$\nabla \times \hat{S}\hat{\sigma} \times \nabla = -\nabla \times \hat{\alpha}T \times \nabla. \quad (163)$$

Правая часть (163) содержит лишь вторые производные от температуры по

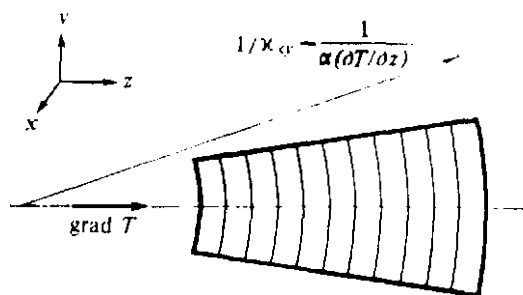


Рис. 103

Искривление атомных плоскостей свободного кристалла в линейном температурном поле. Напряжения отсутствуют

координатам, так что при линейном температурном поле она равна нулю¹. В этом случае напряжения σ удовлетворяют системе однородных уравнений и краевых условий (поверхность свободна) и, следовательно, равны нулю. Соответственно $\epsilon_{ушр} = 0$ и $\epsilon = \alpha T$. В частности, в изотропном случае $\alpha_{ik} = \alpha \delta_{ik}$ и $\epsilon_{ik} = 0$ при $i \neq k$, $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = \alpha (\partial T / \partial z) z$, если ось z выбрать вдоль градиента температуры. Пользуясь равенствами $\epsilon_{ik} = 0$ как дифференциальными уравнениями для компонент смещения u , легко показать, что каждая плоскость, перпендикулярная градиенту температуры, превращается при нагревании в сферу радиуса $1/\alpha (\partial T / \partial z)$, т. е. кривизны $\alpha (\partial T / \partial z)$, — происходит свободный температурный изгиб (рис. 103). Типичное значение $\alpha \simeq 10^{-5} \div 10^{-6}$ град⁻¹, так что даже при сравнительно большом градиенте $\partial T / \partial z \simeq 10^3$ град/см кривизна решетки на торце цилиндрического кристалла в осевом градиенте температуры составляет $10^{-2} - 10^{-3}$ см⁻¹, т. е. гораздо меньше кривизны фронта при выращивании из расплава, например, по методу Чохральского (см. § 10—11, гл. II).

В общем анизотропном случае кривизна решетки находится из условий $\text{rot } \hat{u} = 0$, $\hat{u} = \hat{\alpha} T + \hat{\Omega}$; действительно,

$$\text{rot } \hat{\Omega} \equiv -\hat{\alpha} \div \hat{I} \text{ sp } \hat{\alpha} = -\text{rot } \hat{\alpha} T = \hat{\alpha} \times \text{grad } T.$$

Применив операцию Sp к обеим частям равенства, связывающего второе и четвертое выражения в этой цепочке, и помня, что $\text{sp } \hat{I} = 3$, получим

$$\hat{\alpha} = -\left(1 - \frac{1}{2} \hat{I} \text{ sp}\right) \hat{\alpha} \times \text{grad } T. \quad (164)$$

Подстановка (164) в (159) дает $\hat{\beta} = 0$, как и непосредственно (158) при $\hat{u}^0 = \epsilon_{ушр} = 0$.

Практически условия свободного изгиба легче всего реализовать для достаточно тонких игольчатых кристаллов, в которых радиальные градиенты температуры малы, а малость диаметра дает возможность создать у растущего торца распределение температуры с $\partial T / \partial z = \text{const}$. В этих условиях дислокации не возникают и не размножаются.

Легкость создания условий свободного изгиба для тонких кристаллов используется при выращивании бездислокационных кристаллов. Тонкую цилиндрическую затравку тщательно отжигают, добиваясь выхода дислокаций

¹ Например, при изотропном тепловом расширении $\alpha_{ik} = \alpha \delta_{ik}$,

$$(\nabla \times (\hat{\alpha} T \times \nabla))_{ik} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_k} - \delta_{ik} \frac{\partial^2 T}{\partial x_j^2} \right),$$

где $\delta_{ik} = 1$ при $i = k$ и $\delta_{ik} = 0$ при $i \neq k$.

на ее боковые поверхности, и заостряют, еще больше снижая вероятность выхода дислокаций на торец затравки. Затем начинают разращивание кристалла по Чохральскому, используя по возможности наименьшую площадь острия затравки. Таким образом вероятность наследования дислокаций нарастающим кристаллом из затравки сводится к минимуму. Если к тому же тепловые условия не сильно отличаются от условия свободного изгиба ($\partial T/\partial z = \text{const}$), то дислокации также не зарождаются — кристалл начинает расти бездислокационным. Описанный метод позволил впервые получить бездислокационный кремний.

Совершенно другая ситуация возникает, когда изгиб кристалла невозможен, т. е. $\kappa = 0$. Именно такое состояние реализуется в пленке (пластинке), бесконечной по x и y , приклеенной к неизгибаемой подложке из того же материала (рис. 104). В этом случае упругие напряжения в пленке возникают даже при линейном распределении температуры, $\partial T/\partial z = \text{const}$. При нарастании пленки со свободной поверхности будет $\partial T/\partial z > 0$, так что в нарастающих слоях должны были бы иметь место напряжения сжатия. Они, однако, снимаются дислокациями с плотностью, определяемой из (159):

$$\bar{\beta} = \alpha \times \text{grad } T. \quad (165)$$

Иначе:

$$\begin{aligned} \bar{\beta} &= \{\beta_{ik}\} = -\{e_{ilm} \nabla_l T \alpha_{mk}\} = -\{e_{ilm} \alpha_{mk}\} (\partial T/\partial z) = \\ &= \begin{pmatrix} \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ -\alpha_{xx} & -\alpha_{xy} & -\alpha_{yz} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial z}, \end{aligned} \quad (165')$$

т. е. дислокации лежат в плоскости xy , как это показано на рис. 104, а.

Для кристаллов кубической и тетрагональной симметрии с одной из главных осей, перпендикулярной подложке, $\alpha_{ik} = 0$ при $i \neq k$, и в матрице (165') остаются только члены α_{xx} и α_{yy} . Соответственно минимальный суммарный вектор Бюргерса дислокаций, пересекающих плоскость yz , направлен вдоль y и равен $\alpha_{yy} (\partial T/\partial z)$, а вектор Бюргерса дислокаций, пересекающих плоскость xz , направлен вдоль x и равен $-\alpha_{xx} (\partial T/\partial z)$. Построив контур Бюргерса

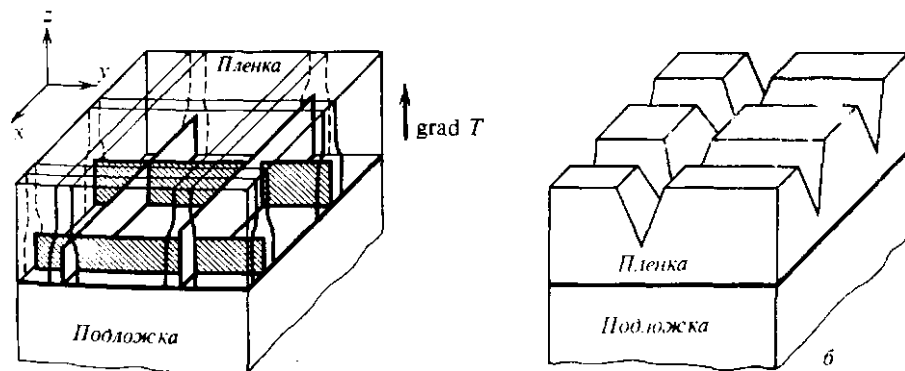


Рис. 104

Дислокации (а) и трещины (б) в пленке, нарастающей на неизгибаемой подложке при градиенте температуры $\text{grad } T$ (подложка холоднее, пленка теплее)

На рис. а показаны лишние участки атомных плоскостей, параллельных плоскостям xz и yz

для дислокаций и обходя его по правилу правого винта, легко убедиться, что знаки элементов матрицы (165') отвечают лишним полуплоскостям, вставленным со стороны подложки (см. рис. 104, а). После охлаждения пленки до постоянной температуры в ней возникнет растяжение, увеличивающееся от нуля вблизи подложки до $\alpha_{ik}(\partial T/\partial z)z$ ($i, k = x, y$) на расстоянии z от нее. Если нарастающий кристаллический слой достаточно толст, а градиент температуры в процессе роста был достаточно велик, то напряжения на свободной поверхности охлажденного кристалла могут превысить предел прочности — на поверхности возникнет сотка трещин, схематически показанных на рис. 104, б. Описанные «градиентные» напряжения вызваны градиентом температуры вдоль нормали к фронту роста и не имеют отношения к напряжениям, обусловленным разницей коэффициентов теплового расширения кристалла и подложки, хотя последние в тонких пленках могут быть много больше «градиентных».

Полученные результаты применимы также к бесконечной кристаллической пластине, нарастаемой по двум противоположным плоскостям, в этом случае нулевую кривизну решетки обеспечивает симметрия теплового поля.

Изгиб решетки полностью отсутствует, т. е. $\chi = 0$, также при радиально симметричном распределении температуры в шаре и бесконечном цилиндре. Такие распределения возникают, например, при охлаждении этих тел с поверхности. Рис. 105, а схематически показывает распределение температуры $T(r)$ по сечению бесконечного цилиндра. При таком распределении более горячая сердцевина цилиндра упруго сжата, так как ее тепловое расширение сдерживается более холодным периферическим слоем. Последний, таким образом, растянут сердцевинной. Освобождение кристалла от этих упругих напряжений происходит путем образования системы дислокаций в соответствии с (158). В рассматриваемом случае закалки бесконечного цилиндра отличен от нуля только радиальный градиент температуры и потому все $\beta_{zk} = 0$ ($k = r, \phi, z$), т. е. суммарный вектор Бюргера дислокаций, идущих в радиальном направлении, равен нулю. Схематически распределение дислокаций ясно из рис. 105, в. Эти дислокации после охлаждения до постоянной температуры дают остаточные напряжения $-\sigma$, что отвечает растяжению сердцевин и сжатому состоянию периферических слоев (рис. 105, г). Разрежем теперь закаленный цилиндр перпендикулярно его оси z . Растянутая сердцевина стремится сжаться, а сжатый приповерхностный слой — удлиниться вдоль z и уменьшиться в радиальном направлении. В результате вдоль контура торца возникнет момент сил, «затягивающий» торец внутрь кристалла, сжимающий его и придающий кристаллу бочкообразную форму.

Другими словами, в центре торца возникают сжимающие напряжения $\sigma_{xx} \approx \sigma_{yy} < 0$. Расчеты и измерения показывают, что вообще в центре торца $\sigma_{xx} = -k\sigma_{zz}$, где σ_{zz} — напряжение на оси цилиндра до разрезания, а коэффициент k меняется в пределах 0,6—1,4 для различных форм сечений цилиндра, т. е. при грубых оценках можно считать $k \approx 1$.

Рассмотренные напряжения являются закалочными, так как вызваны температурой, понижающейся от центра к периферии, как это бывает при охлаждении с поверхности. Обратное распределение температур при охлаждении цилиндра или сферы через центр даст напряжения, обратные указанным на рис. 105, в, г. В частности, при наращивании сферы, когда тепло отводится от ее центра (похожая ситуация реализуется в методе Киропулоса), периферические слои выросшего и охлажденного кристалла будут растянуты, а сердцевина сжата. Отсюда возможность распространения трещин с поверхности торца в глубь кристалла.

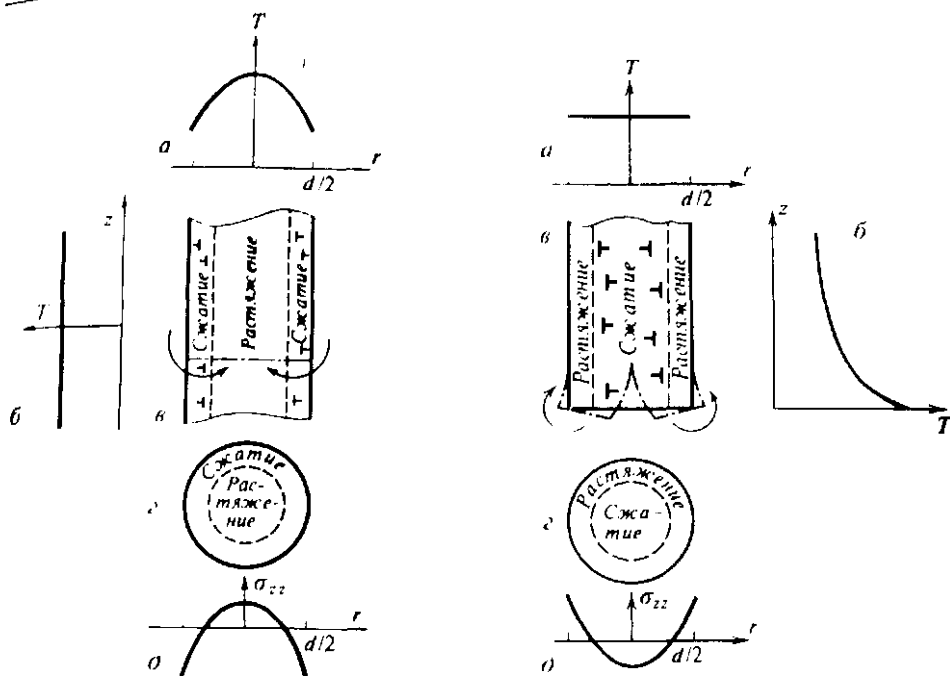


Рис. 105

Образование закалочных напряжений при радиальном охлаждении бесконечно длинного цилиндра с диаметром d

Радиальное (а) и осевое (б) распределения температуры и распределения остаточных напряжений (в и г) в цилиндрическом кристалле. Нейтральная поверхность показана штриховой линией (в и г). На рис. в обозначены дислокации на периферии кристалла. Стрелками показаны моменты сил, возникающие после разрезания кристалла, охлажденного до постоянной температуры, перпендикулярно оси z по штрихпунктирной линии; д — радиальное распределение остаточных осевых напряжений σ_{zz} после охлаждения образца

Рис. 106

Образование напряжений при наращивании цилиндра с диаметром d с торца, снизу

Радиальное (а) и осевое (б) распределения температуры и распределения остаточных напряжений (в и г) в цилиндрическом кристалле. Нейтральная поверхность показана штриховой линией (в и г). На рис. в обозначены дислокации в центральной части кристалла. Стрелками показаны моменты сил, возникающие на торце кристалла, охлажденного до постоянной температуры; штрихпунктирной линией показано возможное растрескивание образца под действием этих сил; д — радиальное распределение остаточных осевых напряжений σ_{zz} после охлаждения образца

Вернемся к напряжениям в цилиндре, но рассмотрим теперь не радиальную закалку, а наращивание цилиндра с торца, по схеме методов Чохральского или Вернейля. В этом случае в кристалле имеются и радиальный, и осевой градиент температуры. Мерой их относительной величины служит кривизна фронта кристаллизации: при заметно выгнутых и вогнутых фронтах радиальные градиенты имеют соответственно разные знаки и сопоставимы с осевым, хотя обычно и меньше его; при плоской изотерме кристаллизации осевой градиент — единственный на фронте роста (если, конечно, последний совпадает с изотермой).

Влияние торца кристалла на термоупругие напряжения распространяется вдоль оси z на расстояния порядка диаметра кристалла d . Поэтому имеются две возможности.

Первая — когда температурная область пластичности достаточно широка, а осевой градиент температуры в кристалле не очень велик, так что материал кристалла пластичен до расстояний $z \geq d$ от торца. Такая ситуация обычна для роста кристаллов полупроводников. В этом случае термоупругие, а следовательно, и остаточные напряжения должны обуславливаться преимущественно радиальными градиентами, как это разбиралось в связи с рис. 105, а. Следует, однако, заметить, что при вогнутом фронте роста температура периферийных слоев растущего цилиндра выше температуры сердцевины. Если такое распределение сохранится и в области закалки, то, как уже отмечалось, знаки термоупругих и остаточных напряжений будут обратны приведенным на рис. 105, а.

Вторая возможность отвечает узкой ($z \ll d$) области пластичности, прилегающей к фронту роста. В этом случае плотность дислокаций и остаточные напряжения определяются согласно (159) градиентом температуры и кривизной решетки на торце кристалла, а не в его объеме, как при закалке. При этом если кривизна фронта роста невелика, то решающую роль играет осевое распределение температуры $T(z)$, а зависимостью $T(r)$ можно пренебречь, т. е. считать $T(r) = \text{const}$ (рис. 106, а).

В условиях, обеспечивающих постоянство осевого градиента температуры dT/dz на расстояниях z порядка диаметра от торца или больших, торцевая область испытывает свободный температурный изгиб практически независимо от распределения температуры в остальной части кристалла. Соответственно кристалл будет свободен от напряжений и вырастет бездислокационным, если бездислокационной была затравка и в процессе охлаждения готового кристалла большие напряжения не допускались (Dash, 1959). Практически такие условия выполнить тем легче, чем меньше диаметр кристалла.

Когда осевой градиент существенно непостоянен уже на расстояниях $z < d$ от торца, напряжения в прифронтовой зоне в отсутствие пластичности имели бы место. Однако нарастающий слой и материал в прилегающей к нему пластической зоне освобождался от напряжений ценой образования соответствующих дислокаций, которые и определяют остаточные напряжения в выросшем и охлажденном кристалле. Характер этих напряжений качественно ясен в случае, когда температура резко падает около торца в слое, узком в сравнении с диаметром, но широком в сравнении с пластической зоной, а при больших z меняется слабо (см. рис. 106, б). При таком распределении температуры мы возвращаемся к задаче о росте пленки на неизгибаемой подложке, роль которой теперь играет часть кристалла со слабо меняющейся температурой. Следовательно, в середине торца выросшего кристалла будут действовать напряжения растягивающие ($\sigma_{xx} > 0$, $\sigma_{yy} > 0$), а не сжимающие, как при радиальной закалке (рис. 106, в, г). Растягивающие напряжения вдоль торца отвечают моментам, показанным на рис. 106, в, которые могут расколоть кристалл вдоль оси z (аналогично раскалыванию пленки, см. рис. 104, б). Так раскалываются иногда кристаллы корунда, выращенные методом Вернейля. Дополнительные нагреватели, понижающие величину $\partial^2 T / \partial z^2$ (а не просто градиент температуры $\partial T / \partial z$, как иногда считают), а также повышающие абсолютное значение температуры в печи и расширяющие пластическую зону, снижают остаточные напряжения и предотвращают растрескивание. В таких печах происходит не только выращивание, но и отжиг кристаллов, сжимающий часть все же возникших напряжений.

Характерными параметрами, определяющими то или иное распределение температуры в кристалле при данной геометрии системы, являются при низких и средних температурах ($T \lesssim 800^\circ \text{C}$) коэффициент температуропровод-

ности в теле кристалла и коэффициент теплопередачи через его границу со средой, заполняющей камеру выращивания (газом, высокотемпературным раствором и т. д.), а при высоких температурах ($T \gtrsim 1500^\circ \text{C}$) — соответствующие величины лучистого (радиационного) теплопереноса.

В заключение приведем картины распределения температуры и напряжений по сечению цилиндрического кристалла — рис. 107, а, б. Решения соответствующих уравнений теплопроводности и термоупругости были выполнены численно в предположении, что фронт роста совпадает с изотермой температуры плавления, а теплоотвод через боковую поверхность цилиндра осуществляется по закону Кирхгофа, хотя внутри цилиндра лучистый теплоперенос отсутствует. Наиболее густо заштрихованы области, где скалывающие напряжения превышают критические. Сопоставление этих результатов с условиями образования бездислокационных кристаллов германия и кремния оказывается удовлетворительным.

Численные расчеты весьма трудоемки, и поэтому для оценки напряжений в торцевой области полезно соотношение

$$\sigma \simeq \alpha E L^2 \partial^2 T / \partial z^2, \quad (166)$$

где α — коэффициент расширения, E — модуль Юнга, $L \simeq 0,02d$ (по оценкам). При $\alpha = 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, $E = 10^{12} \text{ дн/см}^2$, $T_{zz}'' = 10 \text{ град/см}^2$, $L = 0,3d$ (эмпирически наилучшее соотношение), $d = 2 \text{ см}$ имеем $\sigma \simeq 40 \text{ г/мм}^2$, т. е. $\sigma \ll \sigma_{\text{кр}}$ для кристаллов без микропетель, но больше чем $\sigma_{\text{кр}}$ для GaAs с петлями при $T \simeq T_0$. Петли, однако, возникают лишь на некотором расстоянии от фронта роста, где $\sigma_{\text{кр}}$ выше, и кристалл может остаться бездислокационным. 18.6. **Вакансии и примеси.** Плотность кристаллов обычно на несколько процентов больше плотности соответствующих расплавов. Поэтому при росте кристаллы захватывают вакансии в количествах, превышающих термодинамически равновесные при температуре плавления. Остывание кристалла еще более повышает (или создаст — при равновесном захвате) пересыщение вакансионного твердого раствора. Распад последнего ведет к образованию микропор, в частности, дискообразной формы. Схлопывание каждого такого диска приводит к образованию петли дислокации с вектором Бюргерса, имеющим компоненту, нормальную к плоскости диска. Образование твердого раствора межузельных атомов и последующее формирование соответствующих дислокационных петель обсуждалось в п. 18.3.

Дислокации образуются также при неравновесном захвате примеси. Примесь, гомогенно захваченная кристаллом, ведет к изменению параметра его решетки. Таким образом, имеет место «примесное расширение» (или сжатие), которое можно уподобить температурному расширению. Поле макроскопических напряжений в кристалле с примесью можно найти с помощью уравнений термоупругости, если вместо температурных деформаций $\hat{\alpha}T$ ввести концентрационные деформации $\hat{\alpha}_c C$, где C — концентрация примеси, а тензор второго ранга $\hat{\alpha}_c$ характеризует концентрационное расширение (сжатие) решетки. Соответственно линейное распределение концентрации примеси по кристаллу со свободной поверхностью приведет к свободному концентрационному изгибу с кривизной, определяемой из (164) после замены $T \rightarrow C$, $\hat{\alpha} \rightarrow \hat{\alpha}_c$. В условиях, исключающих изгиб решетки, плотность дислокаций, связанная с градиентом концентрации примеси в кристалле, будет

$$\beta = \hat{\alpha}_c \times \text{grad } C$$

и, т. д.

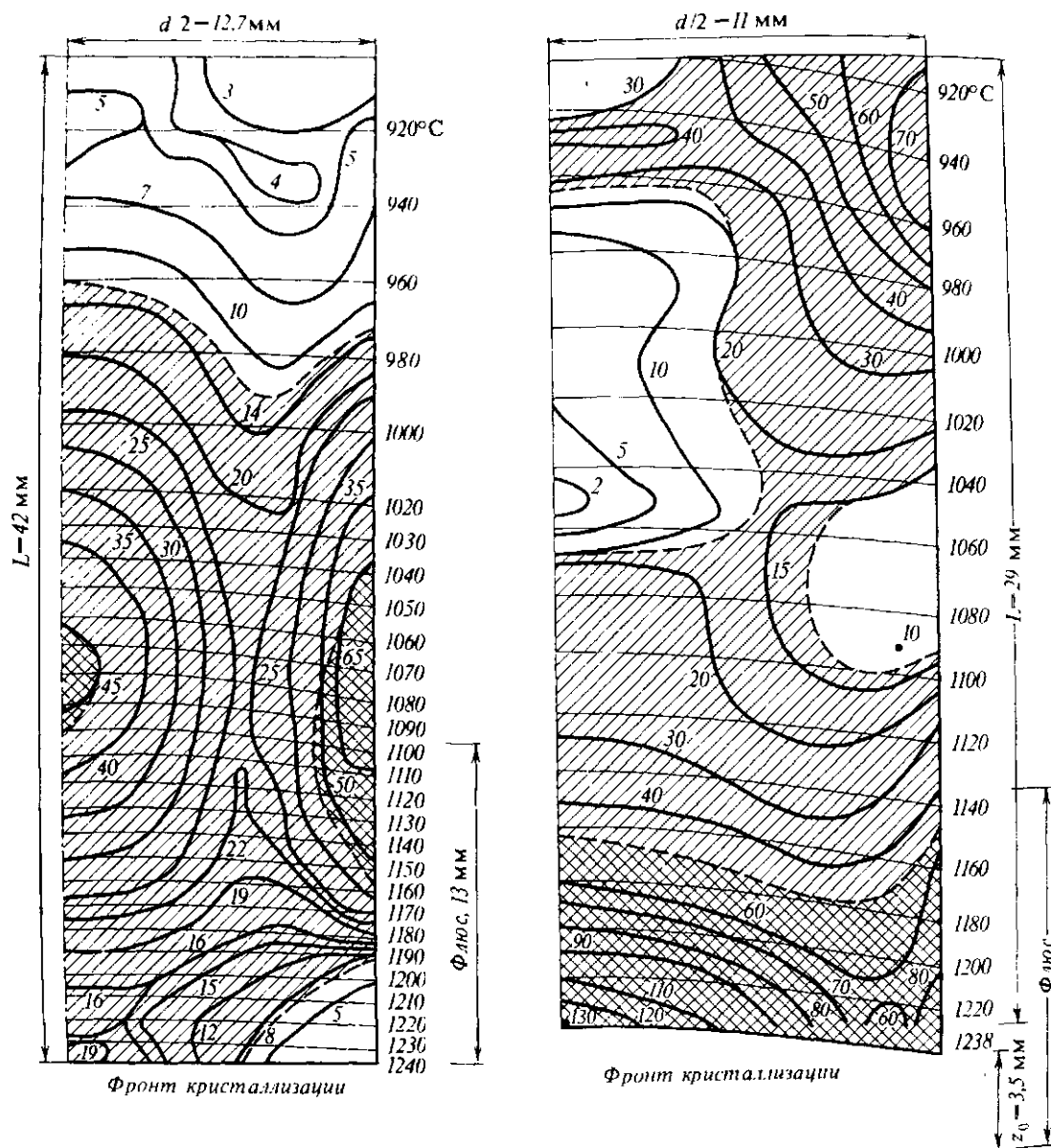


Рис. 107

Распределение температур и напряжений, рассчитанное для цилиндрического кристалла GaAs с диаметром d и длиной L в условиях, соответствующих его выращиванию по методу Чохральского (см. § 10 гл. II) под слоем флюза — расплава В.О. (М. Г. Мильвидский и В. Б. Освенский)

Даны половины сечений двух кристаллов плоскостью, параллельной оси цилиндра; ось кристалла — слева, свободная поверхность — справа. Цифры справа — значения температуры на изотермах, показанных тонкими линиями. Жирные линии — линии равных сдвиговых напряжений σ_{rz} ; цифры на них — значения напряжений в ге/мм^2 . Заштрихованы области, где напряжения превышают критические значения для образования дислокаций при соответствующих температурах. Сравнение рис. а и б показывает уменьшение напряжений, а следовательно, и плотности дислокаций при уменьшении градиентов температуры

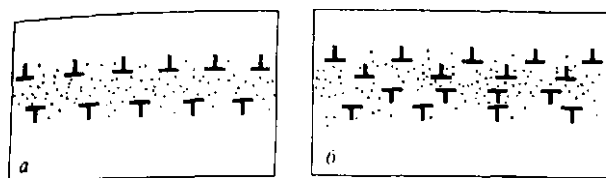


Рис. 108

Образование дислокаций по круг зоны, обогащенной примесью с атомным размером, большим размера атомов матрицы

а — дислокации на периферии зоны,

б — дислокации распределены на периферии зоны и внутри нее

Весьма типично образование дислокаций в связи с зонарной и секториальной структурой (§ 13, 14). Концентрационные напряжения, вызванные обогащенной примесью зоной, снимаются сетками дислокаций по краям или (и) внутри этой зоны (рис. 108, а, б). Фотографии сеток на примесных зонах представлены на рис. 109. Сетки дислокаций — весьма устойчивые образования, так как каждое звено сетки не может двигаться отдельно от других. Эта устойчивость усугубляется присутствием примесей, создающей для сеток «потенциальную яму». Обратно, примеси не могут покинуть зону, так как в этом случае дислокации вызвали бы напряжения, затягивающие примесь обратно. В результате уничтожить ростовую зонарность часто оказывается невозможным.

Концентрации атомов примеси и других точечных дефектов, а следовательно, и параметры решетки в разных пирамидах роста различны. Поэтому сопряжение таких пирамид друг с другом ведет к образованию в кристалле внутренних напряжений и дислокаций несоответствия на границах пирамид роста. Напряжения наблюдаются в поляризованном свете благодаря вызываемому ими двойному лучепреломлению. Дислокации несоответствия на границах пирамид (секторов) роста, подобно эпитаксимальным дислокациям несоответствия (см. § 4 гл. II), могут либо целиком лежать в плоскости границы, либо покидать эту плоскость и выходить на растущие грани. Дислокации второго типа схематически изображены на рис. 110. Отрезки AA' и аналогичные им лежат в плоскости границы, а отрезки AB и $A'B'$ выходят на свободные поверхности в точках B и B' , где они могут быть обнаружены, например, методом травления. Ямки травления также схематически изображены на рис. 110.

18.7. Границы блоков. Притягиваясь друг к другу благодаря взаимодействию своих упругих полей, отдельные дислокации объединяются в границы блоков. Это притяжение становится эффективным, когда расстояния между дислокациями достаточно малы, т. е. когда плотность дислокаций достаточно велика. В рубине объединение дислокаций в блоки начинается с плотностей $\sim 10^4$ см $^{-2}$.

Неоднократно отмечалось, что границы блоков начинаются на включениях, например на захваченных кристаллом макрочастицах ($\sim 10^{-4}$ — 10^{-2} см) непроплавленной шихты при выращивании по Вернейлю.

Исследование морфологии кристаллов рубина показывает, что ориентация границ блоков близка к плоскостям базиса и ромбоэдра, однако не придерживаются этих плоскостей строго, отклоняясь от них на один-два десятка градусов. В этих кристаллах границы блоков пересекают фронт роста обычно под прямым углом, так что выпуклому фронту роста отвечает «ввер» границ блоков.

Взаимная ориентация границы блоков и фронта роста определяется теми же соображениями, что и ориентация отдельных дислокаций. Удельная спо-

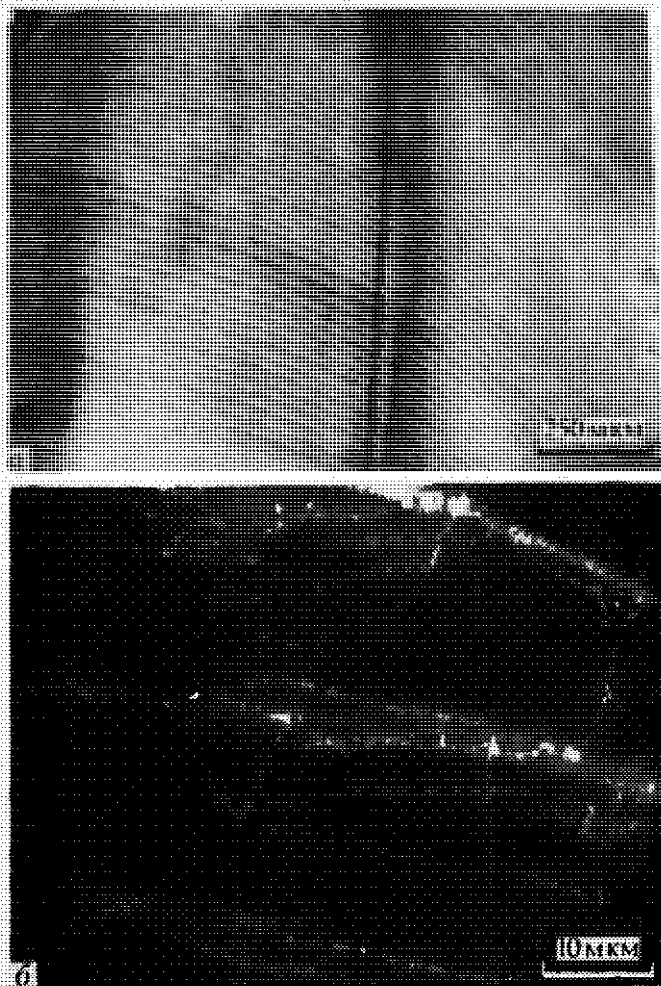


Рис. 109

Дислокационные сетки в примесных зонах в рубине (Клиш, 1968)

- а — вид примесных зон (светлые полосы) в профиле при малом увеличении;
- б — три примесные зоны, расположенные почти горизонтально, вид в профиле (декорированные линии дислокаций видны как последовательности светлых точек);
- в — дислокационная сетка, лежащая в пределах одной примесной зоны, вид сверху

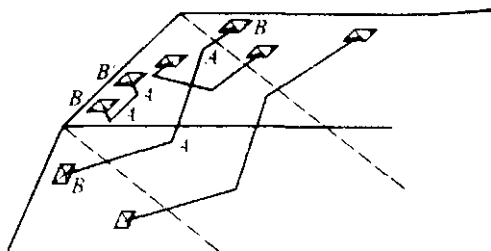


Рис. 110

Линии дислокаций, зародившиеся на границе двух пирамид роста, обозначенной трихонами линиями

Показаны дислокации, выдающие границу между пирамидами роста и выходящие на горизонтальную и наклонную грани. Выходы дислокаций на поверхность обозначены схематически показанными линиями травления

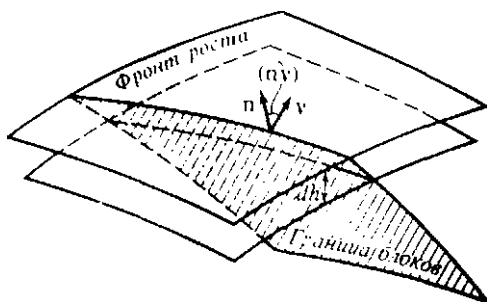


Рис. 111

Граница блоков и два последовательных положения фронта роста, отстоящих друг от друга на dh

v — нормали к границе блоков,
 n — нормали к фронту роста

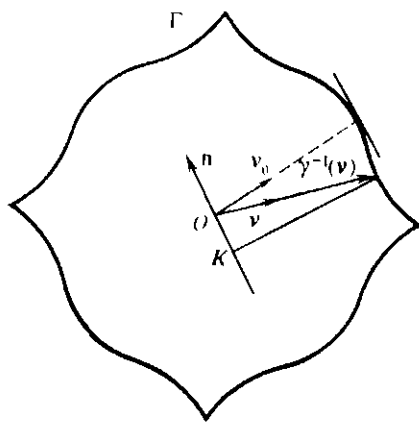


Рис. 112

Граница блоков, выходящая на грань с нормалью n , имеет минимальную энергию, если ее ориентации определяется вектором v_0

Контур Γ — сечение поверхности обратной величины поверхностной энергии границы блоков $\gamma^{-1}(v)$ при фиксированном угле разориентации сопрягающихся на границе решеток

бодная энергия границы блоков γ полностью задана, если известна ориентация нормали v к этой границе относительно одной из сочленяющихся решеток и два угла разориентации этих решеток φ и θ , т. е. $\gamma = \gamma(\varphi, \theta, v)$. Ориентацию фронта роста, пересекаемого границей блоков, зададим, как обычно, нормалью n , так что (nv) есть угол между фронтом и границей (рис. 111). Если фронт сместился на dh , то увеличение энергии границы в расчете на единицу длины линии ее пересечения с фронтом составляет $\gamma dh / \sin(nv)$ (см. рис. 111). Таким образом, искомая ориентация границы, наиболее выгодная по отношению ко всевозможным v , определится условием

$$\frac{\sin(nv)}{\gamma(\varphi, \theta, v)} = \max.$$

(167)

На рис. 112 схематически изображена полярная диаграмма обратной энергии $\gamma^{-1}(\varphi, \theta, \mathbf{v}) = \Gamma(\mathbf{v})$ при постоянных φ и θ . Левая часть (167) равна длине отрезка $K\Gamma(\mathbf{v})$ и достигает максимума при ориентации $\mathbf{v} = \mathbf{v}_0$, отвечающей точке касания диаграммы γ^{-1} плоскостью, параллельной $\mathbf{n}$ и наиболее далекой от точки O (рис. 112). Если $\gamma = \text{const}$, т. е. $\gamma(\mathbf{v})$ — сфера, то $\mathbf{v} \perp \mathbf{n}$, т. е. граница блоков нормальна фронту роста.

Повороты решетки на соседних границах блоков, как правило, не случайны, а отвечают систематическим поворотам решетки во всем кристалле. Например, булы рубина, выращенные по Вернейлю, часто состоят как бы из двух полуцилиндров, закрученных в противоположные стороны вокруг оси вращения. Систематические повороты решетки наблюдаются также в связи с тем, что некоторые первоначально заданные ориентации фронта роста заменяются в процессе роста другими. Такой самопроизвольный поворот решетки вокруг оси, параллельной фронту роста, возможно, связан с анизотропией упругих модулей и минимизацией термоупругих напряжений в неоднородном температурном поле у растущего торца кристалла. Та же причина, по-видимому, обуславливает и такой поворот решетки кристалла, который приводит в соответствие симметрию решетки кристалла и температурного поля печи, даже если кристаллографическая ориентация фронта роста остается неизменной (поворот решетки вокруг нормали к фронту роста). Установление соответствия симметрии кристалла и теплового поля происходит, по существу, и в первом из упомянутых случаев. Эти явления исследованы пока мало.

19. Массовая кристаллизация

Массовая кристаллизация — это образование в одном объеме множества (обычно мелких) кристаллов. Образование металлических слитков, почечных камней, твердение бетона, получение столового сахарного песка и соли, удобрений, пенициллина — все это массовая кристаллизация. Она используется и изучается уже сотни лет. Осуществляя массовую кристаллизацию, обычно заботятся о чистоте, размерах и формах кристалликов, стремятся к максимальной прочности межкусталлитных связей (бетон, металлы) или, наоборот, к получению мелкозернистого рассыпчатого продукта, к тому же не слеживающегося (сахар, соль, удобрения). Тонким дефектам отдельных кристалликов обычно уделяется гораздо меньше внимания, чем при выращивании монокристаллов. Весьма существенной является суммарная скорость выделения продукта и другие экономические показатели.

Широкое применение массовой кристаллизации отразилось, в частности, в том, что синонимом этого термина в литературе является «промышленная кристаллизация». В это понятие, однако, обычно не включают металлургию, в основе которой также лежит массовое образование кристаллов. Массовой кристаллизации посвящено множество книг (Маллин, 1965; Матусевич, 1968; Нивлэт, 1974; Mullin, 1972), и здесь будет дано лишь общее представление об отдельных проблемах этой обширной области.

19.1. Кинетика затвердевания и размер зерен. Кинетика массовой кристаллизации описывается в случае затвердевания расплава долей вещества, закристаллизовавшегося к данному моменту времени. В случае кристаллизации раствора главными кинетическими характеристиками служат масса выпавших кристаллов, или их доля по отношению к насыщенному веществу, или просто пересыщение раствора. Выпавшие и растущие кристаллы, в особенности на поздних стадиях роста, взаимодействуют друг с другом

как через свои диффузионные и тепловые поля, так и механически, путем соударений. Эти обстоятельства делают теоретическое решение задачи о кинетике массовой кристаллизации весьма сложным, а экспериментальные результаты — весьма сильно зависящими не только от фундаментальных физико-химических, но и от технологических параметров.

Расчет процесса массовой кристаллизации расплава проведен в наиболее общих предположениях Колмогоровым (1937) и независимо от него другим методом Мейлом и Джонсоном (Johnson, Meli, 1939) и Аврами (Avrami, 1939, 1940, 1941). Обзор последних достижений дал Белецкий (1980). Процесс схематически описывается следующим образом. Имеется достаточно большой (в сравнении с размерами получающихся кристалликов) однородный объем расплава, в котором в случайные моменты времени в случайных точках со скоростью $J(t)$ ($\text{см}^{-3} \text{сек}^{-1}$) возникают зародыши, которые затем разрастаются с нормальной скоростью $V(t)$, где t — время. Считается, что все кристаллы имеют одинаковую форму и ориентированы параллельно друг другу. Температура во всех точках кристаллизующегося объема считается постоянной, но может меняться со временем по произвольному закону, отраженному в заданных зависимостях $J(t)$ и $V(t)$. Требование постоянства температуры в пространстве эквивалентно ее усреднению по пространству, т. е. пренебрежению детальным распределением температуры около каждого кристаллика. Задача состоит в определении доли объема $p(t)$, закристаллизовавшегося к моменту времени t после начала кристаллизации.

На начальной стадии процесса кристаллы невелики, не соприкасаются друг с другом, имеют одинаковую форму, и потому, например, для сферических кристаллов

$$p(t) = \frac{4}{3}\pi \int_0^t \left[\int_{t'}^t V(t'') dt'' \right]^3 J(t') dt', \quad (168)$$

где $\frac{4}{3}\pi \left[\int_{t'}^t V(t'') dt'' \right]^3$ есть объем, которого кристаллик, зародившийся в момент t' , достиг к моменту t .

В общем случае надо учесть соприкосновение кристалликов друг с другом и соответствующую причудливость границ контакта. Для этого введем вероятность $q(t) = 1 - p(t)$ того, что наудачу взятая в момент t точка расплава не принадлежит к закристаллизовавшейся части объема. Следовательно, величина $-dq(\tau) = -[q(\tau + d\tau) - q(\tau)]$ есть вероятность кристаллизации в рассматриваемой точке в период от τ до $\tau + d\tau$. Чтобы это последнее событие произошло, необходимо, чтобы в указанное время $d\tau$ в рассматриваемую точку пришел фронт кристаллизации, распространяющийся от какого-нибудь центра, возникшего ранее, между моментами времени t' и $t' + dt'$. Кристаллы, возникающие в момент t' , достигнут рассматриваемой точки в период между τ и $\tau + d\tau$, только если они возникли от этой точки на

расстояниях от $\int_{t'}^{\tau} V(t'') dt''$ до $\int_{t'}^{\tau + d\tau} V(t'') dt''$ соответственно. Таким образом, зародыши, приводящие к затвердеванию в данной точке, должны располагаться в сферическом слое объемом

$$4\pi \left[\int_{t'}^{\tau} V(t'') dt'' \right]^2 V(\tau) d\tau. \quad (169)$$

Вероятность образования зародыша в слое (169) в период между t' и $t' + dt'$ есть

$$4\pi \left[\int_{t'}^{\tau} V(t'') dt'' \right]^2 V(\tau) J(t') dt' d\tau.$$

Следовательно, вероятность появления какого-либо зародыша, вызывающего кристаллизацию в случайно избранной точке, за время от начала кристаллизации ($t' = 0$) до $t' = \tau$ составляет

$$4\pi \int_0^{\tau} \left[\int_{t'}^{\tau} V(t'') dt'' \right]^2 V(\tau) J(t') dt' d\tau.$$

Фронт роста от какого-либо из таких зародышей осуществит кристаллизацию в избранной точке в момент τ , $\tau + d\tau$ только если жидкость в этой точке не затвердела раньше. Вероятность сохранения жидкого состояния в избранной случайной точке к моменту τ есть $q(\tau)$. Поэтому

$$dq(\tau) = -q(\tau) \cdot 4\pi \int_0^{\tau} \left[\int_{t'}^{\tau} V(t'') dt'' \right]^2 V(\tau) J(t') dt' d\tau,$$

откуда, интегрируя еще раз и меняя порядок интегрирования, получаем решение задачи

$$\begin{aligned} p(t) = 1 - q(t) &= 1 - \exp \left\{ -4\pi \int_0^t d\tau \int_0^{\tau} dt' \left[\int_{t'}^{\tau} V(t'') dt'' \right]^2 V(\tau) J(t') \right\} = \\ &= 1 - \exp \left\{ -\frac{4\pi}{3} \int_0^t J(t') \left(\int_{t'}^t V(t'') dt'' \right)^3 dt' \right\}. \end{aligned} \quad (170)$$

Если температура в течение процесса кристаллизации меняется слабо, то скорости роста и зарождения от времени не зависят и (170) дает

$$p(t) = 1 - \exp \left\{ -\frac{\pi J V^3 t^3}{3} \right\}. \quad (171)$$

Рассуждая вполне аналогичным образом, легко получить кинетику зарастания поверхности и прямой, т. е. решения для двумерного и одномерного пространств. Соответствующие выражения получаются из (170) заменой величины $4\pi \left[\int_{t'}^{\tau} V(t'') dt'' \right]^2$ на $2\pi \int_{t'}^{\tau} v(t'') dt''$ в двумерном случае (v — тангенциальная скорость фронта вдоль плоскости) и на единицу в одномерном. При $J = \text{const}$ и $v = \text{const}$ вместо (171) имеем в двумерном случае

$$p(t) = 1 - \exp \left\{ -\frac{\pi J v^2 t^3}{3} \right\}, \quad (172)$$

а в одномерном

$$p(t) = 1 - \exp \left\{ -\frac{J v t^2}{2} \right\}. \quad (173)$$

Результат для двумерного случая и его модификации широко используются при анализе начальных стадий образования монокристалльных пленок на подложках (Грусол, Холмянский, 1973).

Приведенное выше решение задачи о заполнении плоскости можно обобщить, учитывая возможность образования зародышей следующего слоя на поверхности предыдущего. При больших пересыщениях этот процесс ведет к тому, что поверхность становится кинетически шероховатой (п. 10.4). Вероятностные характеристики рельефа такой поверхности детально не изучены, однако ее нормальная скорость роста, очевидно, обратно пропорциональна среднему времени заполнения одного атомного слоя. Согласно (172) это время $\sim (Jv^2)^{1/3}$, т. е. с точностью до множителя порядка единицы $V = h (Jv^2)^{1/3}$, т. е. мы вернулись к формуле (82) § 10. Аналогичное рассмотрение в одномерном случае позволяет определить скорость движения элементарной ступени за счет образования на ее торце одномерных зародышей или скорость движения дислокаций за счет образования двойных перегибов (Хирт, Лоте, 1972). Оказывается, скорость ступени $v = (e/2)\sqrt{Jv_n}$, где v_n — скорость излома. Численный множитель получается из решения на ЭВМ уравнений, отвечающих многоуровневой модели для ступени, и аналитически не получен, однако нестрогий эвристический анализ приводит к величине $e/2$, очень близкой к полученной на ЭВМ.

Вернемся, однако, к трехмерной массовой кристаллизации. Согласно (171), кинетическая кривая затвердевания $p(t)$ имеет вид S-образной кривой с характерным временем $\sim (JV^3)^{1/4}$. Экспериментальные данные многих авторов действительно укладываются на прямые в координатах $\ln \ln q(t) - t$. Наклон этих прямых, однако, не всегда отвечает четвертой степени времени, а дает меньшие значения (от 2 до 4). Одна из причин состоит в преимущественном зарождении на посторонних частицах в расплаве. Если активность этих частиц велика, т. е. зародыши на них возникают сразу же после создания переохлаждения в момент $t = 0$, то, очевидно, $J(t) = n_0 \delta(t)$, где n_0 — число центров кристаллизации в единице объема расплава. В этом случае согласно (170) при $V = \text{const}$ имеем

$$p(t) = 1 - \exp \left\{ - \frac{4\pi n_0 V^3 t^3}{3} \right\}, \quad (174)$$

т. е. показатель степени при t на единицу ниже, чем в (171). Существенное влияние на кинетику процесса оказывает также то, что растущие кристаллы влияют друг на друга окружающими их и перекрывающимися областями повышенной температуры и концентрации примесей (при $K < 1$). Приведенный выше расчет этого взаимного влияния кристалликов не учитывает.

Доля незакристаллизовавшегося объема в момент t есть $q(t)$, и, следовательно, число зародышей, появившихся в период $t, t + dt$, есть $q(t)J(t)dt$. Поэтому число n зерен в единице объема поликристаллического образца есть $\int_0^\infty q(t)J(t)dt$. При $J = \text{const}$ и $V = \text{const}$

$$n = \frac{1}{4} \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/4} \left(\frac{J}{V}\right)^{3/4}. \quad (175)$$

Численный коэффициент в (175), равный $\simeq 1,3$, относится только к шарообразным кристаллам, но близок к единице и для других достаточно изометричных форм. Зависимость n от J и V следует также непосредственно из соображений размерности и справедлива для любых кристаллов. Таким образом, средний размер зерна в образце $\simeq (V/J)^{1/4}$. Разумеется, при образовании кристаллов только вокруг готовых центров кристаллизации средний размер зерен $\simeq n_0^{-1/4}$.

При росте из перемешиваемых растворов не очень высокой концентрации (в сравнении со 100%, т. е. с расплавом) кристаллики обычно занимают меньшую долю объема, чем растворитель, и их рост можно рассматривать как геометрически независимый друг от друга. Однако (в особенности в условиях перемешивания) пересыщение, при котором растет каждый кристаллик, зависит от всего коллектива. Суммарная масса выпавших кристаллов меняется со временем также по S-образной кривой, как и при затвердевании расплава, причем замедление процесса связано со снятием пересыщения, а не с заполнением кристаллами всего пространства. Разумеется, аналитическое выражение этой кривой и ее количественные параметры отличаются от расплавных.

При росте из неперемешиваемого раствора кристаллики, достигнув величины $\sim 10\text{--}100$ мкм, опускаются на дно кристаллизатора, образуют там слой осадка, тесно прилегают друг к другу и растут после этого гораздо медленнее.

19.2. Геометрический отбор и образование слитка. Затвердевание металла, залитого в изложницу, начинается на ее охлажденных стенках, где появляются и начинают расти первые кристаллы. Образующийся затем сплошной фронт, составленный из оконечностей соседних, как правило, дендритных кристаллов, продвигается внутрь изложницы, причем число кристаллов, выходящих на фронт, постепенно становится все меньше и соответственно увеличивается площадь фронта, занимаемая каждым из них. В этой конкурентной борьбе выживают кристаллы, у которых направление наиболее быстрого роста близко к нормали к подложке (Леммлейн, 1945). Соответственно на расстояниях от стенки, заметно превышающих среднее расстояние между зародышами, все кристаллы в слитке имеют продолговатую форму и почти параллельны друг другу — возникает так называемая столбчатая структура.

Рассмотрим подробнее конкуренцию, в результате которой происходит описанный отбор кристаллов, получивший название геометрического. Пусть имеется подложка (стенка изложницы), на которой возникли кристаллы всевозможных случайных ориентаций (рис. 113), и пусть эти кристаллы имеют форму призм с быстро растущими пирамидальными вершинами, так что с самой большой скоростью удаляются от центра кристалла (точки зарождения) вершины пирамид, а с самой маленькой — грани призмы. Приводимое ниже рассуждение распространяется и на дендритные кристаллы. Рассмотрим два соседних, произвольно ориентированных кристалла, одновременно образовавшихся в точках O_1 и O_2 на подложке (см. рис. 113). Скорость разрастания кристалла O_1 вдоль нормали к подложке больше, чем кристалла O_2 , так что первый раньше достигнет над подложкой любой заданной высоты. Поэтому к моменту прихода вершины O_2 на высоту, которой отвечает пересечение кристаллов, пространство перед вершиной O_2 уже окажется занятым телом кристалла O_1 . В результате направление самого быстрого роста кристалла O_2 будет перекрыто, а впоследствии и весь кристалл O_2 будет погребен под кристаллами O_1 и O_3 , у которых направления максимальной скорости роста ближе к направлению нормали к подложке. В процессе дальнейшего роста кристалл O_1 будет остановлен кристаллом O_3 , у которого ось призмы составляет меньший угол с нормалью, и т. д. Таким образом, чем дальше фронт роста от подложки, тем меньшим числом кристаллов он составлен, тем ближе направление максимальной скорости роста к нормали к подложке, — геометрический отбор действительно ведет к столбчатой структуре — ортотропизму в корочке слитка.

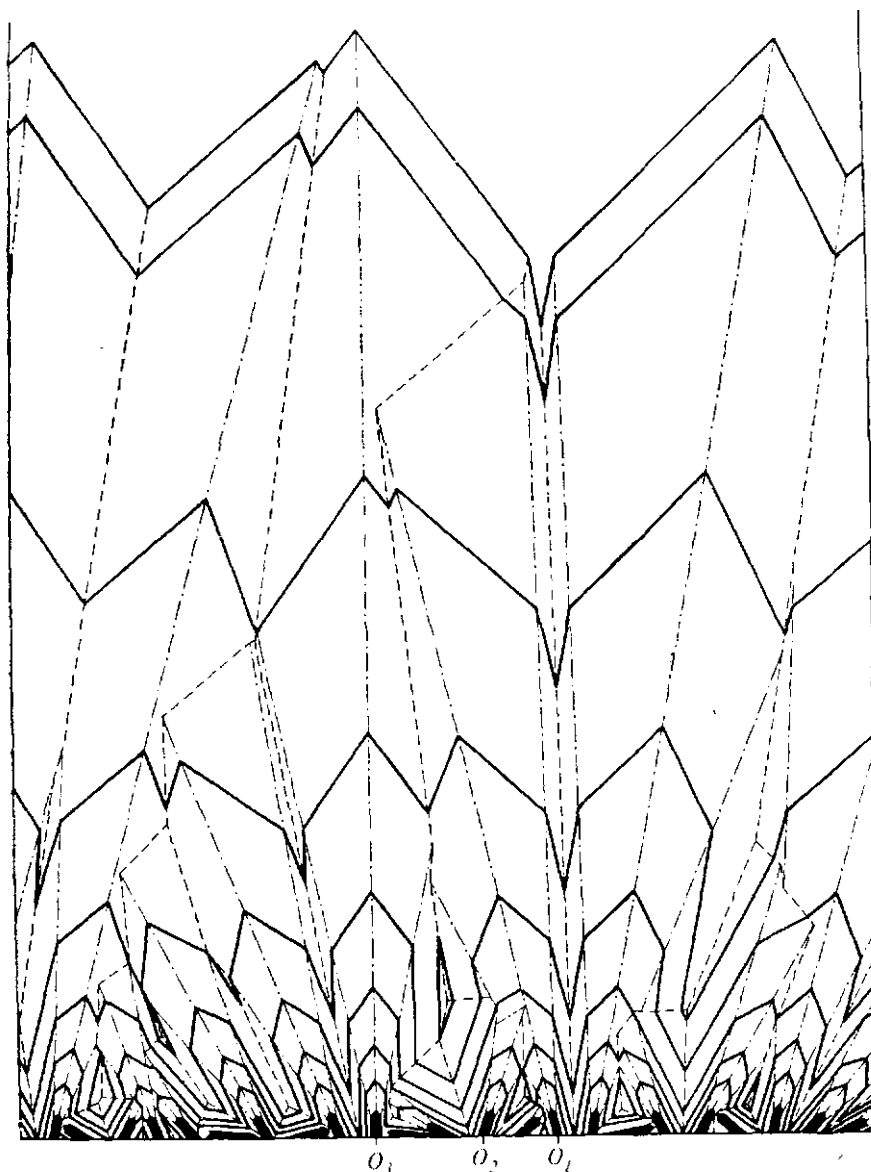


Рис. 113

Последовательные стадии геометрического отбора кристаллов (схема Г. Г. Леммлейна)

Количественные эксперименты по геометрическому отбору были выполнены Леммлейном на кристаллах тимоло (Леммлейн, 1945). Расплав тимоло заключался между двумя стеклами и переохлаждался. После этого вдоль одной из кромок плоского препарата проводили кусочком тимоло и осуществляли зарождение кристаллов. Случайно ориентированные кристаллы прорастали в расплав, а в глубине жидкости новые зародыши не возникали. По окончании кристаллизации подсчитывалось число кристаллов, пересекающих линии, параллельные кромке зарождения и отстоящие от нее на

разных расстояниях h . Оказалось, что в плоском препарате линейная плотность числа выживших кристаллов $n(h)$ (1/см) убывает с высотой, $n(h) \sim 1/h$. Вероятностная теория, развитая Колмогоровым (Колмогоров, 1949), привела к тому же результату для двумерного случая и к закону $n(h) \simeq 1/\sqrt{h}$ для трехмерного. В обоих законах коэффициент пропорциональности зависит от формы кристаллов.

По мере утолщения корочки слитка ее тепловое сопротивление увеличивается и охлаждение центральной жидкой части залитого в изложницу металла замедляется. Соответственно скорость фронта кристаллизации, в данном случае поликристаллического, падает со временем $t \sim t^{-1/2}$ (§ 15).

Обычно в металлургии стремятся к получению мелкозернистых слитков, для чего, воздействуя на кристаллизующийся расплав, например, ультразвуком, обеспечивают большое число зародышей в объеме слитка. Интенсивные конвекционные потоки способствуют охлаждению расплава и росту числа центров кристаллизации. Эти потоки, скорость которых достигает десятков сантиметров в секунду, обламывают дендритные ветви уже возникших кристалликов и разносят обломки — ядра кристаллизации по всему объему, ускоряя затвердевание. Увеличение числа зародышей достигается также введением добавок. Облучение мощным ультразвуком ведет к образованию пузырьков кавитации, которые, схлопываясь на поверхности уже возникших кристалликов, дробят их и поставляют новые центры кристаллизации.

19.3. Тепло- и массоперенос. Теплоперенос в затвердевающем слитке уже кратко обсуждался выше — он осуществляется теплопроводностью через стенки изложницы и корку прилегающих к стенке кристаллов.

В центральной, жидкой части материала идет конвективная теплопередача. Эти вопросы освещаются в обширной литературе по металлургии (см., например, (Флемингс, 1977)).

Остановимся теперь кратко на специфике массопереноса при массовой кристаллизации из раствора. Она связана со сложным движением раствора со взвешенными в нем кристалликами. Каждый кристаллик в такой суспензии описывает вместе с потоком сложную траекторию, однако в силу инерции движется и относительно потока в местах его ускорения и замедления, поскольку плотность кристалла отличается от плотности раствора. Скорость движения u кристалла относительно раствора будет по той же причине больше для более тяжелых, крупных кристаллов, чем для более легких и маленьких. Весьма важен также характер движения жидкости — чем меньше масштаб турбулентности, тем больше скорость u (иногда ее называют скоростью скольжения). Если скорость u относительного движения известна, то скорость массопереноса определяется толщиной δ эффективного пограничного слоя около каждого кристаллика. Для изометричных частиц δ оценивается с помощью (76), где вместо x следует писать характерный размер кристалла l (для шарообразного кристалла его радиус). Получающееся соотношение используют иногда в безразмерной форме, вводя коэффициент эффективного диффузионного транспорта $\beta_{tr} = D/\delta$:

$$\frac{l}{\delta} = \frac{\beta_{tr} l}{D} = \text{const} \left(\frac{v}{D} \right)^{1/2} \left(\frac{ul}{v} \right)^{1/2}. \quad (176)$$

Величину $\beta_{tr} l/D$ называют числом Шервуда (Sh), v/D — числом Шмидта (Sc), и ul/v — числом Рейнольдса (Re). С помощью этих безразмерных соотношений характерную скорость диффузионного массопереноса в движущемся растворе записывают также в виде обобщающего (176) соотношения

Фресслинга (Mullin, 1972, p. 204).

$$Sh = 2 + \text{const } Re^{1/2} Sc^{1/3}, \quad (177)$$

где слагаемое 2 указывает возможность массопереноса в неподвижном растворе ($Re = 0$), а постоянная в (177) зависит от характера движения, формы частиц и характеристик поверхности раздела частица — среда. Преобразование (77) к виду (176) дает $\text{const} \approx 0,2$. Анализ обтекания шара приводит к иному, чем для обтекания пластинки, виду выражения типа (77). Соответственно постоянная в соотношении Фресслинга (177), записанном для шара, принимает значение $\text{const} \approx 0,72$, что отвечает эксперименту в интервале чисел Рейнольдса $20 < Re < 2000$. Типичное значение $Sc \approx 10^3$, так что при интенсивном перемешивании раствора, когда $Re \approx 10^3$, в (177) можно ограничиться вторым слагаемым, вернувшись к (176).

Чтобы пользоваться соотношением Фресслинга (177) при хаотическом перемешивании раствора, надо помимо входящей в (177) постоянной знать связь относительной скорости u с наблюдаемыми характеристиками перемешиваемой суспензии. Эта связь обсуждается, в частности, в работах (Hughmark, 1969; Nienow *е. а.*, 1972). Один из подходов, основанный на теории изотропной турбулентности, дает представление о характере упомянутой связи в виде

$$u = 0,055 (l/\nu)^{1/3} (LP/M)^{1/3} (\nu_0/\nu)^{1/4} (\Delta\rho/\rho_c)^{1/4}, \quad (178)$$

где скорость скольжения u выражена в м/сек, размер кристалла l в м, кинематическая вязкость ν и ее значение ν_0 при 25°C в $\text{м}^2/\text{сек}$, диаметр мешалки L в м, потребляемая ею мощность P в вт, масса раствора в кристаллизаторе M в кг, а плотность раствора ρ_c и разность плотностей кристалла и раствора $\Delta\rho$ в $\text{кг}/\text{м}^3$. Разработанный в цитированных работах Хьюгмарка (Hughmark, 1969) и Ниенова, Баджака и Маллина (Nienow *е. а.*, 1972) метод проверки соотношений типа (178) состоит в следующем. Сначала в специальных опытах измеряют скорость роста или растворения кристаллов, либо закрепленных в держателе и омываемых раствором, либо удерживаемых во взвешенном состоянии потоком маточного раствора, текущего снизу вверх. Скорость течения раствора относительно кристаллов в опытах обоих типов легко измерима, причем для одинаковых скоростей течения раствора u получаются одинаковые скорости роста. Затем проводится массовое выращивание кристаллов того же вещества в перемешиваемой суспензии и определяется скорость их роста. Соответствующая скорость «скольжения» раствора u относительно кристалла вычисляется по проверяемым формулам типа (178). Таким образом получают зависимости скорости роста от скорости течения для опытов с измеренными и вычисленными скоростями роста. Сравнение дает удовлетворительное согласие (178) с опытом для систем борная кислота — вода, бензойная кислота — вода, цинк — разбавленная соляная кислота. Однако для роста аммонийных квасцов (178) дает результаты, правильные лишь по порядку величины. Точки, имеющие в качестве ординаты измеренные скорости роста квасцов, а в качестве абсциссы — вычисленные по (178) скорости скольжения, лежат выше кривых, полученных в опытах, допускающих прямое измерение скорости течения. Различие по скорости роста составляет $\sim 1,5$ — 2 раза, а по скорости скольжения — до 3 раз. Усовершенствования выражения (178), введенные в работе (Nienow *е. а.*, 1972), сокращают расхождение до $\sim 30\%$ и $\sim 80\%$ соответственно.

Приведем в заключение для ориентировки порядки величин вычисленных скоростей скольжения для аммонийных квасцов. Для частиц со средним размером 470 мкм при скорости вращения мешалки 3,2 об/сек (диаметр мешалки 7 см, масса раствора 2,3 кг) скорость скольжения по (178) составляет 3 см/сек, а по усовершенствованным выражениям Ниненова с сотрудниками 4,7 см/сек. Скорость роста составляет 0,12 кг/м²сек при абсолютном пересыщении 0,01 кг кристаллогидрата на 1 кг Н₂О. При скорости вращения 6,7 об/сек вычисленные скорости скольжения увеличиваются до ≈ 8 и 7 см/сек соответственно; скорость роста 0,14 кг/м²сек. Для частиц диаметром 1740 мкм получают соответственно 6,5 и 22 см/сек при скорости вращения 4 об/сек и 12,7 и 28 см/сек при скорости вращения 6,7 об/сек. Скорость роста для двух последних скоростей вращения при том же пересыщении составляет 0,18 кг/м²сек.

19.4. Созревание. Это явление состоит в постепенном увеличении среднего размера кристаллов, находящихся в насыщенном жидком или твердом растворе либо в равновесии с паром или расплавом. Созревание (коалесценция)¹ представляет собой процесс рекристаллизации (перекристаллизации), при котором вещество переносится с более мелких кристалликов на более крупные. Одним из первых исследователей явления был Оствальд, экспериментировавший с частицами Н₂О в водных растворах. Созревание ведет к уменьшению суммарной поверхностной энергии системы, что и является термодинамической движущей силой процесса (по крайней мере в ансамблях частиц размером $\lesssim 10^{-2}$ см). Теория созревания развивалась Оствальдом, Смолуховским, а в сравнительно недавнее время — Тодесом (Тодес, 1949).

Наиболее общий и последовательный подход к проблеме осуществили Лифшиц и Слезов (Лифшиц, Слезов, 1958), получившие строгое решение для коалесценции в твердых растворах. Рассмотрим ансамбль частиц (кристалликов в растворе или паре, капель в облаке, пор в твердом теле и т. д.) разных размеров. Будем для определенности считать, что частицы сферические, пространство между ними представляет собой твердый раствор, а средние расстояния между частицами значительно больше их размеров. Если рост или растворение частиц осуществляется в диффузионном режиме, то концентрация раствора над поверхностью каждой частицы радиуса R определяется формулой Гиббса—Томсона

$$C_R = \bar{C}_0 + \frac{2\Omega\bar{C}_0^a}{kTR}, \quad (179)$$

где $\bar{C}_0$ — концентрация насыщенного раствора над плоской поверхностью.

Каждая частица находится в поле концентрации C , созданном всеми остальными частицами и зависящем от координаты точки наблюдения. Поскольку, однако, плотность числа частиц невелика, величину C можно заменить средним значением $\langle C \rangle$, постоянным во всей массе раствора (за исключением непосредственных, $\sim R$, окрестностей каждого кристаллика) и зависящим только от времени: $\langle C \rangle = \langle C(t) \rangle$. Таким образом, в соответствии с формулой (130), где мы полагаем $\Omega\bar{C}_0 \ll 1$ и $\beta R/D \rightarrow \infty$, имеем

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D\Omega}{R} \left[\langle C(t) \rangle - \bar{C}_0 - \frac{2\Omega\bar{C}_0^a}{kTR} \right]. \quad (180)$$

¹ Здесь под коалесценцией понимается объединение кристаллов путем роста крупных кристаллов за счет растворения мелких. Термины «коалесценция» и «созревание» здесь эквивалентны.

Полная статистическая характеристика ансамбля — это функция распределения $f(R, t)$, такая, что $f(R, t)dR$ есть число кристалликов с радиусами в интервале $R, R + dR$, заключенных в единице объема раствора. Соответственно $\int_0^{\infty} f(R, t)dR$ есть полная плотность числа кристалликов в момент времени t . Полное число атомов (молекул), из которых построены кристаллики, находящиеся в твердом растворе и кристалликах, составляет (в единице объема раствора)

$$\langle C(t) \rangle + \frac{4\pi}{3\Omega} \int_0^{\infty} R^3 f(R, t) dR = \text{const}, \quad (181)$$

т. е. не зависит от времени в течение всего процесса созревания. В ходе этого процесса мелкие частицы уменьшаются в размерах, а крупные растут, так что функция распределения частиц по размерам с течением времени деформируется и смещается по оси размеров вправо, в сторону больших размеров. Это «движение», т. е. переход частиц из одного размера в другой, описывается условием баланса числа частиц

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} (fV) = 0, \quad V = \frac{dR}{dt}. \quad (182)$$

Добавляя к уравнениям (180)—(182) начальное распределение частиц по размерам $f(R, 0)$, получим полную систему уравнений для $f(R, t)$ и $\langle C(t) \rangle$. Средний размер кристалликов выражается через функцию распределения

$$\langle R(t) \rangle = \frac{\int_0^{\infty} R f(R, t) dR}{\int_0^{\infty} f(R, t) dR}. \quad (183)$$

Решение системы (180)—(182) достаточно сложное, поэтому мы не будем его здесь приводить, а ограничимся оценкой зависимости $\langle R(t) \rangle$, которую дадим ниже, сконцентрировав внимание на механизме процесса и используя в общих чертах подход Лифшица и Слезова (1958). Пересыщению $\langle C(t) \rangle - \bar{C}_0$, существующему в системе в каждый момент времени, отвечает критический размер $R_c = 2\bar{C}_0\Omega a / (\langle C(t) \rangle - \bar{C}_0)$. Частицы с радиусом, меньшим критического ($R < R_c$), будут растворяться, причем согласно (180) тем быстрее, чем меньше их радиус, а частицы с радиусом, большим критического, расти. Частицы критического размера в каждый момент времени имеют нулевые скорости роста, но сам критический радиус со временем растет, поскольку средний размер частиц в системе растет, а пересыщение падает. Интуитивно ясно и действительно строго доказывается, что с течением процесса функция распределения $f(R, t)$ перестает зависеть от начального распределения $f(R, 0)$, т. е. «забывает» о нем и целиком определяется собственно процессом созревания. Этот процесс, как уже говорилось, состоит в уменьшении, вплоть до исчезновения, мелких частиц и продвижении крупных в область больших размеров, причем границей является $R = R_c$. Поэтому установившаяся функция распределения зависит от времени только через критический размер частиц $f(R, t) = f(R/R_c)$.

Следовательно, среднее значение от радиуса частиц в произвольной степени k , т. е. $\langle R^k \rangle$, выражается через критический размер и k -й момент M_k

функции распределения

$$\langle R^k \rangle = R_c^k \left[\int_0^\infty x^k f(x) dx / \int_0^\infty f(x) dx \right] = R_c^k M_k / M_0; \quad (184)$$

$$M_k = \int_0^\infty x^k f(x) dx, \quad x = R/R_c.$$

Отсюда при $k = 1$ следует, что средний размер частиц в системе пропорционален критическому. Функция распределения обращается в нуль при $R = 0$ и $R \rightarrow \infty$, так как малые частицы быстро растворяются и выбывают из системы, а бесконечно большие за любое конечное время появиться не могут. Поэтому, пользуясь (182), получаем из (183)

$$\frac{d\langle R \rangle}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\int_0^\infty R f(R, t) dR / \int_0^\infty f(R, t) dR \right] = \left\langle \frac{dR}{dt} \right\rangle. \quad (185)$$

Выразив пересыщение $\langle C \rangle - \bar{C}_0$ в (180) через радиус критического зародыша R_c , получим

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2D\Omega^2 \bar{C}_0 a}{kTR} \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right). \quad (186)$$

Усредним полученное выражение, умножив обе его части [на $f(R/R_c) / \int_0^\infty f(R/R_c) dR$ и проинтегрировав по R от нуля до бесконечности.

В результате, принимая во внимание (185) и (184), получим

$$\frac{dR_c}{dt} = \frac{2D\Omega^2 \bar{C}_0 a}{kTR_c^2} \frac{M_{-1} - M_{-2}}{M_1}. \quad (187)$$

Если бы M_{-1} было меньше M_{-2} , то согласно (187) критический, а следовательно, и средний размеры уменьшались бы со все возрастающей скоростью, т. е. все частицы со временем растворились бы. Последнее означает, что раствор из пересыщенного ($R_c > 0$) стал бы недосыщенным. Это противоречит закону сохранения вещества (181) и потому невозможно. Следовательно, $M_{-1} \geq M_{-2}$. Равенство достигается только для строго монодисперсной системы, когда все частицы имеют один и тот же размер $R = R_c$, т. е. $f(x) = \delta(x - 1)$, и укрупнения частиц не происходит. Однако в любой реальной системе идеальная монодисперсность невозможна, так что $M_{-1} > M_{-2}$.

Интегрирование (187) дает

$$R_c^3 = \frac{6(M_{-1} - M_{-2})}{M_1} \frac{D\Omega^2 \bar{C}_0 a t}{kT}. \quad (188)$$

По истечении достаточно длительного времени после начала коалесценции функция распределения частиц по размерам $f(R/R_c)$ перестает, как уже отмечалось, зависеть от вида начального распределения. Строгий анализ показывает, что эта асимптотическая функция такова, что критический радиус оказывается равен среднему, т. е. $R_c = \langle R \rangle$, а численный множитель в (188) равен $9/8$. Таким образом, вместо (188) имеем

$$\langle R \rangle^3 = \frac{8D\Omega^2 \bar{C}_0 a t}{9kT}. \quad (189)$$

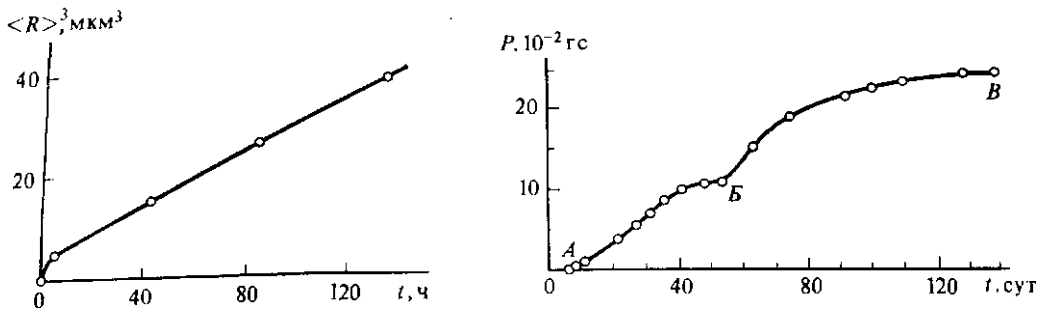


Рис. 114
Зависимость куба среднего размера пор в кристалле NaCl от времени отжига при 500° С (Гарбер и др., 1958)

Рис. 115
Увеличение со временем t среднего веса P кристалликов сегнетовой соли в режиме периодически колеблющейся температуры (Гордеева, Шубников, 1967)

В момент, отвечающий точке Б, была добавлена новая порция мелких кристалликов

Развитая теория правильно описывает, в частности, коалесценцию пор в кристаллах NaCl. На рис. 114 представлена зависимость $\langle R \rangle^3$ от времени t при температуре 500° С. Линейность этой зависимости отвечает формуле (189), причем наклон прямой на рис. 114 дает значение коэффициента $8D\Omega^2\bar{C}_0\alpha/9kT \simeq 7 \cdot 10^{-17}$ см³/сек. Принимая $\alpha \simeq 500$ эрг/см², $\Omega = 1,15 \cdot 10^{-23}$ см³ (объем вакансии в NaCl), $kT = 10^{-13}$ эрг, получаем, что приведенный коэффициент диффузии $D\Omega\bar{C}_0 \simeq 10^{-9}$ см²/сек, что по порядку величины соответствует диффузии по границам блоков — коалесцирующие поры в описываемом опыте располагались по границам блоков.

Изложенные соображения применимы к ансамблям с частицами, далеко отстоящими друг от друга. Если частицы находятся на расстояниях, сопоставимых с их размерами, или соприкасаются, то введение средней концентрации раствора $\bar{C}(t)$ уже менее оправдано. Тем не менее для грубых оценок по порядку величины соотношение (189) может быть использовано. Обращение соотношения (189) дает время созревания до среднего размера $\langle R \rangle$

$$t = \frac{9kT \langle R \rangle^3}{8D\Omega^2\bar{C}_0\alpha} \cdot \quad (190)$$

Действительное время созревания будет меньше. В частности, множитель $1/R$ в правой части (186), отражающий характерное расстояние, на которое распространяется диффузионное поле вокруг частицы, должен теперь зависеть от распределения частиц по размерам, их упаковки, толщины пленки жидкости, разделяющей кристаллы в местах их контактов, и т. д. и иметь эффективно большее значение, что в свою очередь приведет к увеличению диффузионных потоков между частицами и ускорению созревания. Аналитический анализ упоминавшихся обстоятельств пока отсутствует, однако можно предположить, что время созревания в плотном ансамбле частиц будет меньше (190) во столько раз, во сколько некоторое среднее расстояние между частицами меньше $\langle R \rangle$. Действительно, в этом случае диффузионный поток от частицы к частице будет определяться не их характерным размером R , а толщиной Δ зазора между ними. Соответственно, в первом множителе правой части (186) следует заменить R на Δ . Далее можно повторить

те же рассуждения, которые привели к (190), предполагая при этом для грубой оценки, что численный коэффициент остается по-прежнему величиной порядка единицы. В результате получим выражение (190), в котором следует заменить $\langle R \rangle^3$ на $\langle R \rangle^2 \Delta$. Другими словами, время созревания уменьшается примерно в $\Delta/\langle R \rangle$ раз.

Для численной оценки времени созревания в жидких растворах воспользуемся следующими значениями величин в (190): $D \simeq 10^{-5}$ см²/сек, $\Omega \simeq 3 \cdot 10^{-23}$ см³, $\Omega \bar{C}_0 \simeq 2 \cdot 10^{-1}$, $\alpha \simeq 50$ эрг/см², $kT \simeq 4 \cdot 10^{-14}$ эрг ($T \simeq 300^\circ$ K). Тогда $t \simeq 1,5 \cdot 10^{13} \langle R \rangle^3$ сек, если $\langle R \rangle$ выражено в сантиметрах. Таким образом, созревание в разреженном ансамбле частиц, взвешенных в жидкости, до размеров $\simeq 10^{-2}$ см требует около 6 месяцев. Для плотного ансамбля со средним эффективным расстоянием между теми же частицами $\sim 10^{-3}$ см следует ожидать на порядок меньших времен (~ 3 сут) и т. д.

Время созревания резко падает с уменьшением среднего достигаемого размера: созревание до $\langle R \rangle \simeq 10^{-3}$ см требует в разреженном ансамбле всего ~ 1 ч.

Обратимся теперь к вопросу о созревании в жидком растворе в условиях перемешивания. Отвлечемся при этом от того обстоятельства, что перемешивание вызывает соударения кристалликов между собой и со стенками. (Соударения в свою очередь ведут к округлению кристаллов, в частности, из-за наклепа и последующего травления поврежденных мест.) Пренебрежение соударениями достаточно реалистично, если кристаллики имеют малые размеры и занимают объем, заметно меньший объема растворителя.

Для оценки времени преобразования в условиях перемешивания будем считать, что каждый кристаллик питается через пограничный слой толщиной δ , определяемый выражениями (76) или (176), (177). Тогда в случае диффузионного, а не кинетического режима роста и растворения уравнение (186) следует переписать в виде

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2D\Omega^2 \bar{C}_0 \alpha}{kT\delta} \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right). \quad (191)$$

Повторяя рассуждения, ведущие от (186) к (188), и используя (76) с $x = R$, легко получить, что

$$R_c^{5/2} = \frac{5}{4,5 \sqrt{2} M_1} [M_{-1/2} - M_{-1/1}] \frac{D\Omega^2 \bar{C}_0 \alpha u}{kT (D/\nu)^{1/2} (\nu/u)^{1/2}}. \quad (192)$$

Ввиду отличия (191) от (186) вид предельной асимптотической функции распределения частиц по размерам в перемешиваемом растворе должен быть иным, чем при чисто диффузионном переносе. Поэтому равенство $R_c = \langle R \rangle$ может не иметь места, однако согласно (184) можно записать $R_c^{5/2} = M_0 \langle R^{5/2} \rangle / M_{1/2}$, и из (192) следует зависимость $\langle R^{5/2} \rangle$ от времени. Если приближенно принять, что и в рассматриваемом случае $R_c = \langle R \rangle$, а численный коэффициент по порядку величины также близок к единице, как и прежде, то время созревания до среднего размера $\langle R \rangle$, значительно превосходящего начальный, можно по порядку величины оценить из соотношения

$$t \simeq \frac{kT \nu^{1/2} \langle R \rangle^{5/2}}{D^{3/2} \Omega^2 \bar{C}_0 \alpha u^{1/2}}.$$

Для $\nu = 10^{-2}$ см²/сек, $u = 10$ см/сек (интенсивное перемешивание) и приняв выше значений остальных параметров имеем $t \simeq 4,2 \cdot 10^{10} \langle R \rangle^{5/2}$ сек

(если $\langle R \rangle$ выражено в сантиметрах). Таким образом, созревание до $\langle R \rangle \simeq 10^{-2}$ см требует 5 сут, т. е. происходит значительно быстрее, чем в неподвижной взвеси.

Изотермическое созревание до размеров порядка миллиметров требует очень больших времен: в перемешиваемом растворе для получения кристаллов с $\langle R \rangle \simeq 0,5$ см надо более 230 лет! Действительно, в изотермических условиях созревание суспензий из частиц размером больше 10^{-2} см практически не происходит.

Совершенно другая картина наблюдается в системах, изотермических лишь в среднем, где температура испытывает случайные или искусственно созданные периодические колебания. Например, созревание кристаллов алюмоаммониевых квасцов до размеров ~ 1 см в кипящем насыщенном растворе происходит за ~ 10 ч. При этом, как показали измерения, температуры конвектирующего раствора у нагревателя и у свободной поверхности различаются примерно на 10° , т. е. осцилляции температуры действительно должны иметь место.

На рис. 115 представлена кривая увеличения среднего веса кристалликов сегнетовой соли со временем в медленном перемешиваемом растворе, температура которого искусственно периодически повышалась и понижалась с амплитудой $0,6-0,7^\circ$ и периодом $\sim 1,3$ ч. Раствор в этих опытах Шубникова и Гордеевой (Гордеева, Шубников, 1967) помещался в герметически закрытый кристаллизатор, так что испарение растворителя исключалось. О том же свидетельствовало равенство суммарного веса кристаллов до и после перекристаллизации. Исходным материалом служил мелкий порошок, полученный измельчением кристаллов в ступке. Через 6 сут средний размер кристалликов достигал ~ 1 мм, а через ~ 50 сут они вырастали до ~ 3 мм. Число их соответственно уменьшилось. Через 55 сут после начала опыта (точка Б на рис. 115) в кристаллизатор была добавлена новая порция суспензии с мелким порошком. Результатом было дальнейшее увеличение размеров имевшихся к тому времени кристалликов за счет исчезновения добавленных мелких порошков.

В других опытах (Бажал, 1969; Бажал, 1972) каждый из нескольких сотен кристалликов алюмоаммониевых квасцов размером $0,2-2$ мм помещался в отдельную ячейку, которая представляла собой сквозное отверстие в диске из органического стекла. Отверстия с обеих сторон затягивались капроновыми нитями, свободно пропускавшими раствор. Диск помещался в перемешиваемый с заданной скоростью насыщенный раствор. Термостат осуществлял необходимый линейный подъем или понижение температуры, так что раствор становился недосыщенным или пересыщенным. Каждый кристаллик взвешивался до и после опыта по растворению или росту коллектива кристаллов. По результатам измерений находился эффективный радиус R , т. е. радиус шарообразного кристалла с весом, равным весу реального кристалла. Зависимости радиуса R после опытов по росту или растворению от исходного радиуса R_0 представлены на рис. 116. Биссектриса координатного угла отвечает отсутствию роста или растворения: $R = R_0$. Рис. 116, а дает кривые роста в течение различного времени, а рис. 116, б — кривые растворения для разных наборов начальных размеров. Если бы скорости роста и растворения не зависели от размеров, мы получили бы вместо приведенных на рис. 116, а и б кривых прямые линии, параллельные биссектрисе координатного угла и проходящие ниже нее (растворение) или выше нее (рост). Отклонения от линейности показывают, что чем меньше кристаллик, тем быстрее он растворяется, но медленнее растет. Эффект исчезает при очень

интенсивном перемешивании, т. е. в кинетическом режиме роста или растворения. Механизм созревания в режиме колеблющейся температуры пока не выяснен. В результате соответствующих опытов оказалось также, что скорость созревания (увеличение среднего размера кристалликов со временем) линейно увеличивается с частотой колебаний температуры и растет также с увеличением их амплитуды.

19.5. Принципы промышленной кристаллизации неметаллов. Промышленная кристаллизация неметаллов — солей, окислов, органических веществ имеет целью, во-первых, получать продукт в виде кристаллического порошка желаемой чистоты при желаемом размере и форме отдельных зерен. Последние бывают как монокристаллическими (поваренная соль, сахар), так и поликристаллическими (нитрат аммония, используемый как удобрение). При кристаллизации с указанными целями используют исходное сырье того же состава и применяют различные растворители. Во-вторых, кристаллизацию осуществляют, имея в виду получить новые продукты, — путем химической реакции.

Еще одно из распространенных применений массовой кристаллизации — очистка веществ, т. е., по существу, разделение компонентов. Наиболее простая схема очистки от примеси состоит в следующем. Исходный материал растворяется в чистом растворителе, таком, что коэффициент распределения примеси между раствором и кристаллом был бы меньше единицы ($\mathcal{E} < 1$). Подбор растворителя осуществляют, например, пользуясь правилом Рuffa (§ 13, (111)). Производя кристаллизацию из приготовленного раствора, получают кристаллы с меньшим содержанием примеси, чем в исходном реактиве. Далее продукт этой первой ступени очистки вновь растворяют в чистом растворителе, вновь производят кристаллизацию и т. д. Эффективность очистки тем ближе к максимальной теоретически возможной при дан-

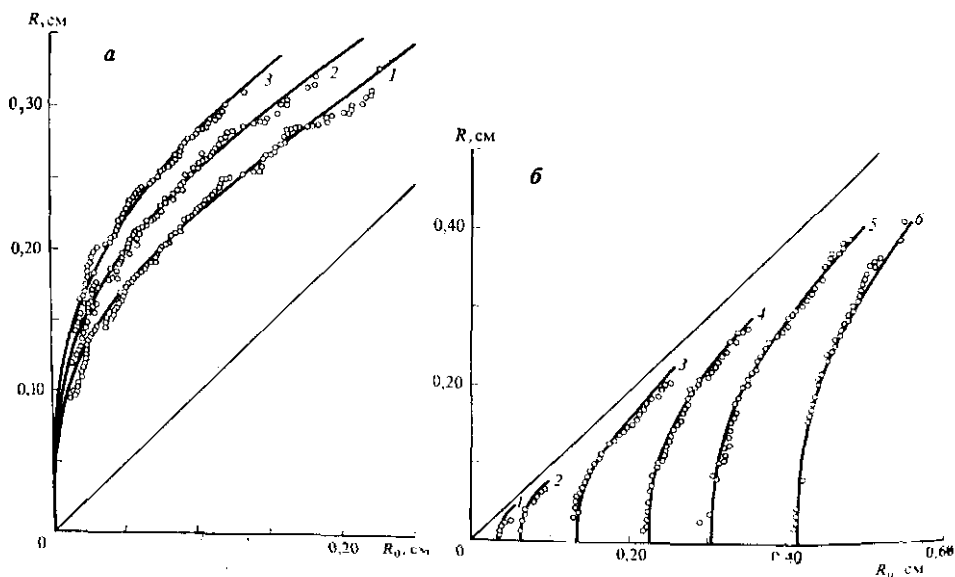


Рис. 118

Зависимость эквивалентного радиуса R кристалликов алюмоаммониевых квасцов после роста, продолжавшегося 26; 34,5 и 43,4 ч (а, кривые 1—3 соответственно) и после растворения, продолжавшегося 4,2; 1; 5; 10; 18 и 30 мин (б, кривые 1—6 соответственно) от их начального размера R_0 (Бажал, 1972)

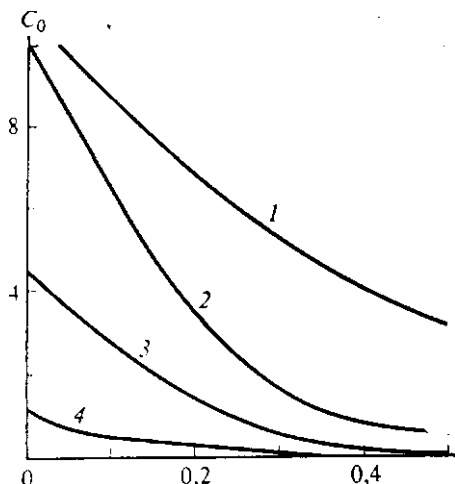


Рис. 117

Зависимость растворимости NaCl (1), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (2), NiSO_4 (3) и K_2SO_4 (4) от количества добавленного в раствор метанола

По оси абсцисс отложена концентрация метанола в молярных долях в растворителе метанол — вода, по оси ординат — количество молей безводной соли на 100 г воды (Mullin, 1972)

ном D , чем свободнее получающиеся кристаллы от включений и сростков. Эффективность очистки увеличивается поэтому с уменьшением пересыщения. Она увеличивается также с повышением интенсивности перемешивания. Обычной операцией является промывка полученного порошка.

Поскольку в описанном способе отработанные на различных стадиях маточные растворы не используются, выход продукта в нем невелик. Повышение эффективности достигается использованием растворов, отработанных на последующих стадиях, в качестве растворителя для предыдущих, на которых материал, подвергаемый очистке, содержит большее количество примесей.

Кристаллизационные установки для очистки продукта и получения порошков желаемой дисперсности из исходного реактива того же состава основаны на различных способах создания пересыщения. Наиболее известные методы — это *испарение* и *охлаждение*, они лежат в основе конструкций соответствующих кристаллизаторов. Для быстрого создания больших пересыщений, приводящих к образованию мелкокристаллического продукта ($\sim 0,1$ мм), используют так называемые вакуумные кристаллизаторы. В них переохлаждение создается за счет адиабатического испарения части растворителя в вакуум (25—40 мм рт. ст.). При этом происходит вскипание всей массы раствора (температура кипения воды при указанном давлении составляет ~ 24 — 34°C), так что потеря растворителя и охлаждение осуществляются макроскопически во всем объеме, а не только с поверхности.

Раствор можно сделать пересыщенным, также добавив в него вещества, снижающие растворимость интересующего нас соединения. Такой путь кристаллизации называют *высаливанием*. На рис. 117 представлено падение растворимости некоторых солей в водных растворах с увеличением содержания в них метанола. Осаждение квасцов из водных растворов добавлением в них этанола позволяет получить продукт, свободный от железа. При получении кристаллов многих органических веществ из растворов в органических растворителях высаливание осуществляют, наоборот, добавлением воды.

Размеры получающихся кристалликов существенно зависят от соотношения скоростей зарождения и роста кристаллов. В промышленных установках кристаллизация происходит либо спонтанно, либо, наоборот, на спе-

циально введенных мельчайших затравках. Например, при получении сахарного песка введение в пересыщенный раствор 500 г пудры с размером кристалликов ~ 5 мкм обеспечивает кристаллизацию 50 м³ продукта.

При спонтанной кристаллизации эффективная скорость зарождения повышается с увеличением интенсивности перемешивания, как об этом можно судить по уменьшению среднего размера получающихся кристалликов (Матусевич, 1968). Например, увеличение числа оборотов мешалки с 0,06 до 18,9 об/сек снижает средний размер кристалликов NaNO_3 с $\sim 10^{-1}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ мм.

Повышение эффективной скорости зарождения может быть, в частности, связано с так называемым вторичным зарождением, особенно сильно проявляющимся при массовой кристаллизации в условиях перемешивания. Явление это состоит в том, что вероятность появления новых зародышей в присутствии уже возникших кристалликов больше, чем в свободном от них метастабильном растворе. Его связывают с механическим разрушением трущихся друг о друга кристалликов, однако неясно, является ли эта причина единственной (Denk, Botsaris, 1972; Estrin e. a., 1975; Garabedian, Strickland—Constable, 1972).

Получение продукта требуемого гранулометрического состава достигается совершенно иным путем в башенных кристаллизаторах, где исходный, обычно весьма концентрированный раствор или расплав разбрызгивается в верхней части башни. Оседая, капельки охлаждаются и теряют растворитель путем испарения (если речь идет о растворах). В результате получаются моно- или чаще поликристаллические гранулы. Их структура и размер влияют на дальнейшее качество продукта, в частности, на способность к слеживанию. Последнее создает серьезные препятствия, например, при использовании удобрений.

Пример процесса, в котором происходит не перекристаллизация исходного реактива, а получение кристаллов нового состава,— это получение сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При этом аммиак, образующийся в коксовой печи, поступает в сатуратор с серной кислотой, где образование кристаллов идет в условиях бурного перемешивания, вызываемого ходом самой реакции.

ГЛАВА ВТОРАЯ

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Кристаллизация из паровой (газовой) фазы

Многочисленные методы кристаллизации из паровой (газовой) фазы получили в последнее время бурное развитие в связи с потребностями новой техники, прежде всего электроники. Общее для всех этих методов состоит в том, что, поскольку концентрация кристаллизующего вещества в среде мала, необходима доставка («транспорт») материала от какого-либо локализованного источника. Место, где расположен исходный материал, принято называть зоной источника; место, где вещество осаждается, — зоной кристаллизации.

Кристаллизация из паровой фазы широко используется для выращивания как массивных (обычно изометричных) кристаллов, так и эпитаксиальных пленок, тонких (поликристаллических или аморфных) покрытий, равно как и нитевидных и пластинчатых кристаллов. В зависимости от материала, который необходимо получить, выбирают тот или иной конкретный метод выращивания. Некоторые методы специализированы, т. е. практически пригодны для выращивания лишь какого-то одного вида кристаллов. Например, катодное распыление, осаждение из молекулярных пучков в вакууме и выращивание в квазизамкнутой системе с малым зазором (так называемый сэндвич-метод) применяются для получения пленок, а кристаллизация в запаянной ампуле — преимущественно для получения массивных кристаллов. Другие методы обладают более широкими возможностями. Так, весьма распространенные методы химического осаждения в газовом потоке применимы и для пленок, и для массивных или нитевидных кристаллов, но чаще используются для получения пленок, а также нитевидных кристаллов.

Методы выращивания массивных кристаллов из паровой фазы привлекательны своей универсальностью: практически для любого вещества может быть подобран такой процесс (а зачастую и несколько разных процессов), который обеспечит бы рост монокристалла¹. Малая скорость процесса, обусловленная малостью концентрации вещества в среде, представляет собой, однако отмеченная выше универсальность, которая часто сочетается с высокой чистотой, однородностью состава и совершенством структуры получаемых кристаллов, обеспечивая методам выращивания массивных кристаллов из паровой фазы достаточно широкое поле приложений в науке и технике. Вместе с тем свойственная паровым методам малая скорость кристаллизации оборачивается достоинством при выращивании эпитаксиальных пленок, в частности при получении многослойных структур. Для получения

¹ Для сравнения укажем, что далеко не всякие кристаллы могут быть выращены, например, из расплава, так как некоторые вещества при нагревании возгораются, а многие соединения разлагаются при температуре, много меньшей температуры плавления.

таких структур, состоящих из очень тонких ($\sim 100 \text{ \AA}$ — 1 мкм) слоев различного состава, наращивание каждого слоя необходимо вести отдельно. Это осуществимо лишь при малой скорости процесса. В результате уже на стадии кристаллизации удается создавать почти готовые приборы. Именно эти возможности позволили методам кристаллизации из паровой фазы совершить в 60-х годах переворот в технологии полупроводниковых приборов.

Различные требования к скорости роста при получении массивных кристаллов и пленок отражается в основном лишь на аппаратном оформлении методов; принципиально же процессы выращивания кристаллов разных форм имеют много общего. В самом деле, так называемый авто-, или гомоэпитаксиальный, рост пленок, по существу, не отличается от обычного роста массивных кристаллов на затравке, а гетероэпитаксиальный рост пленок отличается от того и другого лишь некоторыми особенностями начальных стадий (см. п. 1.4). Соответственно имеется много общих приемов при выращивании кристаллов разных форм из паровой фазы разными методами. Однако наиболее полная и надежная информация, позволяющая установить механизм кристаллизации и предложить способы управления процессом, может быть получена из исследований атомно-молекулярных явлений при росте (авто-) эпитаксиальных пленок. Здесь рост обычно происходит на определенным образом ориентированной монокристаллической подложке, причем микроморфология растущей поверхности оказывается весьма чувствительным индикатором указанных явлений. Поэтому ниже основные представления иллюстрируются примерами преимущественно из области роста эпитаксиальных пленок.

При обилии методов, характерном для кристаллизации из паровой фазы, важно найти основу для их классификации. Мы будем различать две главные группы методов кристаллизации из паровой фазы в зависимости от того, основаны ли они на чисто физической конденсации или предполагают участие химической реакции, продуктом которой является кристаллизующее вещество. Разумеется, это деление до некоторой степени условно и не исключает комбинированных методик. Известны, например, варианты метода молекулярных пучков (относящегося в принципе к «физическим» методам), включающие газовое травление растущего кристалла (см. п. 2.1) или разложение молекул, испускаемых источником, на поверхности кристалла (Joyce, Bradley, 1966). Способ доставки вещества к растущей поверхности может служить основой для более подробной классификации методик выращивания внутри каждой из двух основных групп методов (см. § 2 и 3).

1. Физико-химические закономерности кристаллизации из паровой фазы

Особенность роста из паровой фазы состоит в том, что на поверхности раздела кристалл — среда (см. § 3 гл. I) существует адсорбционный слой, который отличается по свойствам и от кристалла, и от окружающей его среды. Соответственно различают две стадии поверхностных процессов: переход вещества из пара в адсорбционный слой и встраивание его непосредственно в решетку.

Явления в адсорбционном слое не до конца поняты. Принято считать, что там происходят миграция и соударения атомов и молекул, образование их ассоциаций («комплексов») и зародышей — двумерных (толщиной в один параметр решетки) и трехмерных (более толстых).

Характер поверхностных процессов определяется свойствами адсорбционного слоя, в конечном счете его составом и плотностью. Состав слоя,

очевидно, различен для указанных выше двух основных групп: при физической конденсации в идеально чистых условиях адсорбционный слой идентичен по составу кристаллизующему веществу, в то время как при химических процессах в нем присутствуют иные компоненты. Плотность слоя, или количество вещества на единичной площади, зависит от активности поверхности и от плотности падающего потока или от концентрации вещества в среде.

1.1. Активность поверхности и подготовка подложек и затравок. При попытках осуществить рост из паровой фазы на кристаллической поверхности (собственного или постороннего вещества) приходится часто сталкиваться с тем, что на некоторых поверхностях зарождение новых кристаллов происходит во многих точках уже при малых отклонениях от равновесия, а кристаллы вырастают достаточно совершенными. Напротив, на других поверхностях рост начинается лишь при больших пересыщениях и приводит к образованию весьма дефектных кристаллов. В первом случае мы говорим об активных, а во втором — о пассивных поверхностях. Активность, по-видимому, определяется плотностью свободных связей. Она зависит от структуры (равновесной и неравновесной) кристаллических граней и от характера действия различных примесей, образующих жидкую фазу или адсорбционные покрытия; кроме того, она может зависеть от концентрации точечных дефектов в приповерхностном слое кристалла.

Структура кристаллических граней определяется плотностью активных элементов—ступеней и изломов. У идеальной решетки равновесная структура грани зависит от ее ориентации и от температуры, причем у поверхности, контактирующей с собственным паром, плотность ступеней на гладкой грани существенно не меняется (т. е. шероховатость не развивается) вплоть до точки плавления (см. § 3 гл. I). У реального кристалла активность выше благодаря выходящим на поверхность дефектам (дислокациям, двойникам и др.). При высоких пересыщениях может развиваться кинетическая шероховатость (см. п. 10.3 гл. I) — это также повышает активность поверхности.

Примеси могут существенно изменить (снизить или повысить) активность. Например, у кристаллов элементарных веществ — полупроводников и металлов — активность поверхности резко снижается под действием окисляющих примесей, которые отравляют прежде всего ступени и изломы (см. § 12 гл. I). С другой стороны, на практике часто пользуются активизацией поверхности подложки или затравки введением посторонних веществ в кристаллизационную среду или же нанесением таких веществ на наращиваемую поверхность. Например, поверхность кристаллов окислов (Al_2O_3 , MgO и др.) при типичных температурах осаждения пленок ($\sim 1000^\circ C$) довольно инертна, однако ее активность можно повысить, нанося тонкий слой металла. Так, если на сапфир нанести напылением через маску-трафарет тонкую, $\sim 50 \text{ \AA}$, пленку тантала (такая пленка еще будет несплошной), то при последующем напылении кремния можно подобрать такую плотность падающего потока, при которой кристаллизация произойдет только на участках с предварительно нанесенным металлом, т. е. можно создавать на подложке определенный «рисунок». Другой способ активизации поверхности состоит в том, что на нее наносят микроскопические ($\leq 500 \text{ \AA}$) капли жидкого металла; при этом выбирают обычно те металлы, которые существенно не влияют на электрофизические свойства растущих кристаллов, например олово для германия, галлий для арсенида галлия и т. д. Механизм активизации здесь состоит, по-видимому, в том, что поверхность жидкой фазы, будучи идеально шероховатой, имеет большое число свободных связей и поэтому на ней ад-

сорбция кристаллизующегося вещества происходит особенно легко; кроме того, не исключено каталитическое действие атомарных частиц активатора, «расползающихся» по кристаллической поверхности в окрестностях капель.

Активность подложки можно также повысить, увеличивая в ней концентрацию точечных дефектов, например путем рентгеновского облучения или бомбардировки быстрыми ионами (последняя естественно сопровождает процесс ионного легирования, нашедший в последнее время применение в технологии микроэлектроники).

Отметим, что эти приемы активизации инертных поверхностей особенно важны для химических методов кристаллизации из пара (см. § 3), поскольку разлагаемые соединения обычно адсорбируются гораздо слабее, чем собственный пар.

Активность поверхности сильно зависит от температуры. С понижением температуры доля кристаллизующегося на поверхности вещества по отношению к поступающему (коэффициент конденсации) увеличивается благодаря возрастанию времени жизни τ_s атомов на поверхности. Время τ_s зависит от температуры экспоненциально

$$\tau_s = \tau_0 \exp(\varepsilon_s/kT). \quad (1)$$

Здесь τ_0 — некоторая постоянная, ε_s — теплота десорбции, а k и T имеют обычный смысл. Уменьшением времени жизни с повышением температуры объясняются результаты опытов Харитона и Шальникова (Харитон, Шальников, 1934), в которых удавалось обеспечить конденсацию из молекулярного пучка лишь при достаточно низкой температуре подложки.

Зависимость активности (и, в частности, коэффициента конденсации) от температуры очень часто связана с изменением количества и состояния примеси на растущей поверхности при изменении температуры. Влиянию примеси можно приписать наблюдаемую на практике ситуацию, когда, например, при конденсации атомов на поверхности металла коэффициент конденсации с повышением температуры вначале уменьшается, а затем вновь возрастает. Это объясняется тем, что на поверхности металла имеется дезактивирующая окисная пленка, которая при достаточно высокой температуре удаляется, т. е. поверхность «освежается» и становится более активной.

Подготовка подложек — один из решающих факторов в получении качественных кристаллов из газовой фазы. Чаще всего подготовка подложек сводится к активизации тех поверхностей, которые сами по себе должны быть активны, но отравлены примесями.

Стандартный прием активизации — высокотемпературный отжиг. Эффективность его тем выше, чем чище атмосфера. Обычно отжиг проводят в высоком или, лучше, в сверхвысоком ($\sim 10^{-8}$ — 10^{-10} мм рт. ст.) вакууме, в атмосфере очищенных (особенно от кислорода) инертных газов или в восстановительной среде, например в водороде; часто отжиг проводят при температурах более высоких, чем температура кристаллизации.

Более эффективен и распространен способ активизации поверхности газовым (обычно с помощью смеси $\text{HCl} + \text{H}_2$) или ионно-плазменным травлением: при этом всегда удаляется приповерхностный слой подложки толщиной ~ 1 — 10 мкм, и подложка, таким образом, «освежается». Обычно это травление проводится *in situ*, т. е. в кристаллизационной камере непосредственно перед осаждением.

1.2. Плотность потока частиц в пучке; концентрация вещества в среде. Рост кристалла из паровой фазы идет обычно за счет атомов или молекул, составляющих адсорбционный слой, и, следовательно, зависит от пересыще-

ния в этом слое. Однако это пересыщение отличается от пересыщения в кристаллизационной среде непосредственно над растущей поверхностью, а это последнее в свою очередь может отличаться от среднего пересыщения в объеме среды. Поэтому обычно условия роста подбирают эмпирически. При этом управляемыми параметрами процесса, определяющими концентрацию вещества в адслое, являются плотность потока вещества в пучке, падающем на поверхность, или концентрация кристаллизующего вещества в объеме среды. Критериями при выборе параметров процесса кристаллизации обычно служат различные характеристики получаемых кристаллов и пленок. Наиболее распространен и объективен критерий структурного совершенства выращенных кристаллов. Это отвечает потребностям практического использования выращенных материалов: чаще всего требуются монокристаллические бездефектные пленки с гладкой поверхностью, но иногда бывают нужны мелкозернистые плотные слои. Можно подбирать параметры кристаллизации, оценивая качество пленок по их физическим свойствам, таким, например, как подвижность и концентрация носителей заряда в полупроводниках; обычно стремятся достичь высоких подвижностей и малых концентраций носителей. В ряде случаев решающим критерием служит высокая скорость осаждения, даже в ущерб качеству кристаллов.

1.3. Структурное совершенство кристаллов. Минимальные, максимальные и оптимальные пересыщения. Температура эпитаксии. Различают три типа структурного состояния твердых тел: монокристалл, поликристалл и аморфная фаза. Им соответствуют три типа электронограмм: с кикучи-линиями или симметричными точечными рефлексам; с точечными рефлексам, расположенными в кольцах беспорядочно; с размытыми кольцами.

Условия образования кристаллов могут существенно влиять на совершенство нарастающих слоев. Представим себе, что мы проводим наращивание на монокристаллическую, идеально совершенную подложку. В оптимальных условиях кристаллизации можно надеяться воспроизвести совершенство подложки. В неоптимальных условиях возникают дислокации, дефекты упаковки, микродвойники и прочие структурные несовершенства, однако выращенный слой все еще считается монокристаллическим — электронограммы состоят из кикучи-линий (лишь при высокой плотности микродвойников могут появиться дополнительные рефлексy).

Чаще всего совершенство таких слоев характеризуют плотностью дислокаций, причем различают бездислокационные кристаллы, малодислокационные кристаллы (плотность дислокаций $\sim 10^2 - 10^3 \text{ см}^{-2}$) и кристаллы с высокой плотностью дислокаций ($\sim 10^6 \text{ см}^{-2}$). В последнем случае дислокационные ямки травления, наблюдаемые в оптическом микроскопе, обычно перекрываются.

По мере ухудшения условий выращивания кристаллы с высокой плотностью дислокаций могут превратиться в мозаичные (на электронограммах исчезают кикучи-линии, появляются симметричные точечные рефлексy), а затем в поликристаллы. Как промежуточный вариант при этом может образоваться текстурированный (с предпочтительной ориентацией зерен) поликристалл — на электронограммах точки, составляющие кольца, собираются в группы.

Параллельно с увеличением плотности дислокаций или независимо от него может увеличиваться плотность дефектов упаковки и микродвойников — эти несовершенства особенно характерны для высокосимметричных (например, кубических) структур и для относительно высоких температур кристаллизации, когда возможно пластическое течение в кристаллах. С уве-

личением плотности дефектов упаковки и микродвойников по мере ухудшения условий кристаллизации также образуются поликристаллы.

Пользуясь критерием структурного совершенства, укажем области пересыщений и температур, в которых могут быть выращены кристаллы с теми или иными структурными характеристиками.

Рассмотрим вначале вопрос о минимальных пересыщениях. Здесь надо различать два случая: а) рост слоев на свежей поверхности; б) рост на поверхности, отравленной примесями.

В первом случае минимальные пересыщения определяются необходимостью образования зародышей и зависят от структуры грани (гладкая или шероховатая), присутствия несовершенств (мест выхода на поверхность винтовых дислокаций или границ двойников) и концентрации точечных дефектов. Для разных веществ, сред и температур эти минимальные пересыщения колеблются в сравнительно небольших пределах — от долей процента до нескольких процентов.

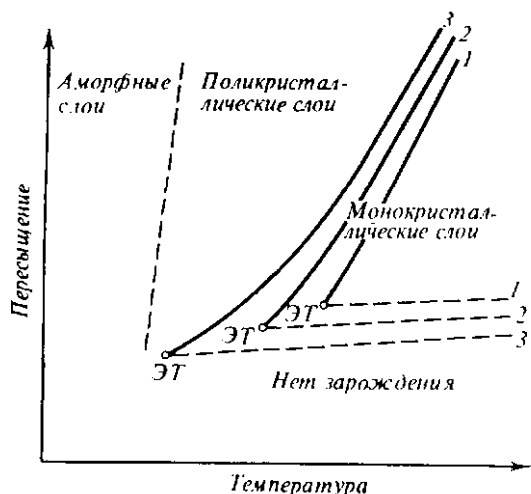
Во втором случае минимальные пересыщения могут быть значительно выше из-за необходимости подавить влияние примесей, блокирующих рост кристалла. Например, при кристаллизации германия из молекулярных пучков в вакууме большую опасность представляют остаточные газы, особенно их активные компоненты, такие, как кислород. Для того чтобы остаточные газы не препятствовали упорядоченному (ориентированному) росту, плотность их в адсорбционном слое должна быть по крайней мере на порядок меньше плотности самого кристаллизующего вещества. Если полагать, что коэффициенты конденсации кислорода и германия на германии одинаковы и близки к единице, то в обычном вакууме $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. поток атомов германия должен быть эквивалентен давлению пара $\geq 10^{-4}$ мм рт. ст. Если подложка нагрета даже до температур, близких к точке плавления, то равновесная упругость пара германия составляет всего лишь $\sim 10^{-7}$ мм рт. ст. Поскольку пересыщение здесь определяется как отношение интенсивностей падающего на поверхность и уходящего с поверхности потоков, а интенсивности эти пропорциональны соответствующим давлениям, то пересыщение составляет $\sim 10^{-4}/10^{-7} = 10^3$, это довольно большая величина.

Максимальные пересыщения, при которых еще возможен ориентированный рост (т. е. рост монокристалла), тем выше, чем интенсивнее миграция атомов и чем выше активность поверхности. Высокая активность поверхности позволяет одновременно присоединиться к кристаллу большому числу атомов, а интенсивная миграция — быстро переместиться в нужное положение атомам, неправильно встроившимся в решетку. И миграция, и создание активных мест на поверхности носят активационный характер, следовательно, сильно зависят от температуры. Поэтому с повышением температуры максимально допустимые пересыщения должны, вообще говоря, резко увеличиваться. В той же степени должны увеличиваться максимально допустимые скорости роста кристаллов, поскольку при высоких пересыщениях скорости пропорциональны пересыщениям.

Эксперименты подтверждают вывод о существенном расширении интервала допустимых пересыщений с температурой, однако численные значения пересыщений для двух групп методов — физических и химических — существенно различаются.

Рассмотрим вначале методы, основанные на физической конденсации.

Если полагать коэффициент конденсации равным единице и определять пересыщение как отношение интенсивностей падающего на поверхность и уходящего с нее потоков, то при достаточно высоких температурах для ряда



Р и с. 118

Области пересыщений и температур, при которых получаются слои с различными структурными характеристиками

ЭТ — температура эпитаксии. Сплошные кривые 1—3, разграничивающие области роста поликристаллических и монокристаллических слоев, и штриховые линии 1—3, разграничивающие область роста монокристаллических слоев и область, где зарождение отсутствует, отвечают различной чистоте среды и (или) подложки. Чистота повышается от 1 к 3.

веществ допустимые пересыщения могут достигать большой величины. Например, в случае того же германия монокристаллические слои при $\sim 800^\circ \text{C}$ могут быть выращены в вакууме со скоростью ~ 1 мкм/мин (и это далеко не предел), что соответствует пересыщениям $\sim 10^6$. Более того, в аналогичных условиях были получены монокристаллические слои германия со скоростью ~ 1 мкм/сек, т. е. почти на два порядка выше (однако нет уверенности в том, что при таких плотностях потока сохраняется неизменным механизм роста кристалла — возможно образование квазижидкого слоя на поверхности).

Интервалы допустимых пересыщений сильно зависят от чистоты среды и подложки. В связи с этим отметим существование *температуры эпитаксии* — так называют предельно низкую температуру, при которой еще возможно ориентированное нарастание вещества для данной степени чистоты (см. § 7 гл. I). Например, при кристаллизации кремния напылением в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. температура эпитаксии составляет $\sim 1000^\circ \text{C}$; в вакууме $\sim 10^{-7}$ мм рт. ст. — около 600°C . В сверхвысоком вакууме $\sim 10^{-10}$ мм рт. ст. эпитаксиальные пленки Si были получены на грани (111) при 400°C , а на грани (100) — даже при 350°C (Франкомб, Джонсон, 1972).

Совокупность экспериментальных данных по кристаллизации из молекулярных пучков в вакууме иллюстрируется рис. 118. Здесь разные кривые относятся к разным уровням чистоты в системе, штриховые линии характеризуют минимальные, а сплошные — максимальные пересыщения; угловые точки соответствуют температурам эпитаксии.

Отметим, что при пересыщениях, превосходящих максимальные для эпитаксиального роста, образующиеся пленки могут быть как поликристаллическими (при высоких температурах), так и аморфными (при относительно низких температурах). Аморфные пленки с повышением температуры теряют устойчивость, превращаясь в кристаллические. Температуры перехода различаются в зависимости от примесей, пересыщения и способа осаждения (молекулярные пучки, катодное распыление и т. д.) и по данным разных авторов составляют $\sim 350^\circ \text{C}$ для Si, от 200 до 350°C для Ge, от 220 до 400°C для GaAs и т. д. (Франкомб, Джонсон, 1972).

Несколько иначе обстоит дело с химическими методами кристаллизации. Здесь пересыщение определяется через константы равновесия реакций, но при данном пересыщении скорость роста зависит еще и от абсолютных концентраций участвующих в реакции веществ. Поэтому даже при не слишком

высоких пересыщениях плотность адсорбционного слоя может оказаться достаточно большой, чтобы вместо монокристалла начал расти поликристалл, тем более что помимо самого кристаллизующего вещества слой содержит иные компоненты.

Вторая особенность химических методов состоит в том, что с повышением температуры кинетически заторможенный до того процесс выделения вещества при реакции может ускориться в такой степени, что растущая поверхность окажется не в состоянии потребить все вещество — образуется поликристалл.

Все это, вместе взятое, приводит к тому, что в химических методах связь экстремальных пересыщений с температурой не столь проста и однозначна, как в методах, использующих физическую конденсацию. Тем не менее основные тенденции у этих двух групп методов одинаковы:

а) с повышением температуры резко расширяется интервал допустимых (для ориентированного роста) пересыщений;

б) существует температура эпитаксии, тем более низкая, чем выше чистота среды;

в) примеси, особенно окисной природы, способны блокировать активные точки поверхности и, таким образом, существенно влияют на рост пленок.

Учитывая неоднозначность пересыщения как критерия при выборе оптимальных условий кристаллизации для совершенного роста, целесообразно придерживаться типичных скоростей роста, которые мало меняются от материала к материалу, но существенно зависят от температуры и от метода кристаллизации (см. § 2—4).

1.4. Особенности гетероэпитаксиального роста пленок. Изложенное в предыдущих разделах относится в основном к росту кристаллов на собственной подложке, или к автоэпитаксиальному (гомоэпитаксиальному) росту. На практике часто возникает задача осаждения вещества на инородной, в том числе на монокристаллической («ориентирующей»), подложке. Оставляя в стороне осаждение на аморфной или поликристаллической подложке, когда упорядоченный рост менее вероятен, остановимся коротко на гетероэпитаксиальном, т. е. ориентированном росте на инородной монокристаллической подложке. Подробнее об этом см. обзор Манасевита (Манасевит, 1976).

По сравнению с автоэпитаксиальным ростом в данном случае добавляются по меньшей мере три новых фактора: различия в параметрах решетки, типах химической связи и коэффициентах термического расширения подложки и пленки. Первые два фактора проявляются уже на начальных стадиях роста, затрудняя образование зародышей первого слоя, третий — на стадии охладения, вызывая несовершенства, главным образом микродвойники и дефекты упаковки.

Типичный пример гетероэпитаксии — осаждение кремния на сапфире. Кремний — типично ковалентный, а сапфир — типично ионный кристалл, поэтому образование связей между подложкой и пленкой затруднено. Считается, что нарастание облегчается при замещении поверхностных атомов алюминия атомами кремния. Установлены три типа оптимальных гетероэпитаксиальных соотношений, обеспечивающих монокристаллическое нарастание: $(111) \text{ Si} \parallel (0001) \text{ Al}_2\text{O}_3$; $(100) \text{ Si} \parallel (10\bar{1}2) \text{ Al}_2\text{O}_3$; $(110) \text{ Si} \parallel (11\bar{2}0) \text{ Al}_2\text{O}_3$. В гетероэпитаксиальных пленках кремния всегда содержится большое число несовершенств, главным образом микродвойников, и избавиться от них принципиально невозможно, удастся лишь уменьшить их плотность до определенного уровня (В. С. Падков, Н. С. Падков, 1976).

Многочисленные исследования, в том числе электронно-микроскопические, показали, что на начальных стадиях гетероэпитаксии во многих слу-

чаях развиваются островковые пленки, по-видимому, через образование трехмерных зародышей (аналогичная картина наблюдается и при автоэпитаксиальном росте, если поверхность подложки недостаточно чиста). На последующих стадиях островки срастаются в сплошную пленку, и в дальнейшем процесс кристаллизации, по существу, не отличается от автоэпитаксиального. Такого рода последовательность отвечает начальным стадиям кристаллизации по Фольмеру — Веберу (см. § 7 гл. I).

2. Методы, использующие физическую конденсацию

Общее для этой группы методов состоит в том, что вещество поступает к растущему кристаллу в виде собственного пара, состоящего из атомов и молекул, а также их ассоциаций — димеров, тримеров и вообще полимеров.

В зависимости от способа доставки вещества в зону кристаллизации различают четыре основных метода: молекулярных пучков в вакууме, катодного распыления, объемной паровой фазы в замкнутой системе и кристаллизации в потоке инертного газа. Характерные схемы этих методов изображены на рис. 119. Общая взаимосвязь методов, включая их варианты, показана схематически на рис. 120.

2.1. Метод молекулярных пучков. Сущность его состоит в том, что компактный источник, будучи нагрет до высокой температуры в вакууме, испускает атомы или молекулы, которые, распространяясь по законам геометрической оптики, попадают на подложку, где и происходит их конденсация (см. рис. 119, а). Температура источника выбирается в зависимости от требуемой плотности пучка; она может быть выше или ниже точки плавления вещества. Например, германий, у которого равновесное давление пара в точке плавления относительно мало ($\sim 10^{-7}$ мм рт. ст.), приходится нагревать значительно выше точки плавления. У кремния упругость пара в точке плавления довольно высока ($\sim 10^{-1}$ мм рт. ст.), поэтому его можно испарять (точнее, возгонять) из твердого источника. Поскольку источник компактен, распределение распыляемых частиц в пространстве в первом приближении такое же, как и для точечного источника, т. е. плотность пучка уменьшается с расстоянием r от источника по закону $\sim 1/r^2$.

Испаряемое вещество помещают в тигель или лодочку из тугоплавкого, химически инертного материала либо в корзиночку из вольфрамовой или иной проволоки (Холлэнд, 1963; Archibald, Parent, 1976). Способы нагрева источника могут быть разнообразными: нагрев джоулевым теплом, индукционный нагрев, оптический нагрев, электронно-лучевой нагрев.

Наиболее совершенным в настоящее время считается электронно-лучевой нагрев, поскольку он позволяет получить высокую локальную температуру. Кроме того, в этом варианте можно обойтись без тигля, который неизбежно вносит загрязнения. Для этого, фокусируя электронный луч, нагревают малый участок на сравнительно массивном слитке испаряемого вещества, иногда доводя его до плавления. Еще более высокая чистота достигается в специальной конструкции с магнитной или электростатической фокусировкой: электронам придают криволинейную траекторию с таким расчетом, чтобы электронная пушка сама не вносила загрязнений в источник испаряемого вещества (рис. 121). Испаритель и подложку помещают в камеру с холодными стенками, в которой обеспечивают по возможности более высокий вакуум, обычно не хуже 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст. При этом длина свободного пробега во много раз превосходит размеры камеры, следовательно, частицы кристаллизующего вещества распространяются по законам геометрической оптики.

Р и с. 119

Схемы основных методов кристаллизации из пара, использующих физическую конденсацию

а — метод молекулярных пучков в вакууме:
1 — испаряемое вещество,
2 — нагреватель,
3 — подложки.

Стрелкой обозначена откачка сосуда;

б — катодное распыление:

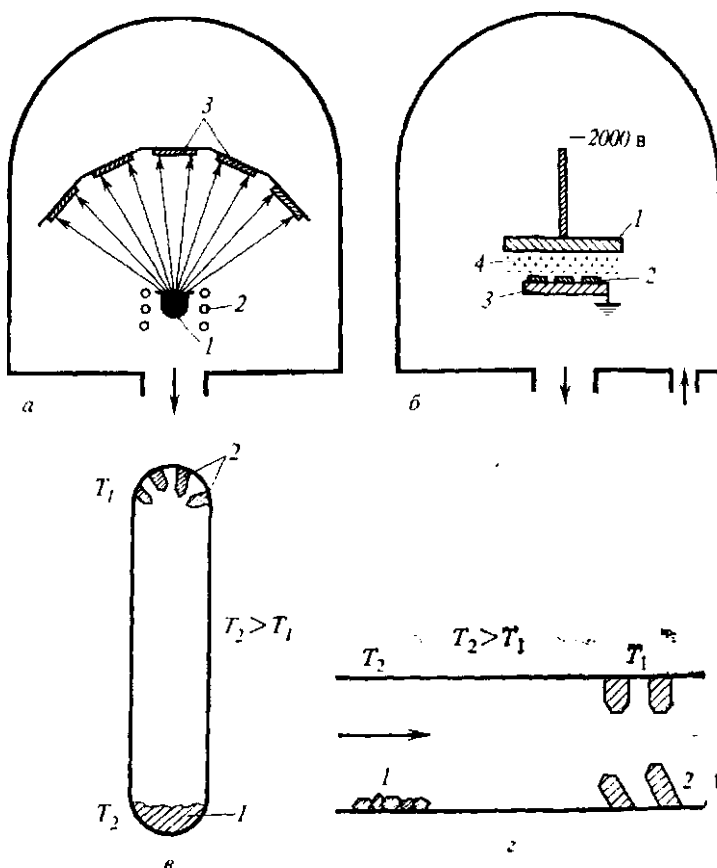
1 — катод,
2 — подложка,
3 — анод,
4 — плазма Ag^+ .

Стрелками показаны напуск газа и откачка;

в — объемная паровая фаза в замкнутой системе:

1 — источник,
2 — растущие кристаллы;
г — кристаллизация в потоке инертного газа (показан стрелкой):

1 — источник,
2 — растущие кристаллы

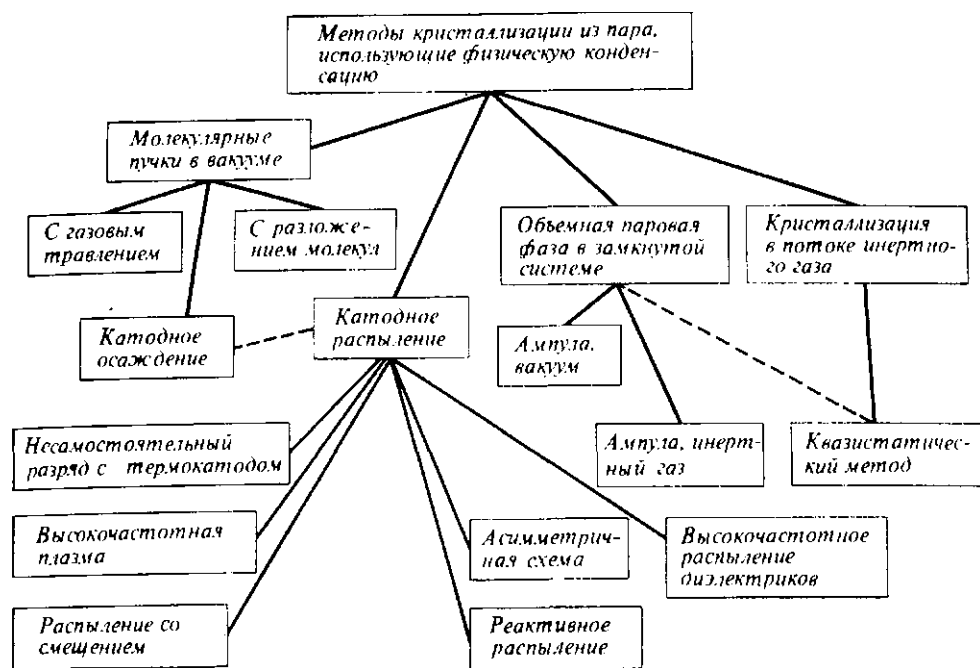


Если на их пути поместить экран с отверстиями («маску»), то он вырезает отдельные пучки частиц. Таким образом, можно локализовать кристаллизацию на выбранных участках. В этом принципиальное отличие метода молекулярных пучков от всех прочих. Это же является большим достоинством метода для решения ряда технологических задач (Miller, McFee, 1978). Другое важное достоинство метода — возможность очень точно регулировать плотность пучка, т. е. управлять скоростью роста кристалла.

Вместе с тем метод молекулярных пучков обладает рядом недостатков, которые затрудняют широкое использование его в практике эпитаксиальной кристаллизации.

1. Метод молекулярных пучков существенно усложняется при кристаллизации соединений типа $A^{III}B^V$, компоненты которых обладают резко различными упругостями пара. Для преодоления этих трудностей обычно используют один из следующих приемов: раздельное испарение компонентов из различных источников; напыление с использованием «интервала стехиометричности», когда само соединение при температуре кристаллизации устойчиво, а более летучий элемент V группы испытывает повторное испарение (Гюнтер, 1967; Франкомб, Джонсон, 1972); метод дискретного (или «взрывного») испарения, когда соединение испаряют малыми дозами, зерно за зерном, подводя их в зону источника (Франкомб, Джонсон, 1972).

2. Другой принципиальный недостаток метода молекулярных пучков связан с легированием — проблемой, типичной для кристаллизации полу-



Р и с. 120

Классификация методов, использующих физическую конденсацию

проводников. Простейший вариант легирования — испарение легированного источника или сплава. Однако у ряда примесей, например фосфора, мышьяка, сурьмы (это типичные доноры в кремнии и германии), при температурах кристаллизации велика упругость пара и (или) мал коэффициент конденсации, поэтому таким путем очень трудно получать полупроводниковые слои n -типа. Для решения этой проблемы снижают температуру кристаллизации (что требует улучшения вакуума), вводят дополнительный испаритель примеси или используют ионизованные атомы примесей (Morimoto *et al.*, 1978).

3. Полупроводниковые (или иные чувствительные к структуре либо составу) пленки, полученные методом молекулярных пучков, обладают сравнительно низкими электрическими параметрами, например малой подвижностью носителей тока из-за большого числа дефектов, главным образом точечных. Это объясняется сильной неравновесностью процесса кристаллизации: в п. 1.4. гл. II уже отмечалось, что пересыщения здесь могут достигать 10^3 — 10^6 . И хотя электронограммы с таких пленок состоят, как правило, из кучки-линий, что, казалось бы, свидетельствует об их высоком структурном совершенстве, детальное микроскопическое исследование (травленных образцов с помощью оптического микроскопа, тонких фольг посредством дифракционной электронной микроскопии) выявляет в пленках большое число дефектов — точечных, линейных (дислокации), поверхностных (дефекты упаковки, микродвойники). Виной тому, очевидно, «поспешность» застройки кристалла при высоких пересыщениях.

Для того чтобы повысить совершенство пленок, было предложено комбинировать метод молекулярных пучков с химическими методами осаждения. С этой целью на поверхность подложки в процессе кристаллизации направ-

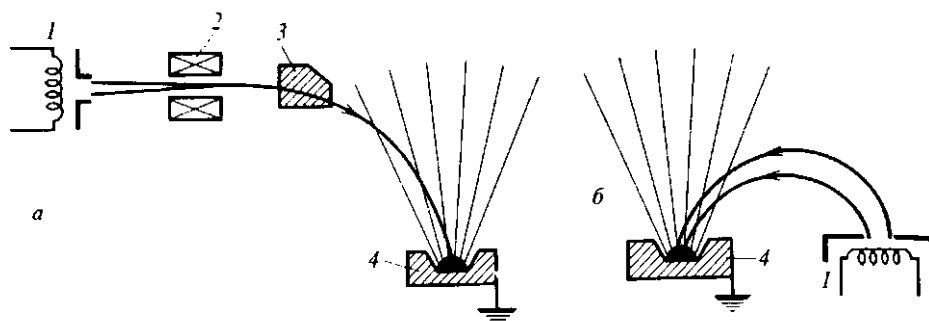


Рис. 121

Схемы электронно-лучевого испарения вещества с магнитным (а) и с электростатическим (б) отклонением луча

1 — катод,	4 — водоохлаждаемый тигель с веществом.
2 — магнитная линза,	Стрелками показан поток электронов
3 — магнитная призма,	

ляют дополнительный поток молекул, например йода I_2 , которые слегка подтравливают поверхность, воздействуя, по-видимому, прежде всего на дефектные приложения атомов или на примесные скопления. Фактически добавление газообразного травящего агента означает некоторое снижение пересыщения, т. е. приближение к равновесию. Еще один вариант метода молекулярных пучков, сочетающийся с химическими методами, заключается в следующем: на нагретую подложку направляют поток разлагаемого соединения, а не самого кристаллизующего вещества. Например, для кристаллизации кремния используют молекулы моносила SiH_4 (Jouze, Bradley, 1966), для кристаллизации хрома — CrI_3 (Гретц и др., 1968) и т. д. Продукты разложения соединений, очевидно, некоторое время задерживаются на поверхности и благодаря принципиальной обратимости химических реакций снижают фактическое пересыщение в адсорбционном слое, способствуя образованию более совершенных кристаллов.

Разумеется, все эти приемы, направленные на улучшение структуры и состава эпитаксиальных пленок, требуют дополнительных приспособлений, что существенно усложняет процесс кристаллизации. В лабораторных условиях методом молекулярных пучков получены ориентированные слои германия, кремния, полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$, $A^{III}B^VI$, $A^{IV}B^VI$ и ряда других как на одноименных, так и на инородных подложках (например, Ge на GaAs, CaF_2 , NaCl и др., Si — на Ge, GaP, SiC, Al_2O_3 и др., PbTe — на BaF_2 и т. д.). В промышленности же метод молекулярных пучков нашел широкое применение прежде всего там, где несущественна тонкая структура пленок, например для оптических и проводящих покрытий, для тонкопленочных пассивных элементов в микроэлектронике (резисторов, конденсаторов, межсоединений).

Вместе с тем по мере дальнейшего уменьшения размеров элементов микроэлектронных схем возрастает роль метода молекулярных пучков, позволяющего выращивать сверхтонкие (100—1000 Å) эпитаксиальные слои, создавать так называемые сверхрешетки (последовательность большого числа периодически чередующихся слоев разного состава с толщинами 50—100 Å) и даже осуществлять монослойную застройку решетки. Это становится возможным благодаря успехам сверхвысоковакуумной техники, позволяющей вести кристаллизацию при давлении остаточных газов 10^{-3} — 10^{-10} мм рт. ст.

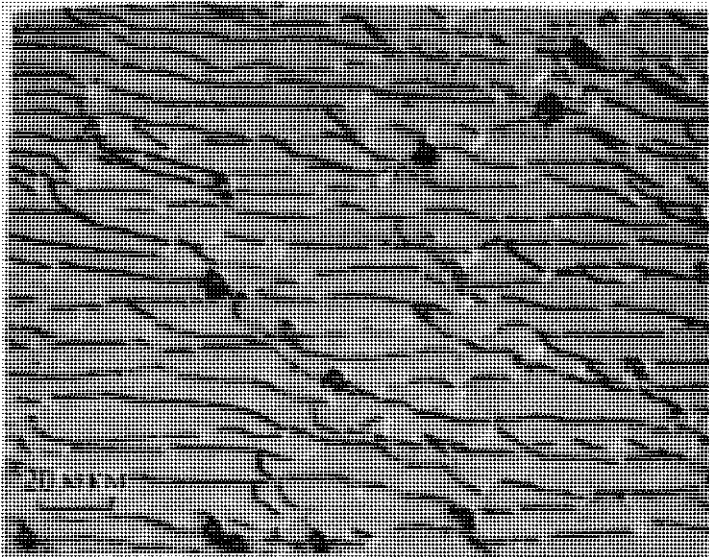


Рис. 122

Микроморфология автоэпитаксиальной пленки Ge, осажденной из молекулярного пучка в вакууме (Тихонова, 1975)

Снимок получен в оптическом микроскопе

и развитию методов исследования кристаллических поверхностей. К настоящему времени уже созданы полупромышленные установки молекулярно-лучевой эпитаксии с контролем *in situ* структуры и состава осаждаемых слоев методами дифракции медленных электронов, оже-спектрометрии и др. (Fargow, 1977; Cho, Arthur, 1975; Luscher, 1977). Ведутся разработки промышленных аппаратов непрерывного действия, в которых все элементы микросистемных схем — и пассивные, и активные — будут изготавливаться в едином цикле методами вакуумного напыления, в первую очередь из молекулярных пучков.

Ниже приводятся некоторые типичные примеры и условия кристаллизации.

Пример 1. Кристаллизацию автоэпитаксиальных пленок германия проводят под стеклянным или металлическим водоохлаждаемым колпаком диаметром 300 мм, высотой 300—500 мм, где создается вакуум 10^{-6} — 10^{-6} мм рт. ст. Источник — кусочек германия — расплавляют, нагревая его до 1500—1800° С в корзиночке из вольфрамовой проволоки или в лодочке из вольфрама, тантала, графита или стеклоуглерода. Подложку помещают на вольфрамовую или танталовую ленту, через которую пропускают ток для нагревания подложки. Расстояние от источника до подложки 50—100 мм (оно определяет наряду с температурой источника плотность падающего потока). Перед тем как начать собственно кристаллизацию, поверхность подложки экранируют от источника заслонкой и очищают от окислов прогревом при 850° С в течение 10—20 мин. Затем температуру подложки снижают до 500—800° С и удаляют заслонку. При выборе температурных условий кристаллизации следует учитывать дополнительный разогрев подложки за счет излучения источника и теплоты, выделяющейся при конденсации пара. Типичные скорости осаждения при 800° С 1 мкм/мин, типичные толщины пленок 5—10 мкм, плотности дислокаций в них $\sim 10^8$ см $^{-2}$, проводимость *p*-типа, удельное сопротивление (при предельно чистом источнике) 1 ом·см, подвижность носителей тока ~ 1000 —1500 см ^{2} /сек. Типичная поверхность эпитаксиальной пленки показана на рис. 122.

Пример 2. Для кристаллизации кремния возгонкой источник в виде цилиндрического слитка нагревают до $\sim 1300^\circ\text{C}$ токами высокой частоты. На расстоянии ~ 1 мм параллельно плоскому торцу источника помещают подложку, которая нагревается до $\sim 1000^\circ\text{C}$ излучением источника. Перед кристаллизацией поверхность подложки очищают, нагревая в атмосфере водорода, который затем откачивают. Скорость роста здесь невелика ($0,3\text{--}12$ мкм/ч), она определяется плотностью потока с твердого источника.

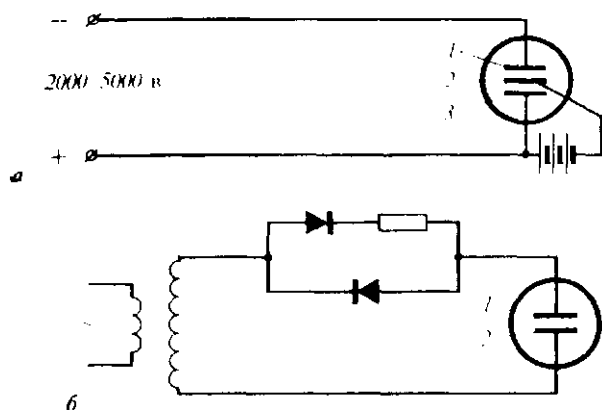
Пример 3. Кристаллизацию твердых растворов AlGaAs проводят в сверхвысоковакуумной камере для молекулярно-лучевой эпитаксии (Cho, Casey, 1974; Gossard *et al.*, 1976). Структуру и состав растущей пленки, а также состав остаточных газов в камере контролируют непрерывно в процессе осаждения с помощью дифракции электронов на отражение, оже-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Подложку перед кристаллизацией подвергают ионному травлению *in situ* с помощью специальной пушки. Материал для кристаллизации поступает от трех автономно управляемых источников молекулярных пучков Ga, Al и As, представляющих собой эффузионные ячейки, нагреваемые джоулевым теплом. Источник галлия имеет температуру 980°C , источник алюминия 1080°C , а источник мышьяка (им служит разлагающийся кристалл арсенида галлия) 900°C . Для легирования растущих слоев примесями *p*- и *n*-типа используются дополнительные эффузионные ячейки соответственно с оловом и магнием, выдерживаемые при температурах $600\text{--}750$ и 420°C . Подложками для паравозгонки эпитаксиальных слоев служат ориентированные по грани (100) пластинки GaAs, выдерживаемые при температурах от 500 до 600°C . Расстояния от эффузионных ячеек до подложек составляют около 5 см. Молекулярные пучки Ga и Al периодически, по определенной программе, перекрываются заслонками, так что образуются чередующиеся слои GaAs и AlAs. Типичные скорости осаждения ~ 1 монослоя в секунду. Периоды чередования для пучков Ga и Al составляют ~ 1 сек. Получается $\sim 10^4$ слоев GaAs и AlAs толщиной ~ 1 монослоя каждый, так что общая толщина пленки ~ 3 мкм. Пленка имеет монокристаллическую структуру и содержит лишь небольшое количество дефектов.

2.2. Катодное распыление. Этот гибкий, легко управляемый процесс получил широкое распространение для осаждения пленок, главным образом поликристаллических (в особенности мелкозернистых), а в последнее время и монокристаллических (Майссел, 1968).

Наиболее разработан диодный вариант катодного распыления с использованием тлеющего разряда.

Суть метода состоит в следующем (рис. 119, б). Между катодом 1, обычно имеющим форму пластины, и приблизительно параллельным ему заземленным плоским анодом 3, на котором размещаются подложки 2, зажигают разряд. В среде инертного газа (аргона, криптона и др.) при давлениях $10^{-3}\text{--}10^{-1}$ мм рт. ст. и расстояниях катод—анод от 2 до 4 см разряд загорается при разности потенциалов $500\text{--}5000$ в. Стационарность разряда поддерживается благодаря динамическому равновесию между числом ионов, нейтрализующихся на катоде, и числом новых ионов, генерируемых в плазме тлеющего разряда электронами, эмиттируемыми с катода. Ударяющиеся о катод ионы выбивают из него атомы путем передачи импульса. Эти атомы в подавляющем большинстве электрически нейтральны и достигают анода, практически не соударяясь с газовыми молекулами. Энергия атомов обычно значительно выше, чем у термически испаряемых в методе молекулярных пучков, поэтому их коэффициент конденсации близок к единице, а иногда они даже внедряются



Р и с. 123

Схемы катодного распыления

- а — распыление со смещением:
 1 — катод,
 2 — подложка,
 3 — выключатель;
 б — распыление на переменном токе:
 1 — распыляемая мишень,
 2 — подложка

в приповерхностный слой подложки, обеспечивая высокую адгезию выращенных пленок.

Скорость переноса вещества, т. е. плотность потока, в методе катодного распыления ограничена из-за физических явлений в газовом разряде: при чрезмерном понижении давления инертного газа разрядный ток быстро уменьшается, и, несмотря на повышение катодного напряжения (т. е. энергии ионов), скорость распыления снижается; с другой стороны, при повышении давления увеличивается вероятность возвращения распыленных атомов на катод из-за столкновений с газовыми молекулами. Оптимальные давления составляют $(2 \div 7) \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., при этом скорость осаждения может достигать ~ 1000 Å/мин.

При осаждении на монокристаллическую, достаточно активную (очищенную, нагретую) подложку может быть обеспечен эпитаксиальный рост. Таким путем были выращены монокристаллические пленки Ge, GaAs и других веществ, причем эпитаксиальная температура была сравнима, а в ряде случаев и ниже, чем в методе термического испарения, что объясняется очищающим действием бомбардирующих подложку атомов.

Определение и измерение пересыщения при катодном распылении затруднено, поэтому приведем для примера некоторые значения основных параметров процесса, позволяющие получить качественные пленки. Так, качественные эпитаксиальные пленки Ge на Ge могут быть выращены при 220°C со скоростью роста не более 15 Å/мин, что достигается, например, при разрядном токе $2,5$ ма/см² и напряжении 3000 в. При большей плотности тока (10 ма/см²) и той же скорости роста эпитаксия достигается лишь при 350°C потому что для сохранения невысокой скорости роста напряжение приходится снижать, а при более низком напряжении ослабляется очищающее действие атомного пучка. При увеличении скорости роста до 40 Å/мин температуру подложки необходимо повысить до $\sim 450^\circ\text{C}$ и т. д.

Отметим, что, хотя при катодном распылении давление газов в системе должно быть относительно высоким, требования к вакууму перед введением инертного газа даже выше, чем в методе молекулярных пучков. Это объясняется высокой активностью ионизованных компонентов примесей в инертных газах.

Важнейшее достоинство метода катодного распыления состоит в том, что источником материала здесь служит ненагреваемое твердое тело, следовательно, практически исключается взаимодействие его с контейнерами, а бла-

годаря этому существенно облегчается осаждение тугоплавких металлов (W, Mo, Ta, V и др.) и, что особенно важно, соединений типа Al_3B^{IV} . В последнем случае при соблюдении определенных предосторожностей состав выращенного кристалла воспроизводит состав источника. Кроме описанного выше основного метода катодного распыления, разработано множество его вариантов, направленных на повышение качества осаждаемых слоев, увеличение скорости осаждения или расширение круга распыляемых материалов.

а. Несамостоятельный разряд с термокатодом. Для устранения одного из основных недостатков катодного распыления — захвата разрядных газов и особенно их активных примесей растущей пленкой — желательно работать при возможно более низком давлении газа. Однако при этом разряд гаснет. Для поддержания разряда при давлениях $\leq 10^{-3}$ мм рт. ст. в систему вводят дополнительные термокатод и анод, располагая их таким образом, чтобы электроны с термокатада летели поперек разрядного промежутка, на своем пути ионизуя молекулы газа.

б. Плазма, ионизированная высокочастотным полем. Газовый разряд при низком давлении можно возбудить также электромагнитным полем, причем электроды в системе не нужны, если частота колебаний достаточно высока. На частоте несколько мегагерц свободные электроны в газе успевают между столкновениями набрать во внешнем поле энергию, достаточную для ионизации молекул. Например, при давлении 10^{-3} мм рт. ст., частотах 1—10 мГц, мощности в высокочастотной цепи 500 вт, постоянном напряжении на катоде-мишени 500 в достигнуты скорости осаждения 100 Å/мин.

в. Распыление со смещением. Если на подложку подать небольшой, отрицательный относительно анода потенциал, то она будет в процессе осаждения непрерывно бомбардироваться ионами и эффективно очищаться от адсорбированных газов, которые в противном случае остались бы в пленке в качестве примесей. Схема такого распыления показана на рис. 123, а. Типичное напряжение смещения составляет —200 в. Этот вариант эффективнее, чем используемый часто прием предварительного травления подложек обращением полярности напряжения на электродах, поскольку здесь «подтравливание» обеспечивается в течение всего процесса роста пленки.

г. Асимметричное распыление на переменном токе. Этот вариант по своей идее близок к предыдущему. Между распыляемой мишенью и подложкой прикладывают не постоянное, а переменное напряжение, так что электроды попеременно бомбардируются ионами, каждый в течение полупериода. Электрическую схему выполняют таким образом, чтобы в течение полупериода, когда потенциал мишени отрицателен, протекал больший ток (см. рис. 123, б), благодаря чему суммарный перенос вещества на подложку будет положительным. Бомбардировка подложки ионами в течение полупериода, когда она отрицательна, удаляет адсорбированные газы и позволяет получить более чистые и совершенные пленки.

д. Реактивное катодное распыление. Выше указывалось, что ионизация газовых примесей делает их химически более активными по сравнению с соответствующими нейтральными атомами. Это явление используется для получения пленок соединений, главным образом окислов, нитридов, карбидов, путем реакции между рабочим газом и распыляемым веществом. Такое «реактивное распыление» осуществляется либо посредством реакции на катоде с последующим переносом соединения на подложку, либо при реакции газа с растущей пленкой (гомогенная реакция в паровой фазе маловероятна). В качестве рабочего газа обычно используют разбавленную смесь активного газа с инертным. Таким путем, распыляя Si или Al в среде с O_2 , получают со-

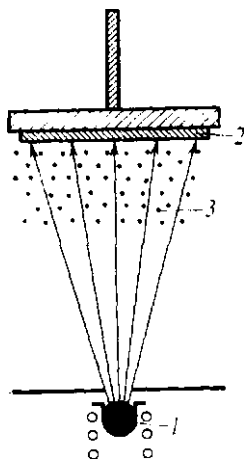
единения SiO_2 или Al_2O_3 , распыляя Si или Ta в среде N_2 , — соединения Si_3N_4 или TaN, распыляя Ta в среде CO или CH_4 , — соединения TaC и т. д.

е. *Высокочастотное распыление диэлектриков.* Учитывая, что при реактивном распылении скорости роста малы, часто прибегают к непосредственному распылению диэлектрических мишеней. Для того чтобы нейтрализовать положительный заряд, скапливающийся на диэлектрическом катоде, пользуются высокочастотным распылением, когда диэлектрик подвергается попеременно то ионной, то электронной бомбардировке. Частота должна быть достаточно высокой (≥ 10 мГц), чтобы период колебаний был мал по сравнению с временем, требуемым для переноса иона от края ионной оболочки к диэлектрику. Скорости распыления здесь довольно высоки; например, при распылении SiO_2 легко достигаются скорости ~ 1000 Å/мин.

ж. *Магнетронный режим катодного распыления.* Этот метод получил широкое распространение благодаря существенному повышению скорости осаждения. Суть его состоит в том, что используются скрещенные электрическое и магнитное поля. В основном (диодном) варианте катодного распыления вводится постоянный магнит, причем он располагается в теле катода таким образом, что магнитные силовые линии проходят сквозь катод и над ним параллельно распыляемой поверхности. Благодаря такой конфигурации полей существенно удлиняется путь электронов в плазме — они движутся по геликоидальной траектории, как в магнетроне. Интенсивность разряда повышается примерно на два порядка; соответственно скорость осаждения достигает $1-1,5$ мкм/мин против обычных для катодного распыления $0,01-0,1$ мкм/мин (Hoffman, 1976). Если вместо источника постоянного напряжения использовать высокочастотный источник, то таким путем можно распылять и диэлектрики (Urbanek, 1977).

Описанные выше варианты катодного распыления различаются по сложности используемого оборудования и по уровню решаемых задач; некоторые из них, например несамостоятельный разряд с термокатодом, распыление со смещением и асимметричное распыление на переменном токе, позволяют выращивать эпитаксиальные пленки полупроводников (в том числе соединений) разных типов проводимости и с электрофизическими параметрами, приближающимися к параметрам массивных кристаллов. Сравнивая эти методы с методами кристаллизации из молекулярных пучков, отметим, что катодное распыление, как правило, уступает им по средним скоростям роста (примерно на порядок величины), требует более сложного оборудования, но превосходит по универсальности, особенно для получения пленок соединений и тугоплавких металлов.

В заключение рассмотрим еще один метод кристаллизации пленок, сочетающий достоинства и конструктивные особенности методов катодного распыления и молекулярных пучков — его можно назвать *катодным осаждением* из паровой фазы (Varga, Bailey, 1973). Схема метода изображена на рис. 124. Вещество 1 испаряется термическим путем благодаря джоулеву теплу или электроинно-лучевому нагреву. Подложка 2 служит отрицательным электродом («катодом») и располагается в зоне плазмы 3, поддерживаемой постоянным током или высокочастотным (диодным или безэлектродным) разрядом. Термически испаренные атомы или молекулы, проходя плазменное пространство, ионизируются, ускоряются до высоких скоростей и осаждаются на катоде-подложке. Поверхность подложки непрерывно бомбардируют положительные ионы инертного газа, очищая вначале подложку, а затем наращиваемую пленку. Эффективная скорость роста представляет собой разность между скоростью поступления ионов, образующих пленку, и скоростью



Р и с. 124
Схема метода катодного
осаждения вещества (по дан-
ным (Varga, Bailey, 1973))
1 — источник,
2 — подложка,
3 — плазма

распыления подложки. При использовании джоуле-ва тепла для испарения вещества скорости достигают 3000 А/мин, при электронно-лучевом нагреве 20 000 А/мин. Отметим, что в камере для катодного осаждения должен существовать заметный перепад давлений: давление вблизи источника $\leq 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. (что особенно важно для электронно-лучевого нагрева во избежание паразитных разрядов), давление вблизи подложки $\sim 10^{-2}$ мм рт. ст., что необходимо для поддержания плазмы.

Отметим, что в последнее время все большее значение приобретает осаждение веществ из ионизованных пучков. Этот метод позволяет получать эпитаксиальные пленки при сравнительно низких температурах (Kuiper e. a., 1978) и легировать их летучими примесями (Morigimoto e. a., 1978).

2.3. Метод объемной паровой фазы. Для этого метода характерно то, что в сосуде, нагретом до сравнительно высоких температур, содержится пар кристаллизуемого вещества, причем разные участки паровой фазы нагреты в разной степени, так что в системе возникают пересыщения относительно пара в целом или относительно его отдельных компонентов («парциальные пересыщения»).

Можно выделить два варианта этого метода: метод запаянной ампулы; метод разборной камеры.

Суть метода запаянной ампулы заключается в следующем (см. рис. 119, в). Запаянную (обычно кварцевую) ампулу, содержащую кристаллизующее вещество, помещают в область температурного градиента. Загрузку исходного вещества располагают на более горячем участке ампулы. Благодаря температурной зависимости равновесного давления пара в ампуле устанавливается градиент концентраций, причем в более нагретой части концентрация оказывается выше. Под действием этого градиента вещество переносится к более холодному концу (зона кристаллизации), где пар оказывается пересыщенным и благодаря этому может конденсироваться.

Различают два случая:

- а) в ампуле перед загрузкой вещества создан вакуум;
- б) ампула помимо кристаллизующего вещества заполнена каким-либо «инертным» газом¹.

В зависимости от общего и парциальных давлений в ампуле основную роль могут играть различные механизмы массопереноса: молекулярные пучки и поток, диффузия или конвекция (в вертикальной ампуле, когда сильнее нагрета ее нижняя часть).

При самых малых общих давлениях ($\leq 0,1$ мм рт. ст.) средняя длина пробега частиц превосходит типичные размеры ампул или сравнима с ними. Скорости переноса отдельных частиц вдоль ампулы высоки, однако концентрация

¹ Под инертным в данном случае понимается газ, не взаимодействующий с кристаллизующим веществом. Таким газом может служить, например, водород. Преимущество водорода состоит в том, что он способен очищать подложку и растущий кристалл от окислов. Однако в ряде случаев, например при кристаллизации халькогенидов элементов II группы (CdS, ZnS, ZnSe и др.), следует учитывать возможность частичного их восстановления и, следовательно, нарушения стехиометрии соединений в присутствии водорода.

вещества в ампуле невелика, поэтому суммарная скорость роста кристаллов мала, но увеличивается пропорционально давлению пара. В этом случае кристалл растет из молекулярного пучка, а лимитирующими являются поверхностные процессы (кинетический режим).

При более высоких давлениях механизмы и скорости переноса различны в зависимости от того, присутствует инертный газ в ампуле или нет.

В отсутствие инертного газа при давлениях пара вещества от $\sim 0,1$ мм рт. ст. (т. е. $\sim 10^{-4}$ атм) до ~ 1 атм это практически наиболее важная для кристаллизации область — основную роль играет молекулярная диффузия, причем скорость переноса в первом приближении, без учета влияния стенок сосуда, пропорциональна разности давлений в зонах источника и кристаллизации. При еще более высоких давлениях становится заметным вклад конвекции (если она возможна), причем скорость конвекционного переноса пропорциональна среднему давлению в ампуле. В этой области давлений скорость переноса может быть настолько высокой, что скорость роста будет лимитироваться поверхностными процессами, скорее всего в зоне кристаллизации.

В присутствии инертного газа при давлениях $\geq 0,1$ мм рт. ст. основную роль в переносе начинает играть диффузия. Коэффициент диффузии обратно пропорционален общему давлению, поэтому при данном градиенте концентрации скорость переноса с повышением давления уменьшается, причем в практически важной области температур ($500-1000^\circ\text{C}$) лимитирующей стадией процесса кристаллизации обычно служит диффузия. При давлениях ≥ 1 атм заметную роль может играть конвекция, которая повышает скорость переноса.

Помимо влияния на скорость переноса вещества инертные газы способны воздействовать и на теплоотвод от растущего кристалла. Это проявляется в изменении морфологии, например в образовании дендритных и игольчатых кристаллов при повышенных давлениях газа.

Пересыщение в методе объемной паровой фазы определяется наиболее простым и непосредственным образом — как отношение равновесных давлений пара в зонах источника и кристаллизации (предполагается, что равновесия в зонах успевают установиться). Благодаря этой простоте метод часто используется как модельный для изучения механизма и кинетики роста кристаллов из паровой фазы.

На практике метод запаянной ампулы обычно используют для выращивания массивных монокристаллов, поскольку операции по подготовке процесса (откачка, загрузка, герметизация и т. д.) довольно трудоемки и получать таким путем тонкие пленки нецелесообразно. Для выращивания крупного кристалла желательно иметь в зоне осаждения единственную затравку. Технически, однако, довольно затруднительно вводить затравку в ампулу, поскольку ампулу запаивают при высоких температурах, когда затравка может расплавиться или испариться. Поэтому, как правило, используют спонтанно возникшие зародыши (Калдис, 1977).

Для получения крупных одиночных кристаллов без затравки необходимо предупредить массовое спонтанное образование зародышей. Обычно основную роль играет гетерогенное зарождение на стенках камеры. Чтобы дезактивировать стенки, их предварительно нагревают значительно выше температуры кристаллизации. Центрами зарождения могут здесь служить либо примесные атомы и их скопления (тогда при прогреве они испаряются, распределяясь по всему объему ампулы, или вносятся в стенки ампулы), либо участки с нарушенной структурой (тогда они термически заживают). После этого температуру зоны кристаллизации медленно снижают, опуская

Рис. 125

Схема выращивания кристаллов в ампуле при ее перемещении вдоль оси абсцисс (показано стрелкой) в зоне градиента температуры

1 — исходный материал,
2 — растущий кристалл

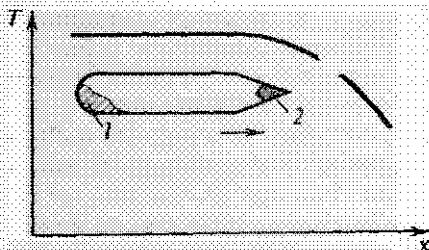


Рис. 126

Спонтанное зарождение кристаллов в ампулах разной формы

1 — растущие кристаллы,
2 — теплоотводящий шток.
Стрелками показан поток вещества

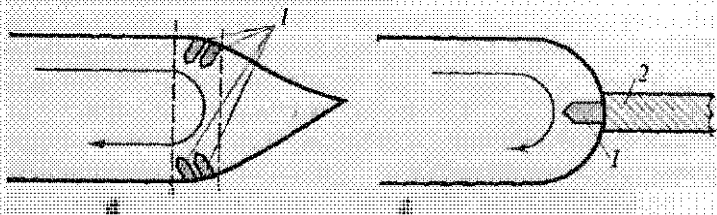


Рис. 127

Монокристалл PbSe, выращенный из пара в ампуле
(Zlotanov и др., 1974)



ее на несколько градусов ниже температуры зоны испарения. В ряде случаев прибегают к локальному снижению температуры с помощью какого-либо теплоотводящего стержня или тонкой струи холодного газа; при создании такого локального пересыщения вероятность образования большого числа зародышей мала и иногда удается получить единственный центр кристаллизации.

В одном из наиболее распространенных вариантов запаянную ампулу с вытянутым концом перемещают в зоне, где температура постепенно снижается, причем вытянутый конец первым попадает в область сравнительно низкой температуры (рис. 125). В этом конце может образоваться единственный кристалл, а если их окажется несколько, то благодаря геометрическому отбору выживет лишь один. Отметим, что проблема геометрического отбора (т. е. «выживания» отдельного кристалла) здесь сложнее, чем в случае кристаллизации из расплава, например по методу Бриджмена—Стокбаргера. При кристаллизации из пара доставка материала в суженную часть ампулы затруднена, следовательно, велика вероятность возникновения зародышей в той части ампулы, где сужение только начинается (рис. 126, а, область между штриховыми линиями), в дальнейшем эти зародыши отбирают материал из пара, и пересыщение в вытянутом конце ампулы оказывается недостаточным для зарождения кристаллов. Поэтому в последнее время чаще используют ампулы с закругленным концом, а локальное повышение пересыщения в них создают, помещая в нужном месте теплоотводящий стержень (рис. 126, б).

В последние годы значительное распространение получил *метод разборной камеры*; иногда его называют «методом горячей стенки» — *hot wall epitaxy* (Lopez-Otero, 1978). В отличие от метода запаянной камеры здесь значительно больше возможностей для управления процессом кристаллизации. С другой стороны, по конструкции кристаллизационной камеры этот метод имеет много сходного с методом молекулярных пучков, однако здесь рост происходит в условиях, очень близких к равновесным; соответственно выращенные кристаллы характеризуются высоким качеством — и по структуре, и по чистоте.

Типичная камера для кристаллизации этим методом представляет собой довольно длинную вертикальную ампулу с открытой верхней частью и с запаянным дном. На верхнюю часть накладывается держатель подложки, который одновременно служит крышкой камеры. В том случае, когда этот метод используют для кристаллизации пленок, между источником и подложкой обычно устанавливают заслонку. Кристаллизационный аппарат содержит, как правило, три независимо регулируемые печи сопротивления: одна из них нагревает цилиндрическую часть камеры, другая — ее дно, где помещается испаряемый материал (зона источника), третья нагревает подложку. Весь этот аппарат помещают в вакуумную камеру. Иногда держатель с подложкой устанавливают чуть выше ампулы, так, чтобы между ними был небольшой зазор. Такую камеру уже нельзя рассматривать как замкнутую, однако здесь сохраняется коллимированный характер потока атомов или молекул к подложке. В более сложных конструкциях предусматривается создание нескольких зон источников, содержащих различные компоненты соединений и (или) лигатуры.

Метод разборной камеры используют для выращивания преимущественно эпитаксиальных пленок, а также массивных монокристаллов соединений типа A^IVB^VI (PbS, PbSe, PbTe и их твердых растворов), $A^{II}B^VI$ (CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe и их твердых растворов), а также относительно легкоплавких соединений $A^{III}B^V$ (InSb, GaSb, InAs).

Для обеспечения стехиометрии разлагающихся соединений к основной камере присоединяют отросток с летучим компонентом и поддерживают его при определенной температуре. Таким путем выращивают монокристаллы и пленки с малой концентрацией примесей тока (Prior, 1961; Lopez-Otero, 1978).

Пример (Zlomanov e. a., 1974). В вертикальной кварцевой ампуле диаметром 20 мм, высотой 80 мм, с припаянным к верхнему концу теплоотводящим штоком создают вакуум $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. В нижнюю часть ампулы помещают источник (селенид свинца) состава, близкого к стехиометрическому. Ампулу устанавливают в печь с градиентом температуры, причем нижнюю часть ампулы нагревают до $\sim 1100^\circ\text{C}$, т. е. выше точки плавления PbSe (1080°), а верхнюю часть — до $1000-1020^\circ$, т. е. разность температур, определяющая пересыщение в зоне кристаллизации, составляет по термодинамическим измерениям $80-100^\circ$ (фактическая температура на фронте кристаллизации, по-видимому, заметно выше из-за лучеиспускания с источника и выделения скрытой теплоты превращения). Ампулу вытягивают из печи со скоростью 0,5—1,5 мм/ч, причем в верхней ее части образуется слиток, крупноблочный или монокристаллический, общим весом ~ 30 г (рис. 127).

2.4. Кристаллизация в потоке инертного газа. Этот метод тесно примыкает к предыдущему в варианте с инертным газом. Здесь различают два основных варианта: динамический, или метод переноса потоком, и квазистатический, или метод избыточного давления.

В динамическом методе кристаллизуемое вещество переносится из одной зоны в другую благодаря увлечению потоком инертного газа (см. рис. 119, а). Естественно, что по направлению потока располагают сначала более нагретую зону с испаряемым или возгоняемым источником, а затем зону кристаллизации с подложкой (или без нее). В динамическом методе кристаллизацию ведут, как правило, на затравке — здесь нет тех проблем, которые возникают с запаиванием ампулы. При кристаллизации соединений (например, ZnS , CdSe) иногда в качестве источника используют не само соединение, а его летучие компоненты, каждый из которых доставляется по особому каналу, а в зоне смещения происходят одновременно и синтез, и кристаллизация; в этом случае в зонах источников температуры могут быть ниже, чем в зоне кристаллизации (Йим, Стофко, 1976).

Обычно общее давление в зонах близко к атмосферному, превосходя его на несколько миллиметров ртутного столба. Этот перепад давлений определяет скорость потока (расход газа). Скорость потока должна быть достаточно высокой, чтобы, во-первых, обеспечить достаточную скорость переноса и, во-вторых, исключить встречную диффузию воздуха. При стандартном расходе газа ~ 1 л/мин в трубке диаметром ~ 2 см скорость потока в нагретой до $\sim 700^\circ\text{C}$ зоне составляет ~ 15 см/сек. При такой скорости потока равновесия в зонах не всегда успевают установиться, и расчет пересыщений по разности температур в зонах дает завышенные значения. На практике перепад температур между зонами источника и кристаллизации в большинстве случаев должен превосходить $20\text{--}30^\circ$, чтобы обеспечить пересыщение, достаточное для роста.

Динамическим методом обычно выращивают трехмерные и пластинчатые кристаллы, а также эпитаксиальные пленки веществ, обладающих достаточно высокой упругостью пара, — в первую очередь полупроводниковых соединений типа AlBV_6 .

Квазистатический метод осуществляют не в запаянных ампулах, а в разборных кристаллизационных аппаратах. Предварительно аппарат откачивают, отжигом обезгаживают его детали, а затем в камеру подают газ (обычно инертный) под повышенным давлением. Выходным вентилям устанавливают небольшой проток газа и в таком состоянии «подпирающего» давления проводят кристаллизацию.

Основное достоинство метода — возможность «вмешательства» в процесс кристаллизации на разных стадиях для введения примесей, для управления скоростью переноса (изменением общего давления), для перехода от режима зарождения к собственно росту и т. д.

Конструктивно близок к нему статический метод в разборных, обычно металлических аппаратах, хотя принципиально его можно было бы отнести к методу объемной паровой фазы (см. п. 2.3). Общие достоинства статического и квазистатического методов состоят в том, что облегчается процесс загрузки и разгрузки камеры (в том числе введение затравок), обеспечивается возможность кристаллизации при повышенных давлениях инертного газа, обычно до $30\text{--}50$ атм, что необходимо, например, для подавления разложения соединений или испарения летучих компонент.

Этими методами выращивают массивные кристаллы соединений AlBV_6 , карбида кремния и др.

Пример 1. В кварцевой трубке внутренним диаметром 20 мм с помощью печи сопротивления создают две зоны с приблизительно плоскими профилями температур: 850 и 750°C . В первую зону помещают кварцевую лодочку с порошком ZnSe , во вторую — кварцевую пластинку-подложку

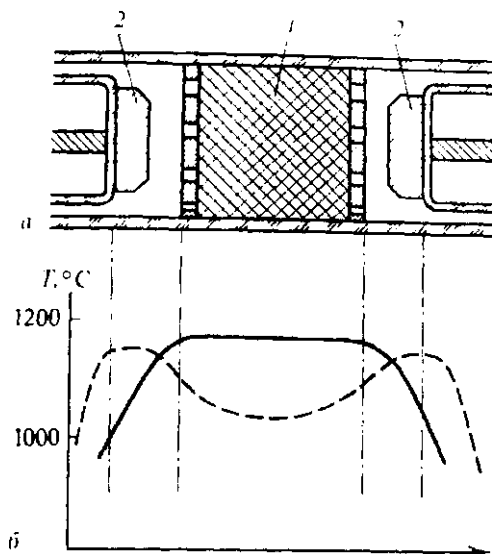


Рис. 128

Схема метода сублимации и квазистатической системы (а) и распределение температуры в трубке на подготовительной стадии (штриховая линия) и в процессе выращивания (сплошная линия) (б), по данным (Марков, Давыдов, 1971)

1 — исходный материал,
2 — растущие кристаллы

ку. Внутри трубки пропускают очищенный аргон, 1 л/мин. За 1 ч на подложке вырастают пластинчатые кристаллы ZnSe размерами $5 \times 0,2 \times 15$ мм.

Пример 2. В центральной части кварцевой трубки диаметром ~ 30 мм на участке длиной 70 мм помещают источник — порошок CdS, ограниченный с двух сторон перфорированными диафрагмами (рис. 128). По обе стороны от источника на расстоянии ~ 50 мм от диафрагм располагают симметрично кварцевые «стаканы»; внутри каждого из них к центральной части дна припаян теплопроводящий шток. Наружный диаметр «стаканов» подобран таким образом, чтобы зазор между ними и стенкой трубки составлял 0,5—1 мм. Систему вначале вакуумируют, а затем заполняют аргоном до ~ 2 атм и поддерживают небольшой проток газа, ~ 1 л/ч. Для дезактивации поверхности затравочных «стаканов» их температуру на первой стадии устанавливают выше температуры источника (штриховая линия на рис. 128), затем изменяют направление градиента на противоположное (сплошная линия). С этого момента от центральной части подставок начинают расти кристаллы, причем благодаря зазору и выбранной форме градиента предотвращается контакт растущих кристаллов со стенками трубки, следовательно, исключается возникновение напряжений в кристаллах при охлаждении и обеспечивается высокое структурное совершенство кристаллов (плотность дислокаций $\lesssim 10^3 \text{ см}^{-2}$). За несколько часов образуется кристалл из 3—5 блоков, а иногда и монокристалл весом до 250 г.

Пример 3. В центр графитовой печи помещают графитовый стакан диаметром 50 мм, высотой 100 мм, окруженный многочисленными экранами. Внутренность стакана выкладывают поликристаллическими гранулами из SiC. Температуру в стакане доводят до $\sim 2500^\circ\text{C}$ (потребляемая мощность ~ 30 кВт = $10\text{ в} \times 3000\text{ а}$), причем возникают осевые и радиальные градиенты. В процессе нагрева гранулы SiC спекаются, внутри карбидной полости благодаря сублимации образуется пар SiC, который в отдельных зонах оказывается пересыщенным, и из него спонтанно образуются пластинчатые кристаллы SiC. При умелом управлении зарождением число кристаллов невелико, и за несколько часов удается вырастить гексагональные пластинки площадью $\sim 1\text{—}5 \text{ см}^2$ при толщине 0,1—0,5 мм.

3. Методы кристаллизации с участием химических реакций

Общее для этой группы методов состоит в том, что в них участвует химическая реакция, причем роль ее не сводится просто к выделению вещества для кристаллизации: реакция активно влияет на процесс самой кристаллизации.

Участие химической реакции оказывается весьма благоприятным по ряду причин:

1) существенно расширяется перечень веществ, которые удается кристаллизовать из газовой фазы, так как отпадает требование достаточно высокой упругости пара кристаллизующего вещества;

2) резко улучшается режим кристаллизации — благодаря принципиальной обратимости химической реакции процесс протекает вблизи равновесия, т. е. при малых пересыщениях, хотя абсолютные концентрации веществ (следовательно, и скорости кристаллизации) могут быть довольно высокими;

3) химическая реакция обеспечивает стехиометрическое соотношение компонентов, образующих кристаллизующее соединение.

Благодаря отмеченным особенностям методы кристаллизации с участием химических реакций оказались весьма эффективными для получения качественных кристаллов и пленок и быстро завоевали «технологический рынок».

Всю совокупность этих методов можно грубо разбить на три большие группы:

а) методы химического транспорта, когда кристаллизующее вещество в твердом или жидком виде, взаимодействуя в зоне источника с другим веществом, превращается в газообразные соединения, которые переносятся в зону с иной температурой и, разлагаясь по обратной реакции, выделяют исходное вещество (Шефер, 1964; Nitsche, 1966);

б) методы разложения соединений, когда в зону кристаллизации вводится летучее соединение, которое под действием газообразного восстановителя и (или) высокой температуры, а также любого иного воздействия разлагается с выделением кристаллизующего вещества;

в) методы синтеза в паровой фазе, когда кристаллизующее соединение образуется в результате реакции между газообразными компонентами непосредственно в зоне кристаллизации.

Как и в предыдущем разделе, резкой границы между группами провести нельзя: многие методы с равным правом можно отнести к нескольким группам. Тем не менее каждая группа обладает спецификой, которая отражается, в частности, на конструктивном оформлении кристаллизационного процесса.

Прежде чем характеризовать отдельные группы, рассмотрим кратко некоторые общие закономерности гетерогенных химических реакций, имеющие непосредственное отношение к процессам кристаллизации.

При изучении сложного процесса удобно выделить его отдельные стадии и последовательно рассмотреть их. Наиболее общее деление включает две стадии: перенос вещества («диффузионная» стадия) и процессы на растущей поверхности («кинетическая» стадия). Стадия переноса включает доставку реагирующих веществ к растущему кристаллу и удаление продуктов реакции в газовую фазу. К процессам на поверхности относятся адсорбция реагирующих веществ, их химическое взаимодействие на поверхности, т. е. собственно реакция, и десорбция продуктов реакции.

Возможна и более детальная градация стадий поверхностных процессов, например учет поверхностной миграции к ступени, излому (см. § 8, 12, гл. I). Можно также предложить иное деление процесса кристаллизации, относя

к стадии «доставка материала» перенос вещества из объема среды к поверхности и адсорбцию, а к стадии «отвод продуктов реакции» десорбцию и удаление их в газовую фазу. Задержка доставки материала и задержка отвода продуктов реакции в равной степени способны тормозить собственно химическую реакцию.

Обозначим концентрацию реагирующего вещества в объеме через C , а концентрацию его у поверхности через $C_{\text{пов}}$. Пусть поток вещества, расходящегося на кристаллизацию в результате поверхностных процессов, равен $\beta(C_{\text{пов}} - C_0)$, где β — константа скорости реакции кристаллизации на поверхности, т. е. кинетический коэффициент поверхностных процессов кристаллизации в данном процессе (см. § 8 гл. I), а C_0 — равновесная концентрация. С другой стороны, к поверхности посредством транспортных процессов — диффузии, конвекции или молекулярного потока — подводится количество материала, составляющее $\beta_{\text{тр}}(C - C_{\text{пов}})$, где $\beta_{\text{тр}}$ характеризует суммарную скорость указанных процессов переноса. В стационарном режиме записанные потоки одинаковы, т. е.

$$\beta(C_{\text{пов}} - C_0) = \beta_{\text{тр}}(C - C_{\text{пов}}). \quad (2)$$

Отсюда

$$C_{\text{пов}} = \frac{\beta C_0 + \beta_{\text{тр}} C}{\beta + \beta_{\text{тр}}}. \quad (3)$$

Следовательно, поток вещества в кристаллическую фазу, пропорциональный скорости роста, равен

$$\beta(C_{\text{пов}} - C_0) = \frac{\beta\beta_{\text{тр}}}{\beta + \beta_{\text{тр}}}(C - C_0) = \beta_{\text{эф}}(C - C_0), \quad (4)$$

где

$$\beta_{\text{эф}} = \frac{\beta\beta_{\text{тр}}}{\beta + \beta_{\text{тр}}} \quad (5)$$

— эффективный кинетический коэффициент кристаллизации, учитывающий одновременно и реакции на поверхности, и процессы переноса в объеме.

Это соотношение примет особенно наглядный вид, если вместо самых констант скоростей реакции и диффузии рассмотрим их обратные величины

$$\frac{1}{\beta_{\text{эф}}} = \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta_{\text{тр}}}. \quad (6)$$

Следовательно, в этом простейшем случае складываются обратные скорости реакции и диффузии — так называемые диффузионное и кинетическое сопротивления.

Эта формула принимает особенно простой вид в двух предельных областях, где одна из величин β или $\beta_{\text{тр}}$ велика по сравнению с другой.

При $\beta \gg \beta_{\text{тр}}$ получаем $\beta_{\text{эф}} \simeq \beta_{\text{тр}}$. В этом случае $C_{\text{пов}} = (\beta_{\text{тр}}/\beta)C \ll C$ и скорость суммарного процесса всецело определяется скоростью диффузии.

При $\beta \ll \beta_{\text{тр}}$ получаем $\beta_{\text{эф}} \simeq \beta$ и $C_{\text{пов}} \simeq C$. Здесь скорость суммарного процесса всецело определяется кинетикой химической реакции на поверхности кристалла и не зависит от условий диффузии.

Входящие в выражение для $\beta_{\text{эф}}$ величины зависят от разных параметров. Наиболее важна зависимость от температуры. Константа скорости реакции зависит от температуры по закону Аррениуса экспоненциально:

$$\beta \sim \exp(-E/RT), \quad (7)$$

R — газовая постоянная. Величина энергии активации E для гетерогенных реакций, протекающих с заметной скоростью в наиболее важной для выращивания кристаллов температурной области от 500 до 1000° С, составляет ~20 ккал/моль, т. е. довольно значительна. Это значит, что при повышении температуры, например, на 100° скорость реакции возрастает в 3—4 раза.

С другой стороны, коэффициент диффузии в газовой фазе хотя и возрастает с температурой, но слабо, пропорционально скорости движения частиц, т. е. $D \sim \sqrt{T}$.

Поэтому при сравнительно низких температурах, как правило, процесс протекает в кинетическом режиме, а при повышении температуры наблюдается переход от кинетического к диффузионному режиму.

Эти выводы о соотношении кинетического и диффузионного режимов кристаллизации по-разному преломляются для выделенных выше трех групп методов.

При анализе химического транспорта (реализуемого чаще всего в запаянной ампуле) исходят обычно из выдвинутого Шефером (Шефер, 1964) представления о том, что равновесия в «горячей» и «холодной» зонах ампулы устанавливаются быстро, а парообразные вещества перемещаются из зоны в зону посредством диффузии, которая и определяет общую скорость кристаллизации. Температурные, газодинамические и прочие условия эксперимента в запаянной ампуле таковы, что обычно реализуется диффузионный режим.

В методах разложения соединений и синтеза в паровой фазе, реализуемых обычно в динамических системах, имеется гораздо больше свободы в выборе условий кристаллизации — температуры, концентраций газовых смесей (т. е. пересыщений), скорости потока. В то же время требования, предъявляемые к выращиваемым кристаллам, довольно высоки — обычно это эпитаксиальные полупроводниковые пленки, которые должны быть весьма однородными по структуре (лучше всего бездислокационными и с минимальной концентрацией точечных дефектов), по составу (с легированием примесями до определенного уровня) и по строению поверхности (гладкими вплоть до атомного уровня). Практика показала, что этим требованиям лучше всего удовлетворяют кристаллы, выращенные в диффузионном режиме, — здесь в меньшей степени проявляется анизотропия поверхностных процессов и связанные с ней неоднородности. Отметим, что на переход от кинетического к диффузионному режиму и обратно влияют все три основных параметра процесса — температура, концентрация, скорость потока, причем решающую роль играет температура. Влияние температуры уже рассмотрено выше. Чрезмерное повышение концентрации может перевести процесс из диффузионного режима в кинетический, поскольку реагирующие вещества адсорбируются растущей поверхностью и могут тормозить, подобно примесям, перемещение ступеней. При увеличении скорости потока неподвижный («диффузионный») слой газа над подложкой утончается, в результате диффузионный режим может смениться кинетическим. Однако в типичных условиях этот слой остается еще достаточно толстым, порядка нескольких десятых долей миллиметра и даже нескольких миллиметров.

Для практики естественно желание по возможности снизить температуру кристаллизации, чтобы упростить аппаратуру, исключить диффузию примесей в твердой фазе (что важно для полупроводников), совместить разные технологические процессы и т. д. Однако часто приходится жертвовать всеми этими преимуществами, с тем чтобы перевести процесс в диффузионный режим.

Характерен пример германия: монокристаллические слои в хлоридном процессе ($\text{GeCl}_4 + \text{H}_2$) здесь можно выращивать уже при $\sim 600^\circ \text{C}$, однако пленки приемлемого для практики качества удается получать лишь при $800\text{--}850^\circ \text{C}$ (точка плавления германия 939°C). Еще более заманчив, казалось бы, йодидный транспортный процесс: монокристаллический рост Ge здесь может быть обеспечен уже при $\sim 300^\circ \text{C}$, однако качество пленок не удовлетворительно, и поэтому практического использования он не получил. В целом для большинства веществ эпитаксиальные пленки высокого качества удается получать из паровой фазы лишь при температурах $0,75\text{--}0,90$ от точки плавления вещества по шкале Кельвина.

3.1. Химический транспорт. Представим себе некоторое вещество А (твердое или жидкое), у которого равновесная упругость пара в интервале рабочих температур невелика. Пусть, далее, это вещество, взаимодействуя по обратной реакции с каким-либо газообразным компонентом В, дает только газообразные продукты С и D, т. е. реакция



идет слева направо ($\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_D$ — стехиометрические коэффициенты). Если после переноса С и D в зону с иной температурой реакция (8) пойдет в обратную сторону, то произойдет выделение исходных веществ А и В, причем А окажется перенесенным и выделенным на новом месте. Такой процесс называют химическим транспортом.

Вещество В называется транспортирующим агентом. В качестве таких агентов обычно используют галогены (чаще всего йод, а также бром, хлор), галогеноводороды (чаще всего HCl), элементы группы VIB (серу, селен, теллур), группы VB (мышьяк, фосфор), различные химические соединения (H_2O , H_2S , SiCl_4 , AlCl_3 и др.). В принципе любые элементы или соединения, способные вступать в обратимую реакцию с данным веществом, образуя летучие продукты, могут быть использованы для его транспорта.

В связи с этим возникает вопрос: можно ли заранее, по термодинамическим данным выбрать транспортирующий агент (следовательно, и реакцию), который обеспечил бы максимальную скорость роста кристаллов вместе с достаточно высоким их качеством?

Основные сведения о транспортном процессе можно получить, зная изменение термодинамического потенциала при реакции $\Delta\Phi^0$ и теплоту реакции ΔH , которые связаны между собой с константой равновесия $\mathcal{K}_0$, выраженной через парциальные давления паробразующих компонентов, следующими соотношениями:

$$\Delta\Phi^0 = \Delta H - T\Delta S, \quad (9)$$

$$\Delta\Phi^0 = -RT \ln \mathcal{K}_0, \quad (10)$$

$$\frac{d(\ln \mathcal{K}_0)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (11)$$

$$\mathcal{K}_0 = \frac{P_C^{\nu_C} P_D^{\nu_D}}{P_B^{\nu_B}}, \quad (12)$$

где ΔS — изменение энтропии при реакции, а P_C, P_B, P_D — парциальные давления газообразных компонентов С, В и D.

Для того чтобы рост кристалла протекал при возможно малых пересыщениях и в то же время с приемлемо высокой скоростью (т. е. при больших

концентрациях реагирующих веществ), реакция должна быть в достаточной степени обратимой, что соответствует значениям $X_0 \sim 1$ или $|\Delta\Phi^0/RT| \ll 1$.

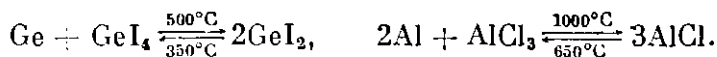
Направление переноса определяется знаком ΔH . В отличие от обычной перекоонденсации в химическом процессе вещество не всегда переносится из «горячей» зоны в «холодную». Вещество переносится в сторону холодной зоны лишь в том случае, когда $\Delta H > 0$, т. е. для эндотермической реакции; при $\Delta H < 0$ осуществляется перенос в обратном направлении (на практике чаще встречается первый случай).

Величина ΔH определяет температурную зависимость константы равновесия X_0 и соответственно необходимый перепад температур ΔT между зонами. Если ΔH чрезмерно велика, то высокие пересечения, вызывающие спонтанное зарождение, могут возникнуть уже при малых ΔT ; в этом случае создаются трудности с контролем температуры. Если, с другой стороны, ΔH слишком мала, то могут потребоваться столь высокие перепады ΔT , что возникнут экспериментальные трудности иного рода: в горячей зоне температура, как правило, не должна превышать $\sim 1100^\circ\text{C}$ (область размягчения кварца — типичного материала для ампул), а в другой зоне температуру нежелательно понижать из-за опасности торможения поверхностных процессов (особенно если это зона кристаллизации).

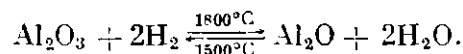
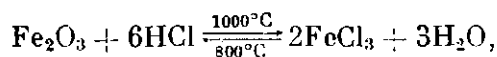
Значения ΔH и ΔS для большинства веществ протабулированы. Поэтому, рассчитав $\Delta\Phi^0$, можно практически для любого вещества подобрать подходящую транспортную реакцию. Таким образом, метод выращивания кристаллов с помощью химического транспорта в достаточной мере универсален.

Вот типичные примеры транспортных реакций, используемых для выращивания кристаллов.

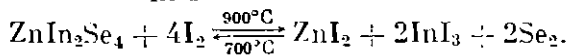
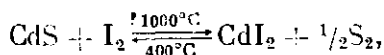
1. Транспорт элементов посредством реакции диспропорционирования:



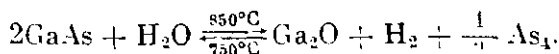
2. Транспорт окислов с помощью хлористого водорода или водорода:



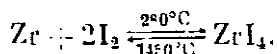
3. Транспорт халькогенидов с помощью йода:



4. Транспорт в парах воды:



5. Подвидный транспорт для получения чистых металлов («процесс Ван Аркеля и Де Бура»):



Во всех примерах, кроме последнего, вещество переносится из горячей зоны в холодную. Существуют также системы (например, $\text{W}-\text{Cl}-\text{CO}$), где в зависимости от температур и давлений направление транспорта может меняться.

Рассмотрим теперь различные варианты кристаллизационных систем. Они могут быть замкнутыми, проточными или квазизамкнутыми.

Замкнутая система. Простейшее экспериментальное устройство представляет собой запаянную ампулу, в одном конце которой, в зоне источника, располагают переносимый материал, в другом конце, в зоне кристаллизации, происходит его осаждение. В ампулу вводят некоторое количество транспортирующего агента и помещают ее в область температурного градиента. Процесс кристаллизации здесь во многом сходен с процессом в методе объемной паровой фазы (см. п. 2.3): те же механизмы массопереноса в зависимости от общего давления в ампуле, те же проблемы с затравкой или спонтанным зарождением. Принципиальное отличие состоит в том, что здесь благодаря химическому взаимодействию резко увеличивается содержание переносимого вещества в паровой фазе и, следовательно, оказывается возможной кристаллизация веществ, которые при тех же температурах обладают ничтожной упругостью пара. Замечательная особенность метода запаянной ампулы состоит в том, что уже ничтожных количеств транспортирующего агента достаточно для переноса практически неограниченной массы вещества: освобождающийся при кристаллизации агент диффундирует в зону источника, вновь захватывает вещество, переносит его и т. д.; иными словами, процесс оказывается циклическим. Благодаря многократному участию одного и того же переносчика обеспечивается высокая чистота выращенных кристаллов. Другое достоинство замкнутой системы состоит в том, что она удобна для исследования механизмов и кинетики кристаллизации.

В ампуле можно создавать вакуум, или она может быть заполнена газом (аргоном, водородом, гелием), что позволяет до некоторой степени управлять массопереносом. Обычно используют трубчатые ампулы из кварцевого стекла; они позволяют выращивать вполне качественные кристаллы при температурах до $\sim 1100^\circ\text{C}$. Один из таких процессов описан в конце п. 3.1 (пример 1).

Заслуживают внимания две нестандартные конструкции ампул.

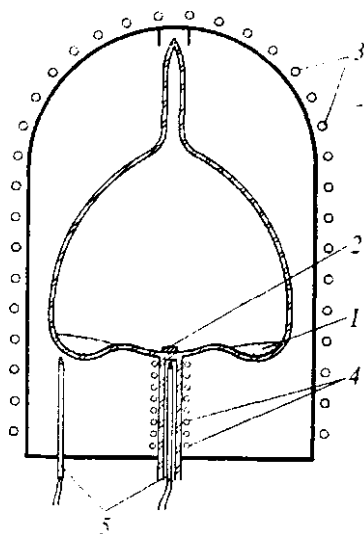
А. Для преодоления трудностей, связанных с множественным спонтанным зарождением (см. п. 2.3), используют ампулу типа изображенной на рис. 129. Материал источника размещают по периферии ампулы вокруг центральной площадки, температура которой ниже благодаря припаиваемому к ней теплоотводящему штоку, так что создается радиальный градиент температуры. Благодаря такой конструкции, во-первых, обеспечивается равномерное (всестороннее) питание растущего кристалла на площадке; во-вторых, облегчается операция введения готовой затравки в ампулу через срез в верхней части. Кроме того, на систему накладывают колебания температуры с амплитудой $10-12^\circ$ и периодом $5-20$ мин с тем, чтобы в течение каждого периода затравка некоторое время растворялась. Если используется спонтанная кристаллизация, то смена периодов пересыщения и недосыщения обеспечивает селекцию зародышей. Смена роста и растворения на стадии разрастания зародыша или затравки также оказывает благотворное влияние на качество кристаллов, поскольку растворяются в первую очередь участки дефектного роста. Таким путем были получены, например, монокристаллы труднокристаллизуемых материалов Fe_3O_4 и HgI_2 .

Б. Для сверхвысокотемпературного ($\geq 2000^\circ\text{C}$) химического транспорта используют молибденовые ампулы. Основная идея этого метода, принадлежащего Калдису (Kaldis, 1968), состоит в том, что при температурах $\geq 1700^\circ\text{C}$ соединения молибдена с йодом — практически универсальным транспортирующим агентом — неустойчивы, следовательно, перенос молибдена исклю-

Р и с. 129

Камера для выращивания кристаллов в ампуле с радиальным градиентом и периодическими колебаниями температуры (по данным (Scholz, Kluckow, 1987; Scholz, 1989; Scholz, 1974))

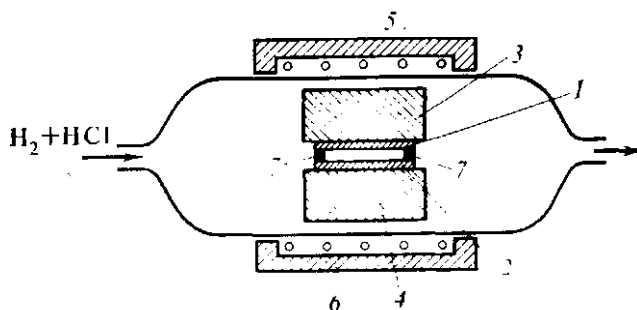
- 1 — исходный материал,
- 2 — затравка,
- 3 — основной нагреватель,
- 4 — дополнительный нагреватель,
- 5 — термопары



Р и с. 130

Схемы сэндвич-процесса

- 1 — пластина-подложка,
- 2 — пластина-источник,
- 3 и 4 — графитовые блоки,
- 5 и 6 — инфракрасные лампы,
- 7 — кварцевые прокладки (показаны только две)



чается. Этим методом были выращены, в частности, монокристаллы сульфидов и оксидов европия, а также ряда других тугоплавких соединений.

Проточная система при химическом транспорте аппаратно оформляется так же, как при физической конденсации (см. п. 2.4). Принципиальное отличие состоит в том, что здесь первой по ходу потока обязательно должна располагаться высокотемпературная зона (хотя для большинства транспортных реакций источник должен находиться при более высокой температуре). Проточная система более технологична, чем замкнутая, поскольку позволяет вмешиваться в процесс на разных его стадиях, вводить примеси и т. д.

Метод квазизамкнутой системы, «сэндвич-метод» или «метод малого зазора» (Nicol, 1963) сочетает в себе основные достоинства кристаллизации пленок в замкнутой и проточной системах. Сущность его заключается в следующем. Две плоскопараллельные пластинки располагают параллельно друг другу на расстоянии, малом в сравнении с размерами пластин, и создают между ними перепад температур (рис. 130). Благодаря малости расстояния между пластинками (десятые доли миллиметра) интенсивность переноса гораздо больше, чем в ампулах, которые обычно имеют длину несколько сантиметров. В этом состоит одно из главных достоинств метода. Далее, поскольку обмен с окружающей средой ослаблен, одно и то же количество транспортирующего агента многократно участвует в переносе, следовательно, уменьшается опасность загрязнения кристалла примесями (в этом отношении метод квазизамкнутой системы близок к методу ампулы). Наконец, чаще

всего метод квазизамкнутой системы осуществляют в системе с небольшим потоком газа (хотя в принципе его можно проводить и в запаянной ампуле), следовательно, как и в проточном методе, появляется возможность «вмешиваться» в процесс, т. е. такой процесс относительно легко управляем.

Отметим два недостатка сандвич-метода:

а) из-за относительной замкнутости затруднена очистка поверхности подложек от окислов и прочих загрязнений, по этой причине пленки растут более дефектными, чем, например, в проточных методах, где подложки очищают в камере перед наращиванием;

б) скорость роста пленок сильно зависит от расстояния между пластинками (особенно при самых малых расстояниях), поэтому малейший перекося «сэндвича» приводит к заметным неоднородностям толщины пленки.

По этим двум причинам сандвич-метод не нашел применения в технологической практике, хотя в экспериментах по росту его применяют довольно часто.

Приведем примеры нескольких методик химического транспорта.

Пример 1. Тщательно очищенную кварцевую ампулу диаметром 18–20 мм, длиной 150–200 мм с полусферическими торцами и штоком, как на рис. 126, б, откачивают до $\sim 10^{-5}$ мм рт.ст., загрузив ее предварительно порошком ZnSe . Из специального отростка в ампулу перегоняют йод из расчета ~ 5 мг/см³ и ампулу отпаивают. Ампулу выдерживают ~ 10 ч при обратном перепаде температур (700°C в зоне источника и 800°C в зоне кристаллизации), при этом вещество перегоняется в противоположный конец и зона кристаллизации очищается от возможных зародышей. Затем устанавливают нормальный перепад: 800°C в зоне источника и 780°C в зоне кристаллизации. За 10 сут в области штока (зона кристаллизации) вырастает 3–5 монокристаллов селенида цинка размерами $\sim 3 \times 5 \times 10$ мм.

Пример 2. Монокристаллические пластинки 1 и 2 из арсенида галлия диаметром 18–20 мм располагают параллельно друг другу (см. рис. 130), фиксируя зазор 0,2 мм между ними с помощью трех кварцевых прокладок 7. Пластинки приводят в контакт с двумя массивными графитовыми блоками 3 и 4 и весь этот агрегат помещают в кварцевую камеру, через которую пропускают поток H_2 со скоростью ~ 2 л/ч. Против графитовых блоков располагают инфракрасные лампы 5 и 6 мощностью ~ 1 кВт каждая. На первой стадии включают лампу 5, которая разогревает блок 3 и пластинку 1 до $\sim 750^\circ\text{C}$, в то время как пластинка 2 за счет теплопередачи принимает температуру $\sim 650^\circ\text{C}$. К потоку H_2 добавляют $\sim 1\%$ HCl , и за 5 мин поверхность пластинки 1 очищается от основных загрязнений. На второй стадии выключают лампу 5 и включают 6; благодаря обращению градиента температур на пластинке 1 за 10 мин вырастает эпитаксиальная пленка GaAs толщиной ~ 30 мкм.

3.2. Методы разложения соединений. Особенность этой группы методов состоит в том, что создается единственная высокотемпературная зона, в которую поступает поток газовой смеси, содержащей разлагаемое соединение. В этой зоне протекает реакция и происходит выделение и осаждение вещества (обычно на монокристаллической подложке-затравке), а продукты реакции уносятся потоком. Принято считать, что реакция протекает гетерогенно, на поверхности подложки. При этом, однако, надо иметь в виду, что, во-первых, часто большую роль играют реакции в паровой фазе с образованием промежуточных соединений или радикалов; во-вторых, не исключается выделение самого вещества в паровой фазе вблизи растущей поверхности, хотя проверить это экспериментально нелегко.

Различают два основных метода: восстановлению и термическое разложение (пиролиз) соединений.

Типичным *восстановителем* служит водород (он же газ-носитель); иногда используют окись углерода CO или пары металлов, например цинка. Типичные разлагаемые соединения — хлориды (и вообще галогениды). Как правило, выбирают соединения, обладающие достаточной упругостью пара при комнатной температуре, чтобы исключить их конденсацию в газовых коммуникациях.

Типичный пример такого процесса — получение пленок кремния восстановлением его тетрахлорида водородом (Шефталъ и др., 1957; Сквицов и др., 1978; Тойерер, 1963; Bloem, Giling, 1978):



Возможны и другие реакции (например, с трихлорсиланом SiHCl_3 или дихлорсиланом SiH_2Cl_2). Аналогичен процесс получения германия из GeCl_4 .

Принципиальная схема процесса приведена на рис. 131. Водород из баллона 1, пройдя систему газоочистки 2, поступает при давлении, слегка превышающем атмосферное, в газораспределительную систему, содержащую расходомер-ротаметр 3, вентили 4, испаритель с жидким хлоридом 5 и обратный холодильник 6. Из газораспределительной системы со скоростью ~ 1 л/мин выходит смесь, содержащая $\sim 1\%$ газообразного соединения. Она поступает затем в реактор, где при высокой температуре происходит осаждение вещества. Наиболее распространены реакторы, изображенные на рис. 132: вертикальный (а) или горизонтальный (б) с индукционным нагревом и реактор (в) типа «бочки» с джоулевым нагревом изнутри. Недавно был предложен новый вид реактора для массового производства эпитаксиальных структур (Van, 1978б). В этом реакторе пластины-подложки укрепляются в вертикальном положении параллельно друг другу, а газовая смесь подается из множества отверстий, расположенных напротив просветов между подложками (рис. 132, г). Если в реакторе установлены монокристаллические подложки с достаточно чистой и совершенной поверхностью, то растут ориентированные автоэпитаксиальные или гетероэпитаксиальные слои. Добавляя к газовой смеси пары соединений легирующих элементов (например, AsCl_3 или VBBr_3), выращивают пленки *n*- или *p*-типа с различными свойствами. Для замедления диффузии легирующих примесей в твердой фазе и упрощения аппаратуры стремятся по возможности снизить температуру кристаллизации, однако при относительно низких температурах ($\lesssim 1100^\circ\text{C}$) резко увеличивается плотность несовершенств в кристаллах, поэтому обычно выбирают промежуточные температуры. Например, пленки кремния кристаллизуют из хлоридно-водородной смеси при $1150\text{--}1200^\circ\text{C}$, хотя в принципе и при $\sim 900^\circ\text{C}$ могут быть выращены монокристаллические слои. Существенно, что снижение эпитаксиальной температуры прямо связано с чистотой водорода по кислороду, причем одинаковым парциальным давлением остаточного кислорода в водороде и в вакууме (см. п. 1.4) соответствуют близкие значения эпитаксиальной температуры (Сквицов и др., 1978). Отсюда следует общность механизма действия отравляющих примесей.

Для понимания механизма кристаллизации восстанавливаемого вещества существенную информацию дают зависимости скорости роста кристалла от температуры, концентрации разлагаемого соединения, скорости газового потока.

Зависимость от температуры здесь носит аррениусовский характер активационного процесса: так, построение в координатах логарифм скорости

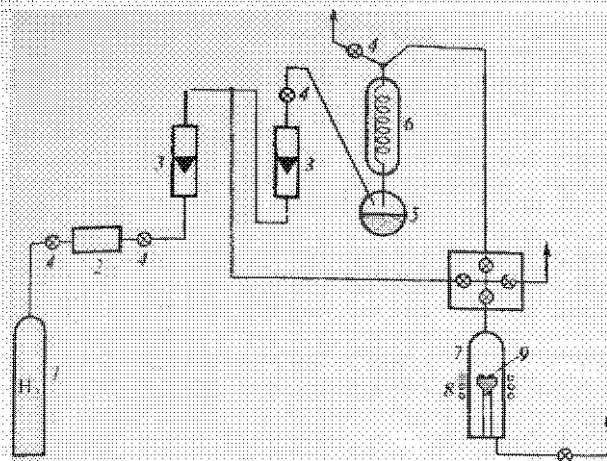


Рис. 131

Схема кристаллизационной установки для выращивания изолона в хлоридно-водородном процессе

- 1 — баллон с водородом,
- 2 — система газоочистки,
- 3 — расходомер,
- 4 — вентили,
- 5 — испаритель,
- 6 — холодильник,
- 7 — реактор,
- 8 — индуктор,
- 9 — поддоник.

Стрелками показано направление обработанных газов

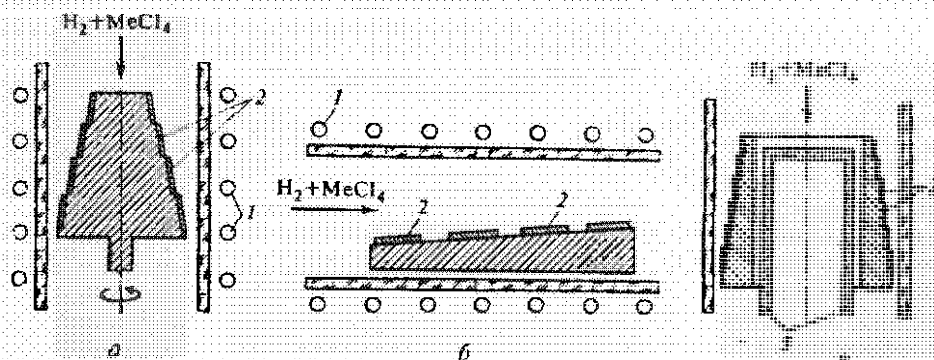


Рис. 132

Различные конструкции реакторов для осаждения эпитаксиальных пленок кремния или германия ($Me = Si, Ge$)

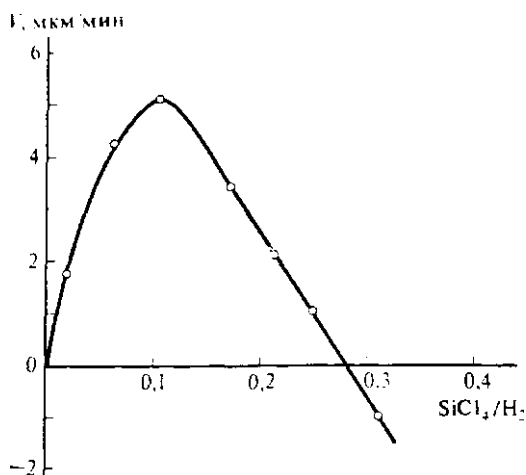
- 1 — индуктор,
- 2 — подложка,
- 3 — графитовый нагреватель сопротивления,
- 4 — газораспределитель.

роста — обратная температура в градусах Кельвина дает, например, для реакции (13) энергию активации от 10 до 40 ккал/моль. Энергии активации оказываются различными в реакторах разных конструкций, в которых газовая смесь до подхода к подложкам испытывает разную степень разогрева, т. е. имеет разную предисторию. Можно полагать, что существенную роль здесь играют промежуточные реакции с образованием, например, $SiCl_2$:



Рис. 133

Типичная зависимость скорости роста V пленок кремния в хлоридно-водородном процессе от исходной концентрации SiCl_4/H_2 (в молярных долях) (Тейерер, 1963). Температура осаждения 1270°C , скорость газового потока 1 л/мин



Об этом же свидетельствуют термодинамический расчет и экспериментальная зависимость скорости роста от концентрации SiCl_4 в исходной смеси (Steinmaier, 1963). Расчет показывает, что в практически важной области температур ($1000-1300^\circ\text{C}$) основными компонентами газовой фазы для реакции (13) являются H_2 , SiCl_2 , HCl , SiCl_4 , SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 , в то время как концентрации других продуктов (SiCl , SiH_3Cl и т. д.) ничтожны (Sirtl et al., 1974). Этот вывод подтверждается масс-спектрометрическим экспериментом (Ban, 1978a). Кроме того, из расчета следует, что скорость роста в зависимости от исходной молярной концентрации SiCl_4/H_2 должна проходить через максимум, а при больших концентрациях становиться отрицательной, т. е. подложка должна испытывать травление, что подтверждается экспериментом (рис. 133). Следовательно, для данного процесса с увеличением концентрации пересыщение может снижаться, а качество кристаллов соответственно повышаться, что подтверждается непосредственными экспериментами.

Зависимость скорости роста от скорости потока (увеличение скорости роста с выходом на насыщение) свидетельствует о существовании неподвижного газового слоя над подложкой, причем модельные эксперименты показали, что в горизонтальном реакторе (см. рис. 132,б) этот слой может достигать нескольких миллиметров (Eversteyn et al., 1970).

Для практики важно обеспечить высокую производительность процесса (обычно в реактор помещают до 100 пластин-подложек, диаметром 30–50 мм каждая) при достаточной однородности нарастающего слоя по толщине (разброс от пластины к пластине и в пределах данной пластины не более $\pm 2\%$). С этой целью пластины устанавливают под углом $5-15^\circ$ к потоку (см. рис. 132), увеличивают скорость потока до ~ 5 л/мин и концентрацию SiCl_4/H_2 до ~ 5 мол. %. В таком случае обеднение смеси по ходу потока компенсируется притоком вещества из удаленных от подложек участков потока. Типичная скорость роста пленки в этом процессе ~ 3 мкм/мин при $\sim 1200^\circ\text{C}$.

Структурное совершенство эпитаксиальных пленок чрезвычайно важно для использования их в микроэлектронике. К сожалению, редко удается вырастить пленки, которые по совершенству были бы такими же или лучше, чем подложка, поскольку помимо несовершенств подложки (обычно это дислокации, переходящие в пленку), возникают новые — и по количеству, и по типу — несовершенства, развивающиеся от границы подложка — пленка. Типичные несовершенства эпитаксиальных слоев — дислокации, в том числе

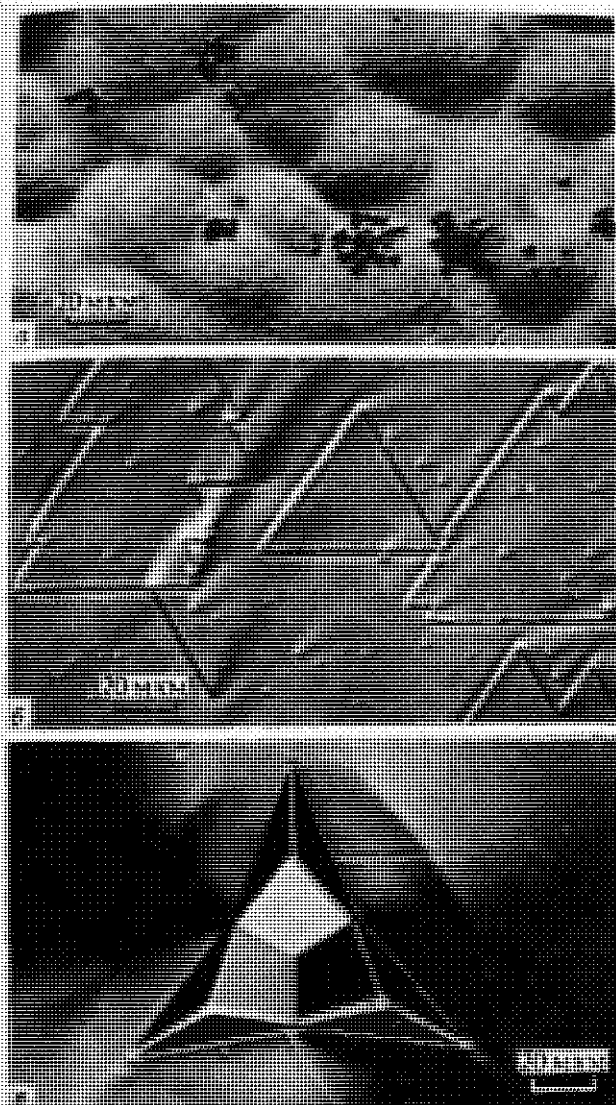


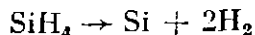
Рис. 134

Типичные несовершенства автоэпитаксиальных пленок германия

- а — свопления ямок травления, соответствующих пучкам дислокаций (дислокации обычно образуются при сравнительно низких температурах кристаллизации) (фото Е. П. Гваргизова);
- б — следы дефектов упаковки на поверхности (111) (фото Е. П. Гваргизова);
- в — стройные пирамиды, образующиеся в результате поверхностного двойникования в слою (111) (Гваргизов, 1964).
- Снимки получены в оптическом микроскопе

пучковые (рис. 134, а), дефекты упаковки (рис. 134, б), микродвойники (рис. 134, в). Общеизвестно, что причиной их возникновения служат примесные, главным образом окисные, частицы на подложке, хотя механизмы возникновения несовершенств в пленках до конца не выяснены. Единственный путь их устранения — тщательная очистка подложек, причем особенно эффективна и чаще всего используется на практике наиболее радикальная очистка — газовое травление, при котором удаляется приповерхностный слой подложки толщиной ~ 5 мкм. Газовое травление проводят обычно в потоке смеси $\text{H}_2 + \text{HCl}$, но используют также и $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$, $\text{H}_2 + \text{SF}_6$, $\text{He} + \text{Cl}_2$ или $\text{H}_2 + \text{He} + \text{HF} + \text{HI}$ (Скворцов и др., 1978).

Рассмотрим теперь методы *термического* разложения. Типичным примером может служить *силановый* метод получения кремния (Gupta, 1971). Моносилан SiH_4 (в обычных условиях газообразное вещество) разлагается уже при $\sim 700^\circ \text{C}$, однако практически процесс ведут при $\sim 1000\text{--}1050^\circ \text{C}$. Технологически этот процесс проще хлоридного (отпадает необходимость в громоздких испарителях и холодильниках, управление газовыми потоками поддается автоматизации и т. д.), однако получаемые пленки менее совершенны, вероятно, из-за того, что реакция



практически необратима. Качество пленок повышают, примешивая к смеси $\text{SiH}_4 + \text{H}_2$ газообразный HCl и возвращаясь, следовательно, к обратимому хлоридному процессу; такой комбинированный метод в большей степени, чем простой силановый, нашел применение в промышленности для выращивания автоэпитаксиальных пленок кремния.

В последнее время получили распространение методы восстановления и разложения соединений при пониженных (против атмосферного) давлениях, что открывает новые технологические возможности. Приведем два примера.

1. При разложении моносилана скорость осаждения кремния лимитируется десорбцией водорода с подложки, следовательно, при понижении давления водорода или при замене водорода гелием скорость осаждения увеличивается и оказывается возможным выращивать эпитаксиальные слои при сравнительно низких температурах (Chiang, Looney, 1973; Townsend, Uddin, 1973). Такая ситуация складывается при суммарном давлении смеси $\sim 10\text{--}100$ мм рт.ст. То же самое наблюдается в хлоридно-водородной системе (Duchemin e. a., 1978).

2. При еще более низких давлениях (0,5—1 мм рт.ст.) перенос вещества даже в узких зазорах (2—5 мм) протекает довольно быстро по сравнению с химической реакцией. Это позволяет устанавливать подложки относительно плотно одну к другой в реакторе, подобном изображенному на рис. 132, г. В условиях однородного температурного поля, характерного для нагрева зоны кристаллизации с помощью печей сопротивления, отмечается высокая однородность получаемых пленок по толщине и по составу. Таким образом, существенно повышается производительность процесса (Rosler, 1977).

Наряду с типичными полупроводниками — кремнием, германием — многие другие элементы могут быть получены путем восстановления или разложения их летучих соединений. Таким путем, например, создают различные покрытия из тугоплавких металлов (Иванов и др., 1974). Особого внимания заслуживает кристаллизация из газовой фазы такого уникального материала, как алмаз. Автоэпитаксиальное наращивание пленок алмаза на затравочных кристаллах природного алмаза проводят путем термического разложения газообразных углеродсодержащих соединений при давлении вблизи 1 атм и при температурах около 1000°C , т. е. в области термодинамической метастабильности алмаза (Спицын, 1972; Derjaguin e. a., 1975).

Наконец, путем восстановления или разложения летучих соединений могут быть получены и кристаллы некоторых соединений. Например, кристаллы, пленки и нити карбида кремния выращивают при разложении метилтрихлорсилана CH_3SiCl_3 , диметилдихлорсилана $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ и триметилхлорсилана $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (von Muench, Pettenpaul, 1978).

Благодаря целому ряду достоинств — относительной простоте аппаратуры, высокой производительности при хорошей воспроизводимости результатов, легкой приспособляемости к массовому производству — методы кри-

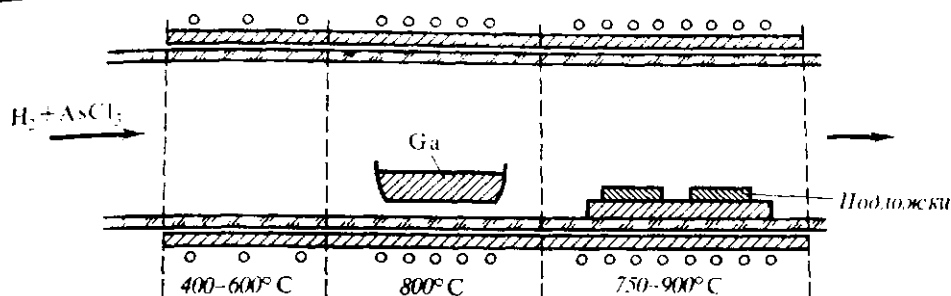


Рис. 135

Схема установки для выращивания эпитаксиальных плёнок GaAs в хлоридной системе $H_2 + AsCl_3 + Ga$

сталлизации путем восстановления и разложения летучих соединений стали основными в современной эпитаксиальной технологии полупроводников (Curtis, 1971; Hammond, 1978), а также во многих других отраслях науки и техники (Фейст и др., 1972).

3.3. Методы химического синтеза. Эти методы используют для получения кристаллов соединений. Сущность их состоит в том, что в высокотемпературной зоне приводят во взаимодействие пары двух, трех и более элементов или их соединений, причем реакция синтеза протекает, как правило, на поверхности кристалла-подложки. В тех случаях, когда исходные соединения летучи, достаточно иметь единственную высокотемпературную зону, и аппаратное оформление методов здесь аналогично рассмотренным в предыдущем разделе. В других случаях, когда хотя бы один из реагирующих компонентов нелетуч, используют двух-, трех- и многозонные печи, обычно с джоулевым нагревом.

Рассмотрим конкретные методы кристаллизации важнейших классов соединений.

Карбид кремния. Обычно используют летучие или газообразные соединения: $SiCl_4$ и CCl_4 , $SiCl_4$ и CH_4 , SiH_4 и CCl_4 , $SiCl_4$ и C_2H_6 . Реакцию проводят в потоке водорода при $1200-1500^\circ C$, причем образуется кубическая β -модификация SiC. В качестве подложек используют пластинки гексагонального α -SiC, а также кремния, сапфира, графита и т. д. Иногда источником кремния служит его расплав, поскольку упругость пара над ним при $1500^\circ C$ уже значительна.

Полупроводниковые соединения $A^{III}BV$. Типичный представитель этого класса веществ — арсенид галлия. Для выращивания его кристаллов и плёнок разработаны промышленные методы, которые служат основой для получения и других соединений $A^{III}BV$. Рассмотрим типичный — хлоридный — метод получения GaAs.

Схема процесса изображена на рис. 135. Кварцевую трубку помещают в трехзонную печь. Поступающая в трубку газовая смесь состоит из H_2 и $AsCl_3$. В первой зоне, нагретой до $400-600^\circ C$, происходит восстановление $AsCl_3$, и во вторую зону, нагретую до $800^\circ C$ и содержащую лодочку с галлием, поступают пары HCl и мышьяка. В самом начале процесса мышьяк насыщает расплав галлия до $\sim 2,25$ ат. % (в соответствии с фазовой диаграммой), после чего мышьяк, не расходуясь, переносится в третью зону. Вместе с ним переносится GaCl — продукт взаимодействия HCl с галлием. В третьей зоне при температурах $750-900^\circ C$ располагаются монокристаллические пластинки GaAs, на поверхности которых и происходит синтез соединения из

парообразных компонент. В этом процессе, следовательно, сочетаются разложение, транспорт и синтез. Аналогично могут быть получены кристаллы GaP, InAs и др., а также смешанные кристаллы на их основе. Достоинство этого метода для практических целей состоит в том, что основные исходные материалы Ga и AsCl₃ легко очищаемы и, следовательно, обеспечивают получение кристаллов высокой чистоты (Дилоренцо, 1976).

Существуют и другие методы синтеза соединений A^{III}B^V, в которых источниками элементов III и V групп служат разные их соединения или разные транспортные процессы.

В гидридном методе источником элемента V группы служит гидрид, а III группы — хлорид, образующийся при взаимодействии металла с хлористым водородом. Например, газовую смесь H₂ + AsH₃ приводят во взаимодействие при 850° С с газовой же смесью, которая образуется при пропускании H₂ + HCl над галлием при 750° С.

Отметим также метод получения соединений A^{III}B^V с помощью металлоорганических источников. Особенность этого метода состоит в том, что источником элемента III группы служит его металлоорганическое соединение (при комнатной температуре жидкость с достаточно высокой упругостью пара) и что для кристаллизации достаточно иметь единственную нагретую зону. Например, для кристаллизации GaAs используют смесь триметилгаллия (CH₃)₃Ga и арсина AsH₃ в водороде; соединение GaAs синтезируется и пленка кристаллизуется при 650—750°. Основное достоинство этого метода состоит в том, что благодаря отсутствию в среде хлоридов, способных образовывать с подложкой побочные продукты, облегчается кристаллизация пленок GaAs на сапфире, шпинели и т. д. Этим методом были получены практически все соединения типа A^{III}B^V, в том числе смешанные кристаллы типа GaAsP, GaInAs и др. (Манасевит, 1976).

В самое последнее время, особенно в связи с нуждами оптоэлектроники, внимание исследователей привлекают тугоплавкие соединения типа GaN, AlP, BP, BN, AlN и др. с шириной запрещенной зоны ~ 2—3 эв. Для их получения используют ряд новых процессов. Например, для выращивания кристаллов и пленок GaN приводят во взаимодействие в высокотемпературной зоне (1000—1100° С) два потока: смесь NH₃ + H₂ и пар Ga, переносимый водородом. Для выращивания кристаллов и пленок нитрида бора используют смеси BBr₃ + H₂ и NH₃ + H₂, для фосфида бора BBr₃ + PCl₃ + H₂ или B₂H₆ + PH₃ + H₂ и т. д. (Фейст и др., 1972; Shohno et al., 1978).

Полупроводниковые соединения A^{III}B^VI. Простейший метод синтеза состоит в том, что приводят во взаимодействие пары элементов (например, кадмия и серы для CdS), переносимые инертным газом (аргоном). В другом случае используют пары Cd и H₂S. В одном из новейших методов используют отмеченный выше металлоорганический процесс (Манасевит, 1976). Например, для кристаллизации сульфидов и селенидов цинка и кадмия используют H₂S или H₂Se и диэтилцинк или диметилкадмий. Для кристаллизации теллуридов и второй элемент получают разложением металлоорганического соединения — диметилтеллура. Температуры кристаллизации 500—750° С.

В заключение отметим, что, хотя каждый из рассмотренных выше методов может быть использован для выращивания и массивных кристаллов, и пленок, существует определенная специализация, как и в методах, использующих физическую конденсацию: транспортные методы с ампулой и точечный метод используют в основном для получения массивных кристаллов, квазизамкнутый транспортный, а также методы разложения соединений — для получения пленок, методы синтеза — для того и другого.

4. Кристаллизация из пара через слой жидкой фазы

4.1. Общие представления о механизме роста пар—жидкость—кристалл (ПЖК). В 1964 г. Вагнер и Эллис открыли новый механизм роста — «пар — жидкость — кристалл» (ПЖК) (см. (Вагнер, 1973)). Суть его состоит в следующем. Представим себе, что на монокристаллической пластинке Si ориентации (111) лежит частица золота. При нагреве частица в соответствии с фазовой диаграммой Au — Si эвтектического типа (с температурой эвтектики $\sim 370^\circ\text{C}$) сплавляется с подложкой, образуя каплю раствора-расплава Si в Au (рис. 136). Если в газовое пространство над нею ввести реакционную смесь, например $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$, то на поверхности капли начнется выделение вещества, раствор Si в Au окажется пересыщенным и на границе с кристаллом будет осаждаться Si. В результате этого капля будет отодвигаться от подложки, а под нею будет расти призматический столбик Si, продолжая эпитаксиально по подложку, причем диаметр столбика определяется диаметром капли.

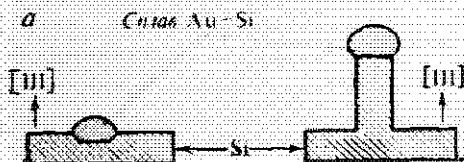
Физическая сущность механизма роста ПЖК связана со строением и свойствами фазовых границ пар—жидкость и жидкость—кристалл. Например, у жидкой фазы поверхность можно считать существенно шероховатой, т. е. характеризующейся высоким коэффициентом конденсации, в то время как у плотноупакованной грани, например грани (111) кристалла кремния, коэффициент конденсации относительно мал. Абсолютные значения этих коэффициентов для кристаллизации из собственного пара и из химического соединения могут существенно различаться, но для проявления механизма ПЖК важно, что для поверхности жидкости они значительно выше, чем для грани кристалла. Например, при росте нитевидных кристаллов Si в силановом и хлоридном процессах коэффициент выделения¹ атомов Si из соответствующего соединения составляет в типичных условиях $\sim 10^{-3}$ для жидкой и $\sim 10^{-5}$ для кристаллической поверхности, следовательно, эффективность жидкой фазы для гетерогенной химической реакции примерно в 10^2 раз выше, чем кристаллической (Гиваргизов, 1975; Bootsma, Gassen, 1971).

Другой существенный фактор, определяющий скорость роста по механизму ПЖК, относится к зарождению новых кристаллических слоев на границе жидкость—кристалл. Эксперименты показывают (Гиваргизов, 1977), что именно процессы на этой границе составляют наиболее медленную стадию из четырех последовательных стадий, из которых складывается механизм ПЖК. Эти стадии таковы: 1) перенос вещества в газовой фазе; 2) конденсация и химическая реакция на границе пар — жидкость; 3) диффузия в жидкой фазе; 4) встраивание частиц в решетку растущего кристалла. Последняя стадия, как наиболее медленная, и определяет общую скорость процесса. В типичных случаях межфазная энергия границы кристалл — расплав в 5—10 раз меньше соответствующей энергии границы кристалл — пар. Следовательно, скорость образования двумерных зародышей на границе жидкость — кристалл во много раз больше, чем на границе пар — кристалл. Это обстоятельство в сочетании с повышенным коэффициентом конденсации на поверхности жидкости, с малым диффузионным сопротивлением в каплях микронных размеров, а также с защитным (против нежелательных примесей) действием жидкой фазы обеспечивает резкое увеличение

¹ Под коэффициентом выделения понимается отношение числа атомов, присоединившихся к поверхности кристалла, к числу молекул исходного соединения, падающих на эту поверхность. Это аналог коэффициента конденсации в условиях химической реакции.

Рис. 136

Схема роста нитевидных кристаллов по механизму пар — жидкость — кристалл (а) и нитевидные кристаллы GaAs на подложке (001) GaAs (б) Вид сверху (угол падения луча в растровом (сканирующем) электронном микроскопе 0°). Кристаллы растут преимущественно в четырех наклонных направлениях $\langle 111 \rangle$, а также некоторые — по нормали к грани (001) (Е. П. Гиняризов, 1975)



скоростей роста по механизму ПЖК в сравнении с ростом по механизму пар — кристалл¹. Различие скоростей тем заметнее, чем ниже температура, поэтому нитевидные кристаллы часто образуются при температурах, на $100\text{--}200^\circ$ ниже температур роста массивных кристаллов и пленок из газовой фазы.

Рассмотрим случай, когда фазовая граница жидкость — кристалл образована двумя разными гранями, одна из которых более плотноупакованная. Свободная энергия этой грани меньше, чем у другой, следовательно, барьер для двумерного зарождения на ней выше, а скорость роста соответственно меньше, чем у другой грани. Поэтому площадь первой грани будет увеличиваться, а площадь второй, более быстро растущей грани — уменьшаться, и в конце концов вторая грань исчезнет, выклинится. На фронте кристаллизации, составленном большим числом граней, будут выклиниваться все грани, кроме наиболее плотноупакованных. По этой причине, например, на подложках (110) или (100), не являющихся плотноупакованными у кристаллов со структурой алмаза (Si, Ge) или сфалерита (GaAs, ZnSe), подавляющее большинство нитевидных кристаллов растет в наклонных направлениях $\langle 111 \rangle$ (рис. 136,б), а в тех немногих случаях, когда направление роста отличается от предпочтительного, отвечающего наиболее плотноупакованной грани, фронт кристаллизации все же ограничивается несколькими такими гранями, образующими «крышу». Совокупность этих экспериментальных фактов свидетельствует о том, что при кристаллизации по ПЖК-механизму имеет место послойный рост.

4.2. Кинетика роста по механизму ПЖК. Нитевидный рост кристаллов по механизму ПЖК обеспечивает уникальную возможность изучения кинети-

¹ Заметим, что сравнительно невысокий энергетический барьер для зарождения и защитное действие жидкой фазы характерны и для обычной раствор-расплавной кристаллизации (см. § 8 гл. II), однако типичные скорости монокристаллического роста там значительно ниже из-за большого диффузионного сопротивления сравнительно толстого слоя жидкости.

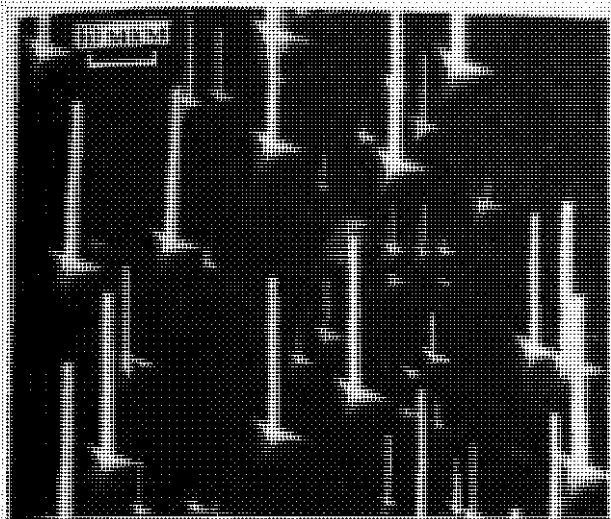


Рис. 137

Нитевидные кристаллы Si
разных диаметров

За время, прошедшее с начала эксперимента, толстые кристаллы ($d \approx 1$ мкм) удлиннились намного больше, чем тонкие ($d \approx 0,1$ мкм). Снимок получен в растровом электронном микроскопе (Гваргизов, Чернов, 1973)

ки и механизмов роста кристаллов благодаря тому, что условия на фронте кристаллизации (например, размеры растущей площади, пересыщение, температура и т. д.) длительное время сохраняются практически неизменными. Особенно интересны в этом отношении нитевидные кристаллы субмикронных диаметров, у которых существенную роль начинает играть поверхностная энергия (Гваргизов, Чернов, 1973). Эксперименты показали, например, что скорость роста нитевидных кристаллов зависит от их диаметра (рис. 137) и обращается в нуль при некотором критическом его значении, зависящем от пересыщения (рис. 138, а). Отсюда, а также из того факта, что резкое снижение скорости роста во всех случаях начинается с диаметров ~ 1 мкм, можно сделать вывод, что указанная зависимость обусловлена эффектом Гиббса — Томсона, т. е. изменением давления насыщенного пара над кристаллом в зависимости от его размеров. С учетом этого эффекта пересыщение $\Delta\mu/kT$ определяется формулой

$$\frac{\Delta\mu}{kT} = \frac{\overline{\Delta\mu}}{kT} - \frac{4\Omega\alpha}{kT} \frac{1}{d}, \quad (14)$$

где $\Delta\mu$ — эффективная разность химических потенциалов пара и нитевидного кристалла одного и того же вещества, $\overline{\Delta\mu}$ — та же разность, но над плоской поверхностью (т. е. когда диаметр $d \rightarrow \infty$), α — удельная свободная энергия кристаллической грани, Ω — атомный объем, а k и T имеют обычный смысл.

С другой стороны, скорость роста (в данном случае удлинения) кристалла V зависит от пересыщения. Эта зависимость а priori неизвестна, но может быть определена из экспериментальных данных. В частности, для сингулярных граней зависимость нелинейна и во многих случаях носит степенной характер:

$$V \sim \left(\frac{\Delta\mu}{kT} \right)^n. \quad (15)$$

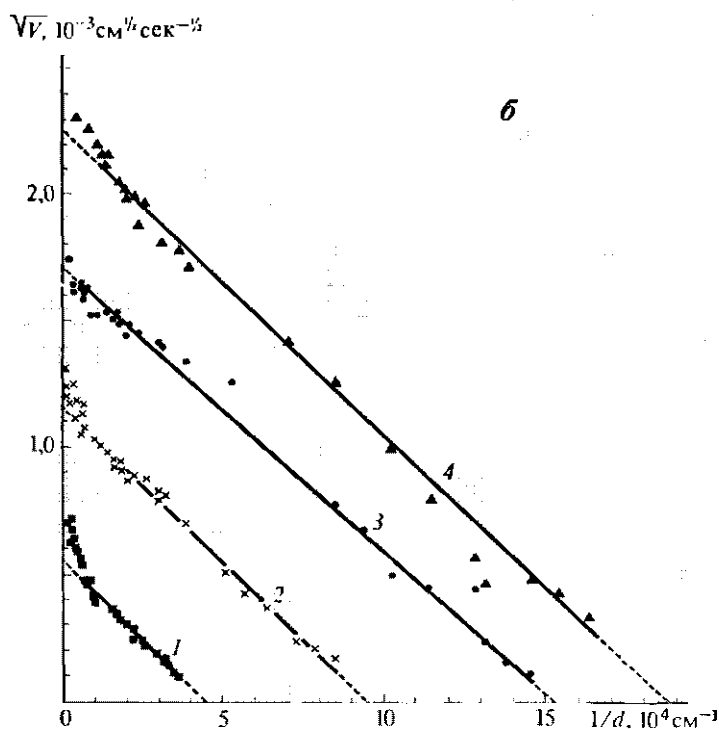
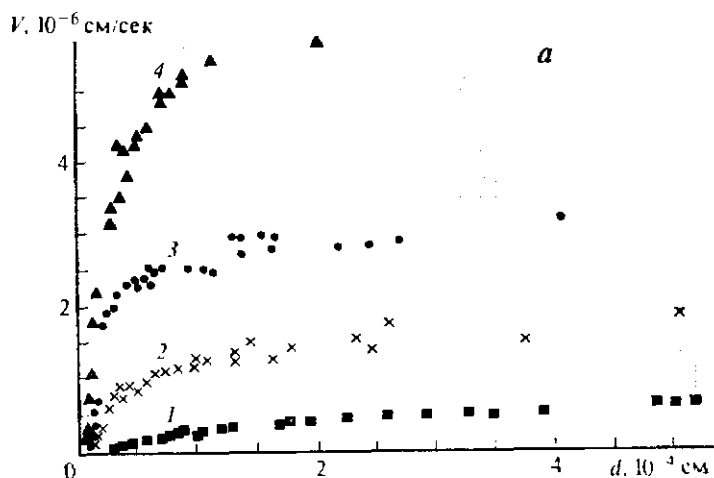


Рис. 138

Зависимость скорости роста V нитевидных кристаллов от диаметра (а) и те же данные в координатах $V\sqrt{d}$ — $1/d$ (б)

Температура кристаллизации 1000°C . Серии точек 1—4 относятся к разным пересыщениям в газовой фазе; пересыщения возрастают от 1 к 4 (Гиваргизов, Чернов, 1973)

Если вместо пропорциональности записать точное выражение

$$V = \beta_n \left(\frac{\Delta\mu}{kT} \right)^n, \quad (16)$$

то коэффициент пропорциональности β_n , называемый кинетическим коэффициентом, не должен зависеть от пересыщения. Это обстоятельство может быть использовано для экспериментального определения входящих

в выражение (16) величин. Комбинируя (14) и (16), получаем

$$\frac{n}{V} \bar{V} = \frac{\Delta\mu}{kT} \bar{V} \beta_n - \frac{4\Omega a}{kT} \frac{n}{\beta_n} \frac{1}{d}. \quad (17)$$

Следовательно, зависимость $\frac{n}{V} \bar{V}$ от $1/d$ должна быть линейной. Если перестроить экспериментальные точки рис. 138, а в указанных координатах для $n = 1, 2, 3, \dots$, то оказывается, что при $n = 2$ они ложатся на прямые, имеющие одинаковый наклон, что соответствует независимости кинетического коэффициента от пересыщения (см. рис. 138, б); при $n = 1$ они ложатся на сходящиеся, а при $n = 3; 4$ на расходящиеся кривые. Это означает, что рост нитевидных кристаллов следует закону $V = \beta_2 (\Delta\mu/kT)^2$. По наклону прямых определяется кинетический коэффициент β_2 , по отрезкам, отсекаемым ими на горизонтальной оси, — критические диаметры d_c (они же имеют смысл диаметров критического зародыша), а по отрезкам, отсекаемым на вертикальной оси, или по формуле

$$\frac{\Delta\mu}{kT} = \frac{4\Omega a}{kT} \frac{1}{d_c} \quad (18)$$

— эффективные суммарные пересыщения в паровой фазе при разных концентрациях газовой смеси. По формуле (14) можно теперь определять реальные пересыщения на фронте роста в зависимости от диаметра нитевидного кристалла.

Величины, соответствующие рис. 138 для роста нитевидных кристаллов Si в хлоридном процессе, приведены в табл. 12. Видно, что в типичных условиях кристаллизации пересыщения здесь невелики, а кинетический коэффициент имеет значения $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ см/сек, характерные для роста кристаллов из концентрированных растворов.

Таблица 12. Параметры кинетических кривых, представленных на рис. 138 (Гиваргизов, Чернов, 1973)

Номер кривой	Молярная концентрация SiCl_4/H_2 , мол. %	Кинетический коэффициент β_2 , см/сек	Критический диаметр d_c , 10^{-4} см	Эффективное пересыщение в газовой фазе, $\Delta\mu_0/kT$
1	0,3	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	0,20
2	0,75	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	0,11
3	1,5	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$11 \cdot 10^{-2}$	0,07
4	3,0	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$14 \cdot 10^{-2}$	0,05

Приведенные выше зависимости и величины необходимо сопоставлять с общими закономерностями роста кристаллов. Установленную здесь квадратичную зависимость скорости роста от пересыщения нельзя отождествлять с известным параболическим законом для дислокационного механизма (см. п. 10.2 гл. I), поскольку, как показали эксперименты, дислокации в нитевидных кристаллах, растущих по механизму ПЖК, отсутствуют. Квадратичную зависимость $V \sim (\Delta\mu)^2$ здесь следует рассматривать как эмпирическую, аппроксимирующую слабую экспоненциальную зависимость, которая соответствует росту по механизму двумерного зарождения с невысоким энергетическим барьером (Гиваргизов, 1977).

4.3. Механизм ПЖК и основные закономерности роста нитевидных кристаллов. Механизм ПЖК был предложен Вагнером и Эллисом прежде всего для объяснения одномерного роста нитевидных кристаллов из паровой фазы. Существовавшая до того модель Сирса, которая связывала рост нитевидных кристаллов с действием осевой винтовой дислокации, оказалась не в состоянии объяснить основные закономерности: неожиданное, резкое прекращение роста нитевидных кристаллов (здесь, в механизме ПЖК, это легко объясняется наблюдавшейся неоднократно потерей жидкой «шапочки» вследствие неустойчивости); роль примесей, стимулирующих рост нитевидных кристаллов (здесь примесь образует жидкую «шапочку» — активный участок роста); ветвление, изгибание, периодические изменения направления роста и сечения нитевидных кристаллов (здесь ветвление связывается с дроблением капли сплава, изгибание и периодические изменения направления роста — с переползанием капли с одной грани на другую, изменения сечения, как на рис. 139, — с колебаниями контактного угла).

В целом совокупность накопившихся к настоящему времени фактов указывает на то, что для роста нитевидных кристаллов из паровой фазы механизм ПЖК является основным. Это следует понимать так, что частица жидкой фазы сама по себе способна обеспечить одномерный рост кристалла, в то время как другие факторы (осевая дислокация, двойниковые плоскости, сильно адсорбирующиеся примеси, механические напряжения и т. д.) играют второстепенную роль, т. е. могут способствовать одномерному росту лишь в совместном действии с жидкой фазой.

Полученные недавно результаты дают прямые доказательства действия механизма ПЖК при росте нитевидных кристаллов металлов восстановлением их галогенных солей, например при росте кристаллов меди из паров йодистой меди — здесь растворителем служит сам йодид (Nittono e. a., 1977). Продемонстрировано также действие механизма ПЖК при конденсации собственных паров, например кадмия, — здесь растворителем служит элемент висмут (Hasiguti e. a., 1978).

4.4. Управляемое выращивание нитевидных кристаллов. Как уже указывалось, диаметр растущего по ПЖК-механизму кристалла определяется диаметром капли, следовательно, этот механизм может служить основой для управляемого выращивания нитевидных кристаллов. Создавая на подложке систему капель раствора-расплава нужного состава, можно обеспечить получение систем одинаково ориентированных нитевидных кристаллов. На рис. 140, а показана такая система на подложке, часть которой была покрыта каплями Si—Au, а на другой капель почти не было; на рис. 140, б показана регулярная система, полученная путем напыления вещества-растворителя с применением маски.

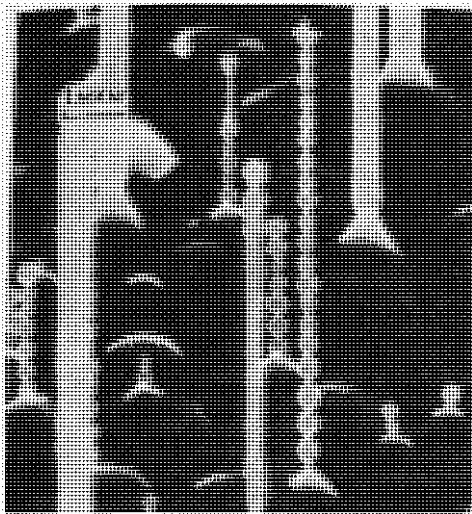
Методом ПЖК были выращены нитевидные кристаллы Ge, GaAs, GaP, SiC, ZnS, В, CdSe и др. Этот метод, по-видимому, универсален в том смысле, что с его помощью могут быть выращены нитевидные кристаллы любого вещества. Вагнер и Эллис (Wagner, Ellis, 1965) сформулировали ряд требований к агенту-растворителю:

а) коэффициент распределения растворителя в растущем кристалле должен быть много меньше единицы, иначе он будет сильно расходоваться в процессе роста;

б) равновесное давление его пара над сплавом должно быть малым;

в) агент-растворитель не должен реагировать ни с одним из компонентов кристаллизационной среды, кроме растворяемого;

г) контактный угол жидкого сплава с подложкой не должен быть малым



Р и с. 139

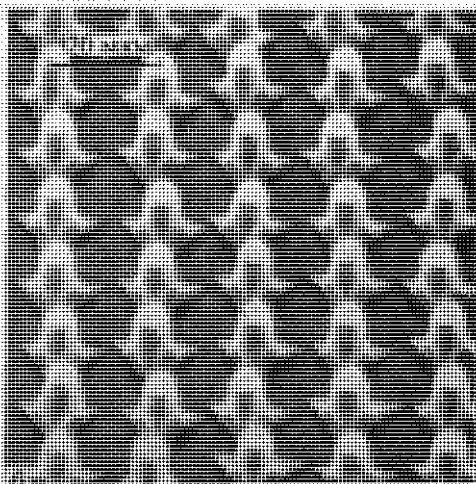
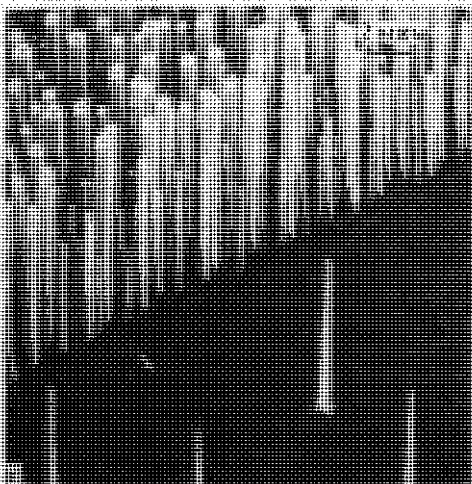
Периодическая неустойчивость формы нитевидных кристаллов Si

Снимок получен в растровом электронном микроскопе (Гиваргизов, 1977)

Р и с. 140

Типичный пример системы одинаково ориентированных нитевидных кристаллов Si (а) и регулярная система нитевидных кристаллов Si (б)

Снимок получен в растровом электронном микроскопе (Гиваргизов, 1977)



(точнее, для устойчивого роста контактный угол на вершине нитевидного кристалла должен быть больше 90° , оптимально $\sim 95-120^\circ$).

Для любого материала, очевидно, может быть подобран растворитель, удовлетворяющий этим условиям, и химическая реакция, обеспечивающая выделение материала в пучковой области температур.

Отметим, что попытки выращивать эпитаксиальные пленки из пара через слой жидкой фазы были малоуспешны, поскольку тонкий слой жидкости неустойчив и под действием поверхностного натяжения разбивается на отдельные капли, а более толстый обладает чрезмерно большим диффузионным сопротивлением.

П р и м е р. На пластинку Si с ориентацией (111), подвергнутую химической полировке, нанесат напылением в вакууме пленку Au толщиной

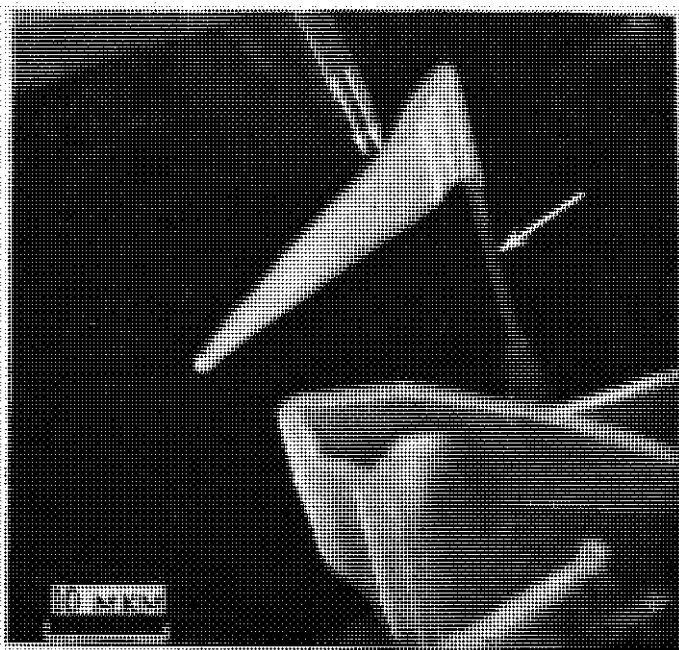


Рис. 141

Преобразование игольчатого кристалла Si (показан стрелкой) в пластинчатый (показан душой/стрелками) при росте по механизму ПЖК

Снимок получен в растровом электронном микроскопе (Гиваргизов, 1977)

~ 500 Å. Пластишку помещают в камеру для эпитаксиального выращивания и нагревают в водороде до $\sim 950^\circ$ С. При этом образуется тонкий слой жидкого сплава $\text{Au} + \text{Si}$, который самопроизвольно разбивается на отдельные капли размерами от 100 Å до 10 мкм с плотностью до 10^7 см $^{-2}$. При подаче смеси $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$ с концентрацией ~ 2 мол. % начинается рост столбиков, причем каждая капля дает один кристалл. За 5 мин вырастают кристаллы Si высотой ~ 25 мкм.

4.5. Роль механизма ПЖК при росте пластинок, эпитаксиальных пленок и массивных кристаллов. Эксперименты показывают, что во многих случаях пластинчатые¹ кристаллы растут по механизму ПЖК. Существенно, что в зависимости от условий кристаллизации (температуры, пересыщений и т. д.) наблюдаются превращения игольчатых кристаллов в пластинчатые и наоборот (Гиваргизов, 1977). На рис. 141 показан пример такого превращения: вначале кристалл CdSe рос при низкой, а затем при высокой температуре, способствующей нарушению стехиометрии.

Исследования последних лет показали, что во многих случаях и массивные кристаллы, а также эпитаксиальные пленки могут расти из пара при участии жидкой фазы. Суть этого явления состоит в том, что, например, из-за примесей (неконтролируемых или преднамеренно вводимых в кристаллизационное пространство) на торцах элементарных ступеней или макроступеней, перемежающихся вдоль поверхности кристалла, образуется жидкая фаза в соответствии с фазовой диаграммой кристалл — примесь. На отдельных участках ступени жидкая фаза стягивается в капли, различимые даже в обычный световой микроскоп. Такие капли служат участками предпочтительного присоединения атомов, благодаря чему образуются выступы, или

¹ Заметим, что вообще пластинчатый рост характерен для кристаллов, у которых параметры решетки a и c сильно различаются, а также для кристаллов соединений, склонных к нарушению стехиометрии.

так называемые протуберанцы, за которыми тянутся остальные, менее активные участки ступеней. В таких случаях говорят о «двумерном механизме ПИК» (Дукова, Ненов, 1972; Sickafus, 1966). Примером может служить рост кристаллов паратолидина в присутствии водяного пара (см. п. 11.1 гл. I).

Другая возможная причина образования жидкой фазы на поверхности кристалла при росте из пара — нарушение стехиометрии. Фазовые диаграммы многих веществ таковы, что при избытке одного из компонентов (например, Pb) он может служить растворителем образующегося на его основе соединения (в данном случае PbS, PbSe или PbTe). Тогда при подходящих условиях на поверхности кристалла образуется слой жидкой фазы и рост происходит фактически из раствора в расплаве (Lopez-Otero, 1978; Zlotanov *et al.*, 1974). По аналогичному механизму, вероятно, растут также пластинчатые монокристаллы SiC (из раствора в Si), кристаллы GdP (из раствора в Gd) и др.

Фазовое превращение пар — кристалл, происходящее через промежуточную жидкую фазу, может идти и в обратном направлении. В частности, было обнаружено и изучено испарение кристаллов при участии жидкой фазы (Lou, Somorjai, 1971; Wagner, 1968). Как и при росте по механизму ПИК, здесь жидкая фаза резко интенсифицирует процесс, что также объясняется снижением барьера зарождению (в данном случае — образованию зародышей испарения). При определенных условиях в кристалле при испарении по механизму кристалл — жидкость — пар могут образоваться весьма протяженные полости, или каналы, которые рассматриваются как «отрицательные нитевидные кристаллы» (Givargizov, Babasian, 1977).

В заключение заметим, что рост кристаллов из пара через слой жидкой фазы — не столь уж редкое явление (Kaldis, 1975). Оно отражает, по-видимому, «правило ступеней» Оствальда, согласно которому при переходе из одного состояния в другое вещество пребывает во всех промежуточных. Дальнейшее развитие экспериментальной техники, надо полагать, даст новые примеры действия этого механизма.

Кристаллизация из растворов

Под кристаллизацией из растворов подразумевается рост кристалла соединения, химический состав которого заметно отличается от химического состава исходной жидкой фазы. Широко распространенным растворителем является вода. Растворителями могут также служить многокомпонентные водные или неводные растворы и, наконец, расплавы каких-либо других химических соединений. В зависимости от температуры процесса и химической природы растворителя различают процессы выращивания из низкотемпературных водных растворов (как правило, при температурах не выше 80–90° С), перегретых водных растворов (гидротермальный метод, температуры до 800° С), солевых расплавов (методы кристаллизации из раствора в расплаве, температуры кристаллизации обычно не превышают 1200–1300° С, но иногда достигают 1500° С).

Кристаллизация из растворов является, по-видимому, самым распространенным способом выращивания кристаллов. К ней обращаются всегда при выращивании веществ, плавящихся incongruently, или разлагающихся при температурах ниже точки плавления, или имеющих несколько высокотемпературных полиморфных модификаций. Часто эти методы оказываются перспективными и в ситуациях, когда упомянутые ограничения отсутст-

вуют. Обусловлено это относительной простотой аппаратуры, высоким совершенством кристаллов, выращиваемых из растворов, возможностью широкого варьирования условий кристаллизации — температуры, состава кристаллизационной среды, тила примесей и др. Немаловажно, что рост кристаллов осуществляется, как правило, при температурах намного ниже температуры их плавления, и поэтому кристаллы лишены многих дефектов, свойственных расплавленным образцам. С другой стороны, процесс роста осуществляется не в однокомпонентной системе, и присутствие других компонентов (растворителя) оказывает существенное влияние на кинетику кристаллизации и механизм роста кристалла. В частности, затрудняется миграция питающего вещества к кристаллическим граням, и потому важную роль играют диффузионные процессы. Адсорбция растворителя на растущей поверхности кристалла и взаимодействие частиц кристаллизующегося вещества с растворителем (гидратация в водных растворах, сольватация в неводных) усложняют характер гетерогенных реакций на межфазной границе кристалл — раствор.

Теоретический анализ влияния перечисленных факторов на механизм кристаллизации, морфологию и дефектность кристаллов в большинстве случаев достаточно сложен. Поэтому прогнозирование процессов и теоретическая обработка данных по кристаллизации из растворов более трудна, чем для кристаллизации из собственного пара или расплава. Соответственно и рассматриваемом случае более высок удельный вес эмпирических исследований.

5. Физико-химические основы выращивания кристаллов из растворов

5.1. Термодинамические условия и классификация методов. Все методы выращивания кристаллов из растворов основаны на использовании зависимости растворимости вещества от термодинамических параметров процесса — температуры, давления, концентрации растворителя. В большинстве случаев используется зависимость растворимости от температуры. Рассмотрим более подробно влияние указанных параметров на растворимость различных соединений в воде.

По характеру растворимости в воде при повышенных температурах большинство соединений можно разделить на две группы (Равич, 1970). К первой относятся многие легкоплавкие соли с высокой растворимостью — нитраты, галогениды щелочных металлов (кроме NaF, LiF) и др., большинство щелочей, кислот.

Диаграмма состояния системы первого типа показана на рис. 142 (Sourirajan, Kennedy, 1962) в проекциях на плоскости $P - T$, $P - C$ и $T - C$ (C — концентрация растворенного вещества). Растворимость вещества, т. е. его равновесная концентрация в растворе, непрерывно возрастает с увеличением температуры вплоть до температуры плавления труднолетучего компонента T_0 (проекция $T - C$, кривая L составов насыщенных растворов). Повышение концентрации более труднолетучего по сравнению с H_2O компонента (NaCl на рис. 142) в растворе повышает критическую температуру $T_{кр}$ последнего (для чистой воды $T_{кр} = 374^\circ C$). Чем больше растворимость данного соединения в воде, тем больше $T_{кр}$. Следовательно, если труднолетучий компонент обладает достаточно высокой растворимостью, то в таком растворе критические явления возникнут при очень высоких температурах. Критическая кривая пересекает ось T на графике $T - C$ при температуре более высокой, чем T_0 . В проекции на плоскость $P - T$

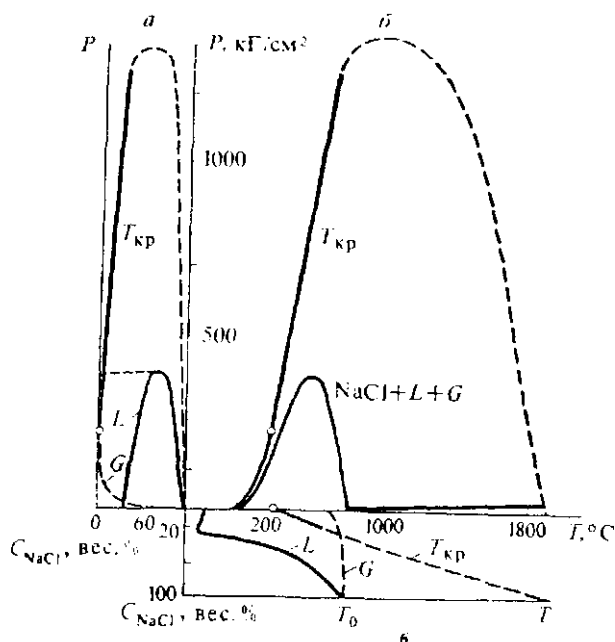


Рис. 142

Пример фазовой диаграммы системы первого типа (Sourirajan, Kennedy, 1962)

Проекция пространственной модели фазовой диаграммы системы NaCl — H₂O на координатные плоскости P — C (а), P — T (б), T — C (в); а — составы и давления жидкой (L) и сосуществующей с ней паровой (G) фазы;

б — кривая давления пара насыщенных растворов (NaCl + L + G);

в — кривая растворимости NaCl в H₂O в зависимости от температуры (L) и кривая составов сосуществующих с раствором паровых фаз (G);

T_{кр} — кривые критических температур; точками обозначены проекции критической температуры для воды

Рис. 143

Пример фазовой диаграммы системы второго типа (по данным (Равич, Боровая, 1964))

Проекция пространственной модели фазовой диаграммы системы Na₂SO₄ — H₂O на координатные плоскости P — C (а), P — T (б), T — C (в);

а — изотермы растворимости сульфата натрия, изотерма 450°С отвечает расслоению раствора,

р — нижняя критическая точка, Q — верхняя критическая точка,

AP — кривая давления пара насыщенных растворов в нижней трехфазной области,

б — OP — кривая давления пара насыщенных растворов в нижней трехфазной области, QB — кривая давления пара насыщенных растворов в верхней трехфазной области,

T_{кр} — кривая критических температур в верхней трехфазной области,

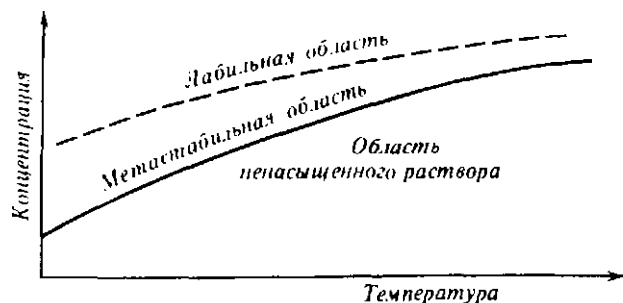
в — pC — кривая растворимости в присутствии паровой фазы;

птриховыми линиями показаны границы верхней трехфазной области

(рис. 142. б) кривая критических температур растворов и кривая трехфазного равновесия твердое вещество — насыщенный раствор — пар (кривая NaCl + L + G) не пересекаются, т. е. следовательно, критические явления в насыщенных растворах не возникают. Для таких систем характерна непрерывная поверхность трехфазного равновесия и непрерывная критическая кривая — от критических T и P для одного компонента (H₂O) до кри-

Рис. 144

Схема диаграммы растворимости для вещества, увеличивающего растворимость с температурой



тических T и P для другого. На кривой трехфазного равновесия (проекция $P - T$, рис. 142, б) систем первого типа имеется максимум, температура в точке максимума $T_{\max}$ связана с температурой плавления T_0 эмпирическим уравнением $1/T_{\max} = 1/T_0 + 0,0021$, где температуры выражены в градусах Кельвина.

Среди систем второго типа с участием H_2O наиболее характерны системы, содержащие Na_2CO_3 , NaF , K_2SO_4 , SiO_2 , $CaMoO_4$ (Равич, 1970; Равич, Боровая, 1964). Растворимость этих соединений в воде с повышением температуры убывает (рис. 143, в, проекция $T - C$) и низка вблизи критической температуры воды. К соединениям этого типа относятся многие вещества, хорошо растворимые в воде при комнатной температуре, но имеющие отрицательный температурный коэффициент растворимости (см. с. 283) (Na_2CO_3 , Na_2SO_4), и вещества, слабо растворимые в воде как при комнатной, так и при более высоких температурах (окислы и соли тугоплавких металлов, сульфиды, силикаты и др.). Для растворов этих солей вследствие их малой растворимости повышение критической температуры раствора будет незначительным, и критические явления возникнут в насыщенном растворе. На диаграмме состояния такой системы критическая кривая $T_{кр}$ и кривая трехфазного равновесия твердая фаза — насыщенный раствор — пар, состоящая из участков Op и QB , пересекаются в точках p и Q (проекция $P - T$, рис. 143, б; критическая кривая показана только в верхней трехфазной области). При температурах выше температуры нижней критической точки p расположена так называемая флюидная область, область дивариантного равновесия, где в равновесии с твердой фазой находится надкритический флюид. Выше второй критической точки Q система ведет себя аналогично системам первого типа.

Монокристаллы соединений, дающих при взаимодействии с водой системы первого типа, могут быть выращены путем кристаллизации из низкотемпературных водных растворов. Соединения, образующие с водой системы второго типа, обычно кристаллизуют гидротермальными методами (см. § 7).

Рассмотрим основные предпосылки протекания процесса кристаллизации из водных растворов.

Рассмотрим участок $T - C$ диаграммы для наиболее типичного случая, когда растворимость исследуемого вещества возрастает с увеличением температуры (рис. 144). Кривая растворимости, или кривая насыщенных растворов (сплошная линия), разделяет все поле диаграммы на две главные области: область ненасыщенных растворов (ниже кривой насыщения) и область пересыщенных растворов (выше кривой насыщения). В свою очередь в области пересыщенных растворов выделяются метастабильная и лабильная зоны. Образование метастабильной области связано с необходимостью затраты энергии на образование кристаллического зародыша критического размера.

Лабильные растворы — это неустойчивые, сильно пересыщенные растворы, в силу чего в них легко образуются кристаллические зародыши за счет самопроизвольных флуктуаций концентрации вещества (гл. I, п. 5.2). Граница, разделяющая метастабильную и лабильную зоны, характеризует максимальное пересыщение, при котором избыток (относительно равновесной растворимости) растворенного вещества еще не кристаллизуется.

В метастабильном состоянии растворы являются относительно устойчивыми (гл. I, п. 5.2). Это связано с высокими значениями работы образования зародышей критического размера, в силу чего энергетический барьер не может быть преодолен за счет естественных флуктуаций концентрации вещества. Наиболее простой способ инициировать кристаллизацию из пересыщенных растворов — ввести в них «затравки» — кристаллики растворенного вещества или какую-либо механическую примесь, которые явятся центрами зарождения. Последними могут быть и коллоидные частицы. Некоторые метастабильные растворы теряют устойчивость под влиянием факторов, вызывающих в них химическую реакцию (световое воздействие, механическое, электрический разряд и т. д.). Поскольку устойчивость пересыщенных растворов зависит от многих факторов, то положение границы между лабильной и метастабильной зонами обычно не может быть четко зафиксировано; в частности, оно определяется не только природой растворов и характером протекающих в них процессов, но и степенью очистки исходных веществ от примесей. Обычно растворы выдерживают пересыщения, создаваемые переохлаждением не выше нескольких градусов. Специально очищенные растворы выдерживают переохлаждения в десятки градусов.

Управляемое выращивание кристаллов возможно только из метастабильных растворов. Движущей силой процесса является пересыщение ΔC — степень отклонения системы от равновесного состояния (см. п. 1.2 гл. I). Удобно характеризовать степень отклонения от равновесия величиной «переохлаждения» ΔT , т. е. разностью между температурой насыщения раствора и температурой кристаллизации. Переохлаждение ΔT связано с пересыщением ΔC зависимостью $\Delta C = (\partial C_0 / \partial T) \Delta T$, где $\partial C_0 / \partial T$ — температурный коэффициент растворимости — изменение растворимости вещества при изменении температуры раствора на 1° . Если растворимость неизвестна, переохлаждение ΔT служит грубой оценкой отклонения от равновесия.

По принципу создания пересыщений способы кристаллизации из растворов разделяются на несколько групп.

1. Кристаллизация за счет изменения температуры раствора. Сюда относятся методы кристаллизации, связанные с перепадом температур в растворе, а также кристаллизация в изотермическом объеме при общем снижении или подъеме температуры.

2. Кристаллизация за счет изменения состава раствора (испарение растворителя).

3. Кристаллизация при химической реакции.

Выбор того или иного варианта зависит от величины растворимости вещества и величины температурного коэффициента растворимости $\partial C_0 / \partial T$. Можно сформулировать ряд правил, которыми следует руководствоваться при выборе того или иного метода кристаллизации.

1. Если температурный коэффициент растворимости заметно отличается от нуля, возможно использование методов кристаллизации путем изменения температуры раствора. Здесь следует различать несколько вариантов.

а. При относительно невысоком температурном коэффициенте растворимости (0,01—0,1 г/л град) независимо от абсолютной величины растворимо-

сти предпочтительнее методы кристаллизации за счет перепада температуры. Эти методы обеспечивают длительный, непрерывный рост кристаллов в одной части кристаллизационного сосуда за счет постоянного растворения вещества в другой его части. Методы охлаждения здесь малопригодны, поскольку для выделения из раствора заметных количеств вещества требуется охлаждение в большом температурном интервале.

б. При высоком температурном коэффициенте растворимости (более 1 г/1 град), но низкой абсолютной величине растворимости вещества (несколько весовых процентов) также предпочтительнее пользоваться методом температурного перепада, поскольку охлаждение раствора даже в широком температурном интервале приведет к выделению лишь небольших количеств вещества.

в. При высокой растворимости и высоком температурном коэффициенте растворимости целесообразнее использовать метод охлаждения раствора (соответственно нагрева, если растворимость вещества уменьшается по мере роста температуры). Методы температурного перепада здесь тем менее пригодны, чем выше температурный коэффициент растворимости, поскольку трудно регулировать бурный процесс спонтанного зарождения кристаллов.

2. Если температурный коэффициент растворимости очень мал, кристаллизацию можно проводить методом испарения растворителя или за счет химической реакции. Абсолютная величина растворимости при этом не играет особой роли, но в методах испарения не должна быть очень низкой.

3. Для слаборастворимых веществ целесообразно использовать кристаллизацию при химической реакции.

4. Рост при постоянной температуре и постоянном пересыщении в зоне роста лучше всего обеспечивается в методах подпитки. В них вещество непрерывно подается в кристаллизатор по мере роста кристалла. Упомянутый выше метод температурного перепада можно считать одним из вариантов метода подпитки. В других вариантах возможно добавление пересыщенного раствора в кристаллизатор, кристаллизация в режиме вынужденной конвекции раствора и т. д.

Кроме величины растворимости и температурного коэффициента растворимости, на выбор методов выращивания часто оказывают влияние и другие факторы. Например, для вязких растворов мало применимы методы кристаллизации за счет перепада температуры, поскольку в них затруднена конвекция раствора. Поэтому эти методы, как будет показано ниже, сравнительно редко используются при выращивании из раствора в расплавленных солях. В гидротермальных условиях из-за ограниченного объема кристаллизатора и относительно слабой растворимости веществ малоэффективна кристаллизация путем снижения общей температуры раствора и применяются в основном методы, использующие конвекцию под действием перепада температур. Привилегией низкотемпературных растворов остается кристаллизация в гелях.

5.2. Механизмы роста из растворов. Рост кристаллов из растворов всегда протекает в условиях взаимодействия растворителя с кристаллизующим веществом. Это взаимодействие проявляется как в образовании сложных комплексов растворенного вещества в растворе, так и в образовании гидратных или сольватных (для неводных растворителей) оболочек на кристаллической грани¹. В последнем случае важно иметь в виду, что растворитель является,

¹ Кристаллы, растущие из раствора, обычно ограничены поверхностями с невысокими индексами.

как правило, преобладающим компонентом раствора, поэтому воздействие растворителя определяется не столько концентрацией, как в случае микропримесей, сколько теплотой и избирательностью адсорбции. В частности, при высоких значениях энергии адсорбции на поверхности кристалла фактически образуется слой нового химического соединения и рост кристалла прекращается.

Под избирательностью адсорбции подразумевается в данном случае предпочтительная адсорбция из растворов структурных ассоциатов, ближний порядок которых соответствует расположению мест адсорбции на кристаллической грани. В силу различного кристаллографического строения граней избирательная адсорбция на них протекает с различной интенсивностью и ее влияние на рост кристалла также проявляется избирательно.

В качестве примера влияния избирательной адсорбции на морфологию кристаллов можно привести кристаллизацию корунда Al_2O_3 из раствора в расплаве вольфраматов щелочных или щелочноземельных элементов (Яновский и др., 1970) при температурах 1100—1250° С. Обычно для корунда характерны кристаллы пластинчатого габитуса с развитыми гранями пинаконда {0001} и значительно реже — ромбоэдрического габитуса. В вольфраматных расплавах оказывается устойчивой дипирамидальная форма роста кристаллов с преобладающими гранями дипирамиды {2243} и большого ромбоэдра. В условиях выращивания такого типа кристаллов для вольфраматных расплавов характерна полимеризация с образованием цепочечных линейных вольфрамокислородных анионов. Изменение морфологии кристаллов корунда можно связать с избирательной адсорбцией этих анионов на гранях кристалла. Действительно, анализ условий адсорбции полимерных анионов с учетом кристаллохимических требований и геометрического подобия строения этих анионов и расположения мест адсорбции на разных гранях корунда подтверждает, что на поверхности {2243} создаются наиболее благоприятные условия для адсорбции цепочечных вольфрамокислородных анионов. В результате на {2243} образуется эпитаксиально адсорбированный слой растворителя, полностью покрывающий поверхность грани и препятствующий ее росту. Разрушение полимерных цепочек вольфрамокислородных анионов в расплаве, например введением ионов фтора, меняет условия адсорбции, поскольку для изолированных тетраэдров $[\text{WO}_4]^{2-}$, как показывает подобный анализ, оптимальна эпитаксиальная адсорбция на гранях {0001}. Соответственно кристаллы корунда, выращиваемые из раствора в вольфраматных расплавах в присутствии фтора, характеризуются пластинчатым габитусом.

Рассмотренный пример ограничивается химической адсорбцией пленки растворителя практически мономолекулярной толщины. В действительности упорядоченный под влиянием ориентирующего действия кристаллической поверхности слой раствора простирается на некоторое расстояние от кристаллической «подложки». В частности, нельзя исключить, что в водных растворах толщина упорядоченного слоя жидкости может достигать десятков и даже сотен ангстрем, хотя имеющиеся экспериментальные данные о слоях такой толщины недостаточно убедительны. Как и в разобранный выше случае вольфраматных расплавов, толщина частично упорядоченного слоя водного раствора зависит от кристаллохимического строения разных граней кристалла и максимальна в том случае, когда расположение мест адсорбции на плоских сетках грани максимально соответствует ближнему порядку в растворе. Именно различной толщиной адсорбированного слоя раствора в ряде случаев пытаются объяснить изменение морфологии кри-

сталлов в водных растворах, секториальный захват включений раствора кристаллом и ряд других дефектов.

Вторая «функция» растворителя заключается в изменении характера поступления вещества к растущей грани. В перемешиваемом растворе поступление вещества обеспечивается диффузией, и выращиваемым кристаллам присущи все дефекты роста в диффузионном режиме (см. § 15 гл. I). В чисто диффузионном режиме пересыщение над различными участками граней различно (п. 15.4 гл. I). Чтобы уменьшить эту неравномерность пересыщения и питания разных участков граней, необходимо обеспечить движение кристалла и раствора относительно друг друга. Последнее достигается либо за счет свободной конвекции раствора, вызванной, например, разностью температур в различных зонах кристаллизатора, либо путем перемешивания раствора.

Даже свободная конвекция раствора заметно улучшает условия питания растущего кристалла. Но часто этого оказывается недостаточно, так как в установившемся режиме свободной конвекции омывание кристалла раствором может происходить неравномерно и отдельные грани могут оказаться в условиях недостаточного питания. Например, грани, перпендикулярные потоку раствора, оказываются в наиболее благоприятном положении. Кроме того, свободная конвекция часто не обеспечивает достаточного выравнивания концентрации вдоль поверхности кристалла. Увеличение же скорости движения раствора в этом случае возможно только за счет увеличения разности температур между зоной, в которой находится растущий кристалл, и остальным объемом раствора, а это неизбежно сопровождается изменением пересыщения. Такое трудноконтролируемое конвективное перемешивание реализуется при гидротермальном способе выращивания и при выращивании из раствора в расплаве, где технически сложно осуществить иной вид перемешивания раствора.

В низкотемпературных водных растворах чаще реализуется вынужденное перемешивание либо путем вращения кристалла в растворе, либо принудительным перемешиванием раствора. Режим вынужденного перемешивания позволяет обеспечить скорости движения раствора относительно кристалла от единиц до нескольких десятков сантиметров в секунду. При этом пересыщение регулируется совершенно независимо. Подробнее способы перемешивания будут рассмотрены в § 6.

6. Выращивание кристаллов из низкотемпературных водных растворов

Кристаллизация из низкотемпературных водных растворов (чаще применяется термин «кристаллизация из водных растворов») широко используется в производстве химических реактивов, удобрений и других кристаллических продуктов. Требуемые соединения образуются либо за счет спонтанной кристаллизации, либо при специальном введении мелких (20—100 мкм) затравок. Термин «выращивание из растворов» подчеркивает более конкретную задачу — задачу получения крупных монокристаллов, и в данном разделе рассматривается именно эта задача.

Прежде чем перейти к обсуждению различных вариантов выращивания из низкотемпературных водных растворов, продолжим рассмотрение основных способов перемешивания раствора, применяемых при выращивании кристаллов при низких температурах.

Простейший из них по техническому исполнению — одностороннее цент-

ральное вращение кристалла на кристаллодержателе — применяется редко, так как возникающий при этом направленный поток раствора приводит к образованию каверн в кристалле, что в дальнейшем способствует захвату включений (рис. 145). Кроме того, лучшие омываемые грани растут быстрее, а другие грани, находящиеся в условиях недостаточного питания, растут медленно и с разнообразными дефектами. Чаще используют эксцентрическое реверсивное вращение кристалла (рис. 146, е). При реверсивном вращении период смены вращения может составлять несколько минут. Задаваемая скорость вращения зависит от длины и формы кристаллопоса, вязкости и количества раствора, размера кристалла и может колебаться от десятков до нескольких сотен оборотов в минуту.

По эффективности перемешивания вращению не уступает возвратно-поступательное движение кристалла (рис. 146, з).

Если при этом кристалл крепится в широком кольце большого диаметра, то последнее действует как поршень, интенсивно перемешивая раствор.

Для выращивания кристаллов совершенной формы разработан способ спирального движения кристалла, обеспечивающий равномерное омывание всех граней кристаллов (рис. 147).

Введение мешалок или вращающихся кристаллодержателей в кристаллизатор несколько усложняет конструкцию последнего, поскольку необходимо применять специальные системы герметизации в местах ввода кристаллопоса или мешалки. Различные способы герметизации описаны, например, в монографии (Петров и др., 1967). Этому недостатка лишены магнитные мешалки (рис. 146, к, л), получившие широкое распространение при выращивании кристаллов из низкотемпературных водных растворов.

6.1. Методы выращивания кристаллов из низкотемпературных водных растворов. *Кристаллизация путем изменения температуры раствора.* В этом способе пересыщение создается за счет снижения температуры в зоне растущего кристалла и достигается двумя путями:

а) постепенным понижением температуры во всем объеме кристаллизатора; как правило, снижение осуществляется на протяжении всего цикла выращивания;

б) созданием в кристаллизаторе двух зон с различными температурами. В одной из зон происходит растворение вещества, в другой — рост кристалла. Массообмен между зонами поддерживается естественной или вынужденной конвекцией. Такие методы объединяются общим термином «методы температурного перепада».

Кристаллизация путем снижения температуры происходит в результате охлаждения раствора по заданной программе. Для поддержания постоянного пересыщения на протяжении всего цикла выращивания важно, чтобы точка состав — температура на диаграмме состояния перемещалась в метастабильной области вдоль линии насыщения раствора. Важно избежать ее перехода в лабильную область, чтобы не вызвать массового зарождения паразитических кристалликов. Скорость снижения температуры в каждом случае индивидуальна и определяется наклоном кривой растворимости вещества и скоростью роста при данных пересыщениях, т. е. условием баланса вещества в растворе. Преимуществом метода является возможность априорного расчета процесса: пользуясь данными по растворимости вещества, можно рассчитать, с какой скоростью следует изменять температуру раствора, чтобы выделить за данное время требуемое количество вещества. Может быть решена и обратная задача, т. е. определено количество вещества, выделяемое в единицу времени при заданном температурном режиме.

Рис. 145

Схема образования каверы в кристалле при его одностороннем вращении (Петров и др., 1967)

Стрелками показаны вращение кристалла и стационарные вихри раствора в каверных

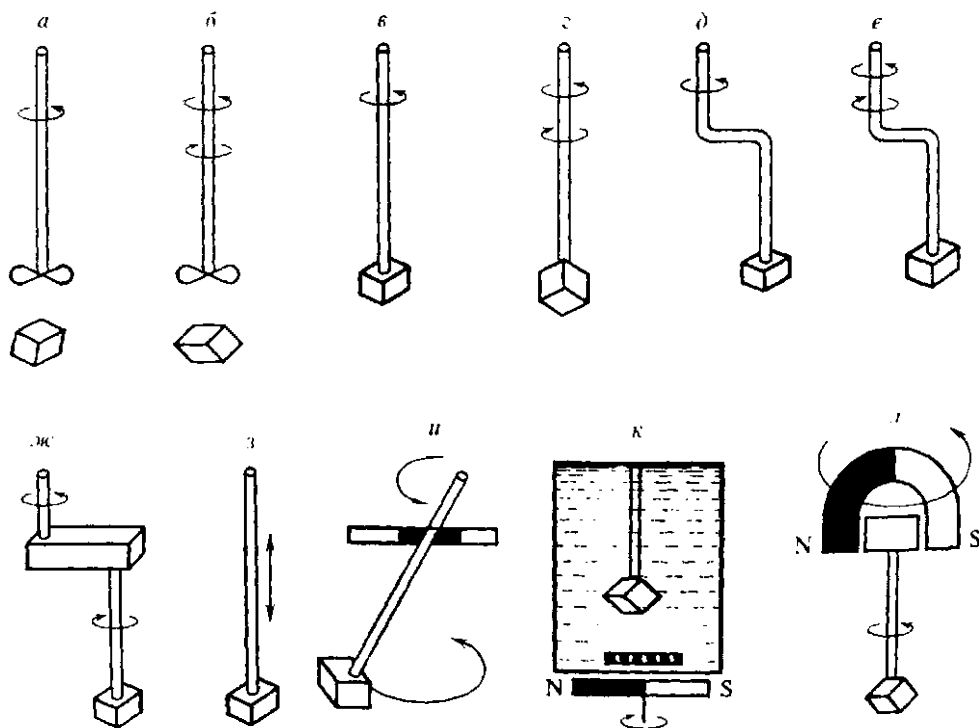
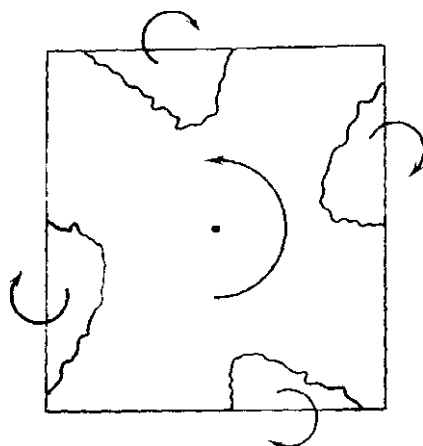


Рис. 146

Способы принудительного перемешивания раствора при росте кристалла (Петров и др., 1967)

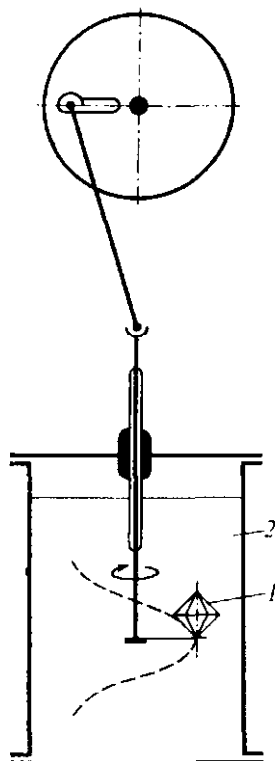
Одностороннее (а) и реверсивное (б) центральное перемешивание раствора над кристаллом; одностороннее (в) и реверсивное (г) центральное вращение кристалла; эксцентричное одностороннее (д) и эксцентричное реверсивное (е) вращение кристалла, планетарное вращение кристалла (ж); возвратно-поступательное движение кристалла (з); круговое перемещение кристалла (и); перемешивание с помощью магнитной мешалки (к); л — вращение кристаллодержателя с помощью магнита

Простейшей иллюстрацией метода является кристаллизация в замкнутом сосуде (рис. 148). Раствор, насыщенный при температуре выше комнатной, заливается в герметично закрывающийся кристаллизатор. Предварительно раствор перегревают несколько выше температуры насыщения, чтобы предотвратить спонтанную кристаллизацию в момент заливки в кристаллизатор. В раствор подвешивается затравочный кристалл, и кристаллизатор помещается в водяной термостат, температура которого снижается по заданной программе. В ряде случаев по такой методике удается вырастить достаточно большие кристаллы. Часто, однако, в кристаллах проявляются дефекты, возникающие в условиях роста неподвижного кристалла в диффузионном режиме. Поэтому для выращивания крупных кристаллов чаще применяются более сложные конструкции кристаллизаторов, обеспечивающие вращение кристалла или интенсивное перемешивание раствора. Непосредственно в кристаллизаторе монтируются нагревательные элементы и вводятся контактные термометры. В другом варианте кристаллизатор помещается в термостат, и температура регулируется в последнем (рис. 149). Точность поддержания температуры в процессе опыта обычно составляет $\pm 0,05^\circ \text{C}$.

Методом снижения температуры раствора было выращено большое число кристаллов: сегнетова соль, триглицинсульфат, квасцы и др. На рис. 150 показан кристалл триглицинсульфата весом около 1 кг, выращенный методом охлаждения раствора в интервале температур от 55 до 20°C в кристаллизаторе емкостью 4,5 л (Колдобская, Гаврилова, 1961). Кристаллизатор помещался в термостат емкостью 20 л. Перед началом кристаллизации термостат и раствор перегревали на 5° выше температуры насыщения и выдерживали 30—40 мин. Снижение температуры проводили по специальному графику с таким расчетом, чтобы скорость роста кристалла составляла несколько миллиметров в сутки (по оси c до 5,6 мм/сут). Процесс проводился при интенсивном перемешивании раствора.

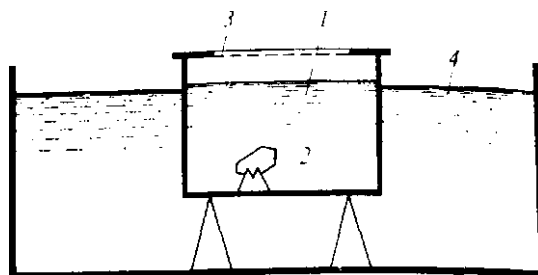
Методы температурного перепада основаны на том, что в кристаллизаторе создаются две области с разными температурами. В одной из них происходит растворение вещества, которое всегда находится в избытке в виде твердой фазы, а в другой — рост кристалла. Простейшим вариантом является высокий сосуд, в нижней части которого помещается исходное вещество, а в верхней подвешивается затравка. Температура в нижней части сосуда поддерживается более высокой, чем в верхней. В результате возникает конвекция раствора, обеспечивающая постоянный перенос вещества снизу вверх, в зону роста. В таком оформлении метод температурного перепада применяется при гидротермальном выращивании кристаллов и подробнее будет рассмотрен в § 7. Для кристаллизации из низкотемпературных водных растворах чаще используются два сосуда, соединенных трубками. В одном сосуде с более высокой температурой происходит растворение вещества, в другом рост (рис. 151). Обмен между сосудами осуществляется как за счет естественной конвекции раствора, так и путем перемешивания при помощи механической мешалки. В начале опыта в обоих сосудах устанавливают одинаковую температуру и поддерживают ее до полного насыщения раствора. Затем раствор в сосуде для выращивания перегревается на несколько градусов и вводится затравка. После непродолжительной выдержки этот сосуд охлаждается до тех пор, пока не установится требуемая разность температур между обоими объемами.

При естественной конвекции в описанной установке раствор из камеры растворения по верхней трубке движется в камеру роста, а по нижней — в обратном направлении. Чтобы избежать кристаллизации в узких соединительных трубках, вокруг последних можно установить теплоизоляцию

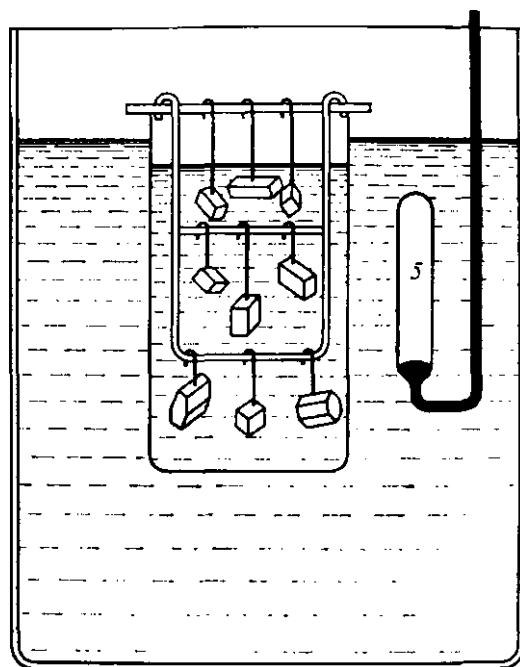


Р и с. 147
Спиральное движение кристалла (показано штриховой линией) (Шип, Ваничек, 1961)

1 — кристалл,
2 — раствор;
период вращений, показан стрелкой, вдвое меньше периода возвратно-поступательного движения



а



б

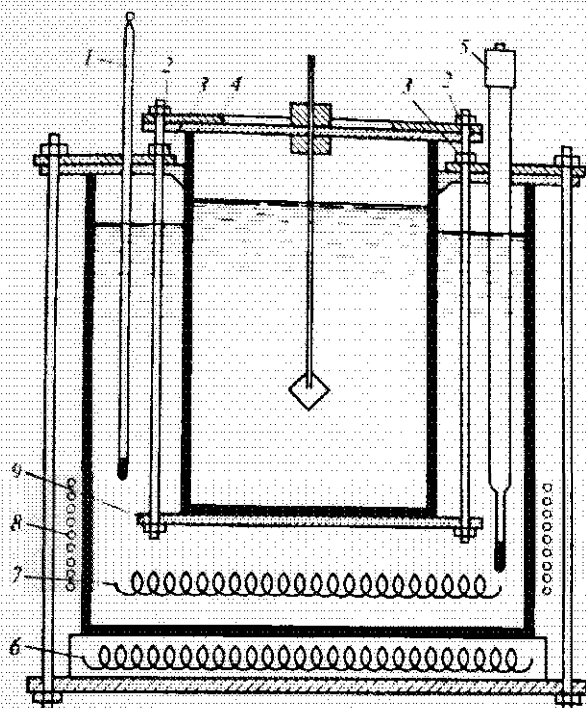
Р и с. 148

Схема кристаллизации в замкнутом сосуде (а) и выращивание кристаллов сегнетовой соли медленным охлаждением насыщенного раствора в газонагреваемом кристаллизаторе Moore (Moore, 1919) (б)

1 — раствор, 4 — термостатированная жидкость,
2 — растущий кристалл, 5 — регулятор температуры
3 — стеклянная крышка,

или дополнительные нагреватели. С помощью мешалки можно заставить раствор течь в камеру роста по нижней трубке. В этом случае реализуется режим вынужденной конвекции.

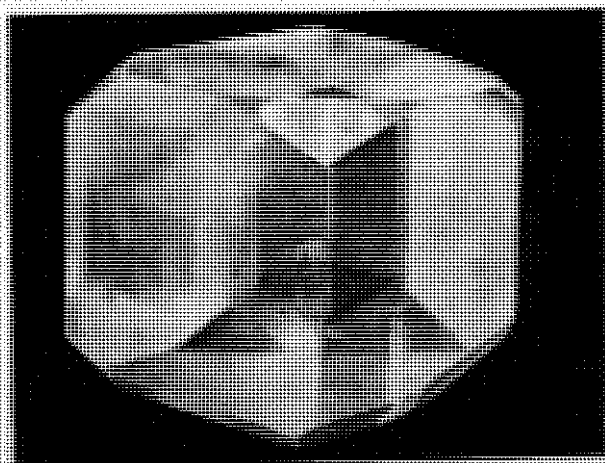
Разработан ряд установок для выращивания кристаллов методом температурного перепада с вертикальным расположением кристаллизационного сосуда и сосуда для растворения. Одна из них показана на рис. 152. При периодическом сжатии резинового баллона на патрубке 5 раствор, насыщенный при температуре T_1 , поступает из сосуда 6 через патрубок 7 в резервуар 2 с кристаллизационной камерой 3, где поддерживается температура T_2 . $T_2 < T_1$.



Р и с. 149

Схема установки для выращивания кристаллов методом понижения температуры раствора (Петров и др., 1967)

- 1 — термометр,
- 2 — винты для закрепления крышки,
- 3 — винты для регулировки положения подставки в термостате,
- 4 — пружина,
- 5 — терморегулятор,
- 6—6 — различные варианты расположения нагревателей,
- 9 — подставка для кристаллизатора

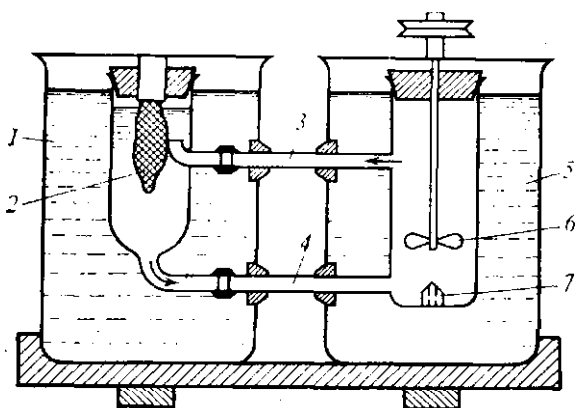


Р и с. 150

Кристалл триглицеридсульфата весом около 1 кг (фото Н. В. Гавриловой)

Обедненный раствор вновь поступает в сосуд 6. Паразитические кристаллы, которые могут образоваться в кристаллизаторе 3, легко отделяются от стенок и удаляются в сосуд 9.

Уолкер и Комен (Walker, Kohnan, 1948) разработали трехбаковую установку (рис. 153). В левом сосуде происходит рост кристалла, закрепленного на вращающемся кристаллизаторе, в среднем — растворение исходного вещества, а в правом — перегрев раствора выше температуры насыщения. Последняя операция преследует целью растворить возможные мельчайшие за-



Р и с. 151

Выращивание кристаллов из раствора методом температурного перепада в двухбаковой установке (см. (Вильке, 1968))

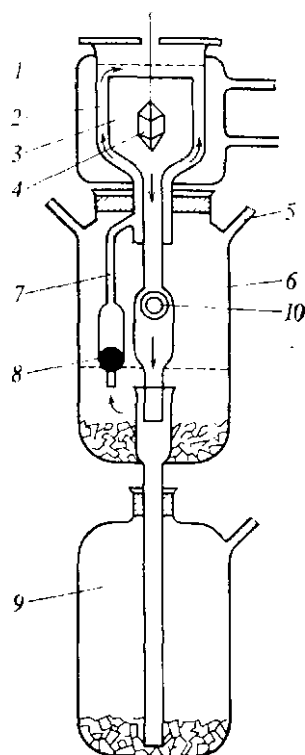
- 1 — термостат для растворения с температурой T_1 ,
- 2 — исходное вещество,
- 3, 4 — соединительные трубки,
- 5 — термостат для роста с температурой T_2 , $T_2 < T_1$,
- 6 — лопастная мешалка,
- 7 — растущий кристалл

Р и с. 152

Установка для выращивания кристаллов методом перепада температур (см. (Бакли, 1954))

1 — холодильник, 2 — резервуар с кристаллизационным сосудом, 3 — кристаллизационная камера, 4 — растущий кристалл, 5 — патрубок, соединенный с резиновым баллоном, 6 — сосуд для растворения,	7 — патрубок сосуда, содержащего кристаллизатор, 8 — шариковый клапан, 9 — запасной сосуд, находящийся в одном термостате с сосудом 6, 10 — вентиль.

Стрелками показано движение раствора



родыши кристалликов. Такая установка использовалась для выращивания дигидрофосфата аммония (ADP).

Кристаллизация при концентрационной конвекции. В отличие от описанного выше способа при кристаллизации в условиях концентрационной конвекции обмен раствором между зонами растворения и роста обеспечивается за счет разности плотностей насыщенного и ненасыщенного раствора. Питающее вещество помещается в верхнюю часть кристаллизатора, а затравки подвешиваются внизу. Температура в верхней зоне поддерживается более высокой, чем в нижней, таким образом тепловая конвекция полностью подавляется. Одна из установок для кристаллизации этим способом приведена на рис. 154. Процесс осуществляется в стеклянной трубке диаметром 40—50 мм, нижняя часть которой сужена на конце, чтобы предотвратить разрастание падающих паразитических кристаллов. Насыщенный более плотный раствор опускается из верхней камеры в нижнюю, здесь он становится пересыщенным и происходит рост кристаллов. Камера с питательным веществом чаще всего представляет стакан из стекла или из пластических масс. Хороший результат дают тигли с пористыми стенками.

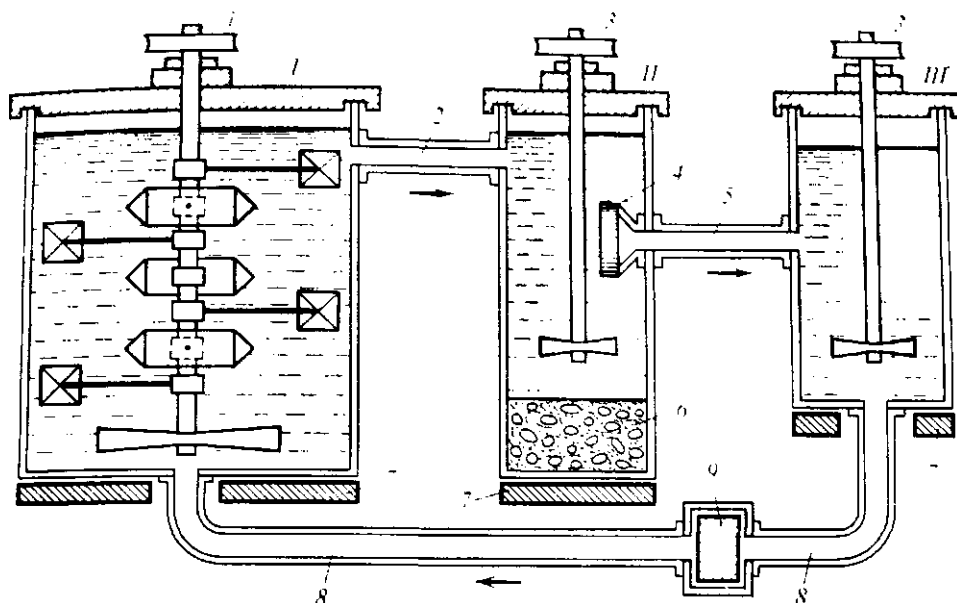


Рис. 153

Трехбачковая установка для выращивания кристаллов (Walker, Kohman, 1948)

- I — кристаллизатор,
 - II — сатуратор,
 - III — перегреватель
 - 1 — вращающийся держатель с кристаллами и мешалкой,
 - 2, 5 и 8 — соединительные трубы,
 - 3 — мешалки,
 - 4 — фильтр,
 - 6 — исходное вещество,
 - 7 — подставка,
 - 9 — насос.
- Стрелками показано движение раствора

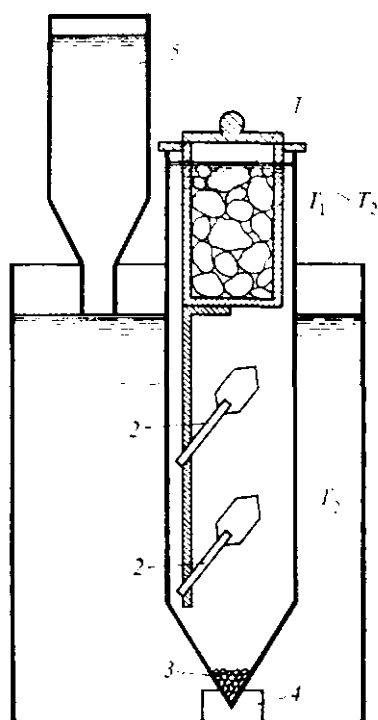
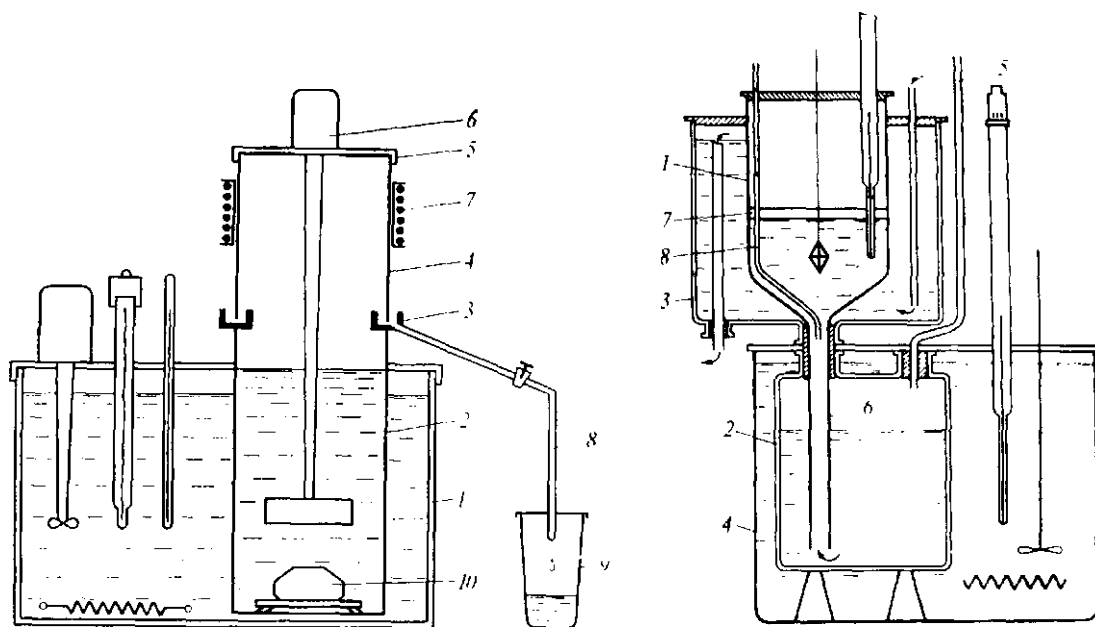


Рис. 154

Схема установки для выращивания кристаллов методом концентрационной коннекции раствора (Петров и др., 1967)

- 1 — камера растворения с веществом для подпитки,
- 2 — кристаллодержатели,
- 3 — паразитические кристаллы,
- 4 — резиновая прокладка,
- 5 — сосуд для пополнения термостата водой

Кристаллизация при испарении растворителя. Пересыщение в этом методе создается за счет увеличения концентрации растворенного вещества при испарении растворителя до значений, превышающих равновесное. Процесс осуществляется при постоянной температуре в строго изотермических условиях. Преимущественное испарение растворителя происходит «самопроизвольно», если обеспечивается контакт раствора с атмосферой. Скорость испарения легко регулируется температурой раствора. Для ускорения и



Р и с. 155

Аппарат для выращивания кристаллов методом испарения растворителя (Шарвов, 1964)

- 1 — водный термостат,
- 2 — стеклянный разъемный кристаллизатор,
- 3 — кольцо из органического стекла с внутренним желобком,
- 4 — стеклянный цилиндр (верхняя часть кристаллизатора),

- 5 — крышка из органического стекла,
- 6 — мотор с мешалкой,
- 7 — нагреватель,
- 8 — отводная трубка,
- 9 — мерный стакан,
- 10 — растущий кристалл

Р и с. 156

Установка для выращивания кристаллов при постоянной температуре и постоянном пересыщении, позволяющая корректировать концентрацию в кристаллизаторе путем добавления перегретого раствора (Козловский и др., 1965)

- 1 — кристаллизатор,
- 2 — сосуд с корректирующим раствором,
- 3 — термостатирующая рубашка (стрелками показано движение термостатирующей жидкости),
- 4 — ультратермостат,

- 5 — трубка для подачи вазелинового масла,
- 6 — трубка для введения корректирующего раствора в кристаллизатор (показано стрелкой вниз),
- 7 — слой вазелинового масла.

Перемешивание раствора в кристаллизаторе 1 производится продуванием воздуха через тонкую трубку 8

регулирования испарения при постоянной температуре над поверхностью раствора часто пропускается струя воздуха или газа.

При выращивании кристаллов методом испарения растворителя исключаются все неблагоприятные факторы, обусловленные изменением температуры. С другой стороны, испарение растворителя сопровождается обогащением раствора примесями, коэффициент захвата которых меньше единицы. Соответственно изменяется их концентрация в кристалле. Второй отрицательный момент метода связан с изменением пересыщения в процессе опыта. Последнее зависит от скорости испарения, которая в свою очередь определяется геометрией установки, в первую очередь площадью поверхности раствора. В отсутствие затравки скорость изменения пересыщения пропорциональна отношению площади испаряющей поверхности к объему раствора. В цилиндрическом сосуде это отношение обратно пропорционально высоте столба ра-

створа. Иными словами, при испарении одинакового объема раствора большие пересыщения создаются при малой высоте столба.

В присутствии затравочных кристаллов процесс нарастания пересыщения регулируется растущим кристаллом, причем чем больше поверхность кристалла, тем интенсивнее она «выбирает» избыток вещества. В этом отношении наиболее благоприятная ситуация с точки зрения сохранения постоянства пересыщения складывается при образовании большого количества паразитических кристаллов.

На рис. 155 показана одна из конструкций аппарата для выращивания методом испарения растворителя (Парвов, 1964). Стеклоанный кристаллизатор 2 является разъемным. Верхняя часть его представляет собой стеклянный цилиндр с крышкой, на которой монтируется мотор с мешалкой. Кольцо 3 с желобком служит для сочленения двух частей кристаллизатора и одновременно для слива конденсата, осаждающегося на верхней части. По трубке 8 конденсат стекает в мерный стакан. Регулировка скорости испарения обеспечивается изменением положения нагревателя 7 на цилиндре (чем выше поднят нагреватель, тем больше растворителя испаряется в единицу времени) и своевременным открыванием и закрыванием крана спускной трубочки. Последнее может производиться по заданной программе. Избыток конденсата вновь стекает по стенкам кристаллизатора в раствор. В установке при температуре воздуха 23°C и температуре раствора 40°C максимальная скорость испарения при выключенном кольцевом нагревателе достигла $100\text{ см}^3/\text{сут.}$ В течение 52 сут в аппарате вырастали кристаллы алюмокалиевых квасцов весом до 550 г.

Кристаллизация из водных растворов при постоянной температуре и постоянном пересыщении. В описанных выше методах кристаллизация протекает либо в условиях изменяющейся температуры, либо при переменном пересыщении. Эти два параметра — температура и пересыщение — определяют скорость кристаллизации и характер захвата примесей. В свою очередь скорость кристаллизации и коэффициент захвата примеси влияют на чистоту и совершенство кристалла, поэтому для получения качественных кристаллов желательно проводить процесс кристаллизации в условиях постоянства температуры и пересыщения. Это постоянство достигается путем выращивания кристаллов в изотермических условиях с применением корректировки концентрации раствора в ходе эксперимента. Коррекция может проводиться путем диффузии насыщенного раствора в кристаллизатор, введения его отдельными порциями или омывания кристалла раствором питательного вещества в процессе принудительной циркуляции.

Одна из установок показана на рис. 156. Она состоит из кристаллизатора 1, сосуда 2 с раствором, насыщенным при более высокой температуре, и термостатов, в которые помещены оба сосуда. Раствор в сосуде 2, в котором растворено дополнительное количество вещества, равное весу выращиваемого кристалла, перегрет на $8-10^{\circ}$ выше температуры насыщения. В сосуд 2 по заданной программе подается через трубку 5 вазелиновое масло, которое выталкивает раствор через трубку 6 в кристаллизатор.

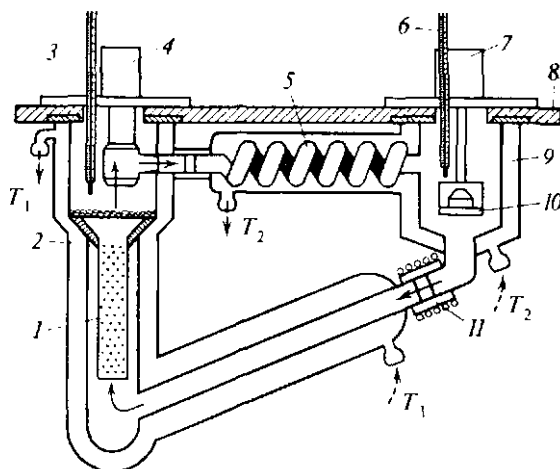
Установка на рис. 157 для выращивания кристаллов при постоянном пересыщении имеет камеру роста и специальную камеру подпитки с избытком кристаллизующего вещества. Каждая камера имеет свою термостатированную рубашку, причем в камере роста поддерживается температура T_1 , а в камере подпитки T_2 , $T_2 > T_1$. Раствор, омывая питательное вещество в камере подпитки, насыщается и по термостатированному змеевику с помощью центробежной помпы прокачивается в камеру роста. Обогащенный раствор по

Рис. 157

Кристаллизатор для выращивания кристаллов при постоянном пересыщении раствора (Мунчаев, 1973)

- 1 — кварцевый стакан с исходным веществом,
- 2 — камера досыщения,
- 3, 6 — контрольные термометры,
- 4 — помпа,
- 5 — змеевик,
- 7 — электродвигатель,
- 8 — плита,
- 9 — камера роста,
- 10 — кристаллодержатель,
- 11 — дополнительный нагреватель.

Сплошными стрелками показано движение раствора, штриховыми — движение термостатирующей жидкости



наклонному желобу поступает вновь в камеру насыщения. Наклонное расположение желоба и коническое дно камеры роста способствуют быстрому выносу раствором всех паразитических кристаллов в камеру насыщения. В описанном кристаллизаторе выращивались кристаллы сегнетовой соли. При скорости роста 0,2 мм/ч для полного насыщения раствора в камере подпитки достаточно скорости прокачки раствора 0,1 л/мин. Кристаллизатор удобен для получения крупных кристаллов в малом объеме.

Кристаллизация при химической реакции. Кристаллизация при химической реакции основана на выделении твердых продуктов в процессе взаимодействия растворенных компонентов. Например, при реакции $AC_{\text{раст}} + BD_{\text{раст}} \rightarrow AB_{\text{тв}} + CD_{\text{раст}}$ $AC_{\text{раст}}$ и $BD_{\text{раст}}$ являются исходными компонентами, а $AB_{\text{тв}}$ — твердые продукты реакции, которые могут быть выделены в виде кристаллов.

Очевидно, что такой способ кристаллизации возможен лишь в том случае, если растворимость получаемого кристалла будет ниже растворимости исходных компонентов. Абсолютное пересыщение определяется разностью между растворимостью вещества АВ, равной в первом приближении произведению растворимости $(A^+)(B^-)$, и действительным произведением концентраций $(A^+)^* (B^-)^*$, создаваемым при растворении исходных компонентов.

Обычно химические реакции в растворе протекают с достаточно большой скоростью, в результате чего создаются очень высокие пересыщения и происходит массовое выделение мелких кристаллов. Регулирование скорости реакции образования кристаллизующегося вещества приобретает, следовательно, первостепенное значение. Достаточное для получения качественных кристаллов ограничение скорости реакции достигается либо использованием слаборастворимых исходных продуктов, либо регулированием скорости поступления вещества в зону реакции.

Один из вариантов метода проиллюстрирован на рис. 158, а. В кристаллизатор, разделенный полупроницаемыми мембранами на три зоны, заливаются растворы соединений АС и ВВ. В средней зоне подвешена затравка кристалла (АВ). Рост кристалла происходит в результате диффузии ионов A^+ и B^- в среднюю зону через полупроницаемые мембраны. В другом варианте в сильно перемешиваемый раствор, в котором находится затравочный кристалл, медленно добавляются растворы АС и ВВ, например, из капельниц. В этом случае рост кристалла регулируется скоростью добавления этих компонентов.

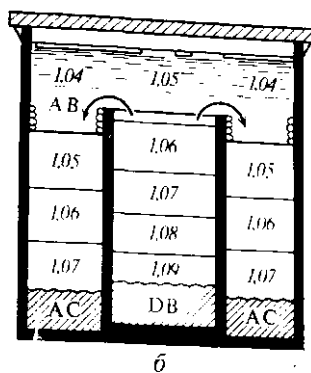
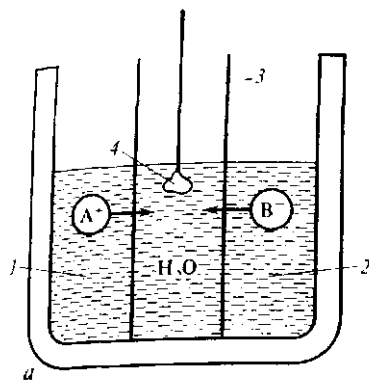


Рис. 158

Выращивание кристаллов с участием химической реакции

а — установка с полупроницаемыми мембранами (см. (Людиз, Паркер, 1974));

1 — раствор АС,

2 — раствор DB,

3 — полупроницаемые мембраны,

4 — затравка;

б — схема выращивания диффузионным методом (см. (Петров и др., 1967)).

Числа дают значения плотностей раствора на разной глубине, стрелками показана диффузия вещества из внутреннего стакана в наружный

Если вещество в зону кристаллизации поступает диффузионным путем, то становится возможным регулировать скорость реакции, увеличивая путь диффузии или уменьшая поперечное сечение кристаллизатора. Один из описанных вариантов такой методики следующий (рис. 158, б): на дно кристаллизатора засыпается исходное вещество АС и по центру помещается стакан меньшего диаметра, в котором находится вещество DB в виде порошка. В кристаллизатор заливается вода выше уровня внутреннего стакана. Вещества АС и DB растворяются, при этом в обоих сосудах устанавливается градиент плотности раствора, направленный сверху вниз (чем ближе к твердому осадку, тем выше плотность раствора). В таких условиях концентрационная конвекция отсутствует и поступление вещества вверх осуществляется только диффузионным путем. При смешивании растворов АС и DB на уровне верхнего края внутреннего стакана образуются кристаллы АВ.

Одним из наиболее действенных путей регулирования скорости диффузии является увеличение вязкости среды. Чаще всего это достигается использованием гелей, а соответствующие методы кристаллизации объединяются термином «кристаллизация в гелях».

Кристаллизация в гелях. Простейшей иллюстрацией метода может служить следующий опыт. В U-образную трубку заливается вязкое вещество, обычно желатин, раствор агар-агара или гель кремнезема (жидкое стекло). Поверх геля в одно колено заливается раствор АС, в другое — раствор BD. Ионы A^+ и C^- и ионы B^+ и D^- медленно диффундируют в геле навстречу друг другу и реагируют, образуя малорастворимое соединение, например AD. В результате происходит рост кристаллов этого соединения. На рис. 159 показана схема выращивания кристаллов виннокислого кальция в геле описанным способом.

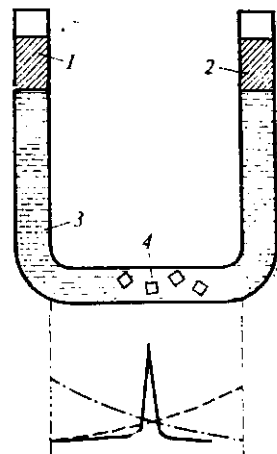


Рис. 159

Схема выращивания кристаллов виннокислого кальция в геле (см. (Людиз, Паркер, 1974))

1 — концентрированный раствор $CaCl_2$,

2 — концентрированный раствор винной кислоты,

3 — гель, содержащий концентрированную винную кислоту,

4 — растущие кристаллы.

Внизу показано распределение концентрации ионов кальция Ca^{2+} (штрихпунктирная линия), распределение ионов $C_4O_6^{2-}$ (штриховая линия) и произведении концентраций ионов $[Ca^{2+}][C_4O_6^{2-}]$ (сплошная линия) в горизонтальной части трубки

Иногда используют другую схему: гель, содержащий один из реагентов, заливается в колбу, а сверху к нему приливается второй реагент. Рост кристаллов происходит в результате диффузии последнего в гель. Кристаллизацией в гелях получены многие кристаллы самых различных классов: карбонаты, вольфраматы, хлориды, силикаты (Гениш, 1973; Henisch, 1968). Как правило, кристаллы хорошо огранены, свободны от напряжений и обладают высоким оптическим совершенством. Однако существенным недостатком метода является низкая скорость роста. Из-за этого размеры кристаллов, как правило, редко превышают несколько миллиметров, даже в опытах длительностью несколько месяцев.

Кроме описанного выше примера получения кристаллов виннокислого кальция, основанного на встречной диффузии ионов, при кристаллизации в гелях используется эффект разбавления раствора, разложения сложных соединений и т. д. Ниже приведены некоторые примеры использования этих способов.

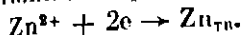
При выращивании кристаллов золота раствор AuCl_3 с концентрацией 0,2 N смешивался с гелем силиката натрия с плотностью $1,04 \text{ г/см}^3$. Смесь помещалась в колбу, и сверху к ней приливался раствор 0,1—0,2 N $(\text{COOH})_2$. В результате диффузии раствора в гель и реакции $2\text{AuCl}_3 + 3(\text{COOH})_2 = 2\text{Au} + 6\text{HCl} + 3\text{CO}_2$ в течение трех суток вырастали кристаллы золота размером до 10^{-2} см (Kratochvil, Sprusil, 1968).

При кристаллизации трудно растворимых в чистой воде соединений HgS , AgI , AgBr использовались минерализаторы, существенно увеличивающие растворимость в воде указанных соединений. Так, HgS растворяли в водном растворе Na_2S , а AgI и AgBr — в растворах соответствующих галогенидов калия, натрия, аммония или кальция. Полученные таким образом растворы осторожно приливали сверху к гелю силиката натрия с удельным весом $1,05 \text{ г/см}^3$. В результате диффузии растворителя в гель концентрация растворов изменялась и в них происходила кристаллизация HgS , AgI или AgBr . При этом легко получались кристаллы размером до 3 и даже 8 мм. Одновременно кристаллы росли и в геле (в результате частичной диффузии HgS , AgI , AgBr в гель), но значительно меньшего размера (Murphy e. a., 1968).

В гель кремнезема, полученный смешиванием раствора силиката натрия и 3 N соляной кислоты, добавлялся ацетат свинца и сверху осторожно приливался раствор тиацетамида. Гидролиз последнего сопровождался выделением ионов серы, которые диффундировали в гель и взаимодействовали с ионами свинца. В результате образовывались кристаллы PbS (Blank e. a., 1968).

Одной из трудностей метода кристаллизации из гелей является изменение скорости процесса вследствие уменьшения концентрации реагирующих веществ. Для преодоления этой трудности и осуществления длительных циклов выращивания с сохранением постоянства условий необходим большой объем исходных растворов. Предлагаемая для этого случая аппаратура включает два больших резервуара, соединенных горизонтальной трубкой относительно небольшого сечения, заполненной гелем. Наличие больших резервуаров и малый объем реакционной зоны (трубки с гелем) позволяют поддерживать концентрацию исходных веществ практически постоянной на протяжении длительного опыта. Например, для выращивания CuCl использовались два литровых сосуда. В одном находился раствор CuCl в HCl , в другом — дистиллированная вода. Соединительная трубка заполнялась силикагелем. Кристаллизация происходила в результате разбавления раствора CuCl — HCl водой в объеме геля (Armington, O'Connor, 1968).

Кристаллизация при электрохимической реакции. Электрокристаллизация может рассматриваться как частный случай кристаллизации путем химической реакции, в которой участвуют электроны. Типичным примером являются процессы выделения металлов в электролитической ванне. Для осуществления электрокристаллизации в раствор помещаются два электрода, между которыми пропускается электрический ток. На катоде происходит выделение металла, например



Если используется постоянный ток, выделение металла происходит на одном из электродов, если переменный — осаждение идет на двух электродах.

Электрокристаллизация имеет ряд преимуществ по сравнению с другими типами кристаллизации в водных растворах: возможность легкого управления процессом путем изменения плотности тока, возможность легко производить разделение и очистку веществ, подбирая соответствующее напряжение; осуществление длительного, непрерывного процесса кристаллизации путем переноса вещества анода на катод.

С другой стороны, для осуществления процесса электрокристаллизации необходимо соблюдение ряда требований:

а) отсутствие сильного взаимодействия кристаллизующего вещества с растворителем;

б) ограниченное напряжение, которое не должно превышать напряжения разложения воды (в случае водного раствора);

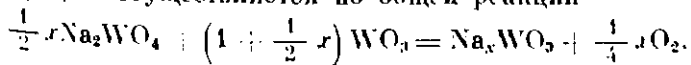
в) высокая электропроводность раствора или расплава и осаждаемого на электроде вещества; если электропроводность последнего мала, то процесс быстро затухает вследствие пассивирования электродов.

Следует иметь в виду, что пассивирование электродов (покрытие их поверхности непроводящим веществом) может происходить и под влиянием примесей в растворе, в качестве которых могут выступать как катионы и анионы постороннего вещества, так и диполи растворителя.

Наиболее полно перечисленным выше требованиям удовлетворяют металлы, поэтому электрокристаллизация в основном используется для осаждения металлов. Однако метод может использоваться и для получения ряда других кристаллов при электролитическом разложении расплавов. Например, кристаллы MoO_2 были выделены электрохимическим восстановлением при 670°C расплава молибдата натрия. Монокристаллы UO_2 размером до 3 мм осаждались на платиновом катоде при электролизе раствора хлорида урана (UO_2Cl_2) в расплаве эвтектики хлорид натрия — хлорид калия в восстановительных условиях (Robins, 1960; Robins, 1961).

Дальнейшим развитием метода является совмещение способа вытягивания кристалла из расплава при одновременном электролизе последнего (электрохимический способ Чохральского). В этом случае одним из электродов является растущий кристалл, который должен обладать достаточно высокой электропроводностью при температуре выращивания. Иллюстрацией возможностей метода может служить выращивание кубических кристаллов натрий-вольфрамовых бронз (Na_xWO_3 , $0.38 < x < 0.9$) из расплава Na_2WO_4 — 5—58 мол. % WO_3 (De Mattei et al., 1976).

Процесс осуществляется по общей реакции



Кислород выделяется на аноде, в то время как на катоде кристаллизуется

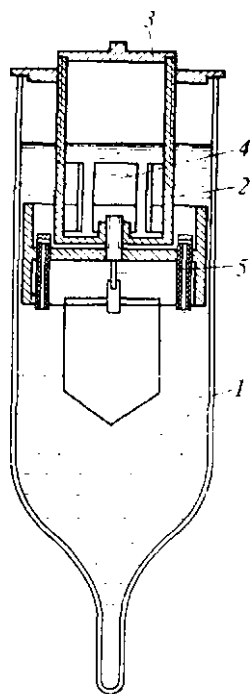


Рис. 160

Кристаллизатор с вкладышем для выращивания кристаллов в статических условиях (Белюстин, Степанова, 1965)

- 1 — кристаллизатор,
- 2 — цилиндр с исходным веществом,
- 3 — крышка,
- 4 — окна, затянутые капроновой тканью,
- 5 — держатель кристалла

Na_2WO_3 . При температуре процесса 750°C , скоростях вытягивания и вращения кристалла 3—4 мм/ч и 30 об/мин соответственно были получены кристаллы Na_2WO_3 диаметром 2,5 см и длиной до 11 см.

Сводку работ по выращиванию кристаллов при электрохимической реакции можно найти в монографиях (Вильке, 1968) и (Bockris, Razumney, 1967). Электрокристаллизация также нашла широкое применение при исследовании механизма роста кристаллов. Именно этим методом впервые было зарегистрировано образование двумерных зародышей на поверхности бездислокационных кристаллов серебра в растворе AgNO_3 и измерена линейная энергия обрамляющих их ступеней (см. п. 10.4 гл. I).

6.2. Выращивание кристаллов KDP и ADP. Кристаллизация дигидрофосфата калия KH_2PO_4 (KDP) и дигидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) может служить характерным примером выращивания кристаллов из низкотемпературных водных растворов (Яффе, Кьельгрен, 1950; Бытева, 1964; Гаврилова, Кузнецова, 1964; Бытева, 1965; Белюстин, Степанова, 1965; Фишман, 1972; Kolb, Gomer, 1945).

Растворимость KDP и ADP в воде возрастает с увеличением температуры, поэтому для их выращивания преимущественно используются методы охлаждения растворов (динамические методы). Скорость охлаждения составляет сотые доли градуса в сутки. Например, крупные кристаллы KDP выращивались при скорости снижения температуры 0,05 град/сут в начале опыта и 0,3 град/сут в конце опыта. Кристаллы весом до 400 г вырастали в опытах длительностью 1,5—2 месяца в кристаллизаторе объемом 3 л. Скорость вращения кристалла была 80—100 об/мин. Обычно скорость роста кристаллов составляет около 1 мм/сут. В близких условиях выращиваются и кристаллы ADP.

Разработан также статический метод выращивания кристаллов KDP в условиях температурного перепада между верхней частью кристаллизатора, где помещаются кристаллы (или порошок) для растворения и нижней частью, где происходит рост кристалла (Белюстин, Степанова, 1965). Процесс осуществляется в кристаллизаторе, представляющем собой цилиндр с оттянутым коническим дном (рис. 160). Вверху кристаллизатора помещается в специальном цилиндрическом вкладыше исходное вещество для растворения. Под ним закрепляется растущий кристалл. Насыщенный раствор из вкладыша через широкие отверстия, затянутые капроновой тканью, проникает в кристаллизатор и опускается вниз. Перепад температуры в кристаллизаторе может создаваться с помощью специального нагревательного элемента, вводимого в зону растворения.

Одновременно несколько таких кристаллизаторов помещается в термостат, в котором также создается разность температур между верхней зоной (T_1) и нижней (T_2 , $T_1 > T_2$). Термостат разделяется горизонтальной перегородкой на две зоны.

В описанном методе скорости роста кристаллов оказываются несколько ниже, чем в динамических условиях. Однако преимуществом является постоянство температуры кристаллизации и практически постоянное пересыщение в зоне роста, что содействует снижению напряжений в кристалле.

Характер роста и дефектность кристаллов ADP и KDP зависят от ряда факторов, таких, как наличие примесей в растворе, скорость кристаллизации, дефектность затравочного кристалла. Обычно на правильно ограниченных кристаллах KDP присутствуют примерно одинаково развитые грани тетрагональной призмы и дипирамиды. Максимальная скорость роста наблюдается в направлении $\langle 001 \rangle$, поэтому кристаллы удлинены по оси c .

Кристаллы начинают расти по достижении определенной (критической) величины пересыщения, равной для направления $[001]$ 0,5 г и 2,0 г на 100 г H_2O для ADP и KDP соответственно. Критическое пересыщение для граней $\{100\}$ и $\{010\}$ составляет 3 и 5 г на 100 г H_2O для ADP и KDP. При больших пересыщениях скорость роста пропорциональна квадрату пересыщения. Более точные исследования показали, что зависимость скорости роста граней пояса $\{101\}$ кристаллов ADP от относительного пересыщения σ в диапазоне $\sigma = 0,03 \div 0,06$ удовлетворительно согласуется с дислокационным механизмом роста, а при $\sigma > 0,06$ может быть описана объединенной моделью дислокационного роста и роста путем двумерного зарождения (Davey, Mullin, 1974a). На опыте часто наблюдается замедление роста граней $\{101\}$ кристаллов KDP в условиях постоянного пересыщения. Этот факт находит логичное объяснение в рамках упомянутой выше объединенной модели, его можно связать с уменьшением активности ведущих рост групп дислокаций (Трейвус и др., 1975).

При постоянном пересыщении скорости роста граней обычно возрастают с температурой. Для граней $\{101\}$ KDP наблюдается осциллирующая зависимость скорости роста от температуры с аномальными пиками скоростей роста в интервале $50-53^\circ C$ (Kibalczyk, Kolasinski, 1976). Такая зависимость коррелирует с характером изменения вязкости раствора KDP в этом диапазоне температур.

Под влиянием примесей облик кристаллов трансформируется. Когда поперечные размеры кристаллов KDP или ADP достигают нескольких миллиметров, рост практически полностью прекращается, и для его возобновления необходимо увеличивать пересыщение. Дальнейший рост сопровождается искажением формы кристалла. Противолежащие грани призмы становятся непараллельными, более быстро растущие грани пирамиды выклиниваются (см. п. 16.1 гл. I), и весь кристалл приобретает форму четырехгранного штыка (так называемое выклинивание кристалла). Далее рост его становится все медленнее и, наконец, полностью прекращается. При последующем увеличении пересыщения рост не возобновляется.

Если кристалл выращивают на затравке в форме пластины, параллельной грани призмы, то под влиянием примесей ступени, зарождающиеся в центре затравки, также укрупняются, а их скорость в обоих направлениях, параллельных оси c , становится очень малой. В результате исходный плоский кристалл приобретает форму «крыши».

Такое изменение характера роста грани призмы обусловлено действием содержащихся в растворе ионов многовалентных металлов Sn^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} и др. Эти ионы, вероятно, тормозят тангенциальное движение слоев роста, зарождающихся в центре грани призмы по ее поверхности вдоль оси c .

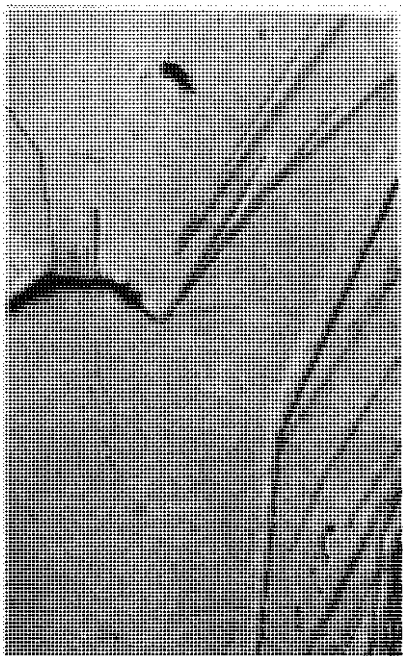
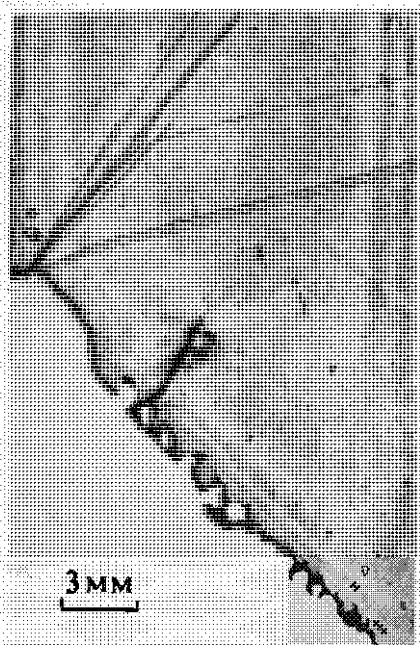
Присутствие даже микроколичеств хлоридов трехвалентных металлов может приводить к нестационарному росту, что связано с вхождением приме-

сей в адсорбционный слой. При этом чередование процессов накопления примеси в адсорбционном слое и последующего ее захвата приводит к осцилляциям скоростей роста, что наиболее характерно, например, для граней {101}. В результате примесь входит в кристалл неравномерно и появляется полосчатость. Аналогичная картина распределения примеси, еще более отчетливо выраженная, характерна и для пирамид роста {100}, хотя четкие осцилляции скорости роста в этом случае зафиксированы не были. Можно предположить, что механизм взаимодействия примесей с гранями {101} и {100} несколько различен в силу различного строения атомных сеток этих граней (Белюстин, Колина, 1975).

Глубокая очистка растворов от примесей ослабляет описанное искажение формы (выклинивание) кристаллов KDP и ADP. Например, использование для приготовления растворов 5—6-кратно перекристаллизованного материала KN_2PO_4 заметно уменьшает искажение гранной формы кристаллов, хотя и не исключает его полностью. Повышение начальной температуры кристаллизации до 78—83° С также дает, по-видимому, положительный результат. Другой путь подавления влияния примесей — изменение формы нахождения их в растворе. Последняя является даже более важным параметром, чем сам факт наличия примесного компонента. Об этом свидетельствует четко выраженная зависимость степени искажения формы кристаллов от величины pH раствора. Так, при значениях pH более 4,5 (для ADP) или 5,0—5,5 (для KDP) кристаллы сохраняют гранную форму даже при наличии в растворе примесей Fe^{3+} . Последние могут при этом даже входить в кристалл, вызывая его окрашивание. Повышение pH до 5,8—8,6 приводит к выпадению примеси Fe^{3+} в растворе в виде коллоидных частиц фосфата или гидроокиси железа и сопровождается, в случае KDP, резким увеличением скорости роста граней призмы и уменьшением скорости роста граней пирамиды. В этих условиях легко получить кристаллы с правильной огранкой, однако качество их, как правило, низкое: кристаллы растут с большим количеством включений, с внутренними напряжениями и трещинами.

При значениях pH ниже 4,5—5,0 выклинивание кристаллов ADP и KDP выражено очень отчетливо. Поскольку при этом не наблюдается заметных количеств коллоидных частиц примесей, то их нельзя считать причиной выклинивания. В данном случае эффект выклинивания обуславливается комплексными ионами примесей в растворе. Например, при pH ниже ~5 в растворе могут преобладать сложные комплексы трехвалентных катионов M^{3+} с OH^- и H_2O типа $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$. Их специфическое взаимодействие с растущей поверхностью и приводит к наблюдаемому явлению (Davey, Mullin, 1974б). Влияние примесей железа на выклинивание ADP при низких значениях pH (менее 4,5) связывается с наличием в растворе положительно заряженных комплексных ионов $[\text{FeHPO}_4]^+$. Преимущественная адсорбция этих ионов на гранях призмы отражает особенности строения плоских сеток этих граней, сложенных из одноименно заряженных ионов. Увеличение pH растворов приводит к разрушению указанных комплексов, соответственно их влияние на морфологию кристаллов ослабевает.

Выращивание крупных кристаллов KDP и ADP проводится на затравочных пластинках. Ориентировка последних может быть различной, но преимущественно используются пластины, ориентированные по плоскостям (001) и (011). Каждой ориентировке соответствует свой тип зоны регенерации (т. е. области выросшего слоя, примыкающей к затравке). На пластинках, вырезанных по плоскости (001), процесс роста кристалла начинается с «восстановления» граней {101}. Когда этот процесс заканчивается, под этими плос-



Р и с. 161

Рентгенотопографическое изображение кристалла KDP, выращенного на затравке в виде пластины, ориентированной по (001) (Фишман, 1972)

Показан только выросший слой. Затравка отделилась при обработке кристалла. «Поеденная» нижняя грань — граница срастания затравки и выросшего слоя

Р и с. 162

Рентгенотопографическое изображение X-среза кристалла KDP, выращенного на затравке в виде пластины, ориентированной по (011)

Положение поверхности раздела затравки — кристалл фиксируется по незначительному изменению направления дислокаций, наследуемых кристаллом от затравки. Дифракционный контраст на поверхности раздела отсутствует, что говорит об отсутствии заметных напряжений между кристаллом и затравкой (Фишман, 1972)

костями фиксируется сильно дефектная зона регенерации с большим количеством включений раствора, трещин и других дефектов. Наличие такой зоны оказывается полезным с точки зрения совершенства последующих слоев, поскольку предотвращается возможность наследования ими дефектов затравки. Иными словами, в дальнейшем совершенство выросшего слоя оказывается не зависящим от дефектности затравочной пластинки, поскольку после завершения периода регенерации развитие кристалла происходит на «восстановленных» поверхностях (101), обладающих весьма высоким совершенством. Рентгенотопографические исследования показывают, что такие дефекты, как дислокации, не «проходят» из затравки в выросший слой, а регенерация новых дислокаций отмечается лишь у вершины пирамиды, в местах соединения плоскостей (101) или в центре граней (рис. 161).

При использовании затравочных пластинок, ориентированных по (011), зона регенерации либо практически отсутствует, либо очень слабо развита. Если используется естественная грань кристалла {011}, то граница между

кации практически не возникают на восстановленной поверхности (011) (рис. 163). Таким способом можно выращивать достаточно совершенные кристаллы на пластинах по (011).

Дислокации в кристалле возникают не только на поверхности затравочной пластины, но и на дефектах в объеме выросшего слоя — на включениях механических частиц, на включениях раствора (рис. 164). Образованию последних в свою очередь способствуют скачкообразные колебания температуры роста, сопровождающиеся резкими изменениями пересыщения, высокая скорость кристаллизации, неудовлетворительные условия циркуляции раствора. Например, при скорости роста кристаллов ADP по оси c 0,7 мм/сут для образования включений достаточно скачкообразных изменений температуры $\sim 0,03^\circ$, вызванных периодическим включением и выключением подогревательных элементов. Улучшение термостатирования кристаллизационных аппаратов снижает вероятность образования в кристалле включений раствора и соответственно уменьшает концентрацию дислокаций в них.

7. Выращивание и синтез в гидротермальных растворах

В предыдущем разделе была рассмотрена кристаллизация из водных растворов при сравнительно низких температурах — ниже 100°C , когда давление пара над раствором заметно меньше атмосферного. Для большого количества веществ растворимость при таких температурах столь мала, что выращивание кристаллов становится практически невозможным. Один из путей увеличения растворимости — повышение температуры раствора. Разнообразные способы кристаллизации веществ из высокотемпературных водных растворов при высоких давлениях пара (раствора) объединяют общим термином «гидротермальный способ» выращивания кристаллов. Этот способ характеризуется наличием водной среды, температур выше 100°C и давлений выше атмосферного.

Термин «гидротермальный» геологического происхождения. Минералы, образованные в постмагматической стадии минералообразования в присутствии воды при повышенных температурах и давлениях, относят к минералам гидротермального происхождения. Первые попытки искусственного получения кристаллов в гидротермальных условиях были предприняты минералогами с целью изучения условий природного минералообразования: размер кристаллов в таких исследованиях обычно не превышал тысячных — сотых долей миллиметра (Чирвинский, 1904). Первые разработки гидротермального метода выращивания монокристаллов были сделаны Сенармоном и Спелция (см. (Кузнецов, Лобачев, 1972)), выращивавшими кристаллы α -кварца.

Гидротермальный метод выращивания кристаллов, как и все другие методы выращивания из раствора, основан на использовании зависимости равновесной концентрации C_A кристаллизующего вещества в растворе от термодинамических параметров, определяющих состояние системы: давления P , температуры T , концентрации растворителя C_B . Существенной особенностью гидротермального способа выращивания кристаллов является применение минерализатора В, вводимого в систему А — H_2O для увеличения растворимости труднорастворимого компонента А. Часто минерализатор называют просто растворителем, хотя, строго говоря, растворителем является раствор минерализатора в воде, т. е. $B + \text{H}_2\text{O}$. Ростовые системы, как правило, минимум трехкомпонентные, типа $A - B - \text{H}_2\text{O}$, где А — соединение, кри-

сталлы которого желательно получить, В — хорошо растворимое соединение, минерализатор.

Таким образом, сущность гидротермального метода выращивания кристаллов — создание (за счет высоких температур, давлений, введения минерализатора) условий, позволяющих перевести в растворимое состояние кристаллизующее вещество, обеспечить необходимое пересыщение раствора и кристаллизацию исследуемого соединения. Величиной пересыщения можно управлять, изменяя параметры системы, определяющие растворимость S_A исследуемого вещества (температуру, давление, тип и концентрацию минерализатора), а также перепад температур между зоной растворения и зоной роста. Гидротермальный метод позволяет выращивать кристаллы соединений, обладающих высокими температурами плавления, при температурах, значительно более низких, и получать кристаллы, выращивание которых другим методом невозможно. Наглядным примером могут служить кристаллы кубической модификации ZnS (сфалерит).

Кристаллы сфалерита ZnS невозможно получить из расплава, так как при нагревании они при $1080^\circ C$ претерпевают полиморфное превращение и переходят в гексагональную модификацию — вюртцит. В гидротермальных же условиях рост сфалерита происходит при температуре, гораздо более низкой ($300\text{--}500^\circ C$), чем указанная температура фазового превращения, т. е. в области устойчивости кубической модификации (Штернберг, 1970; Laudise, Ballman, 1960).

Гидротермальный метод оказался чрезвычайно перспективным как при поиске соединений с определенными физическими свойствами, так и при решении другой задачи, а именно, при систематическом физико-химическом исследовании сложных многокомпонентных систем в условиях повышенных температур и давлений.

Выбор конкретной методики выращивания кристаллов зависит прежде всего от того, какой параметр определяет в основном изменение растворимости данного соединения.

7.1. Методы выращивания кристаллов из гидротермальных растворов. Метод температурного перепада. Этот метод наиболее распространен в практике гидротермального синтеза и выращивания кристаллов. Необходимое пересыщение создается понижением температуры в зоне роста кристалла. Исходный материал (шихту) помещают в нижнюю часть сосуда высокого давления — автоклава, заполняемого определенным количеством растворителя. Автоклав нагревают таким образом, чтобы создать по высоте его две температурные зоны; температура в нижней части автоклава (зоне растворения) T_1 выше температуры верхней части (зоны роста) T_2 . Обозначим через C_1 и C_2 концентрации кристаллизующего вещества А в растворе соответственно в нижней и верхней частях автоклава. Плотность раствора ρ_c определяется температурой и концентрацией раствора и меняется вдоль оси автоклава. Обычно увеличение концентрации C приводит к возрастанию плотности, а увеличение температуры — к ее уменьшению. Если $\rho_c(C_1, T_1) < \rho_c(C_2, T_2)$, т. е.

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial C}(C_1 - C_2) + \frac{\partial \rho_c}{\partial T}(T_1 - T_2) < 0, \quad (19)$$

то более холодный и более плотный раствор в верхней части автоклава опускается вниз, а встречный поток более легкого раствора поднимается вверх. Таким образом, по достижении определенного перепада температур $\Delta T = T_1 - T_2$, специфического для каждого из соединений, в зоне растворения

тепловое расширение жидкости будет сильнее уменьшать плотность раствора, чем растворение шихты будет увеличивать ее, и в автоклаве возникает конвекционное движение раствора. Водный раствор, насыщенный компонентом А при температуре T_1 , переносится вверх, в верхней части вследствие понижения температуры до T_2 раствор становится пересыщенным и происходит кристаллизация. Величина пересыщения ΔC_A задается разностью температур в зонах роста и растворения ΔT .

Описанный метод обеспечивает непрерывный перенос вещества из нижней зоны автоклава в верхнюю до полного растворения шихты. При этом количество вещества, выкристаллизовавшегося в единицу времени, dm/dt , где m — масса вновь образовавшихся кристаллов, а t — время, определяется в большой степени скоростью конвекции; связь этих двух величин может быть линейной или более сложной.

Данный метод используется наиболее часто и является практически единственным при промышленном выращивании кристаллов из гидротермальных растворов. Методом температурного перепада были выращены крупные монокристаллы кварца (SiO_2), рубина (Al_2O_3), кальцита (CaCO_3), цинкита (ZnO). К настоящему времени этим методом получены монокристаллы практически всех классов соединений — от элементов до сложных силикатов (Бутузов, Лобачев, 1972; Демьянец, Лобачев, 1970; Икорникова, 1975; Кузнецов, Лобачев, 1972; Литвин, 1971; Laudise, Nielsen, 1961; Laudise, Kolb, 1969).

Очевидно, что метод прямого температурного перепада ($T_1 > T_2$) используют для веществ с положительным температурным коэффициентом растворимости. Если растворимость соединения падает с ростом температуры ($C_1 < C_2$ при $T_1 < T_2$) и $\rho_c(C_1, T_1) \geq \rho_c(C_2, T_2)$, то применяют метод обратного температурного перепада, при котором шихту помещают в менее горячей зоне, $T_1 < T_2$. В этом случае целесообразно также использовать горизонтальное расположение автоклава, что позволяет легко осуществлять многократную перекристаллизацию шихты, изменяя температуру и соответственно меняя местами зоны роста и растворения в процессе эксперимента. Такая циклическая перекристаллизация имеет немаловажное значение для очистки исходного вещества¹, укрупнения шихты, а при выращивании сложных соединений позволяет предварительно осуществлять их синтез из отдельных компонентов, а затем проводить выращивание кристаллов.

В любом варианте метод температурного перепада применим только тогда, когда растворимость вещества заметно изменяется с температурой. Чем больше абсолютная величина температурного коэффициента растворимости $\partial C_A / \partial T$, тем большее пересыщение $\Delta C_A = (\partial C_A / \partial T) \Delta T$ может быть достигнуто при том же значении температурного перепада. Для каждого вещества характерна своя величина минимального пересыщения, необходимого для обеспечения заметной скорости роста. Значения относительного пересыщения $\sigma = \Delta C_A / C_A$, типичные для гидротермальных условий, лежат в интервале 0,01—0,1.

Метод общего снижения температуры. Этот метод предполагает кристаллизацию в отсутствие температурного перепада между зонами роста и растворения; необходимое для роста пересыщение создается плавным понижением температуры раствора в объеме реактора. Перенос вещества к растущему кристаллу осуществляется главным образом посредством диффузии, прину-

¹ Кристаллы, полученные гидротермальным способом, обычно содержат меньшее количество примесей по сравнению с исходной шихтой, «случайные» примеси (неструктурные и механические примеси) переходят в раствор.

дительная конвекция отсутствует. При понижении температуры раствора в автоклаве спонтанно зарождается и растет большое число кристаллов. Метод снижения температуры был использован Роймансом (Roijmans, Langenhof, 1968) для кристаллизации окиси свинца PbO в растворах $NaOH$. Автоклав выдерживали при $450^\circ C$ до полного насыщения раствора и затем охлаждали до $250^\circ C$ со скоростью $1-2$ град/ч. В процессе снижения температуры вырастали пластинчатые кристаллы PbO площадью до 50 мм^2 .

Недостатки метода общего снижения температуры — трудность управления процессом роста и введения затравочных кристаллов (затравку необходимо изолировать от раствора до полного насыщения раствора и начала снижения температуры). В силу этих причин метод общего снижения температуры редко используют в практике гидротермальных работ.

Метод снижения температуры с постоянным перепадом температуры между зоной роста и зоной растворения был применен для выращивания Na_2CoGeO_4 при спонтанной кристаллизации и при кристаллизации на затравку. В первом случае раствор $NaOH$ насыщали натрий-кобальтовым германатом при температуре порядка $500^\circ C$, затем созданием градиента температуры инициировали зарождение в зоне роста. Синхронное снижение температуры в зонах роста и растворения позволило выращивать качественные кристаллы при больших значениях скоростей роста, до 8 мм/сут вдоль оси $[001]$.

Метод «метастабильной фазы». Этот метод базируется на различии растворимостей двух фаз — фазы, которую нужно вырастить, и фазы, которая служит шихтой. В качестве исходной шихты используют соединения (либо полиморфные модификации кристаллизующего вещества), термодинамически неустойчивые в условиях эксперимента. В случае существования полиморфных модификаций растворимость метастабильной фазы будет всегда выше, чем у стабильной, последняя и будет кристаллизоваться за счет растворения метастабильной фазы. Этот метод обычно используют в комбинации с методами температурного перепада или снижения температуры. Примером гидротермального выращивания кристаллов по методу метастабильной фазы может служить рост корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Laudise, Ballman, 1958). В качестве шихты использовали гидроксид $Al(OH)_3$, затравками служили кристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В этом случае растворимость метастабильной фазы выше, чем стабильной, и раствор, насыщенный Al по отношению к $Al(OH)_3$, оказывается сильно пересыщенным по отношению к Al_2O_3 , и избыточный Al обеспечивает рост кристаллов корунда.

Метод метастабильной фазы применяют обычно для выращивания соединений с очень низкой растворимостью.

Можно указать более частные методы, являющиеся в основном разновидностями уже перечисленных. Из них нужно отметить следующие.

Метод разделенной шихты представляет собой разновидность метода температурного перепада и применяется для кристаллизации сложных соединений, состоящих минимум из двух компонентов. Исходные компоненты пространственно разделены и размещаются в разных зонах автоклава. Как правило, в нижнюю зону помещают более растворимый и легко транспортируемый компонент, а в верхнюю зону — менее растворимый. По мере растворения первый компонент конвекционными потоками переносится в верхнюю зону, где в результате взаимодействия со вторым компонентом образуется кристаллизующее вещество и растет кристалл. Таким способом были получены кристаллы титанатов свинца и литрий-железистого граната (Штернберг, Кузнецов, 1968; Puttbach et al., 1967).

Разделение исходных компонентов с применением разных минерализаторов — сравнительно новая методика выращивания кристаллов (Пополитов и др., 1977). Этот метод был разработан при получении кристаллов соединения SbSbO_4 , содержащего атомы сурьмы в двух степенях окисления, проявляющих валентность 3+ и 5+. Исходные материалы размещают в двух разделенных перегородкой ячейках вкладыша, и для каждого из компонентов шихты используется свой растворитель: KF для Sb_2O_3 и $(\text{KHF}_2 + \text{H}_2\text{O}_2)$ для Sb_2O_5 .

Метод наклона реактора получил развитие как метод получения эпитаксиальных пленок в гидротермальных условиях. Основное требование этого метода — уменьшение времени контакта затравки (подложки) с раствором до ввода реактора в режим и как следствие уменьшение травления подложки. До достижения заданной температуры роста затравка должна находиться в паровой фазе, после достижения насыщения раствора автоклав наклоняют и затравка приводится в контакт с растворами (Kolb, Laudise, 1971).

Принципиально возможны и другие методы выращивания кристаллов из гидротермальных растворов — «проточный» метод (метод непрерывного пропускания потока насыщенного раствора над растущим кристаллом), метод испарения растворителя, метод принудительного отвода тепла через кристаллодержатель, метод снижения давления (для соединений, растворимость которых сильно изменяется с давлением). Однако эти методы практически не используют для гидротермального выращивания кристаллов ввиду их сложности и низкой эффективности.

7.2. Аппаратура для гидротермального выращивания кристаллов. Аппаратурное оформление разных методов гидротермального синтеза зависит от конкретной задачи эксперимента. Кристаллизационные сосуды, используемые во всех методах, — это сосуды высокого давления, или автоклавы. Последние должны удовлетворять следующим требованиям: выдерживать одновременно высокие температуры и давления в течение длительного времени, быть удобными и безопасными в эксплуатации и достаточно простыми в изготовлении, материал автоклава должен быть инертным по отношению к растворителям.

Стандартный автоклав представляет собой толстостенный стальной цилиндр с герметическим затвором (рис. 165). Толщину стенок автоклава рассчитывают, исходя из требуемых параметров эксперимента: температуры, давления, внутреннего диаметра сосуда и его длины. Для исследовательских целей обычно используют автоклавы объемом от 20 до 1000 см³. При промышленном выращивании необходимы сосуды значительно большего размера, например объем автоклавов для выращивания кристаллов кварца достигает нескольких кубических метров.

Показанный на рис. 165 автоклав рассчитан на максимальное рабочее давление до 3000 атм и температуру до 600°С: температурный диапазон можно несколько увеличить, используя специальные марки стали.

Важнейшим элементом автоклава является затвор. Один из простейших типов затвора — «цилиндрический» — показан на рис. 165. Затвор состоит из obtюратора 1, нажимной гайки 2, накидного кольца 4, уплотнительного кольца 5. При закрывании автоклава нажимная гайка 2 давит на накидное кольцо 4, давление передается на уплотнительное кольцо 5, последнее раздавливается, прижимаясь к стенкам автоклава. За счет этого достигается первоначальная герметизация внутренней части автоклава. При нагревании автоклава давление, развивающееся внутри автоклава, стремится выдвинуть obtюратор, при этом уплотнительное кольцо расплющивается все

Р и с. 165

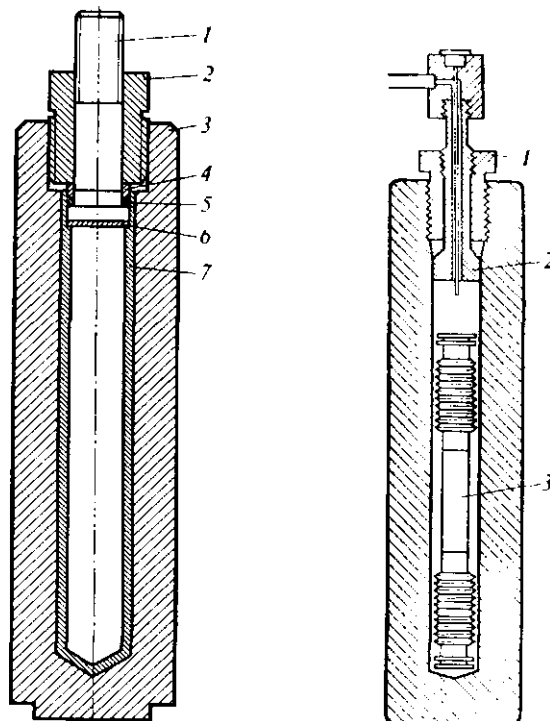
Схема стандартного гидротермального автоклава, футерованного защитным материалом, с затвором цилиндрического типа

- 1 — обтюратор,
- 2 — нажимная гайка,
- 3 — корпус автоклава,
- 4 — стальное кольцо,
- 5 — медное кольцо,
- 6 — титановая прокладка,
- 7 — титановый футеровочный вкладыш

Р и с. 166

Автоклав с плавающим типом переменного объема (Ashby, Berry, 1970)

- 1 — нажимная гайка,
- 2 — обтюратор,
- 3 — вкладыш



сильнее, обеспечивая надежную герметизацию реакционного пространства автоклава. Затворы, основанные на таком принципе «некомпенсированной площади», обычно называют затворами самоуплотняющегося типа. В качестве уплотнительных прокладок обычно используют пластический материал, чаще всего отожженную медь. При температурах ниже 300° можно использовать тефлон. При наличии системы охлаждения затвора применяют резиновые уплотнения. Герметизация таких сосудов не требует больших механических усилий, как в случае медных прокладок.

К настоящему времени разработано большое число различных вариантов затворов. В части из них не предусмотрено использование уплотнительных прокладок, и герметизация достигается плотным прижатием обтюлятора к корпусу автоклава (например, затворы режущего типа).

В большинстве случаев в гидротермальном методе используются растворы, корродирующие сталь. Чтобы предотвратить загрязнение кристаллизационной среды продуктами коррозии, применяют специальные защитные вкладыши. Такие вкладыши могут по форме повторять внутреннюю полость автоклава, и в этом случае их запрессовывают в автоклав (вкладыши контактного типа). Вкладыш плавающего типа занимает лишь часть внутреннего объема автоклава, остальное пространство заполняется водой, причем степень заполнения подбирают так, чтобы уравнивать давление внутри вкладыша и в пространстве между вкладышами и стенками автоклава. Вкладыши плавающего типа иногда имеют специальные «гофрированные» участки (рис. 166), так что и объем вкладыша может несколько изменяться, тем самым выравнивая возможный перепад давлений.

В зависимости от температуры опыта и применяемых растворов вкладыши могут изготавливаться из безуглеродистого железа, меди, серебра (для

щелочных сред), титана, платины, стекол различных марок, плавленого кварца (для кислых растворов), из тефлона (для всех сред, но при температурах ниже 300—350° С). В отдельных случаях можно обойтись без футеровки внутренней полости автоклава. Так, кварц либо Na-силикаты можно выращивать непосредственно в стальном автоклаве, так как при взаимодействии NaOH с Fe в присутствии кремнезема образуется практически нерастворимое в щелочах соединение $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (акмит), образующее защитную пленку на стенках автоклава.

Имеется несколько типов аппаратуры специального назначения: аппаратура для исследования *PVT*-соотношений, т. е. связей между давлением *P*, объемом раствора при комнатной температуре *V*, температурой *T* и концентрацией минерализатора $C = C_B$ в водных растворах; аппаратура для измерения растворимости; аппаратура для визуального наблюдения процесса роста кристаллов; аппаратура для количественного контроля переноса массы и др. Не останавливаясь на описании соответствующих конструкций¹, укажем лишь принцип действия наиболее интересных из них, используемых при выращивании кристаллов.

Для количественного контроля за переносом массы внутри автоклава разработана «весовая» установка (рис. 167). В основе установки горизонтально расположенный автоклав, укрепленный в центре тяжести на вертикальной оси. Автоклав свободно качается в печи, и отклонение оси от вертикали свидетельствует о перемещении массы внутри автоклава в ту или иную сторону. Специальные весы позволяют оценить количество перемещенного материала, а дополнительные нагрузки — вернуть автоклав в горизонтальное положение.

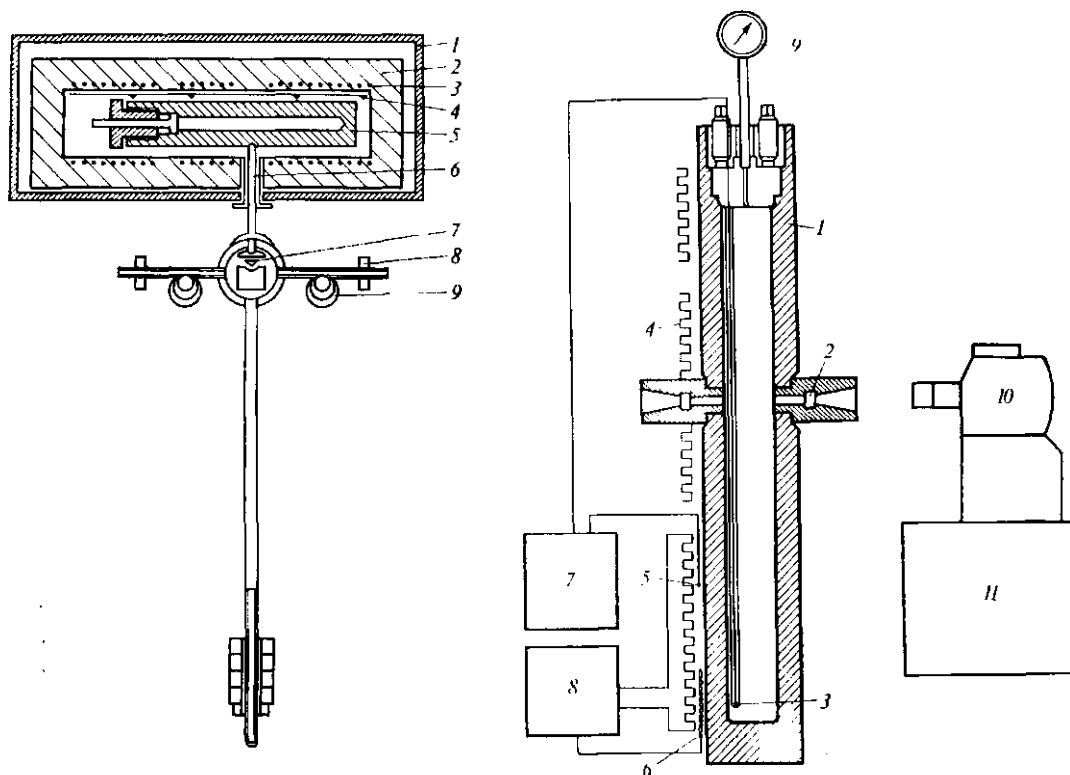
Для наблюдения за процессами внутри автоклава во время опыта сконструированы разнообразные типы автоклавов с окнами из плавленого кварца или сапфира (рис. 168).

Установка, показанная на рис. 169 (экзоклав), позволяет в отличие от перечисленных изменять независимо температуру и давление. Установка состоит из кристаллизационного сосуда 2 и компрессора 1, сообщающихся через стальной капилляр 7. Затвор охлаждается проточной водой, что позволяет использовать резиновые уплотнительные прокладки. Экзоклав рассчитан на температуры до 700° С и давление 3000 атм.

7.3. Гидротермальные растворы. Характеристика растворителя. В условиях гидротермального синтеза средами для выращивания кристаллов служат водные растворы солей, щелочей, кислот, представляющие собой простейшие двухкомпонентные системы В—H₂O в условиях высоких температур и давлений. Такие системы состоят из легколетучего компонента (H₂O) и труднелетучего по сравнению с водой (соль, основание).

Соединения, выращиваемые гидротермальным методом, обычно образуют с водой системы второго типа по классификации, приведенной в п. 5.1 гл. II, поэтому получить их в виде достаточно крупных кристаллов в простейшей системе А—H₂O нельзя вследствие низкой растворимости. Именно поэтому для увеличения растворимости в гидротермальную систему вводят минерализатор. Последний обычно относится к соединениям, образующим с водой системы первого типа. Введение минерализатора позволяет не только увеличить растворимость исследуемого соединения, но и изменить температурную зависимость растворимости. Например, растворимость CaMoO_4 в чистой

¹ Более подробно они описаны в сборнике «Гидротермальный синтез кристаллов» (1968) и в обзоре (Laudise, Nielsen, 1961).



Р и с. 167

Схема весовой установки (по данным (Штернберг, 1970))

1 — защитный сейф,	6 — вертикальная ось,
2 — печь,	7 — трехгранная призма,
3 — нагреватель,	8 — гири,
4 — термопары,	9 — держатели для кольцевых разновесов
5 — автоклав,	

Р и с. 168

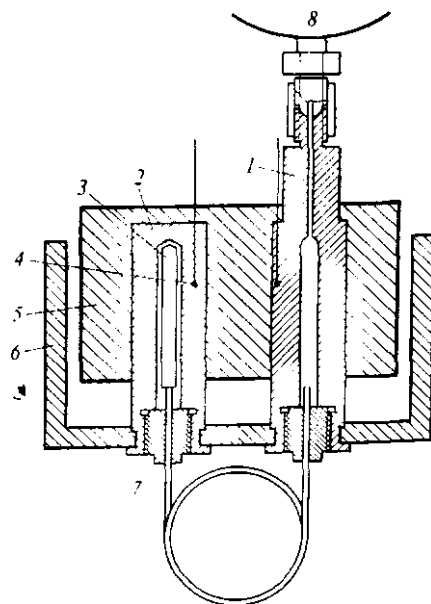
Схема установки для визуального наблюдения за процессами роста кристаллов в гидротермальных условиях (по данным (Икорникова, 1970))

1 — автоклав,	7 — потенциометр,
2 — окно,	8 — регулятор температуры,
3 — измерительная термопара,	9 — манометр,
4 — нагреватель,	10 — кинокамера,
5 — термопара наружная,	11 — блок автоматической покадровой съемки
6 — термометр сопротивления,	

Р и с. 169

Схема экзотермической установки (по данным (Штернберг, 1968))

1 — компрессор,	5 — теплоизоляция,
2 — реактор,	6 — общая рама,
3 — ампула,	7 — стальной капилляр,
4 — термопара,	8 — манометр



воде S_A уменьшается при повышении температуры от 100 до 400° С, тогда как введение хорошо растворимой соли (KCl, NaCl) почти на порядок повышает растворимость CaMoO_4 и меняет знак температурного коэффициента растворимости ($\partial S_A / \partial T$) на положительный. Изменение знака $\partial S_A / \partial T$ можно наблюдать также при одном и том же минерализаторе в зависимости от его концентрации. Так, в растворе NaOH с концентрацией ниже ~20 вес. % растворимость $\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4$ убывает с ростом температуры, в более концентрированных — возрастает (рис. 170).

Использование в качестве минерализаторов соединений, относящихся по приведенной выше (п. 5.1, гл. II) классификации к системам второго типа, целесообразно лишь при высоких давлениях, когда растворимость соли-минерализатора достигает высокого значения. При низких давлениях вблизи критической температуры воды малая растворимость соли ограничивает и ее минерализующее действие на растворение соединения А. Так, растворимость CaWO_4 в растворах K_2SO_4 (система $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ относится ко второму типу) при повышенных температурах и низких давлениях мала в связи с малой растворимостью K_2SO_4 . Примером применения системы пода — соль с двумя критическими точками для выращивания кристаллов может служить применение системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ для получения кристаллов Al_2O_3 (Кузнецов, 1964; Laudise, Ballman, 1958).

Полная характеристика минерализатора включает не только зависимость его растворимости в воде от температуры, но также и соотношение всех термодинамических параметров, определяющих гидротермальный процесс в широком интервале температур, давлений и концентраций (PVT -соотношение).

В замкнутом пространстве изменение температуры ведет к соответствующему изменению давления и соотношения объемов жидкой и паровой фаз в системе. По мере роста температуры возрастает объем жидкой фазы и давление паров над раствором. Соотношение объемов жидкой и паровой фаз при разных температурах можно вычислить по данным о значениях плотностей водных растворов при высоких температурах. В качестве примера можно показать результаты такого расчета для водных растворов щелочи NaOH с концентрацией 20 и 30 вес. % (рис. 171). Температура, при которой граница раздела между жидкой и паровой фазой исчезает (температура гомогенизации), тем выше, чем меньше коэффициент заполнения автоклава F^1 . После достижения этой температуры незначительное изменение температуры приводит к резкому изменению давления.

Наиболее полно исследована PVT -диаграмма чистой воды (рис. 172). Введение какой-либо соли (основания, кислоты) понижает давление в системе при тех же температурах (по крайней мере при давлениях ниже нескольких тысяч атмосфер), поэтому PVT -диаграмма воды позволяет оценить максимальное давление в системе, возможное при данной степени заполнения автоклава и температуре эксперимента. К настоящему времени исследованы PVT -соотношения водных растворов кислот, щелочей, хлоридов щелочных металлов и ряда других соединений (Икорникова, Егоров, 1968; Самойлович, 1969; Рау, 1974). Снижение давления в этих растворах при $T = \text{const}$ по сравнению с чистой водой можно проиллюстрировать следующими PFT -диаграммами, где F — коэффициент заполнения автоклава (рис. 173).

¹ Коэффициент заполнения определяется соотношением, связывающим объем жидкой фазы $V_{\text{ж}}$, объем твердой фазы $V_{\text{к}}$ и рабочий объем автоклава V : $F = V_{\text{ж}} / (V - V_{\text{к}})$. Коэффициент (степень) заполнения определяется при комнатной температуре и всегда меньше единицы.

Рис. 170

Растворимость цинкогерманиата натрия в водных растворах гидроокиси натрия в зависимости от концентрации растворителя (Lobachev et al., 1972)

1 — 200° C,
2 — 220,
3 — 250,
4 — 300,
5 — 350° C

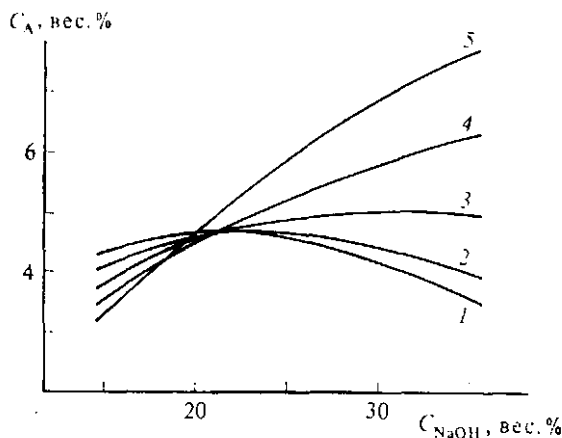


Рис. 171

Объем $V_{ж}$, занятый жидкой фазой в автоклаве при температурах 25—350° C и концентрациях NaOH 30 (1) и 20 вес. % (2) (по данным Демьянец, Лобачев, 1970))

Цифры на кривых дают коэффициент заполнения автоклава при комнатной температуре

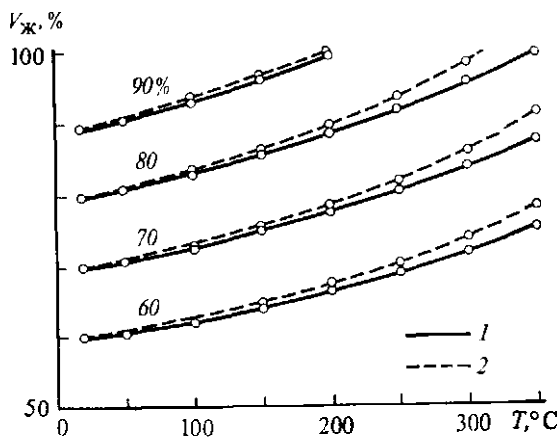
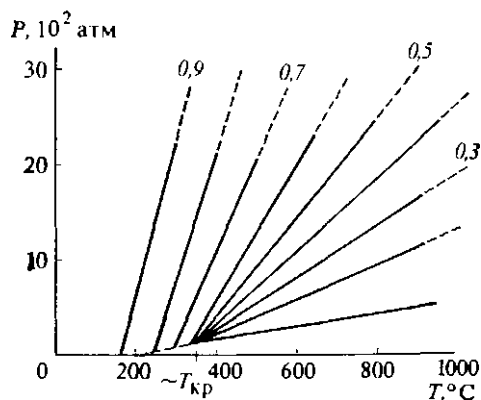


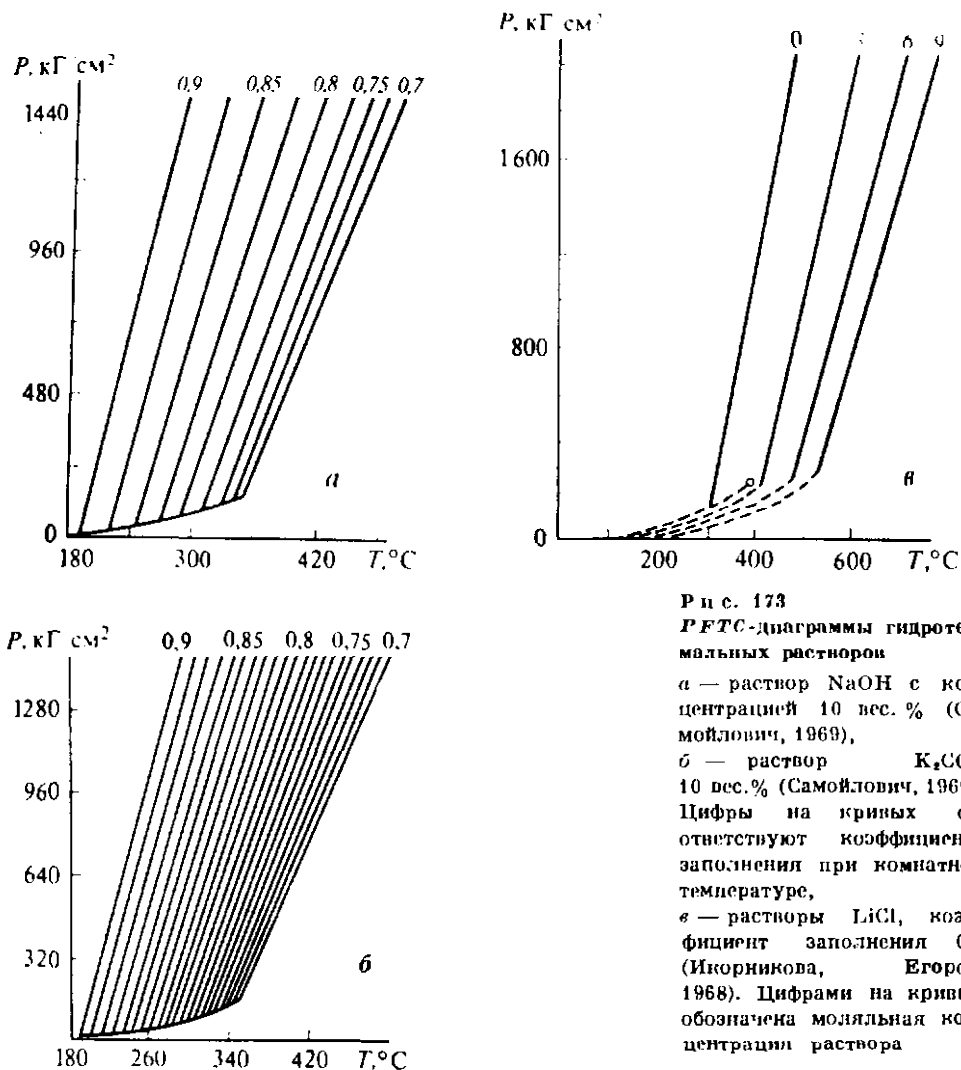
Рис. 172

PVT -диаграмма для воды (Kennedy, 1950)

Цифры на кривых дают коэффициент заполнения автоклава при комнатной температуре



По данным PVT -соотношений, зная коэффициент заполнения автоклава F , температуру опыта и концентрацию растворителя, можно оценить давление в автоклавах, в которых нет манометров или каких-либо иных датчиков для определения давления.



7.4. Взаимодействие кристаллизующего вещества с растворителем. Управляемое выращивание кристаллов из высокотемпературных водных растворов возможно, когда при взаимодействии кристаллизующего вещества А с растворителем обеспечивается выполнение следующих условий (Демьянец, Лобачев, 1970): 1) конгруэнтность растворения кристаллизующего вещества; 2) достаточно высокое значение растворимости кристаллизующего вещества, необходимое для роста кристалла с заметной скоростью; 3) достаточно резкое изменение растворимости кристаллизующего соединения с изменением температуры или давления; 4) образование в растворе подвижных комплексов, легко разлагающихся при изменении температуры; 5) создание необходимого окислительно-восстановительного потенциала, обеспечивающего существование ионов в требуемой валентности.

При выращивании монокристаллов методом перекристаллизации *конгруэнтность растворения* является необходимым условием роста. В случае неконгруэнтного растворения раствор, насыщенный одним из компонентов, оказывается обедненным другим, что делает невозможным кристаллизацию соединения исходного состава, поскольку один из компонентов выводится

из сферы реакции. Отметим, что в ряде случаев синтез различных соединений можно осуществить и в условиях неконгруэнтного растворения за счет частичного или полного разложения исходного соединения и образования ряда других.

Высокая растворимость кристаллизуемого вещества обеспечивает достаточно высокую концентрацию его в исходном растворе и позволяет проводить кристаллизацию с приемлемой скоростью. Растворимость неорганических соединений в воде (система $A-B-H_2O$) и ее связь с температурой и давлением определяются природой соединения (тип химической связи), степенью электролитической диссоциации соединений в растворе и энергией взаимодействия растворенных частиц и частиц растворителя, обуславливающей отклонение раствора от идеального. В подавляющем большинстве случаев растворимость веществ в условиях выращивания кристаллов колеблется в пределах 1—5 вес. %, например: растворимость кварца в растворах $NaOH$ составляет 2—4 вес. %, корунда в растворах Na_2CO_3 3—4 вес. % при $500^\circ C$, цинкита ZnO в $NaOH$ при $200^\circ C$ — около 4 вес. % и т. д. Лишь в редких случаях содержание кристаллизуемого компонента в условиях выращивания ниже 1 вес. %. Примером может служить ниобат-танталат калия $K(Ta,Nb)O_3$, растворимость которого $\sim 0,4$ вес. %, и ортоферрит иттрия $YFeO_3$, 0,3—0,4 вес. %. По-видимому, эта величина близка к нижнему пределу, ниже которого вещество практически не кристаллизуется на затравку в гидротермальных условиях. Именно по этой причине чистая вода не применяется для выращивания кристаллов — растворимость в ней большинства соединений, выращиваемых гидротермальным методом, даже при высоких температурах обычно не превышает 0,1—0,2 вес. %.

Связь растворимости кристаллизуемого вещества с температурой является наиболее важной характеристикой системы. Эта характеристика определяет выбор конкретной методики выращивания кристалла и позволяет управлять процессом кристаллизации. Исследование зависимости растворимости вещества от температуры и давления составляет необходимую подготовительную стадию работы при выращивании любого нового кристалла.

Большинство соединений, кристаллизующихся в гидротермальных условиях, образуют с водой системы второго типа (см. п. 5.1). Зависимость растворимости этих соединений от температуры может быть прямой, т. е. растворимость возрастает с увеличением температуры, температурный коэффициент растворимости $\partial C_A / \partial T$ положителен, $\partial C_A / \partial T > 0$. Зависимость $C_A(T)$ может быть также обратной, $\partial C_A / \partial T < 0$. Наконец, существуют соединения, растворимость которых убывает в некоторой области температур и возрастает в другой области температур, так что температурный коэффициент растворимости меняет знак.

Конкретные значения величины растворимости кристаллизуемого вещества при заданных значениях температуры и давления обычно получают экспериментально (см., например, (Косова, Демьянец, 1977)). Наиболее простой и часто используемый на практике метод определения растворимости в гидротермальных условиях — метод потери веса. В этом методе растворимость определяется по убыли в весе кристаллической пластины, помещаемой в раствор, который затем нагревается в автоклаве до требуемой температуры, выдерживается до установления равновесия и быстро охлаждается. Разработаны и другие методики определения растворимости: метод отбора проб, требующий автоклавов специальной конструкции, метод радиоактивных индикаторов, метод фиксации кривых $P-C$, $T-C$ и другие (Равич, 1974, с. 15—40; Бокый, Аникин, 1956).

Для определения количественных характеристик процесса выращивания кристаллов из экспериментальных данных по зависимости растворимости соединений от температуры используют уравнение аррениусовского типа:

$$(\partial \ln X_0 / \partial T)_P = - \Delta H / RT^2. \quad (20)$$

Здесь X_0 — константа равновесия реакции, в данном случае — равновесная растворимость соединения, а ΔH — теплота растворения, которая и является искомой характеристикой, используемой для подбора теплового режима выращивания.

Как правило, эксперименты по прецизионному определению значений равновесной растворимости в условиях повышенных температур и давлений весьма трудоемки и требуют большой затраты времени. Например, при $T = 200 \div 250^\circ \text{C}$ для достижения равновесия в установке без принудительного перемешивания требуется от двух до семи суток, в зависимости от концентрации раствора. Поэтому различные исследователи неоднократно предпринимали попытки определить значения растворимости в гидротермальных условиях расчетным путем, исходя из термодинамических характеристик системы в стандартных условиях. Однако большинство расчетов растворимостей приводит к достаточно надежным результатам только для простейших соединений (Barnes *et al.*, 1967).

Изменение растворимости с температурой и давлением можно теоретически рассчитать более точно, рассматривая процесс растворения как совокупность двух равновесий: равновесия между твердой фазой и нейтральными частицами соответствующего состава в растворе и равновесия этих нейтральных частиц с ионами, на которые они диссоциируют в растворе (Рыженко, 1976). Тогда растворимость интересующего нас соединения, S_A , складывается из равновесной концентрации S_n нейтральных частиц растворенного вещества и равновесной концентрации $S_{и}$ ионов, составляющих растворенное соединение, $S_A = S_n + \sum S_{и}$. Равновесные концентрации S_n и $S_{и}$ выражаются через характеристики раствора; они полностью определяются, например, следующим набором параметров: произведение растворимости и константы диссоциации растворяющегося электролита и коэффициенты активности образующихся ионов. Эти параметры в свою очередь связаны с температурой и давлением выражениями, известными из теории растворов и включающими такие характеристики веществ, как масса и заряд ионов, диэлектрическая проницаемость и плотность растворителя, величины стандартных изменений энтальпии и энтропии при растворении и др.

Полученные таким путем зависимости $S_A(P, T)$ показывают совпадение с экспериментом; они позволяют объяснить такие свойства систем, как разделение систем на два класса (см. п. 5.1), расслаивание раствора, появление второй критической точки (см. рис. 143), смену знака температурной зависимости малорастворимого электролита в растворе другого электролита. Описанный подход позволяет определить тип системы растворимое вещество — вода на основе низкотемпературных данных о температурной зависимости растворимости.

Зависимость растворимости большинства соединений от давления обычно более слабая, чем от температуры. В общем случае зависимость растворимости вещества от давления описывается уравнением

$$\frac{\partial \ln X_\alpha}{\partial P} = \frac{V_{\alpha ж} - V_{\alpha к}}{RT} - \frac{\partial \ln \gamma_\alpha}{\partial P}, \quad (21)$$

где X_α — молярная доля данного компонента в системе, $V_{\alpha k}$ — парциальный молярный объем компонента α в насыщенном растворе, $V_{\alpha c}$ — молярный объем твердого компонента α при тех же температуре и давлении, γ_α — коэффициент активности компонента α . Влияние давления на растворимость определяется величиной разности $V_{\alpha k} - V_{\alpha c}$. Поскольку эта разность обычно мала, растворимость слабо зависит от давления. В большинстве случаев $V_{\alpha k} < V_{\alpha c}$. С увеличением давления парциальный молярный объем соли в растворе $V_{\alpha k}$ увеличивается, а молярный объем твердой соли $V_{\alpha c}$ падает, и знак изменения растворимости с давлением может изменяться на обратный. В общем случае, если энергия взаимодействия частиц соли и воды при низких температурах высока, а растворимость соли мала, то, как правило, увеличение давления приводит к повышению растворимости.

Обратимость реакции растворения вещества А — одно из важных условий, обеспечивающих управляемое выращивание кристаллов. Иными словами, ассоциаты вещества А с растворителем, образующиеся в жидкой фазе при растворении, должны легко распадаться. В этом отношении гидротермальный метод можно рассматривать как частный случай химических транспортных реакций. Максимальный перенос вещества обеспечивается тогда, когда константа равновесия реакции образования комплекса незначительно отличается от единицы. В противном случае перенос вещества уменьшается. Это связано с тем, что либо растворимость вещества очень мала, либо комплекс очень устойчив и не распадается при изменении температуры при переносе раствора из зоны растворения в зону роста (см. (Хелгесон, 1967)).

7.5. Выращивание кристаллов. В гидротермальных условиях кристаллы можно вырастить либо путем синтеза, либо путем перекристаллизации. И в первом, и во втором случае кристаллы можно получить в результате спонтанной кристаллизации, рекристаллизации, кристаллизации на затравку. Синтез кристаллов редко используют для выращивания крупных кристаллов, особенно в случае сложного состава кристаллизующего соединения. Метод синтеза обычно применяют для изучения фазовых диаграмм кристаллизации в многокомпонентных системах. При исследовании таких диаграмм не ставится целью получение крупных монокристаллов определенного состава, размер синтезированных кристаллов может колебаться в пределах 10^{-3} — 10^{-1} см. Основные задачи такого исследования — определение областей кристаллизации твердых фаз и состава стабильно кристаллизующихся соединений. Ценность такого рода исследований в возможности проведения широкого поиска и получения кристаллов новых соединений, возможно, неизвестного ранее состава, обладающих ценными физическими свойствами. Построение таких диаграмм наряду с исследованиями по растворимости служит предварительным этапом при постановке работ по выращиванию крупных монокристаллов, поскольку оно позволяет выявить область кристаллизации, состав сопутствующих фаз, оценить влияние переменных параметров на кристаллизацию данного соединения.

Фазовые диаграммы кристаллизации принципиально отличаются от обычных фазовых диаграмм, строящихся для равновесных условий. Фазовые диаграммы кристаллизации строятся на основании экспериментального материала по кристаллизации в исследуемой системе в условиях либо температурного градиента по вертикальной оси автоклава, либо фиксированного температурного перепада с выделением зон роста и растворения. Диаграммы кристаллизации в четверных системах строят в разных координатах: $X - C_B$ (X — отношение количеств двух компонент в перекристаллизую-

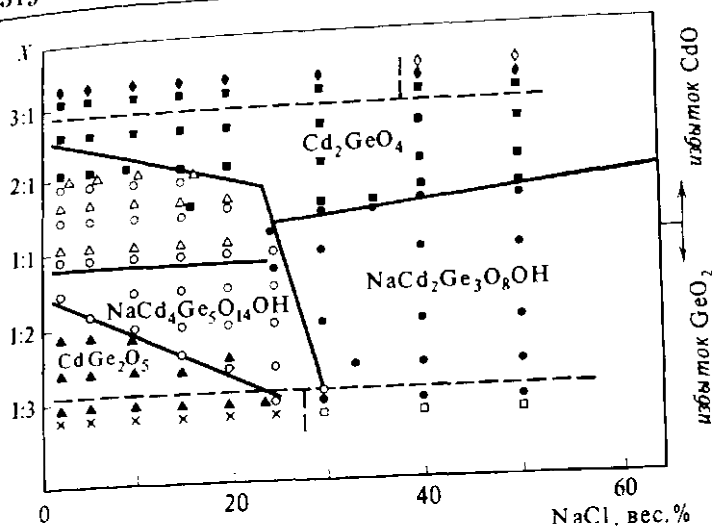
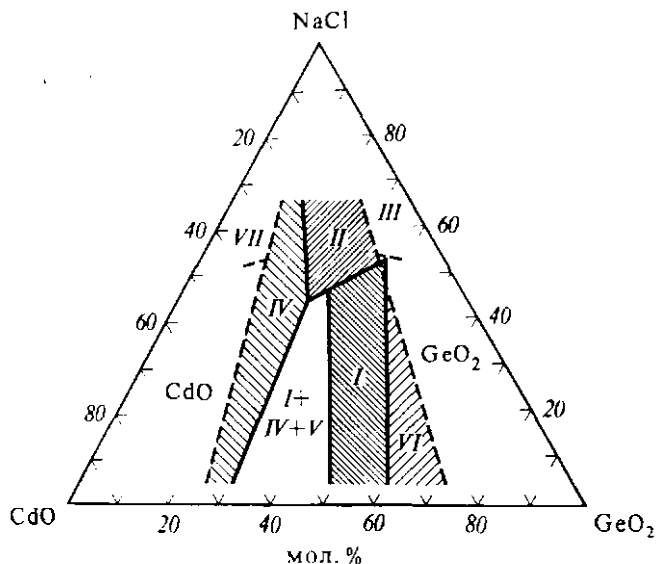


Рис. 174
Фазовая диаграмма кристаллизации в системе $\text{CdO} - \text{GeO}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ (Dudarev c. а., 1975)

α — в координатах $X - C_B$.
 X — молярное отношение CdO/GeO_2 , C_B — концентрация минерализатора NaCl .
Светлые кружки — $\text{NaCd}_4\text{Ge}_5\text{O}_{14}\text{OH}$, темные кружки — $\text{NaCd}_2\text{Ge}_3\text{O}_8\text{OH}$, светлые квадраты — $\text{Na}_4\text{Ge}_5\text{O}_{20}$, темные квадраты — Cd_2GeO_4 , светлые треугольники — $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$, темные треугольники — CdGe_2O_5 , светлые ромбы — $\text{Cd}(\text{OH})_2$, темные ромбы — CdO , крестики — Ge_2 ;

β — на треугольнике исходных составов:

I — $\text{NaCd}_4\text{Ge}_5\text{O}_{14}\text{OH}$, II — $\text{NaCd}_2\text{Ge}_3\text{O}_8\text{OH}$, III — $\text{Na}_4\text{Ge}_5\text{O}_{20}$, IV — Cd_2GeO_4 , V — $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$, VI — CdGe_2O_5 , VII — $\text{Cd}(\text{OH})_2$.
Заштрихованы области мономинеральной кристаллизации



мой шихте¹, C_B — концентрация минерализатора—растворителя), $X - T$, $C_B - T$ и др. Реже используют изображение фазовых отношений на треугольнике исходных составов. Пример фазовой диаграммы кристаллизации приведен на рис. 174, а. По вертикальной оси отложен исходный состав шихты — относительное содержание окислов CdO/GeO_2 в молярных долях, по горизонтальной оси — концентрация растворителя NaCl . Сплошными линиями выделены области мономинеральной кристаллизации германатов, пунктирные отражают начало кристаллизации избыточного компонента (CdO или GeO_2) в виде самостоятельного соединения. На рис. 174, б те же фазовые отношения показаны на треугольнике составов; каждая точка треугольника характеризует состав исходных окислов для данного кристаллизующегося соединения

¹ Например, в системе $\text{CdO} - \text{GeO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ X представляет собой отношение количества CdO к количеству GeO_2 или обратную величину.

при фиксированных температурах, концентрации растворителя, исходном отношении объемов жидкой и твердой фаз.

Спонтанная кристаллизация, так же как и синтез, обычно не используется для практического выращивания монокристаллов ввиду сложности управления процессом. Спонтанная кристаллизация предполагает зарождение и рост кристаллов на стихийно возникающих центрах кристаллизации.

При рекристаллизации рост происходит за счет растворения и ассимиляции соседних зерен (кристаллов). Такой процесс обычно приводит к укрупнению зерен или отдельных кристаллов шихты и также не используется для выращивания кристаллов, поскольку практически невозможно управлять пересыщением при росте отдельных кристаллов.

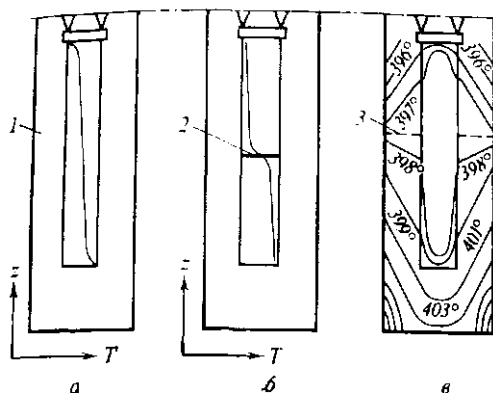
Как правило, выращивание крупных монокристаллов осуществляют путем непосредственной перекристаллизации шихты того же состава, что и требуемый кристалл, в ранее найденных *PVTG*-условиях.

Для получения крупных монокристаллов нужной ориентации используют ориентированный рост на затравку. Затравки помещают в верхней зоне автоклава, отделенной от «горячей» зоны специальными перегородками с отверстиями или со струенаправляющими трубками. Перегородки служат для дополнительного регулирования направления и скоростей движения раствора. Роль перегородки в перераспределении температуры в автоклаве наглядно иллюстрируется рис. 175.

В условиях непрерывного равномерного поступления питательного раствора в зону роста кристалл растет на затравку с определенной скоростью, постоянной для данных условий кристаллизации. Основные параметры, влияющие на скорость роста кристалла на затравку, следующие: кристаллографическая ориентация затравки, величина пересыщения, температура, давление, концентрация минерализатора, значение температурного коэффициента растворимости, химическая природа растворителя, отношение площади поверхности шихты S к площади поверхности затравки S_1 , величина и расположение отверстий во внутренней перегородке автоклава.

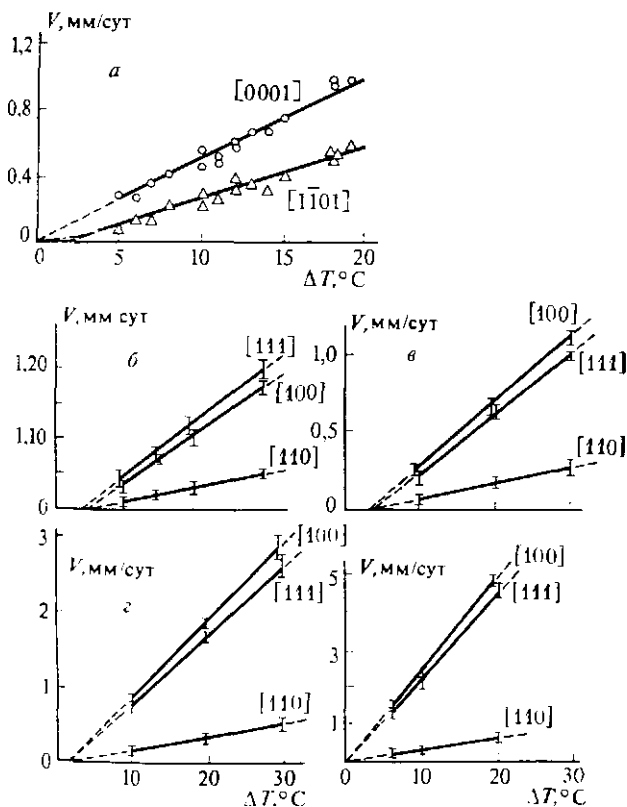
Два последних параметра определяют количество поступающего в зону роста материала. Отношение S/S_1 выбирается исходя из соотношения между скоростями роста и растворения. При одних и тех же условиях скорость растворения кристалла обычно значительно превышает скорость роста. В силу этого влияние растворения исходной шихты на скорость роста проявляется, когда площадь поверхности шихты S меньше или незначительно превышает площадь растущих поверхностей затравки S_1 . На примере кварца и корунда было показано, что при $S/S_1 \geq 5$ (SiO_2), $S/S_1 \geq 20$ (Al_2O_3) скорость роста кристаллов уже остается постоянной (Кузнецов, 1964; Laudise, 1959). По этой причине целесообразно использовать достаточно крупнозернистую пористую шихту. Аморфная и мелкодисперсная шихта часто спрессовывается, раствор не проникает внутрь нее, и растворение идет только на небольшой поверхности.

Суммарная площадь отверстий в перегородке f влияет на скорость конвекции раствора и тем самым на перенос вещества в зону роста. При малой величине f (меньше $\sim 1\%$ от площади поперечного сечения внутренней полости автоклава) в сосуде могут создаваться как бы две зоны конвективного движения раствора — ниже и выше перегородки, массообмен между которыми ограничен. В этих условиях кристалл либо растет с очень малой скоростью, либо наблюдается даже растворение затравок. По мере увеличения f поступление питательного вещества в зону роста увеличивается и скорость роста возрастает. В большинстве случаев величина f составляет



Р и с. 175
Распределение температуры в автоклаве при естественной конвекции

а — схема для автоклава без внутренней арматуры;
1 — корпус автоклава;
б — схема для автоклава с перегородкой;
2 — перегородка;
в — данные измерений для давления 500 атм (Бадиков, Годовиков, 1969). Горизонтальная изотерма показана штриховой линией
3 — горизонтальная изотерма



Р и с. 176
Зависимость нормальных скоростей роста V граней кварца (Леммлейн, Циммер, 1962) и содалита (Мельников и др., 1970) от перепада температур ΔT между зонами роста и растворения

а — кристалл кварца, грань базиса (кружки) и грань малого ромбоэдра (треугольники);
б — в — кристалл содалита, направления роста показаны на кривых, температура зоны роста 200° С (б), 250° С (в), 300° С (г), 350° С (д)

3—8% от площади внутреннего сечения автоклава, что, видимо, близко к оптимальному значению.

Таким образом, при низких значениях S/S_1 , малых значениях скоростей растворения и скоростей конвекции количество вещества, поступающего в зону роста, недостаточно, чтобы обеспечить максимально возможную при заданных температуре и температурном перепаде скорость роста. Рост происходит в условиях недостаточно интенсивного массообмена, и кристаллы

часто имеют дефекты, свидетельствующие о недостаточном питании. В противоположном случае скорость роста не зависит от скорости растворения шихты и переноса материала в зону роста (избыточный массообмен). Такая ситуация наиболее благоприятна для выращивания кристаллов.

Для всех кристаллов, скорости роста которых в гидротермальных условиях изучены к настоящему времени, было найдено, что скорости роста граней линейно возрастают с пересыщением,

$$V = \beta \Delta C_A. \quad (22)$$

Кинетический коэффициент β определен в § 8.9 гл. I. На практике чаще измеряют зависимости скоростей роста от ΔT — температурного перепада между зонами роста и растворения. Обычно пересыщение ΔC_A линейно изменяется с ΔT ,

$$\Delta C_A \sim \Delta T, \quad (23)$$

поэтому связь между скоростью роста и «переохлаждением» ΔT также выражается прямой линией.

Пример зависимости скоростей роста от ΔT для кристаллов кварца (Леммлейн, Циповер, 1962) и содалита $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ (Мельников и др., 1970) показан на рис. 176. Наклон прямых $V(\Delta T)$ для разных граней различен, т. е. с увеличением пересыщения анизотропия скоростей роста (см. п. 8.3 гл. I) несколько возрастает. Второе важное обстоятельство заключается в том, что прямые $V(\Delta T)$ при экстраполяции до $\Delta T = 0$ не приходят в начало координат, а пересекают ось абсцисс при некотором значении ΔT . Пересыщение, соответствующее этому значению ΔT , названо критическим. Оно, как правило, различно для разных граней и иногда может достигать очень высоких значений. Такие грани в обычных условиях не растут, и для их роста требуются специальные условия. Критические пересыщения уменьшаются по мере роста температуры и сильно зависят от состава раствора. Например, скорость роста грани (0001) кристалла корунда в растворах карбонатов калия и натрия практически равна нулю, а бикарбонатных растворах достигает заметной величины уже при относительно невысоких значениях ΔT , порядка 10° .

При постоянном пересыщении скорости роста граней возрастают с температурой. Это проявляется в зависимости коэффициента β в уравнении (22) от температуры. Во многих случаях (а для быстро растущих граней всегда) зависимость $\beta(T)$ такова, что соблюдается уравнение Аррениуса

$$\partial \ln \beta / \partial T = E' / RT^2 \quad (24)$$

(E — энергия активации роста, R — газовая постоянная) и температурная зависимость скорости роста в координатах $\ln V - 1/T$ выражается прямой линией. В ряде случаев, как правило, для медленно растущих граней наблюдается отклонение от прямолинейности. Наклон функций $\ln V$ по отношению к оси $1/T$ характеризует величину E . Эта величина измерена для кварца, корунда, содалита, цинкита и др. и для разных граней лежит в пределах от 10 (чаще 15) до 40 ккал/моль. На примере кварца и корунда было подтверждено, что она существенным образом не меняется в растворах разного типа (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaHCO_3). Сравнительно высокие значения энергии активации роста граней являются важным аргументом в пользу того, что процесс роста не лимитируется диффузией вещества в растворе (энергия активации которой не превышает 4–5 ккал/моль), а определяется

главным образом явлениями, происходящими непосредственно на поверхности растущего кристалла.

Давление, по-видимому, при значениях, обычно используемых в гидротермальных экспериментах, непосредственно не оказывает влияния на скорость роста, но влияет через другие параметры: массообмен, растворимость и т. д. Давление влияет также на диссоциацию сложных комплексов в растворе, обычно препятствуя этой диссоциации. Изменение массообмена в автоклаве с увеличением давления обусловлено неравномерным изменением удельного объема воды по мере увеличения давления. В первом приближении скорость конвекции раствора можно считать пропорциональной разности удельных объемов раствора при температурах верхней и нижней частей автоклава. Для воды (и, видимо, для слабоконцентрированных водных растворов) при фиксированном температурном перепаде эта разность снижается по мере роста давления и, следовательно, должна снижаться скорость движения раствора. Это приводит к изменению распределения температур внутри автоклава, изменению пересыщения в зоне роста и соответствующему изменению скорости роста.

Аналогичным образом минерализатор может влиять на скорость роста через растворимость кристаллизующего вещества (однозначно связанную с концентрацией минерализатора). Если же с изменением концентрации минерализатора изменяется и температурный коэффициент растворимости $\partial C_A / \partial T$ (см., например, Lobachev и др., 1972), то по мере роста концентрации минерализатора при заданном ΔT скорость роста будет возрастать (либо уменьшаться) за счет изменения пересыщения в зоне роста. Практика кристаллизации корунда, цинкита, сфалерита показывает, что в тех случаях, когда концентрация минерализатора обеспечивает сравнительно высокую растворимость C_A (1,5 вес. % для ZnS , 2,5 вес. % для Al_2O_3 и ZnO), скорость роста практически не зависит от его концентрации (сборник «Гидротермальный синтез кристаллов», 1968; Кузнецов, Лобачев, 1972).

Минерализатор может также непосредственно адсорбироваться на кристаллических гранях, затормаживая их рост. В этом случае он должен рассматриваться как обычная примесь. Наконец, минерализатор может взаимодействовать с примесью, ранее адсорбированной на поверхности. В этом случае скорость роста может возрастать. Так, например, скорость роста кристаллов корунда и цинкита в растворах, содержащих калий (KOH , K_2CO_3), выше, чем в растворах, содержащих Na ($NaOH$, Na_2CO_3). Это увеличение нельзя объяснить изменением пересыщения в зоне роста, поскольку последнее в калиевых растворах должно быть ниже, чем в натровых. Одно из возможных объяснений явления сводится к взаимодействию калия с адсорбированной на поверхности примесью, в качестве которой рассматривается хемосорбированный слой воды (Кузнецов, 1967).

7.6. Дефекты в кристаллах, выращенных гидротермальным методом, и способы их устранения. Поскольку гидротермальная кристаллизация осуществляется при относительно низких температурах, значительно ниже температуры плавления, в выращенных кристаллах отсутствуют сильные термические напряжения, пластические деформации и целый ряд структурных макродефектов (блочность, свилеватость и др.), если они не вызваны дефектами затравочного кристалла. Например, в кристаллах лейкосапфира Al_2O_3 и ортоферритов редкоземельных элементов и иттрия максимальная разориентация блоков не превышает 3°. При спонтанной кристаллизации удается получить кристаллы рутила TiO_2 с низкой плотностью дислокаций, а при выращивании на затравку — бездислокационные кристаллы кварца пло-

щадью до 300 см^2 . В то же время если в кристалле в силу тех или иных причин возникают напряжения, они уже не могут сниматься за счет пластических деформаций, и кристалл разрушается, если превзойден предел упругости. Наличие трещин — один из наиболее распространенных дефектов в кристаллах, полученных гидротермальным методом.

Дефекты кристаллов, выращенных гидротермальным методом, связаны как с качеством затравки, так и с условиями роста кристалла. Одной из основных причин возникновения таких дефектов, как напряженность, блочность, трещиноватость, являются дефекты затравки. Несоответствие кристаллохимических характеристик затравочного и вновь образовавшегося кристаллов (большое различие в значениях параметров решетки, различие химического состава) также приводит к возникновению дефектов в растущем кристалле. Кварц растрескивался при различии в параметрах решетки $\sim 0,0005 \text{ \AA}$, Al_2O_3 — при различии в параметрах $\sim 0,001 \text{ \AA}$ при наращивании на лейкосапфир и $\sim 0,0005 \text{ \AA}$ при росте рубина (Кузнецов, Лобачев, 1972; Штернберг, 1962). Допустимое различие в параметрах решетки затравочного и растущего кристаллов меняется в зависимости от типа кристалла, ориентации затравки. Растрескиванию способствует спайность кристалла, наличие примесей, неоднородность их распределения.

Неравномерность распределения примеси связана как с условиями роста (колебания температуры, приводящие к изменению растворимости вещества и содержания основных компонентов в растворе), так и с разной способностью различных граней адсорбировать примеси и различием коэффициентов захвата примесей для отдельных пирамид роста. Неравномерность распределения примесей проявляется в зонарном и секториальном строении кристаллов (см. § 14 гл. I), что особенно существенно при выращивании легированных кристаллов.

Следуя терминологии, принятой для кварца, примеси удобно разделять на неструктурные и структурные. К первым относятся включения жидкой фазы, в случае кварца — коллоидно-дисперсной фазы натриевых и калиевых силикатов. Такие примеси не вызывают сильных напряжений в кристалле, но заметно влияют на физические характеристики, например на оптические свойства. Структурные примеси — это ионы, замещающие ионы основного вещества в решетке кристалла либо внедренные в междоузлия. Структурными примесями могут быть компоненты растворителя, активатор либо в случае недостаточно чистых исходных веществ примеси, содержащиеся в шихте и растворителе. Наличие структурных примесей приводит к изменению параметров решетки, возникновению напряжений. Например, в гидротермальном корунде без примеси напряжения не превышают $1,4 \text{ кГ/мм}^2$, тогда как в кристаллах с примесью хрома — в пять раз больше.

Характерными примесями в кристаллах, выращенных в гидротермальных условиях, являются H_2O , H^+ , OH^- . Они могут оказывать значительное влияние на самые разные свойства кристаллов; теплопроводность, микротвердость, электрические и оптические характеристики, люминесценцию и т. д. В кварце захваченные ионы (молекулы) воды отрицательно влияют на добротность, температуру фазового перехода, плотность; в рубине — на прочность, твердость, внутреннее трение. Часто получение качественного кристалла связано с необходимостью уменьшения в нем количества примесной воды. Эта задача может решаться различными способами: специальной очисткой исходных реактивов от примесей, увеличивающих коэффициент захвата воды, подбором таких режимов кристаллизации, при которых захват воды минимален, а также отжигом выращенных кристаллов в специальных

условиях. Например, для монокристаллов редкоземельных феррогранатов полуширина линии ферромагнитного резонанса коррелирует с содержанием протонов H^+ ; качество кристаллов заметно улучшается при замене H_2O на D_2O в исходном растворе (Kolb e. a., 1967). При выращивании кварца снижение концентрации Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Na^+ в исходном материале приводит к уменьшению захвата ионов водорода (Ballman e. a., 1968). Снижая количество примесей щелочноземельных металлов, удается уменьшить содержание H^+ в кристаллах иттрий-железистого граната, ортоферритов редких земель (Kolb et al., 1967). В результате качество кристаллов улучшается.

Примером кристаллов, которые освобождаются от примесной воды термообработкой, могут служить кварц и цинкит. Так, отжиг кристаллов кварца в атмосфере водорода может снизить количество ионов гидроксила OH^- . Отжиг кристаллов цинкита в атмосфере лития способствует улучшению стехиометрии кристаллов по кислороду и увеличивает удельное темновое сопротивление кристаллов (Кузьмина и др., 1970).

Характерные дефекты, связанные с высокими скоростями роста кристаллов, — это включения жидкой фазы, признаки реберного, скелетного роста. На примере кальцита (Икорникова, 1975) было показано, что в условиях высокого пересыщения в системе $CaCO_3-NaCl-CO_2-H_2O$ наблюдается вырождение граней ромбоэдра кальцита с образованием реберных форм. Морфология антискелета (в случае $CaCO_3$ образуются характерные трилистники) объясняется распределением концентрации около растущего кристалла: у поверхности кристалла концентрация максимальна и уменьшается при удалении от нее (§ 17 гл. I).

Уменьшение скорости роста ниже некоторого критического значения заметно снижает захват коллоидных включений кристаллами кварца; значение критической скорости захвата специфично для каждой грани (см. п. 18.3 гл. I). Повышение скорости роста кварца при температуре в зоне роста $T > 400^\circ C$ приводит к увеличению количества структурной примеси Al в кристаллах (Хаджи, Лелякова, 1968), при $T < 400^\circ C$ характер зависимости меняется на обратный (Цинобер, Каменцев, 1964).

Для одного и того же кристалла характер дефектов и их распределение могут быть связаны с типом растворителя. Например, в $Y_3Fe_3O_{12}$, выращенном в растворах KOH , содержание примеси H^+ значительно ниже по сравнению с кристаллами, выращенными в $NaOH$ (Puttbach e. a., 1967). Связь дефектов с типом растворителя хорошо видна на примере ZnS .

Кристаллы сфалерита ZnS , выращенного в гидротермальных условиях, в целом обладая весьма совершенной структурой, имеют ряд дефектов: точечные дефекты, дефекты упаковки, включения (Шалимова и др., 1974). Кристаллы, полученные при низких значениях pH растворов (минерализатор H_3PO_4), содержат меньше плоских структурных дефектов и практически не имеют включений неструктурной примеси — второй фазы ZnO ; однако в таких кристаллах высока концентрация точечных дефектов. По сравнению с ними кристаллы, выращенные в щелочных средах (KOH), характеризуются малым содержанием собственных точечных дефектов, но имеют повышенную концентрацию дефектов упаковки, содержат примесь калия и включения цинкита ZnO . Повышенная концентрация дефектов упаковки в ZnS , по-видимому, обусловлена недостатком серы в кристаллах и включениями окиси цинка. Наиболее дефектной структурой обладают кристаллы, выращиваемые в растворах, содержащих NH_4Cl . Структуру кристаллов существенно улучшает введение избытка серы в раствор, увеличение температуры кристаллизации, предварительная термообработка шихты.

Как было сказано, одной из основных причин возникновения дефектов в гидротермальных кристаллах являются дефекты затравки. Как правило, структурные дефекты затравочного материала наследуются растущим слоем. Поэтому наличие высококачественных затравок является важным условием получения совершенных кристаллов. Наиболее целесообразно использовать в качестве затравок кристаллы, ранее выращенные гидротермальным методом.

В случае затравок низкого качества можно добиться получения более совершенных кристаллов, проводя последовательные циклы наращивания. После каждого опыта отделяется паросейный слой, который и служит затравками в следующем эксперименте. Для получения кристаллов требуемого качества такой цикл селекций затравочного материала может состоять из десятка и более отдельных экспериментов. Селекция затравок использовалась при выращивании монокристаллов натриевого алюмосиликата — содалита. Для первых опытов были использованы затравки, изготовленные из природных кристаллов, характеризующихся большим количеством примесей, макровключений, напряжений и другими несовершенствами структуры.

Селекция затравочного материала особенно важна при гетерозитаксиальном выращивании кристаллов. Для получения монокристаллов в ряде случаев приходится использовать в качестве затравочного материала вещества другого состава, но близкие по строению (например, рост германатов на затравках изоструктурных силикатов, рост феррогранатов на затравках иттрий-алюминиевого граната и др.). В этом случае, если требуется получить монокристалл без примеси посторонних элементов, входящих в состав затравочного материала (для указанных выше случаев — Si, Y, Al), нужна достаточно длительная селекция.

Другой способ получения качественных кристаллов — рост из точечных затравок, которыми служат обычно полученные гидротермальным методом кристаллы маленьких размеров. Этот способ был использован при выращивании цинкогерманата натрия $\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4$, ряда вольфраматов (CdWO_4 , Li_2WO_4), ортоферрита иттрия YFeO_3 и др.

7.7. Некоторые кристаллы, выращенные гидротермальным методом. К настоящему времени в гидротермальных условиях синтезировано большое число соединений, относящихся практически ко всем классам: элементы, простые и сложные окислы, халькогениды, вольфраматы, молибдаты, карбонаты, силикаты, германаты и т. д.

Первым большим успехом гидротермального метода было получение больших монокристаллов кварца SiO_2 . Этот метод оказался единственным пригодным для выращивания монокристаллов SiO_2 .

Необходимость в кристаллах кварца определяется его применением в радиотехнике. Большие успехи, достигнутые в выращивании высококачественных кристаллов кварца, объясняются сравнительной простотой ростовой системы ($\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O—H}_2\text{O}$ или $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$) и соответственно простотой технологии процесса. Кристаллы кварца получают кристаллизацией в водных растворах NaOH или Na_2CO_3 при температурах порядка 300°C и давлениях 700 атм. Кристаллизационные сосуды объемом в несколько кубических метров не требуют специальной футеровки.

Изготовленные из оптически однородных монокристаллов кварца пьезоэлементы успешно работают в различных радиоэлектронных приборах и по своим параметрам (добротности и температурному коэффициенту частоты) не уступают изделиям из природного кварца.

Ц и н к и т ZnO является наиболее сильным пьезоэлектриком из полупроводниковых материалов, что и вызывает интерес к его получению. Гидро-

термальный метод оказался более перспективным по сравнению с другими для получения качественных изометричных кристаллов. Кристаллы выращивают (Кузьмина и др., 1970; Laudise, Ballman, 1960), используя в качестве растворителя водные растворы NaOH , KOH с концентрацией 4—15м. Температура зоны растворения 300—450° С, зоны роста 250—380° С, коэффициент заполнения 0,7—0,9. Было найдено, что минерализующие добавки LiOH , LiF (0,1—2 вес.%) значительно повышают качество кристаллов. Кристаллы дишита, выращенные в указанных условиях, обладают низкими значениями удельного сопротивления ($10\text{—}10^{-2}$ ом·см); отжиг на воздухе при 800° С в расплаве Li_2CO_3 позволяет повысить удельное сопротивление до $10^8\text{—}10^{13}$ ом·см.

С ф а л е р и т ZnS кубической модификации интересен как материал, обладающий полупроводниковыми пьезоэлектрическими и электрооптическими свойствами. Особенностью этого соединения является близость его структуры к структуре гексагональной модификации ZnS — вюрцита (у обеих модификаций упаковка атомов в слое одинакова), в силу чего возможно возникновение политипных модификаций ZnS . Для кристаллов, выращенных из газовой фазы или из расплава, когда температура роста близка к температуре фазового перехода (1020° С), характерно наличие прослоек гексагональной фазы в матрице кубического кристалла. В гидротермальных условиях температура кристаллизации намного ниже температуры фазового превращения, поэтому возможно получение совершенно «чистой» кубической фазы. Монокристаллы сфалерита можно получать, применяя в качестве растворителей как водные растворы щелочей (KOH), так и кислот (H_3PO_4) (Шалимова и др., 1974; Laudise, Ballman, 1960). В растворах KOH 30—40 вес. % при температурах 355—365° С, $\Delta T \approx 12^\circ$ выращены кристаллы ZnS размером 1,5 см³. Скорость роста V достигает 0,15 мм/сут и различна для разных кристаллографических граней:

$$V_{(111)} > V_{(110)} > V_{(100)}.$$

В концентрированных растворах H_3PO_4 монокристаллы ZnS получены при температурах 360—400° С и давлениях порядка 1000 атм.

С о д а л и т $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Монокристаллы этого соединения интересны в связи с его пьезоэлектрическими и фотохромными свойствами. В поле жесткого электромагнитного излучения или быстрых ядерных частиц происходит активация фотохромных центров, в кристаллах наводится полоса поглощения в области 530 нм, и кристалл приобретает малиновую окраску. Наиболее эффективным ионизирующим излучением являются γ -лучи ^{60}Co , характеризующиеся большой проникающей способностью. Эта наведенная полоса поглощения может быть стерта видимым светом и восстановлена УФ-излучением с длиной волны меньше 350 нм.

Содалит содержит группы (OH) и воду, поэтому его кристаллы трудно получить другими методами. В гидротермальных условиях в высококонцентрированных растворах NaOH (30—50 вес.%) при температурах 200—450° С, давлениях ниже 1000 атм и температурных перепадах 10—30° С выращены монокристаллы содалита (Мельников и др., 1970) объемом несколько кубических сантиметров. Для защиты автоклавов от коррозии щелочными растворами использовали серебряные или тефлоновые вкладыши. Пьезоэлектрический модуль, измеренный на кристаллах содалита, оказался самым высоким для известных кубических кристаллов класса 43— $12,9 \cdot 10^{-8}$ ед. CGSE. Преобразователи из содалита (Лобачев и др., 1974) на сдвиг имеют такие же параметры, что и на γ -срезах кварца, но обладают перед кварцем некоторым преимущественно.

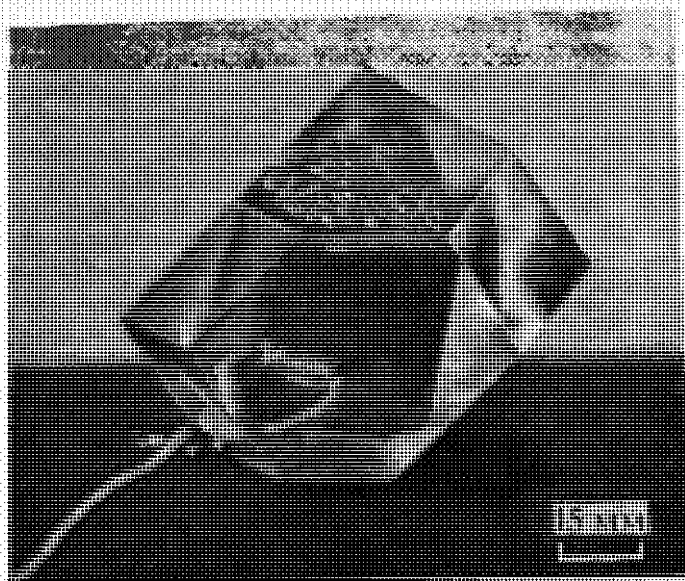


Рис. 177

Монокристалл гадросодалита, выращенный на затравке, покрытой граничным слоем серебра
(Фото О. К. Мельникова)

ществом: они более моночастотны, и в них возбуждается чистый сдвиг с поляризацией по (001).

На кристаллах содалита был разработан и осуществлен новый метод выращивания монокристаллов (Дистлер и др., 1974). На предварительно обработанную поверхность монокристаллической затравки (механическая и химическая полировка, ионная бомбардировка) наносили термическим испарением в вакууме аморфные слои углерода или двуокиси кремния либо поликристаллические слои золота или серебра. Толщины слоев углерода и двуокиси кремния составляли 70—100 Å, золота и серебра 500—5000 Å. Затравки, покрытые такими слоями, помещали в стандартные автоклавы, футерованные серебром, создавая режим и условия опыта, используемые при выращивании содалита методом температурного перепада.

На затравках, покрытых промежуточными слоями, наблюдался рост монокристалла содалита (рис. 177). Установлены предельные толщины этих слоев, когда прекращается рост монокристалла, и оптимальные толщины, способствующие росту наиболее совершенных кристаллов. Для слоев золота предельная толщина при выращивании содалита составляет 5000 Å, для серебра 2500 Å; эти значения различны для разных кристаллографических направлений.

Монокристаллы содалита, выращенные через промежуточные слои, отличаются более высоким совершенством структуры, чем выращенные на затравках без таких слоев, и в частности содержат значительно меньшее количество трещин, чем затравки. Промежуточные слои инфильтруются жидкой расплавленной структурой рефлекса, выступающей на поверхность затравки. При выращивании на затравках, покрытых промежуточными слоями, отступают от края наружного монокристаллического слоя с поверхностью промежуточного слоя, и наружный слой легко отделяется от промежуточного слоя и затравки.

Фазовые диаграммы. Выращивание соединений $A_2B_2O_6$ (простейший состав $Y_2Fe_2O_6$) возможно только удерживая бездельные катионы в слюях с определенными магнитными свойствами этих кристаллов, позволяющими применять их в тонких пленках.

Феррогранаты можно получить как в виде объемных монокристаллов (Kolb, Laudise, 1971), так и, что особенно важно, в виде пленок (Fergand *et al.*, 1972). Условия выращивания разных гранатов близки: температура $330-530^{\circ}\text{C}$, $\Delta T = 30-40^{\circ}\text{C}$, $F = 0,6 \div 0,8$, растворитель $10-20\text{ m KOH}$, 4 m NaOH . При выращивании объемного кристалла используют затравку того же материала, при выращивании пленок используется гетероэпитаксия на немагнитных (или магнитных) подложках иного состава. Пленки можно получать как синтезом из окислов и гидроксидов, так и перекристаллизацией из шихты того же состава. В качестве подложки использовали $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Sc}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$, $\text{Nd}_x\text{Gd}_{3-x}\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Методом гидротермальной гетероэпитаксии получены магнитные пленки разнообразных составов типа $\text{R}'_x\text{R}''_{3-x}\text{Ga}_y\text{Fe}_{5-y}\text{O}_{12}$, где R' и R'' — редкоземельные элементы.

8. Выращивание из растворов в высокотемпературных расплавах (раствор в расплаве)

Высокотемпературная кристаллизация из раствора (так называемая кристаллизация из раствора в расплаве) получила развитие в связи с выращиванием монокристаллов сложных многокомпонентных систем. В этом случае используется высокая растворимость тугоплавких соединений в жидких неорганических солях и окислах. Важная особенность метода раствор-расплавной кристаллизации заключается в том, что процесс осуществляется на воздухе при температуре, существенно меньшей, чем температура плавления кристаллизующего вещества. Недостаток раствор-расплавной кристаллизации связан с наличием растворителя, который может захватываться растущим монокристаллом.

Метод раствор-расплавной кристаллизации был в числе первых методов, примененных для выращивания технически важных кристаллов. Например, в конце XIX в. таким путем были получены монокристаллы корунда. В настоящее время раствор-расплавная кристаллизация используется для выращивания монокристаллов алмаза, иттрий-железистого граната, титаната бария и др. (см. (Тимофеева, 1978)).

Методы раствор-расплавной кристаллизации чаще всего применяются в связи с поиском новых кристаллов, так как они позволяют технически просто осуществить процесс кристаллизации сложных многокомпонентных систем. Эти методы основаны на учете особенностей диаграммы состояния кристаллизующее вещество — растворитель. В идеальном случае диаграмма состояния не должна содержать химически прочных соединений и твердых растворов, т. е. она должна представлять собой наиболее простую диаграмму состояния, подобную диаграмме состояния двухкомпонентных систем (рис. 178). При этом важным является наклон кривых ликвидуса, от которого зависит температурно-временной режим кристаллизации. Возможна раствор-расплавная кристаллизация и в условиях более сложной диаграммы состояния, например с образованием химически прочного соединения. В этом случае образующиеся параллельно с кристаллизующим веществом соединения влияют главным образом на пересыщение раствора. Сложнее обстоит дело при образовании твердых растворов между кристаллизующим веществом и растворителем, так как в этом случае растворитель входит в кристалл.

Таким образом, успешное использование раствор-расплавной кристаллизации определяется прежде всего подбором растворителя, который должен:

а) достаточно хорошо растворять кристаллизующее вещество (в пределах $10-50\text{ вес. \%}$);

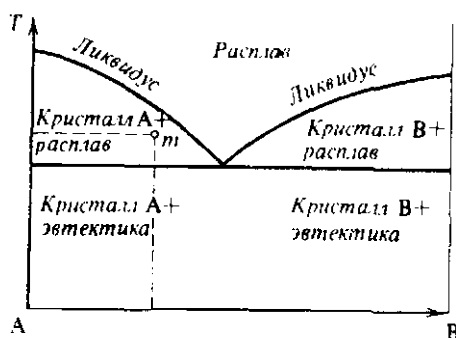


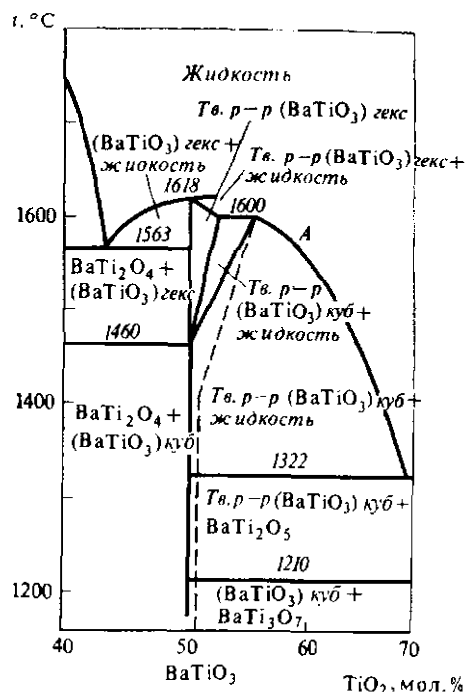
Рис. 178

Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы

Точка *m* показывает температуру выращивания и состав исходного раствора-расплава

Рис. 179

Диаграмма состояния $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ (см. (Модиз, Паркер, 1974))



- б) характеризоваться достаточно большим температурным коэффициентом растворимости (наклоном кривой ликвидуса), не менее 1 вес. %/10°;
- в) иметь низкую упругость пара;
- г) быть инертным во взаимодействии с материалом контейнера и с атмосферой кристаллизации.

Необходимое пересыщение раствора создается либо путем снижения температуры, либо путем испарения растворителя. Наибольшее распространение получил первый способ, на основе которого разработаны условия выращивания таких технически важных кристаллов, как иттрий-железистый гранат, слюда, алмаз и др.

К раствор-расплавному можно отнести и процесс кристаллизации, протекающий в условиях, когда имеется значительное несоответствие состава расплава стехиометрическому составу кристаллизующего вещества. В этом случае в роли растворителя выступает избыточный компонент. Например, при выращивании монокристаллов кубической модификации титаната бария $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$ (BaTiO_3) в качестве растворителя используется TiO_2 . Процесс проводят в платиновом тигле с 5%-ным избытком двуокиси титана относительно стехиометрического состава (рис. 179). Схема кристаллизационной установки представлена на рис. 180. Способ выращивания аналогичен методу Чохральского (см. п. 10.1 гл. II): кристалл вытягивается из раствора при очень малой скорости снижения температуры раствора (≤ 0.1 град/ч) и высокой точности ее поддержания ($\pm 0.1^\circ$). Этот способ позволяет в тиглях диаметром 50 мм и высотой 60 мм выращивать кристаллы высокого совершенства размером примерно $10 \times 10 \times 10$ мм. Очевидно, метод использования в качестве растворителя избытка одного из компонентов кристаллизующего вещества удобен тем, что не ведет к усложнению состава раствора. Применение специального растворителя, однако, позволяет в широких пределах варьиро-

вать состав раствора. Наиболее часто используется растворитель типа $\text{PbF}_2 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$. Для выращивания монокристаллов титаната бария в качестве растворителя также используется KF, который слабо взаимодействует с материалом контейнера — платиной. Кроме того, имеется ряд преимуществ этого растворителя. Так, например, благодаря тому, что плотность титаната бария больше плотности фтористого калия, не происходит самопроизвольного зарождения кристаллов титаната бария на поверхности раствора. Высокая растворимость KF в воде позволяет легко извлекать кристаллы из растворителя. Исходный раствор состоит из 70 вес. % титаната бария и 30 вес. % фтористого калия. Используется следующий температурно-временной режим: нагрев тигля — 8 ч до температуры 1500°C и охлаждение со скоростью 20—50 град/ч до температуры 900°C . Затем после слива раствора (декантации) кристаллы в тигле медленно охлаждаются в режиме отжига со скоростью 10—50 град/ч.

Другим примером выращивания монокристаллов путем снижения температуры является синтез слюды ($\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$). В качестве растворителя используются смеси фторидов щелочных и щелочноземельных элементов: $\text{LiF} - \text{MgF}_2$; $\text{LiF} - \text{BaF}_2$; $\text{LiF} - \text{CaF}_2$. Концентрация слюды в растворе составляет 20—50 вес. %. Температура начала кристаллизации лежит в области 1000°C . В качестве материала контейнера используются железо и платина. Этот способ позволяет выращивать ограниченные монокристаллы слюды объемом в несколько кубических сантиметров.

Способ снижения температуры раствора получил наибольшее развитие в связи с выращиванием крупных монокристаллов иттрий-железистого граната. На рис. 181 приведены кривые растворимости $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. В качестве растворителя используется смесь $\text{PbO} - \text{PbF}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$. Температурный интервал кристаллизации $1300-950^\circ\text{C}$. Скорость охлаждения порядка 0,5 град/ч. Важным моментом процедуры является сливание раствора из тигля при 950°C через отверстие, проделываемое в платиновой фольге, сваренной в дно тигля. Схема кристаллизационной установки приведена на рис. 182. Эта установка позволяет выращивать монокристаллы иттрий-железистого граната объемом порядка 10 см^3 .

Метод испарения раствора позволяет выращивать монокристаллы, устойчивые в узком интервале температур. При этом удается выращивать монокристаллы, обладающие высоким совершенством. Этот метод основан на неконгруэнтном испарении раствора, при котором одна из фаз может оказаться устойчивой и начнет кристаллизоваться. Метод испарения раствора использован для выращивания таких тугоплавких кристаллов, как HfO_2 , ThO_2 , CeO_2 и др. Обычно температура испарения находится в интервале $1200-1500^\circ\text{C}$.

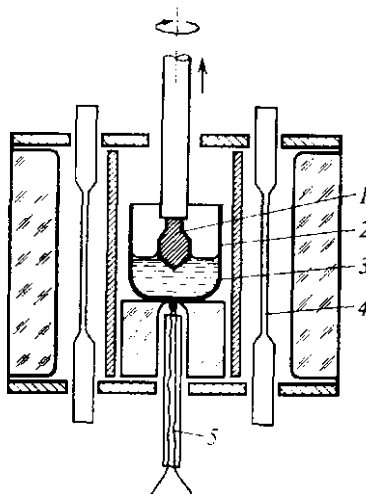
Методы кристаллизации из раствора в расплаве делятся на две группы: спонтанная кристаллизация и кристаллизация на затравку.

Спонтанная кристаллизация используется главным образом при поисковых работах. Она технически проста. Однако размеры и качество кристаллов, как правило, невысоки по той причине, что условия кристаллизации недостаточно контролируются. Попытка избавиться от большого числа центров кристаллизации привела к созданию способа локального переохлаждения, позволяющего вызвать появление одного или нескольких кристаллических зародышей. Этот способ, схематично показанный на рис. 182, заключается в обдуве холодным газом небольшого участка в центре дна тигля, где и возникает кристалл-затравка. Так как объем раствора обычно велик, порядка 10—20 л, то растущий кристалл слабо меняет общее пересыщение раствора. В результате кристаллизация идет практически при постоянном пересыще-

Р и с. 180

Схема кристаллизационной установки для выращивания кристаллов из раствора в расплаве методом вытягивания

- 1 — растущий кристалл,
- 2 — тигель,
- 3 — раствор,
- 4 — нагреватель,
- 5 — термопара

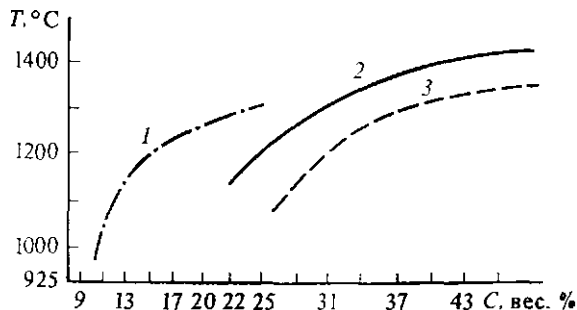


Р и с. 181

Кривые растворимости $Y_3Fe_2O_{12}$ в растворителях различного состава (Тимофеева, Лукьянова, 1972)

- 1 — $0,8PbO - 0,3B_2O_3 - 1PbF_2$,
- 2 — $1,3 PbO - 0,3B_2O_3 - 1 PbF_2$,
- 3 — $1,1 PbO - 0,5 B_2O_3 - 1 PbF_2 - 1,5 BaO$.

Состав растворителя показан в мольных частях

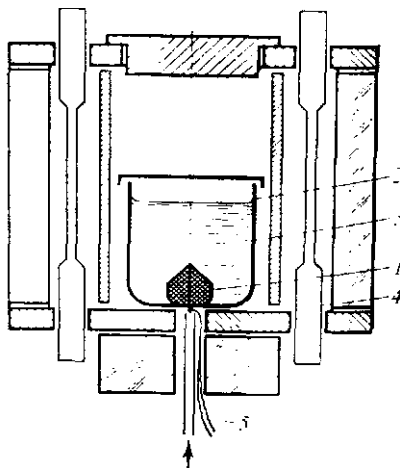


Р и с. 182

Схема кристаллизационной установки для выращивания кристаллов иттрий-железистого граната $Y_3Fe_2O_{12}$

- 1 — растущий кристалл,
- 2 — тигель,
- 3 — раствор,
- 4 — нагреватель,
- 5 — термопара.

Стрелкой показан поток холодного газа (аргона)



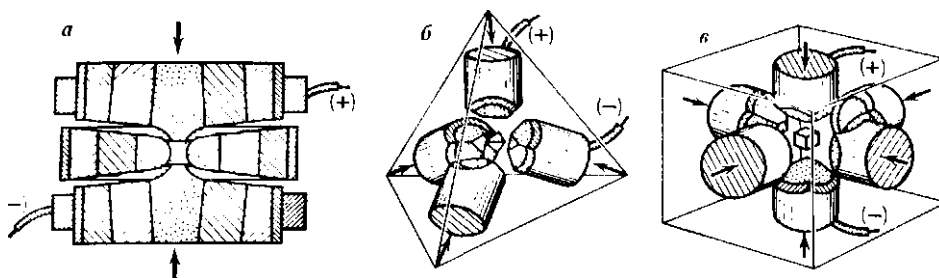


Рис. 183

Схемы установок для выращивания монокристаллов алмаза (Конаков и др., 1971)

а — установка «Белт», б — тетраэдрическая установка, в — кубическая установка.

Стрелками показано направление сжимающих усилий, $(\pm)$ — электровводы

нии. Этот способ затравливания использован для выращивания крупных монокристаллов феррогранатов и ортоферритов.

Впервые монокристаллы алмаза были синтезированы способом спонтанного зарождения из раствора, представлявшего собой систему углерод — металл. Температура кристаллизации порядка 1500°C при давлении в камере 50—60 тыс. атм. В качестве катализаторов-растворителей используются металлы переходной валентности: хром, марганец, кобальт, никель, палладий. Источником углерода обычно служит графит. При нагревании образуется раствор, в котором при создании указанных условий возникают кристаллы алмаза. На рис. 183 представлены схемы аппаратуры сверхвысокого давления, применяемой для получения алмазов. Работа аппаратуры сводится к сжатию цилиндрика вещества, состоящего из смеси графита и какого-либо металла, и плавлению вещества путем прямого нагрева электрическим током. Этот способ спонтанного зарождения позволил решить проблему синтеза алмаза для абразивных целей, поскольку цикл получения кристалликов, не превышающих десятых долей миллиметра, длится около часа.

Кристаллизация на затравку получила развитие в связи с выращиванием достаточно крупных и совершенных монокристаллов. Разработано несколько способов затравливания. Наиболее простой из них — помещение затравочного кристалла в раствор. После предварительного частичного растворения кристалла осуществляют его рост, снижая температуру раствора. В этом

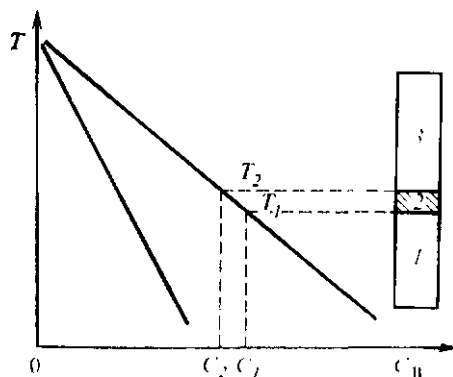


Рис. 184

Участок фазовой диаграммы системы перекристаллизуемое вещество (А) — растворитель (В) (Ифани, 1970)

Справа показан стержень, подвергаемый зонной перекристаллизации;

1 — вновь выращенный кристалл вещества А,

2 — раствор-расплав А + В,

3 — исходный твердый материал А.

По оси абсцисс отложена концентрация растворителя C_B

Таблица 13. Примеры кристаллов, выращиваемых из раствора в расплаве (Нильсен, 1977)

Соединение	Формула	Растворитель	Условие
Иттрий железистый гранат	$Y_3Fe_5O_{12}$	PbO	Медленное охлаждение раствора от температуры 1300°C со скоростью $1-5$ град/ч
Титанат бария	$BaTiO_3$	TiO_2	Вытягивание из раствора при температуре 1200°C со скоростью $0,1-0,5$ град/ч
Иттрий-алюминиевый гранат	$Y_3Al_5O_{12}$	$PbO-PbF_2$	Медленное охлаждение от температуры 1500°C до 750°C со скоростью $4-5$ град/ч
Берилл	$BeAl_2Si_4O_{16}$	$Li_2O-MoO_3, B_2O_3, PbO-Pb^{n+}_2$	Медленное охлаждение от температуры 975°C со скоростью 6 град/ч
Феррит магния	$MgFe_2O_4$	PbP_2O_7	Медленное охлаждение от температуры 1310°C до 900°C со скоростью $4,3$ град/ч
Ванадат иттрия	YVO_4	V_2O_5	Медленное охлаждение от температуры 1200°C до 900°C со скоростью 3 град/ч
Тугоплавкие оксиды	$HfO_2, TiO_2, ThO_2, CeO_2, YCrO_3, Al_2O_3$	PbF_2 или $BiF_3 + B_2O_3$	Испарение при 1300°C

случае важным фактором является пересыщение раствора вблизи кристалла. Равномерная подача вещества достигается вращением кристалла.

Другим вариантом кристаллизации на затравку, помещенную в раствор, является способ, в котором за счет температурного перепада осуществляется перенос вещества из нижней, более пересыщенной зоны в верхнюю — зону кристаллизации. Такая методика использовалась для выращивания монокристаллов ниобата калия, а также ферритов и иттрий-железистого граната.

Значительное развитие способа кристаллизации на затравку связано с использованием идеи вытягивания кристалла из раствора. В этом случае затравочный кристалл вводится сверху до соприкосновения с раствором, а затем со скоростью порядка $0,1-0,5$ мм/ч из раствора вытягивается нарастающий на затравку кристалл. Этот способ требует точного поддержания температуры ($\pm 0,1^\circ$ на уровне 1500°C) и скорости перемещения (± 1 мкм/сек). Способ вытягивания кристалла из раствора был разработан в связи с выращиванием монокристаллов титанатов бария и стронция.

В табл. 13 приведены условия выращивания ряда технически важных монокристаллов.

Зонная раствор-расплавная кристаллизация, которую иначе называют зонной перекристаллизацией градиентом температуры (ЗПГТ) или зонной плавкой с растворителем (см., например, (Вольф, Млавский, 1977)), аналогична зонной плавке и заключается в том, что благодаря температурному градиенту происходит перемещение узкой зоны раствора вдоль образца. Схема метода зонной раствор-расплавной кристаллизации градиентом температуры показана на рис. 184, на котором приведена и соответствующая диаграмма

состояния. На границе между затравочным кристаллом и поликристаллическим слитком вещества А предварительно помещают тонкий слой (толщиной порядка 1 мм) твердого вещества В, которое будет служить растворителем. При нагревании в высокоградиентном температурном поле поддерживают температуру ниже температуры плавления кристаллизующего вещества. В этих условиях происходит частичное растворение кристаллизующего вещества, и толщина слоя раствора становится больше толщины исходного слоя растворителя. Если $T_1 < T_2$ (см. рис. 184), то зона будет перемещаться в сторону снизу вверх. Когда она окажется в области $T_1 - T_2$, у более холодной поверхности раздела фаз будет происходить растворение вещества до установления равновесной концентрации растворителя $C_{\text{р}} = C_1$. Растворение вещества у более горячей поверхности продолжится до установления концентрации $C_{\text{р}} = C_2 < C_1$. Возникший градиент концентрации в растворе вызовет диффузию кристаллизующего вещества к более холодной поверхности раздела, где раствор становится пересыщенным и происходит кристаллизация вещества А. Имеет место непрерывный процесс: растворение — диффузия — кристаллизация.

Для получения кристаллов с низким содержанием примесей используется растворитель с малым коэффициентом растворимости в кристаллизующем веществе. Этого же можно добиться путем уменьшения скорости перемещения зоны раствора за счет соответствующего уменьшения градиента температурного поля.

Метод узкой зоны раствора был использован для выращивания монокристаллов арсенида галлия. Кроме этих кристаллов были получены α -модификация карбида кремния (растворитель — хром), германий (растворитель — свинец), фосфид галлия (растворитель — арсенид галлия).

Выращивание пленок из раствора в расплаве. Раствор-расплавная кристаллизация с успехом используется для выращивания эпитаксиальных пленок и итевидных кристаллов. Это направление получило название жидкостной эпитаксии. Наиболее часто жидкостная эпитаксия применяется для получения монокристаллических пленок полупроводниковых соединений элементов III—V групп, а также гранатов и ортоферритов. Для получения пленок разработано большое число способов жидкостной эпитаксии. Для удобства систематики они могут быть разделены на три группы (Кулиш, 1976; Арсеньев и др., 1976). К первой группе относятся те способы, в которых удаление раствора с поверхности пленки осуществляется простым его сливом. Ко второй группе относятся способы с принудительным удалением раствора с поверхности пленки, и к третьей — без удаления раствора с поверхности пленки, при этом осуществляется полное закристаллизовывание вещества.

Схема устройства со сливом раствора с поверхности пленки (способ качающегося контейнера) приведена на рис. 185. Подложка и раствор находятся в контейнере, выполненном из материала, не взаимодействующего с раствором. Обычно это графит, кварц, платина. В первоначальном положении контейнер наклонен так, что в нижней его части находится раствор, а в верхней — подложка, на которую нужно нарастить пленку. Поворотом контейнера (разработан и вариант поворота печи) добиваются смачивания подложки раствором. Затем снижением температуры добиваются пересыщения раствора и наращивания пленки. Закачивают процесс возвращением контейнера в исходное положение. Этот способ был использован, в частности, для получения пленок фосфида галлия. Несмотря на свою простоту, описанная методика обладает рядом существенных недостатков, среди которых трудность

Рис. 185

Схема устройства со оливом раствора с поверхности пленки

- 1 — подложка,
- 2 — контейнер,
- 3 — печь сопротивления,
- 4 — кварцевая ампула,
- 5 — термопара

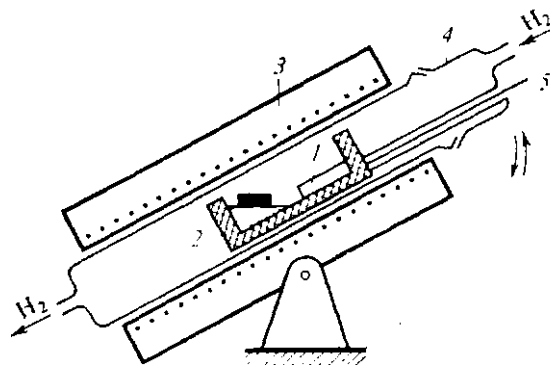
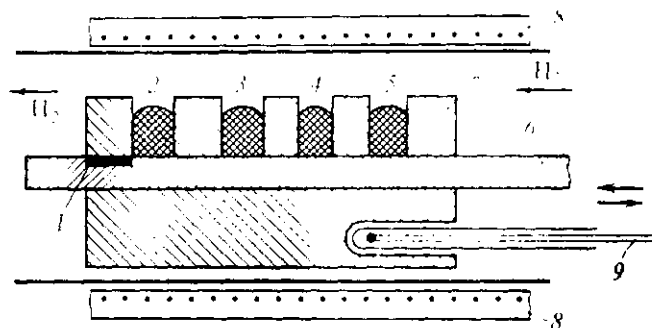


Рис. 186

Схема устройства с принудительным удалением раствора

- 1 — подложка,
- 2 — 5 — растворы,
- 6 — ползунок,
- 7 — кассета,
- 8 — печь сопротивления,
- 9 — термопара



контроля условий эпитаксии и толщины пленки, а также большой расход растворителя. Указанные недостатки ограничили его распространение.

Широкое распространение получил способ жидкостной эпитаксии путем быстрого извлечения из раствора смоченной подложки. Технически процесс осуществляют в печи сопротивления, в которой находится контейнер с насыщенным раствором. Подложка, вращающаяся вокруг своей оси со скоростью 2—10 об/мин, погружается в глубь раствора на 1—3 мм. Вначале для протравливания подложки температуру повышают примерно на 5°, а затем снижают, добиваясь нужного пересыщения и образования пленки. По окончании процесса подложку извлекают из раствора. Этот способ позволяет осуществлять дозированную подпитку раствора непосредственно в процессе наращивания пленки. Кроме того, пользуясь этим способом, можно выращивать пленки под флюсом (Rowland, Bass, 1972). Таким образом были выращены пленки фосфида галлия GaP и твердых растворов GaInP в условиях, когда за счет флюса значительно уменьшено испарение летучих компонент раствора.

Среди недостатков способа быстрого извлечения подложки из раствора выделяется его сравнительно низкая производительность. В этой связи использование специальных кассет с несколькими подложками позволяет значительно увеличить производство пленок. Данный способ широко используется для наращивания GaP, GaAs, GaAlAs и др. В случае получения пленок определенных конфигураций пользуются методикой нанесения на подложку специальной маски (выполненной нанесением пленки SiO₂ толщиной 2500 Å на подложку), предохраняющей определенные участки подложки от образования пленки. Такой способ используется для создания светоэмиссионных диодов, контактов к генераторам Гана и др.

Вторая группа способов включает принудительное удаление раствора с поверхности пленки и используется для получения многослойных эпитак-

сиальных структур. Наращивание пленок осуществляется следующим образом. Графитовый контейнер, разделенный на несколько изолированных ячеек с исходным раствором, и подложку переменяют друг относительно друга, так что подложка поочередно приходит в соприкосновение с раствором в каждой из ячеек (рис. 186). После наращивания некоторого количества вещества из данной ячейки раствор удаляют либо с помощью графитовых «скребков», либо путем промывания подложки, а затем переходят к наращиванию из раствора следующей ячейки. Для получения многослойных структур используются кассеты с ячейками, содержащими необходимую примесь, которая вводится в раствор непосредственно перед эпитаксией. Скорость роста пленок порядка 1 мкм/мин. Выращенные слои отличаются высоким совершенством и используются для изготовления полупроводниковых лазеров и генераторов Гана.

К третьей группе способов, в которых раствор не удаляется с поверхности пленки до полного прекращения процесса эпитаксии (либо в течение всех операций получения многослойной структуры), относится способ так называемой капиллярной пленки. Его сущность заключается в том, что две подложки располагаются одна под другой параллельно с расстоянием между ними примерно 0,1 мм. Подложки нагревают до температуры 800° — 900° С в атмосфере водорода для очистки их поверхности от окисных пленок. Между пластинками создают определенный градиент температуры. В промежуток вводят каплю вещества, например GaAs (или GaP). Под действием капиллярных сил капля втягивается в указанный промежуток между подложками. Возможны два варианта кристаллизации охлаждением подложек. В первом случае охлаждение проводят сразу же после втягивания капли, а во втором — начинают лишь после некоторого периода переноса вещества от более нагретой пластины к более холодной. В обоих вариантах пленки образуются как на одной, так и на другой подложках, однако во втором случае толщина пленки на более холодной подложке значительно больше. Важным преимуществом этого способа является возможность получения тонких пленок одновременно на значительном числе подложек. Определенным недостатком этого способа является ухудшение качества пленок, связанное с кристаллизацией всего объема раствора.

Кристаллизация из расплава

Методы выращивания монокристаллов из расплава являются наиболее распространенными. В настоящее время более половины технически важных кристаллов выращиваются из расплава. Большинство веществ, кристаллизующихся из расплава, имеют простой состав: элементарные полупроводники и металлы, окислы, галогениды, халькогениды и др. Это не значит, однако, что кристаллизация из расплава неприменима для выращивания монокристаллов более сложного состава, например вольфраматов, ванадатов, ниобатов и др. В ряде случаев из расплава выращиваются монокристаллы, в состав которых входят пять и более компонентов.

Веществами, наиболее подходящими для выращивания из расплава, являются те, которые плавятся без разложения, не имеют полиморфных переходов и характеризуются низкой химической активностью. Основное достоинство кристаллизации из расплава — возможность получения больших скоростей роста по сравнению с кристаллизацией из раствора и отчасти из пара.

9. Физико-химические основы выращивания монокристаллов из расплава

Кристаллизация из расплава сопровождается рядом физических и химических процессов, среди которых можно выделить четыре основные группы:

1) процессы, влияющие на состав расплава: термическая диссоциация исходного вещества, его химическое взаимодействие с окружающей средой и испарение продуктов диссоциации и примесей;

2) процессы на фронте кристаллизации, определяющие кинетику фазового перехода;

3) процессы теплопереноса, определяющие распределение температуры в кристалле и расплаве;

4) процессы массопереноса, и в особенности перенос примесей, обусловленный конвекцией и диффузией в расплаве.

Процессы на фронте кристаллизации и кинетика роста подробно рассмотрены в § 8—12 гл. I. Во многих случаях кристаллы растут из расплава по механизму нормального роста (в этих случаях поверхность раздела кристалл — расплав шероховатая). При этом скорость роста не зависит от направления, а переохлаждение на фронте кристаллизации чрезвычайно мало. В результате фронт имеет округлую форму и практически совпадает с изотермической поверхностью, имеющей температуру плавления¹.

Процессы теплопереноса, определяющие как форму и устойчивость фронта кристаллизации при росте из расплава, так и напряжения в кристаллах, описаны в § 15—18 гл. I. Анализ распределения примесей и их влияния на рост из расплава изложен в § 13, 14 гл. I.

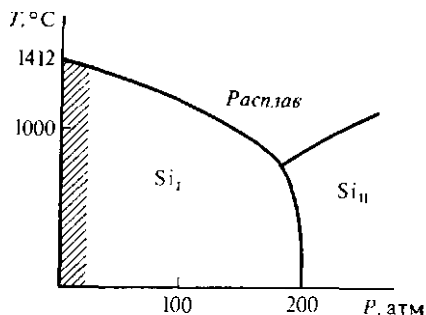
Здесь мы рассмотрим физико-химические процессы, обусловленные: 1) термической диссоциацией исходного вещества, 2) химическим взаимодействием вещества с материалом контейнера и 3) его взаимодействием с атмосферой кристаллизации. Без учета этих процессов невозможно определить температурно-временной режим кристаллизации, а следовательно, условия и метод выращивания монокристаллов.

9.1. Состояние расплава. Термическая диссоциация вещества (Куликов, 1966), а также химические реакции в расплаве могут приводить к нарушению его стехиометрического состава, что способствует возникновению в кристалле включений, зон роста, границ блоков, дислокаций и других дефектов (Пфани, 1970; Багдасаров, 1972). Интенсивность этих реакций определяется температурно-временными режимами, оптимальные характеристики которых могут быть определены по диаграммам состояния основных компонентов кристаллизующего вещества. При этом учитывается наличие прочных соединений, областей устойчивости твердых растворов, наличие фазовых переходов, вероятный сдвиг состава из-за испарения и др.

В связи с выращиванием монокристаллов удобно фазовые диаграммы делить на простые, к которым относятся однокомпонентные системы, характеризующиеся давлением и температурой (PT -диаграммы), и сложные — двух- и многокомпонентные системы, характеризующиеся кроме давления и температуры еще и составом (PTC -диаграммы) (Куликов, 1966).

Для однокомпонентных систем, например металлов и полупроводников, рассмотрение PT -диаграммы позволяет установить область выращива-

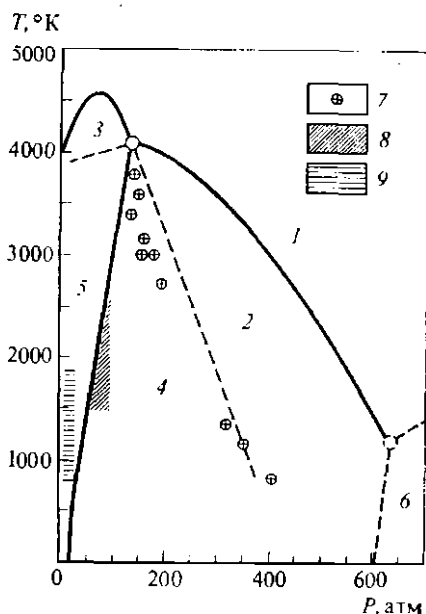
¹ В ряде случаев возможно появление на округлом фронте роста плоских участков — кристаллических граней, растущих послойно и требующих для роста значительного переохлаждения. Условия появления грани на округлом фронте и так называемый эффект грани рассмотрены в п. 16.5 гл. I, а также в п. 11.2 гл. II.



Р и с. 187

Диаграмма состояния кремния (Горелки, Дашевский, 1973)

Si_I , Si_{II} — фазы с координационным числом 4 и 6 соответственно



Р и с. 188

Диаграмма состояния углерода (Бутузов, 1966)

- 1 — жидкость,
- 2 — стабильный алмаз,
- 3 — стабильный графит,
- 4 — стабильный алмаз и метастабильный графит,
- 5 — стабильный графит и метастабильный алмаз,
- 6 — гипотетическая область существования иных твердых состояний 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

лия, а также природу кристаллизационной атмосферы и ее давление. Это видно на примере диаграммы состояния кремния (рис. 187), заштрихованная область которой соответствует области практического выращивания этих кристаллов. Согласно приведенной диаграмме возможна кристаллизация кремния в вакууме и под давлением. На рис. 188 приведена диаграмма состояния углерода, согласно которой могут быть получены монокристаллы либо графита, либо алмаза. Получение монокристаллов графита из расплава может быть осуществлено при температуре порядка 4000°C и давлении 1 атм. Получение же монокристаллов алмаза из расплава возможно при той же температуре, но давлении порядка $2 \cdot 10^5$ атм. В случае окиси алюминия ее плавление (при нормальном давлении) сопровождается диссоциацией с образованием ионов $[AlO]$, $[Al_2O]$, $[AlO_2]$, $[Al]$, $[O]$ и $[Al_2O_2]$ (Мархольд и др., 1967). В силу высокой упругости паров продуктов термической диссоциации расплав насыщается газовыми включениями, скапливающимися на фронте кристаллизации (рис. 189) и существенно влияющими на кинетику роста кристаллов и их качество.

Трудность однозначного определения условий кристаллизации возрастает при переходе к многокомпонентным системам. В этом случае необходимо учитывать поведение отдельных компонентов кристаллизующего вещества. Например, согласно диаграмме состояния $Y_2O_3 - Al_2O_3$ (рис. 190) химическая формула иттрий-алюминиевого граната может быть представлена как $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$. Учитывая термическую диссоциацию окиси алюминия, следует ожидать обеднения расплава этой окисью и, как следствие, образования другого химически прочного соединения — алюмината иттрия ($Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$), сосуществующего на диаграмме состояния с иттрий-алюминиевым гранатом.

Таким образом, нарушение стехиометрии расплава ведет к образованию другого химически прочного соединения, выпадающего в виде твердых включений (рис. 191).

Ослабить интенсивность термической диссоциации можно, используя ее зависимость от внешнего давления, температуры и времени пребывания вещества в расплавленном состоянии (Куликов, 1966). Использование повышенных давлений сопряжено с техническими трудностями, поэтому стремятся подобрать условия, позволяющие проводить кристаллизацию в вакууме или при нормальном давлении. Для этого часто пользуются подбором максимально допустимого перегрева расплава (при котором интенсивность термической диссоциации еще незначительна) в сочетании с малым временем пребывания вещества в расплавленном состоянии. Верхний предел перегрева расплава определяется интенсивностью диссоциации и испарения вещества и химическим взаимодействием с материалом контейнера и с кристаллизационной атмосферой. Нижний — вязкостью расплава, препятствующей его конвективному перемешиванию. Например, вязкость расплава окиси алюминия в интервале $2150-2050^\circ C$ меняется примерно в 2 раза. На практике величина среднего значения перегрева расплава составляет $\sim 100^\circ C$.

Уменьшению времени пребывания вещества в расплавленном состоянии достигается путем зонного плавления, при котором только незначительная часть вещества находится в расплавленном состоянии.

Наиболее часто потери на испарение компенсируют дозированной подачей в расплав недостающих компонентов. Количество подаваемого вещества определяется опытным путем. Например, в случае выращивания монокристаллов иттрий-алюминиевого граната для компенсации потерь увеличивают содержание окиси алюминия в исходном веществе на 0,5—1 вес. % относительно стехиометрического состава. Максимально допустимый избыток компонента определяется появлением концентрационного переохлаждения из-за накопления этого компонента на фронте роста (см. п. 17.3 гл. I).

9.2. Материал контейнера. Взаимодействие расплава с материалом контейнера — важное обстоятельство, определяющее выбор метода кристаллизации. Применяемая для выращивания методика должна обеспечивать отсутствие взаимной растворимости и химического взаимодействия кристаллизующего вещества и материала контейнера. Общее правило выбора материала контейнера следующее:

химические силы связи материала контейнера должны резко отличаться по своей природе от химических сил связи кристаллизующего вещества.

Например, кристаллы диэлектриков выращиваются в металлических контейнерах, органические — в контейнерах из неорганических диэлектриков и т. д. Кроме того, к материалу контейнера предъявляются следующие требования: достаточная механическая прочность, обрабатываемость матери-

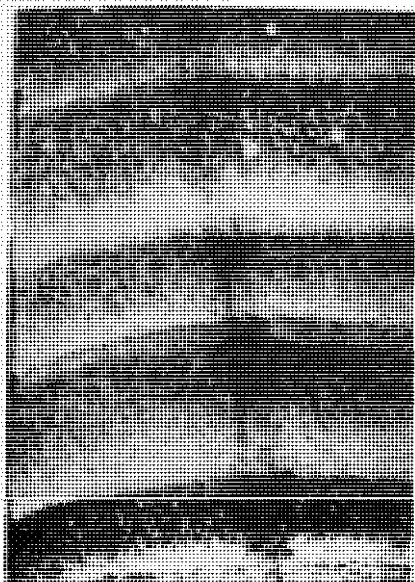


Рис. 128

Система оксидов оксидов алюминия и оксидов циркония.

На рисунке показаны различные типы кристаллической структуры оксидов алюминия и оксидов циркония. В центре, в виде тонких линий, видны кристаллы оксидов алюминия. По краям видны кристаллы оксидов циркония. В центре, в виде тонких линий, видны кристаллы оксидов алюминия. По краям видны кристаллы оксидов циркония. В центре, в виде тонких линий, видны кристаллы оксидов алюминия. По краям видны кристаллы оксидов циркония.

Рис. 129

Система оксидов Y_2O_3 — Al_2O_3 (Торрес и др., 1974).

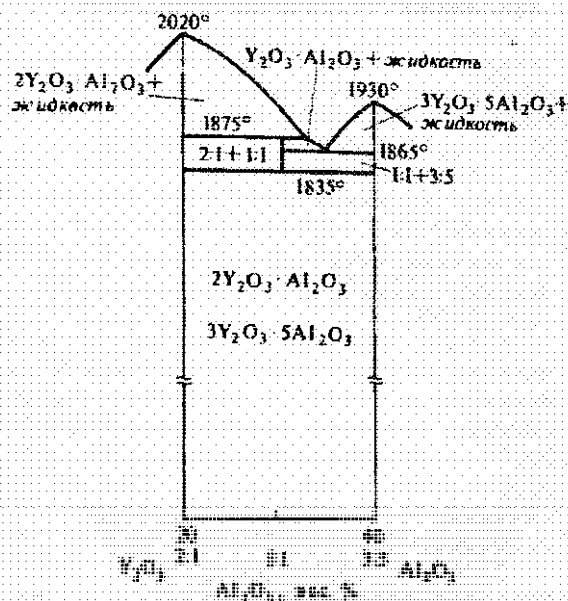


Рис. 130

Термическое разложение оксидов алюминия и оксидов циркония. В центре, в виде тонких линий, видны кристаллы оксидов алюминия. По краям видны кристаллы оксидов циркония. В центре, в виде тонких линий, видны кристаллы оксидов алюминия. По краям видны кристаллы оксидов циркония. В центре, в виде тонких линий, видны кристаллы оксидов алюминия. По краям видны кристаллы оксидов циркония.

ала, близость коэффициентов расширения и сжатия материала контейнера и кристаллизуемого вещества, высокая электропроводность (в связи с высокочастотным нагревом) и возможность предварительной очистки стенок контейнера химическими и другими методами травления. Упомянутые проблемы отпадают, если в качестве контейнера использовать само кристаллизуемое вещество (см. § 10).

При выборе материала контейнера следует учитывать, что его взаимодействие с расплавом может быть вызвано влиянием посторонних веществ, содержащихся в исходной шихте или адсорбированных на стенках контейнера, кристаллизационной камеры, на рабочих элементах печи и т. д., а также влиянием веществ (например, кислорода и влаги), попадающих в расплав из атмосферы.

В табл. 14 приведены основные контейнерные материалы, используемые при выращивании монокристаллов. Из этой таблицы видно, что в качестве контейнерного материала наиболее часто используют стекло, кварц, графит, платину, молибден, иридий, вольфрам. В области низких температур (менее 800°C) применяют преимущественно медь, никель, железо, а также стекло и органические материалы; в области средних температур ($800\text{--}1800^{\circ}\text{C}$) — благородные металлы, а также графит, плавный кварц; в области высоких температур (более 1800°C) — графит, тугоплавкие металлы и окислы.

В связи с тем, что не всегда удается подобрать материал контейнера, нейтральный по отношению к расплаву, применяют различного рода покрытия стенок контейнера, ослабляющие взаимодействие с расплавом. Эти покрытия должны обладать достаточно высокой механической прочностью и близостью коэффициентов расширения с материалом контейнера. Например, покрытие молибдена кремнием с образованием дисилицида молибдена препятствует окислению молибдена вплоть до $1400\text{--}1500^{\circ}\text{C}$; покрытие платины иридием, а также молибдена вольфрамом увеличивает срок службы контейнера.

9.3. Атмосфера кристаллизации. Взаимодействие расплава и материала контейнера с атмосферой кристаллизации также требует внимания при определении условий кристаллизации. Основными характеристиками, устанавливающими состав и давление кристаллизационной атмосферы, являются упругость пара и химическая активность кристаллизуемого вещества. Роль атмосферы кристаллизации может быть пассивной и активной; в последнем случае атмосфера взаимодействует с расплавом, тормозя те или иные процессы или способствуя их протеканию. Например, в нейтральной атмосфере хром, введенный в трехвалентном состоянии в окись алюминия, сохраняется; в атмосфере водорода он меняет свою валентность; двухвалентное состояние самария во флюорите, наоборот, поддерживается в восстановительной атмосфере и меняется на трехвалентное в нейтральной. При определении состава кристаллизационной атмосферы пользуются следующим правилом:

в качестве атмосферы кристаллизации предпочтительной является атмосфера, содержащая летучие компоненты кристаллизуемого вещества.

Например, для выращивания окислов используется кислородсодержащая атмосфера, фторидов — фторсодержащая, сульфидов — серосодержащая и т. д. В конечном счете требования, предъявляемые к атмосфере кристаллизации, сводятся к двум условиям: отсутствию взаимодействия с расплавом, а также с материалом контейнера и конструкций печи и технической простоте очистки от посторонних примесей.

При выращивании монокристаллов различают кристаллизацию в вакууме, в нейтральной атмосфере (гелий, аргон, азот) и в окислительной ат-

Таблица 14. Условия применения различных контейнерных материалов

Материал контейнера	Максимально допустимые рабочие температуры, °C	Кристаллизующее вещество	Атмосфера кристаллизации
Металлы:			
пирит	2200	Простые окислы, молибдаты, вольфраматы, танталаты, гранаты, алюминаты	Вакуум, инертная и восстановительная
молибден	2500	Элементарные окислы, гранаты, алюминаты, нитриды	То же
вольфрам	3000	То же	»
сплав вольфрам — молибден	2500	»	»
Графит	2500	Фториды, сульфиды, нитриды, фосфиды	Фторсодержащая
Окислы:			
алюминия	1800	Металлы, арсениды, фосфиды	Вакуум, инертная, окислительная и восстановительная
циркония	2500	То же	То же
магния	2500	»	»
Карбиды, нитриды	2500	»	Инертная
Металлы:			
платина	1500	Фториды, вольфраматы, молибдаты, германаты, окислы	Вакуум, инертная, фторсодержащая
родий	1700	То же	То же
сплавы платиноидов	1650	»	»
Плавленый кварц	1200	Металлы, сульфиды, арсениды, фосфиды, нитриды	Вакуум, окислительная
Викор	1000	То же	То же
Металлы:			
железо	1300	Окислы, органические соединения, фториды	Вакуум, восстановительная, инертная
медь	800	Органические соединения	То же
алюминий	500	То же	»
Пирекс	600	Органические соединения, металлы	Окислительная, инертная, вакуум
Тефлон	200	Металлы, органические соединения	Окислительная, вакуум, нейтральная, восстановительная, фторсодержащая

мосфере (воздух, кислород). Вакуум используется для химической очистки расплава от растворенных газов, летучих примесей и продуктов термической диссоциации. Глубина вакуума определяется упругостью пара кристаллизующего вещества и температурой расплава. Наиболее часто используется вакуум порядка $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

Возможность применения вакуума ограничена тем, что при температурах, превосходящих 800°C , и вакууме хуже 10^{-4} мм рт. ст. интенсивны реакции окисления, ведущие к разрушению металлических нагревателей и контейнеров. В вакууме выращивают монокристаллы металлов (алюминий, медь, железо и др.), полупроводников (кремний, германий и др.), диэлектриков (флюорит, корунд, иттрий-алюминиевый гранат и др.).

С целью снижения интенсивности испарения вещества очень широко используется нейтральная атмосфера. Она получила распространение в практике выращивания монокристаллов ряда тугоплавких окислов и их соединений, а также сульфидов, нитридов, фторидов, арсенидов и др. Преимущественное использование в качестве атмосферы кристаллизации гелия, аргона и азота обусловлено тем, что для этих газов разработаны эффективные системы химической очистки.

Восстановительная атмосфера используется для предотвращения реакций окисления в расплаве. Например, при кристаллизации флюорита CaF_2 атмосфера фтористого водорода препятствует развитию реакций гидратации с образованием CaHCO_3 , а кристаллизация металлов в атмосфере водорода позволяет получать бескислородные монокристаллы.

Кислородсодержащая атмосфера (воздух, кислород) используется в случае выращивания монокристаллов, у которых имеет место обеднение состава по кислороду. В отличие от инертной возможность применения окислительной атмосферы определяется температурой кристаллизации, материалом контейнера и элементов конструкции печи. Если конкретные экспериментальные условия не позволяют использовать при кристаллизации окислительную атмосферу, то процесс проводят в нейтральной атмосфере, а выращенный кристалл в дальнейшем подвергают термическому отжигу в атмосфере кислорода при $(\frac{1}{2} - \frac{2}{3})T_{\text{пл}}$. Эту операцию называют кислородным отжигом.

Давление атмосферы кристаллизации определяется величиной упругости пара кристаллизующего вещества. Различают кристаллизацию при нормальном давлении (1 атм), средних давлениях (до 200 атм) и высоких давлениях (свыше 200 атм). Подавляющее большинство кристаллов выращивают при нормальном газовом давлении, так как использование средних и высоких давлений связано с техническими трудностями. Однако при выращивании ряда полупроводниковых кристаллов (сульфидов, нитридов, арсенидов и др.) зачастую применяются средние по величине газовые давления.

Успешное применение газовых сред определяется эффективностью системы их химической очистки, главным образом от кислорода и влаги. Методы очистки делятся на три группы: первая группа методов основана на термодиффузии газа через мембрану. Например, глубокая очистка водорода производится его диффузией через палладиевую пластинку при температуре $300-400^\circ\text{C}$. Вторая группа основана на адсорбции посторонних примесей молекулярными ситами. Эта группа методов получила распространение в связи с очисткой от таких примесей, как кислород, азот, влага. И, наконец, третья группа методов основана на химическом взаимодействии примесей, содержащихся в газе, с образованием химически прочных соединений: окислов, нитридов, фторидов и др. В общей схеме очистки газов, как правило, используется сразу несколько методов очистки.

10. Основные методы выращивания монокристаллов из расплава

Вся совокупность методов выращивания монокристаллов из расплава делится на две группы:

1) методы с большим объемом расплава (методы Киропулоса, Чохральского, Стокбаргера, Брэдджмена);

2) методы с малым объемом расплава (методы Вернейля и зонной плавки).

Величина объема расплава влияет на характер и интенсивность ряда физико-химических процессов, происходящих в расплаве. Расплавленное вещество может подвергаться термической диссоциации, а продукты диссоциации испаряться в атмосферу. Для подобных веществ, как было указано в п. 9.1. гл. II, следует ограничить время пребывания в расплавленном состоянии, иными словами, их следует выращивать методами с малым объемом расплава. То же условие должно выполняться для веществ, расплавы которых активно взаимодействуют с материалом контейнера и с кристаллизационной атмосферой; чем меньше объем их расплава, тем меньше будет загрязнение кристалла продуктами взаимодействия расплава с окружающей средой. Следует также обратить внимание на резкое различие условий конвекции для обеих групп методов. Ясно, что в большом объеме расплава конвективные потоки, обусловленные разностью температур в разных участках расплава, развиваются свободно и конвективный перенос вещества и примесей играет заметную роль. В то же время в малом объеме расплава конвекция не может получить такого развития и перенос осуществляется путем диффузии. Наиболее ярким примером влияния объема расплава на качество растущего кристалла может служить резкое различие распределения примеси в цилиндрических кристаллах, выращенных направленной кристаллизацией и зонной плавкой. Направленная кристаллизация относится к методам с большим объемом расплава; расплав, помещенный в цилиндрический контейнер, перемещается в холодную область печи, так что кристалл, зарождающийся в более холодном конце контейнера, постепенно разрастается и наконец занимает весь контейнер. Зонная плавка — метод с малым объемом расплава. С его помощью также можно выращивать цилиндрические кристаллы, которые получаются продвижением узкой зоны расплава через исходный поли- или монокристалл. Распределение примеси с коэффициентом захвата $K < 1$ по длине выращенного кристалла для этих двух методов приведено на рис. 192. При направленной кристаллизации уровень содержания примеси в среднем участке кристалла сохраняется постоянным, следовательно, этот метод выращивания предпочтителен для примесного активирования кристаллов. При зонной плавке начальный участок кристалла содержит меньше примеси, чем исходный реактив, и этот метод с успехом применяется для очистки кристаллов.

10.1. Методы Киропулоса и Чохральского. Метод Киропулоса заключается в том, что рост кристалла осуществляется путем плавного снижения температуры расплава с помощью специального холодильника. Возможно либо спонтанное зарождение (рис. 193, а), либо кристаллизация на затравку, опускаемую сверху до соприкосновения с расплавом (рис. 193, б). Спонтанное зарождение может быть осуществлено локальным охлаждением дна контейнера, например струйкой холодного газа (рис. 193, а). Такой способ позволяет закристаллизовать весь объем расплава в условиях сниженных температурных градиентов, ~ 1 град/мм (Schmid, Viechnicki, 1970). Метод Киропулоса получил развитие в связи с выращиванием крупных кристаллов весом в несколь-

Рис. 192

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

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

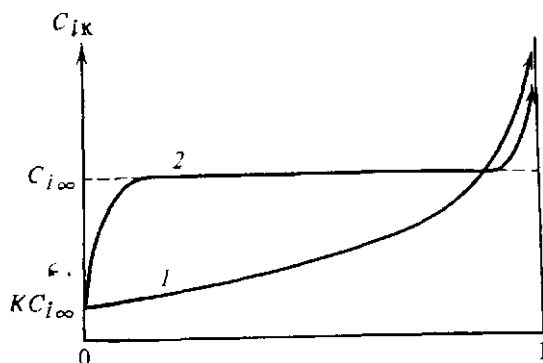


Рис. 193

Схемы аппаратов для выращивания кристаллов по методу Киропулоса путем спонтанной кристаллизации (а) и на затравку (б)

- 1 — растущий кристалл,
2 — расплав,
3 — тигель,
4 — нагреватель,
5 — термопара.

Стрелками показан поток холодного газа

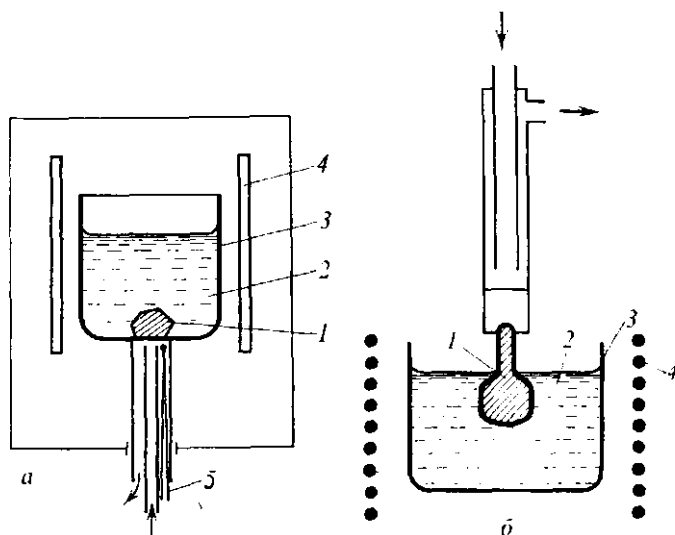
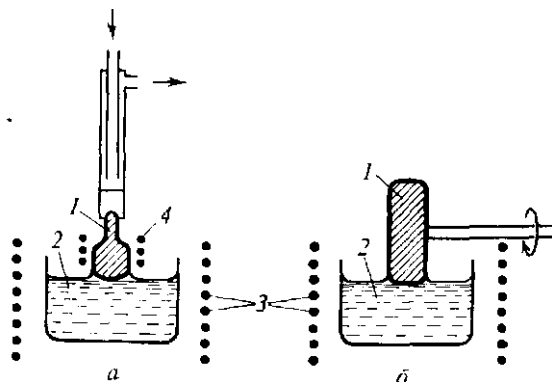


Рис. 194

Схемы аппаратов для выращивания монокристаллов в форме стержней (а) и дисков (б) методом Чохральского

- 1 — растущий кристалл,
2 — расплав,
3 — нагреватель,
4 — дополнительный нагреватель.

Стрелками показан поток воды или холодного газа и вращение кристалла



ко килограммов. Существенным недостатком метода является непостоянство скорости выращивания, поскольку теплообмен по мере разраствивания кристалла меняется сложным образом. С помощью этого метода выращивают кристаллы фторидов, хлоридов и др. Он успешно используется и для выращивания монокристаллов корунда.

Метод Чохральского (рис. 194) отличается от метода Киропулоса тем, что температура расплава поддерживается постоянной, а кристалл по мере его

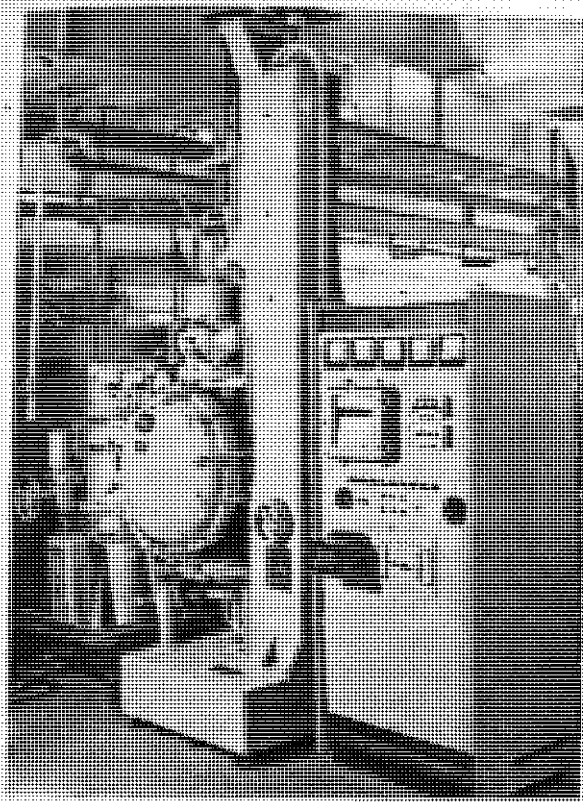


Рис. 195
Кристаллизационная установка «Киноварь»

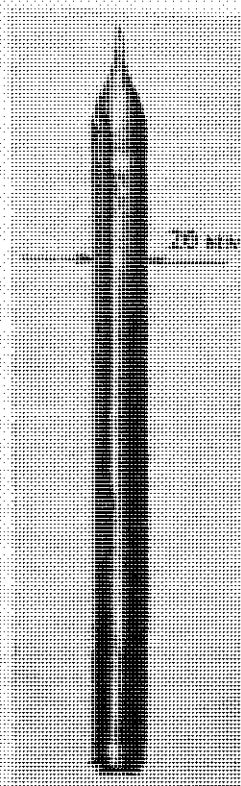


Рис. 196
Монокристалл кремния, выращенный методом Чохральского

роста медленно вытягивается из расплава. Это позволяет поддерживать практически постоянной скорость кристаллизации. Скорость вытягивания зависит от физико-химических характеристик кристаллизующего вещества и от диаметра кристалла. Она лежит в интервале 1—80 мм/ч. Температуру расплава и скорость кристаллизации, определяемую скоростью теплоотвода, можно менять независимо.

Расплавление вещества осуществляется в металлическом тигле обычно с помощью высокочастотного или омического нагрева. На рис. 195 приведена фотография кристаллизационной установки «Киноварь», снабженной высокочастотным нагревом от мотор-генератора и имеющей систему программированного прецизионного стабилизированного нагрева тигля. На рис. 196 показан кристалл кремния, выращенный методом Чохральского.

Среди преимуществ метода следует выделить: отсутствие прямого контакта между стенками тигля и кристаллом, что способствует получению ненапряженных монокристаллов; возможность извлечения кристалла из расплава на любом этапе выращивания, что важно в связи с исследованием условий выращивания; возможность изменения геометрической формы кристалла при варьировании температуры расплава и скорости выращивания. Последнее используется для получения малодислокационных и бездисло-

кационных кристаллов: задавая специальную программу вытягивания, добиваются вначале уменьшения диаметра кристалла, при этом большая часть дислокаций выходит на боковые стенки кристалла в месте сужения, т. е. покидает кристалл (выклинивается). Затем диаметр кристалла вновь увеличивают, и плотность дислокаций в нем становится очень малой, так как новые дислокации не возникают. Такой способ получил название способа пережима (Dash, 1958).

Для того чтобы избежать возможного нарушения стехиометрии расплава из-за испарения летучих компонентов исходного вещества, свободную поверхность расплава изолируют от атмосферы слоем флюса, т. е. жидким слоем специально вводимого вещества, не смешивающегося с расплавом и не образующего с ним химически прочных соединений.

Указанные положительные стороны обеспечили методу Чохральского широкое распространение, особенно в связи с выращиванием монокристаллов кремния, германия, корунда (Al_2O_3), иттрий-алюминиевого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ниобата лития LiNbO_3 , фосфида и арсенида галлия и др. («Рубин и сапфир», 1974; Соскаупе, 1968; Соскаупе и др., 1969). Этим методом впервые были получены бездислокационные кристаллы кремния и германия.

Существенный недостаток метода состоит в наличии разогреваемого контейнера, который может явиться источником загрязнения расплава. Попытки избавления от контейнера, выполненного из инородного материала, привели к созданию способа «холодного тигля», или способа гарниссажа.

Способ холодного тигля, или способ гарниссажа (Sterling, Warren, 1963; Александров и др., 1970), заключается в использовании водоохлаждаемого контейнера, состоящего из нескольких сегментов, изолированных друг от друга (рис. 197, 198). Расплавление вещества осуществляется индукционными токами. При этом слой кристаллизующегося вещества, прилегающий к холодному контейнеру, остается не расплавленным и образует вместе с закристаллизовавшейся корочкой гарниссаж, в котором и содержится расплав. Поддержание устойчивого положения границы раздела расплав — гарниссаж осуществляется путем управления мощностью нагревателя. Если кристаллизующееся вещество при комнатной температуре и даже вблизи от температуры плавления имеет низкую электропроводность, то до начала индукционного нагрева используется предварительный подогрев вещества до температуры, при которой его электропроводность резко возрастает (до $2\text{--}10\text{ ом}^{-1}\text{ см}^{-1}$). Частота токов последующего индукционного нагрева $2\text{--}7\text{ МГц}$. Для предварительного подогрева индукционными токами пользуются введением в исходную шихту кусочков металла, входящего в состав кристаллизующегося вещества. Например, при выращивании монокристаллов корунда вводимые в шихту кусочки алюминия окисляются при нагревании на воздухе, образуя кристаллизующееся вещество. Таким способом получают кристаллы диаметром $\sim 20\text{ мм}$ и длиной $\sim 100\text{ мм}$.

Дальнейшее развитие метода Чохральского было осуществлено Степановым (Степанов, 1969). Он предложил вытягивать кристалл через фильеру — поплавок, помещенный на поверхность расплава (рис. 199). Фильера задает форму кристалла и называется формообразователем. На рис. 200 показаны различные виды формообразователей, позволяющие выращивать монокристаллы сложных геометрических форм: стержни, трубы, пластины и др. Принцип формообразования заключается в том, что нужная форма вещества создается первоначально в жидком состоянии (главным образом за счет капиллярного эффекта) и затем переводится в твердое состояние. Условия ведения процесса определяются следующими основными характеристиками:

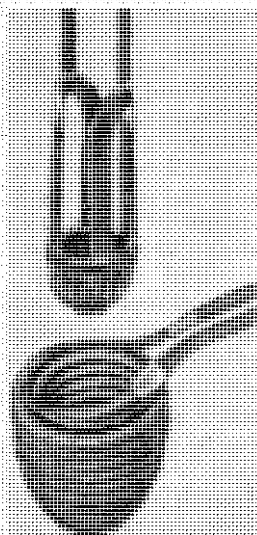


Рис. 197

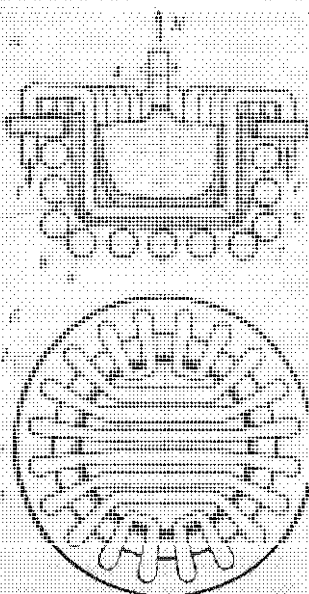


Рис. 198

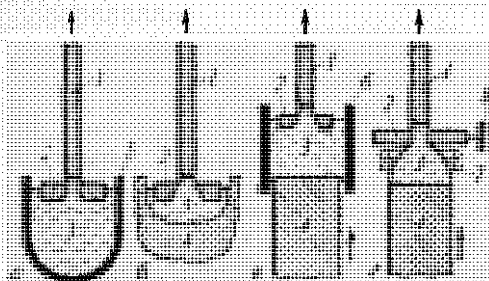


Рис. 199

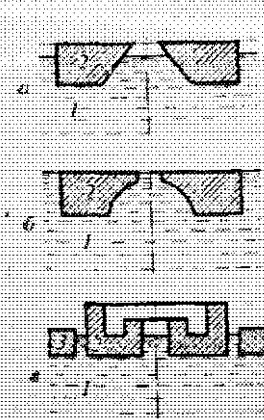


Рис. 200

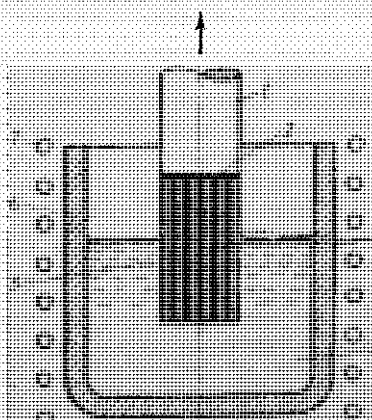


Рис. 201

Рис. 197

Вверху — охлаждающий тигель, внизу — индуктор (Sterling, Waggon, 1963)

Рис. 198

Схема способа гарнессажа (Александров и др., 1970)

а — сечение аппарата,
б — вид контейнера сверху;
1 — трубки контейнера,
2 — кварцевое защитное кольцо,
3 — кольцо из фторопласта,
4 — растущий кристалл,
5 — кварцевая стенка,
6 — расплав,
7 — слой закристаллизовавшегося расплава,
8 — несплавившаяся шихта,
9 — индуктор.
Стрелками показано движение окладителя (I) и вытягивание кристалла (II)

Рис. 199

Схемы вариантов способа Степанова (Степанов, 1969)

1 — растущий кристалл,
2 — формообразователь,
3 — расплав,
4 — твердый материал для плавки,
5 — тигель,
6 — держатель расплава,
7 — индуктор для плавления,
8 — опора для формообразователя.

Стрелками показаны вытягивание кристалла и подача материала

Рис. 200

Различные типы формообразователя (Степанов, 1969)

1 — расплав;
2 — формообразователь;
3 — крышка, закрывающая поверхность расплава

Рис. 201

Схема вытягивания кристалла (показано стрелкой) с помощью капиллярного формообразователя

1 — растущий кристалл,
2 — пленка расплава,
3 — капилляр,
4 — расплав,
5 — формообразователь,
6 — тигель,
7 — индуктор

температурой в зоне кристаллизации, скоростью вытягивания и интенсивностью охлаждения растущего кристалла.

С целью вытягивания нитей, пластин и монокристаллов, имеющих поперечное сечение сложной формы, Млавским с сотрудниками (см. (Labelle, Mlavsky, 1968)) был предложен способ, который, по существу, явился дальнейшим развитием способа Степанова. Этот способ заключается в том, что расплав по капиллярам формообразователя заданного профиля натекает на его торец (рис. 201). При вытягивании кристалла пленка расплава непрерывно пополняется за счет капиллярных сил, движущих расплав из тигля к торцу формообразователя. Скорость вытягивания корундовых нитей диаметром 0,1 мм равна 500 мм/мин.

Метод Чохральского (его видоизменения) оказался одним из первых методов, на основе которого создана система полной автоматизации процесса выращивания монокристаллов с управлением от электронно-вычислительной машины (Kyle, Zudzik, 1973). Основным элементом этих систем является датчик регулирования, который должен обладать высокой чувствительностью и точностью, а также высокой надежностью при длительной его эксплуатации.

Автоматические системы, разработанные для метода Чохральского, основываются на точном и непрерывном взвешивании тигля с расплавом или кристалла в процессе его выращивания. Задавая определенную программу изменения веса тигля с расплавом во времени, можно соответственно задать закон изменения веса кристалла, так как эти характеристики взаимосвязаны. **10.2. Метод Стокбаргера — Бриджмена.** Метод Стокбаргера — Бриджмена, или метод направленной кристаллизации, отличается от методов Чохральского и Киропулоса тем, что закристаллизовывается весь объем расплава, помещаемого обычно в цилиндрический контейнер. Этот метод технически прост и позволяет выращивать кристаллы заданного диаметра подбором соответствующего контейнера. Однако влияние контейнера теперь не ограничивается возможным загрязнением расплава; упругое взаимодействие стенок контейнера с кристаллом при охлаждении может привести к возникновению напряжений в кристалле.

В работах Таммана, Бриджмена, Стокбаргера, Обреимова и Шубникова (см. (Вильке, 1968)) рассмотрены два режима кристаллизации в контейнере: перемещением контейнера через зону расплавления и плавным снижением температуры в условиях постоянного градиента температурного поля. Эти режимы реализованы для двух вариантов: кристаллизации в вертикальном направлении и кристаллизации в горизонтальном направлении.

Наиболее часто применяется кристаллизация вертикальным перемещением (сверху вниз) контейнера с веществом через зону плавления (см. (Багдасаров, 1972)). Для создания необходимых градиентов температуры в зоне кристаллизации Стокбаргер применил тепловые экраны (см. рис. 202). На рис. 203 представлена фотография установки «Гранат-2» для кристаллизации по методу Стокбаргера. В этой установке использован омический нагрев. На рис. 204 схематично показаны основные типы омических нагревателей.

Метод Стокбаргера — Бриджмена позволяет выращивать монокристаллы спонтанным зарождением, а также на затравку. В случае спонтанного зарождения дно контейнера придает коническую форму. По мере опускания контейнера в холодную зону в вершине конуса возникают немногочисленные центры кристаллизации. Между образовавшимися кристалликами идет геометрический отбор (п. 19.2, гл. I), в результате остается один кристалл, который, разрастаясь, занимает все сечение контейнера.

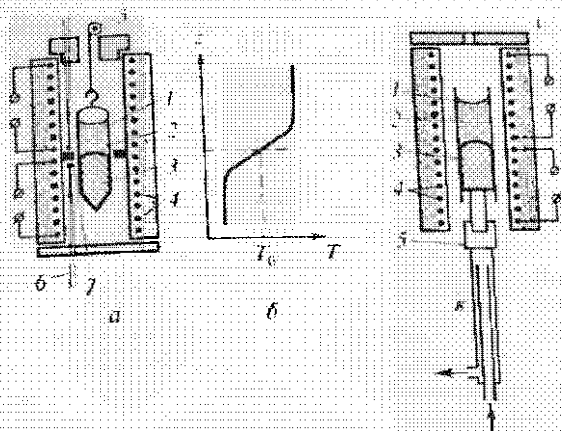


Рис. 202

Схемы способа Стокбергера (а и б) и распределение температуры вдоль печи (б)

T_0 — точка плавления кристаллизующего вещества;

1 — контейнер,
2 — расплав,
3 — растущий кристалл,
4 — нагреватель,
5 — устройство для опускания контейнера,
6 — термопара,
7 — тепловой экран.
Стрелками показан поток воды или холодного газа

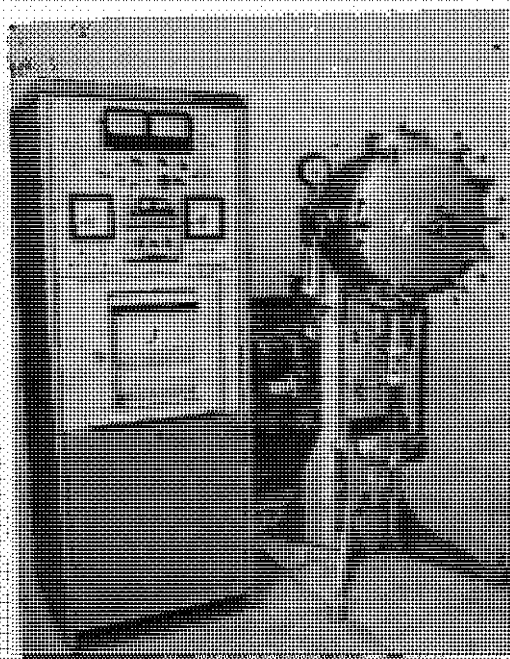


Рис. 203

Кристаллизационная установка «Гранат-2»

1 — кристаллизационная камера, 2 — механизм опускания контейнера, 3 — блок управления

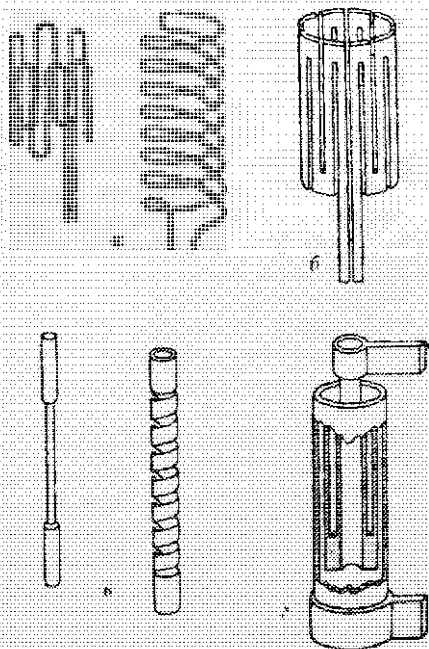


Рис. 204

Типы индукционных нагревателей

а — витые, б — расширительные, в — спиральные (спираль располагается вокруг контейнера с расплавленным веществом), г — комбинированный

Метод Стокбаргера—Бриджмена используется для выращивания широкого класса веществ. Наиболее часто, однако, он применяется для получения металлических, органических, а также ряда диэлектрических монокристаллов: окислов, фторидов, сульфидов, галогенидов и др. На рис. 205 приведена фотография монокристалла лейкосапфира Al_2O_3 , выращенного с помощью этого метода.

В последние годы значительное развитие получила горизонтальная направленная кристаллизация в контейнере, имеющем форму лодочки (метод «лодочка»). Эта методика, позволяющая выращивать монокристаллы в форме пластин, успешно применена для выращивания крупных монокристаллов корунда Al_2O_3 и иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (рис. 206) (Рубин и сапфир, 1974, с. 20—35; Багдасаров, 1972). Ее схема представлена на рис. 207. Основное отличие кристаллизации в горизонтальном направлении от кристаллизации в вертикальном направлении заключается в том, что высота расплава на протяжении всего процесса остается практически постоянной. Это условие способствует стабильности процесса кристаллизации. Кроме того, развитое зеркало расплава, характерное для горизонтальной направленной кристаллизации, позволяет обеспечить испарение посторонних примесей во время кристаллизации. Кристаллы имеют пластинчатую форму, удобную для технических применений. Способ горизонтальной направленной кристаллизации позволяет выращивать кристаллы на затравку, устанавливаемую в начало контейнера (см. рис. 207), и получать плоские кристаллы таких крупных размеров, которые трудно получить другими способами. На рис. 208 приведена фотография горизонтальной кристаллизационной установки типа «Сапфир-1» с омическим нагревом. Блок-схема этой установки показана на рис. 209, а на рис. 210 — схема расположения вольфрамового нагревателя и молибденовых экранов. Такая система обладает высокой надежностью и позволяет проводить кристаллизацию в области $2000^\circ C$ без капитального ремонта в течение 3—5 месяцев.

10.3. Метод Вернейля. Метод Вернейля, называемый иначе методом плавления в пламени, относится к методам кристаллизации с ограниченной зоной расплава (рис. 211). Он заключается в том, что вещество в виде порошка (размер частиц 2—100 мкм) сыплется из бункера через газовую горелку и попадает на верхний оплавленный торец монокристаллической затравки, медленно опускающейся с помощью специального механизма. Пролетая через кислородно-водородное пламя, частицы шихты оплавляются и попадают в тонкую (толщиной ~ 0.1 мм) пленку расплава. Так как затравка медленно опускается, то пленка расплава кристаллизуется с нужной скоростью, постоянно пополняясь сверху. При согласованном расходе шихты, водорода и кислорода и скорости опускания затравки толщина пленки поддерживается практически постоянной.

На рис. 212 приведена фотография установки КАУ-1 для кристаллизации по методу Вернейля. Эта установка позволяет выращивать кристаллы в форме стержней диаметром до 20 мм и длиной до 500 мм (рис. 213). С целью уменьшения остаточных напряжений в кристаллах разработаны различные конструкции газовых горелок, создающие дополнительный обогрев кристалла при его росте. В этом случае диаметр кристалла может достигать 40 мм.

Распространение метода Вернейля связано с успешным его применением для выращивания монокристаллов рубина, лейкосапфира, алюмомагнезевой шпиннели $MgAl_2O_4$ и рутила TiO_2 .

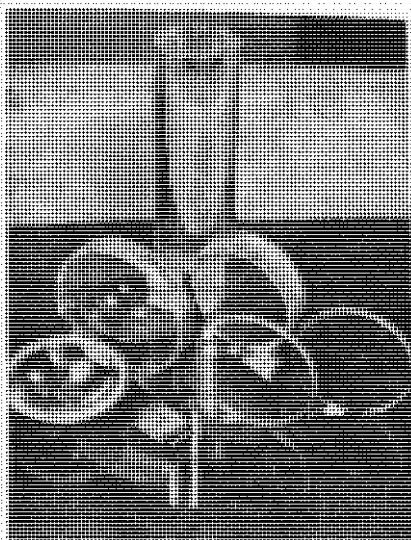


Рис. 206

Рис. 205
Монокристалл лейкосапфира, выращенный методом Стокбаргера, и изделия из него

Рис. 206
Монокристаллическая пластина лейкосапфира в лодочке (фото Х. С. Багдасарова)

Рис. 207
Схема горизонтальной направленной кристаллизации
1 — заправка,
2 — кристалл,
3 — расплав,
4 — контейнер,
5 — нагреватель.

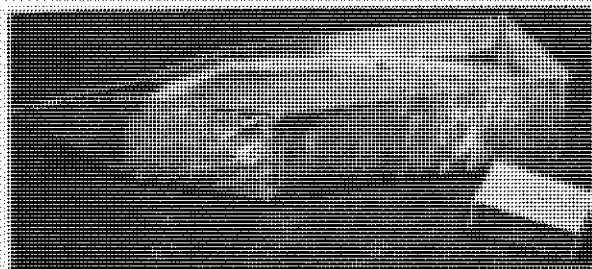


Рис. 206

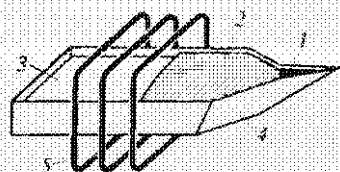


Рис. 207

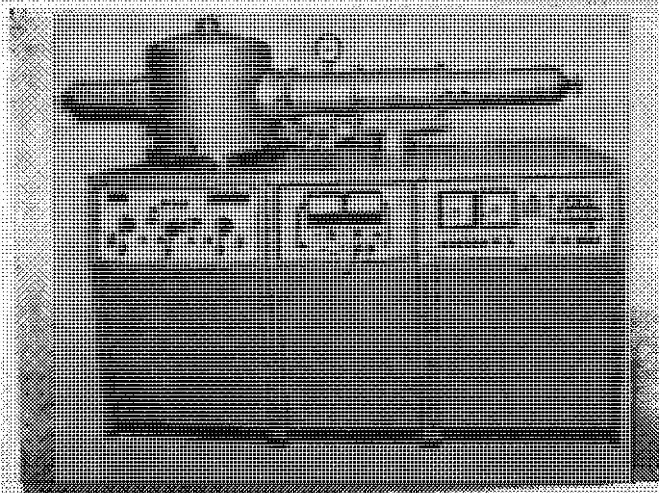
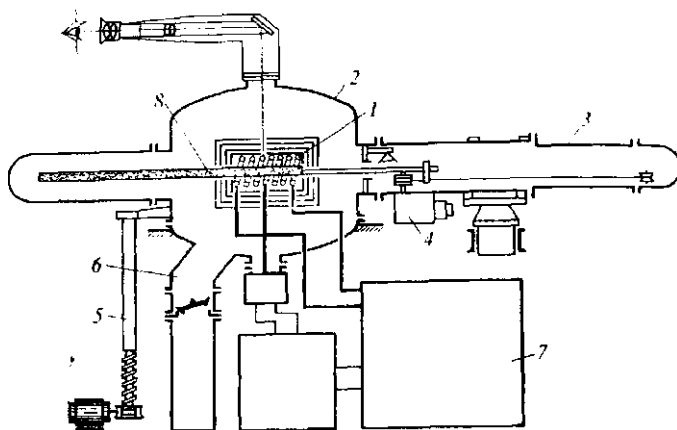


Рис. 208
Кристаллизационная установка «Сапфир-1»

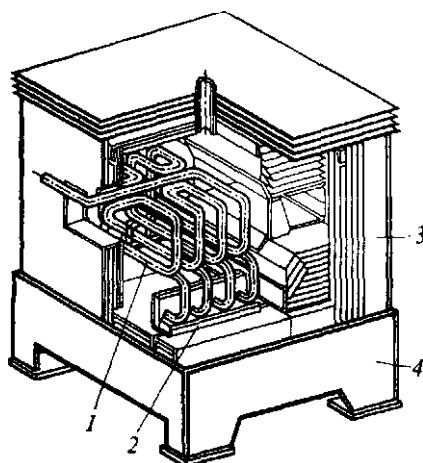
Р и с. 209
Блок-схема установки «Сол-фр-1»

- 1 — нагреватель,
- 2 — вакуумная камера,
- 3 — приемник кристаллов,
- 4 — механизм перемещения,
- 5 — механизм подъема колпака вакуумной камеры,
- 6 — диффузионный насос,
- 7 — блок электрического питания,
- 8 — контейнер с кристаллизующим веществом



Р и с. 210
Расположение нагревателя и экранов

- 1 — вольфрамовый нагреватель,
- 2 — опоры нагревателя,
- 3 — молибденовые экраны,
- 4 — подставка



Метод Вернейля обладает рядом преимуществ, среди которых следует выделить:

отсутствие контейнера, в результате чего снимаются проблемы физико-химического взаимодействия расплава с материалом контейнера, а также проблема возникновения остаточных напряжений из-за упругого воздействия стенок контейнера;

возможность проведения процесса кристаллизации в области 2000°C на воздухе, причем окислительно-восстановительный потенциал атмосферы кристаллизации регулируется за счет изменения относительного содержания кислорода и водорода в пламени;

техническую простоту и доступность наблюдения за ростом кристаллов.

Метод Вернейля, однако, имеет определенные недостатки, к которым следует отнести:

трудность подбора оптимального соотношения между скоростью опускания затравки, подачей шихты и расходом рабочих газов;

возможность попадания в расплав примесей из рабочих газов, поскольку расход их значителен (O_2 $0,7 \text{ м}^3/\text{ч}$, H_2 $1,5\text{—}2 \text{ м}^3/\text{ч}$), а также из воздуха и керамики печи;

развитие высоких температурных градиентов в зоне кристаллизации

(30—50 град/мм), способствующих возникновению в кристаллах больших внутренних напряжений (до 10—15 кг/мм²).

Метод Вернейля технически просто позволяет видоизменять форму растущего кристалла. Например, несоосность горелки и механизма перемещения позволяет выращивать кристаллы в форме труб (рис. 214, а). Этот способ позволяет также получать керамические трубы, используемые для изготовления муфелы печи аппарата Вернейля.

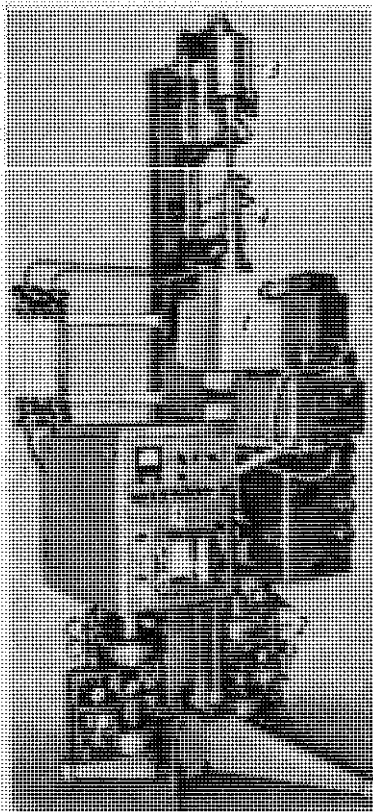
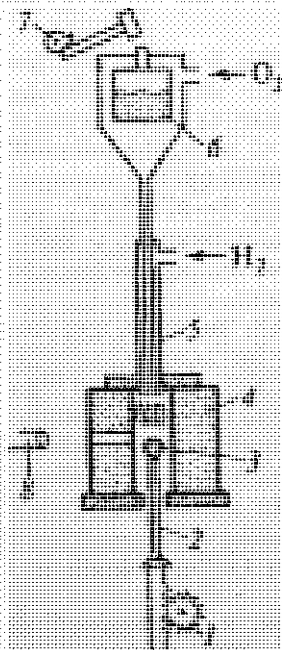


Рис. 211

Схема установки для выращивания кристаллов по методу Вернейля

- 1 — механизм опускания кристалла,
- 2 — кристаллодержатель,
- 3 — растущий кристалл,
- 4 — муфель,
- 5 — горелка,
- 6 — бункер,
- 7 — механизм встряхивания,
- 8 — катетометр

Рис. 212

Кристаллизационная установка ККУ-1

- 1 — кристаллизационная камера,
- 2 — механизм опускания,
- 3 — бункер,
- 4 — горелка,
- 5 — блок управления

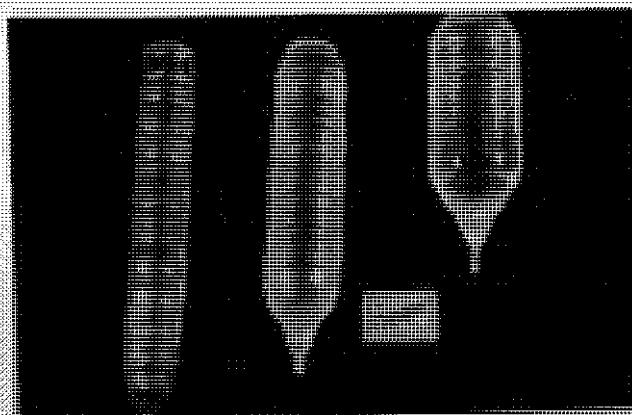
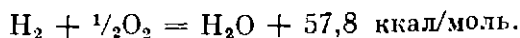


Рис. 213

Монокристаллы германия и серы, полученные методом Вернейля

На рис. 214, б, в приведены различные схемы аппарата Вернейля, позволяющие выращивать монокристаллы пластинчатой формы, а также в форме дисков, полусфер и конусов.

Газопламенный нагрев, используемый в аппарате Вернейля, основан на выделении теплоты при реакции



Максимально возможная температура в кислородно-водородном пламени порядка 2500°C . Она ограничена тем, что при более высоких температурах идет диссоциация продуктов горения, сопровождающаяся поглощением тепла.

Для повышения температуры в аппарате Вернейля используют другие источники нагрева: плазменный, электронно-лучевой, радиационный, электродуговой и др.

Плазменный нагрев заключается в реакциях ионизации, а затем деионизации одно- и двухатомных газов, таких, как аргон, гелий, азот, кислород, а также их смесей. Ионизация этих газов осуществляется либо электродуговым разрядом, либо с помощью индукции на частоте 4—8 Мгц. На рис. 215 представлена схема аппарата с плазменным нагревом. Несмотря на возможность получения таким методом сверхвысоких температур ($\sim 16\,000^\circ\text{C}$), его использование ограничено техническими трудностями, связанными с подачей шихты в пленку расплава. Поток шихты сильно влияет на распределение температуры в плазме, а следовательно, на ее стабильность.

Представляет интерес радиационный (световой) нагрев, когда излучение вольфрамовой лампы мощностью 5—10 квт фокусируется на торец затравки, а затем осуществляется рост по методу Вернейля (рис. 216). Такая система удобна особенно для поисковых исследований, так как позволяет изолировать источник нагрева от кристаллизационной камеры. С помощью этой системы технически просто создать контролируемую атмосферу, а также нужную ее чистоту, однако кристаллы растут напряженными. На установке, схема которой приведена на рис. 216, были получены тугоплавкие кристаллы корунда, магний-алюминиевой шпинели (MgAl_2O_4), рутила (TiO_2), окиси иттрия (Y_2O_3) и др.

Близкой к методу Вернейля является кристаллизация в электрической дуге, отличающейся тем, что наряду с получением высокой температуры создается направленный поток электрически заряженного вещества (рис. 217). Такой способ получил распространение для выращивания монокристаллов металлов, полупроводников, а также диэлектриков, обладающих существенной электропроводностью вблизи температуры плавления.

10.4. Зонная плавка. Зонная плавка (рис. 218) заключается в последовательном проплавлении слитка исходного вещества. Она получила развитие в работах Пфанна в связи с очисткой вещества от посторонних примесей (Пфанны, 1970). В этом методе создается узкая зона расплава, а затем путем перемещения слитка или нагревателя производится перекристаллизация образца.

Преимущество метода зонной плавки заключается в том, что он позволяет проводить многократную перекристаллизацию образца и тем самым предоставляет возможность проводить химическую очистку вещества, а также добиваться равномерного распределения активатора по длине кристалла. Кроме того, при выращивании термически неустойчивых веществ можно, сводя к минимуму ширину зоны расплава, значительно уменьшить степень нарушения их стехиометрии.

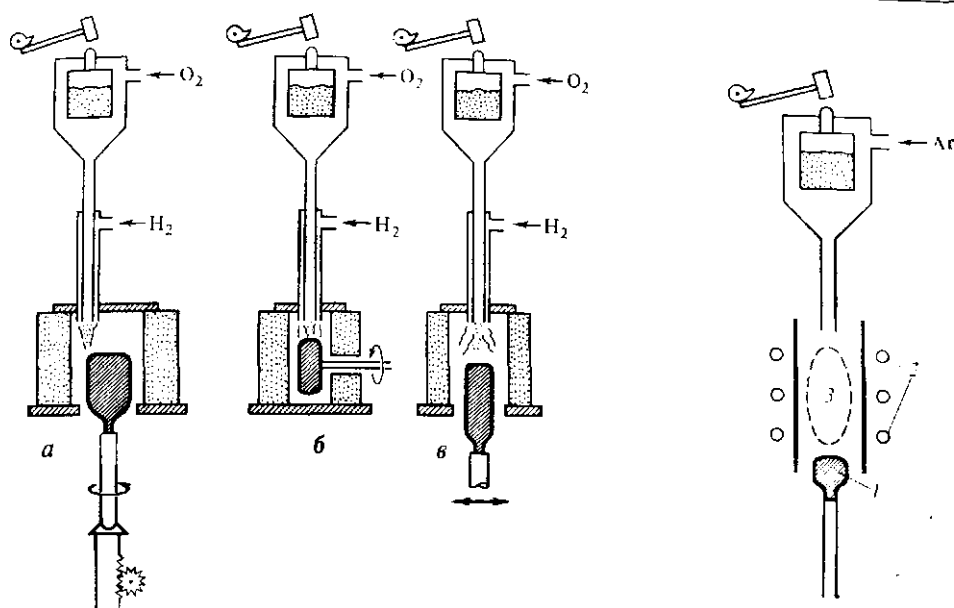


Рис. 214

Видоизмененные установки для выращивания монокристаллов в форме труб (а), дисков (б), пластин (в) по методу Вернейля

На рис. в стрелкой показано движение кристалла

Рис. 215

Схема установки с плазменным нагревом

1 — растущий кристалл, 2 — индуктор, 3 — плазма

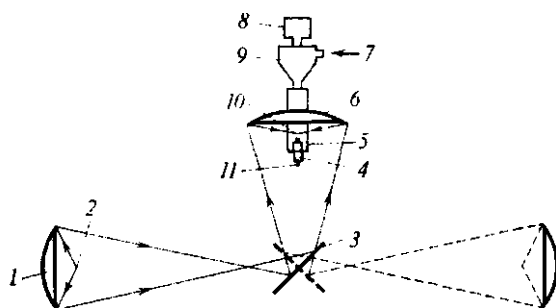


Рис. 216

Схема установки с лучевым (световым) нагревом

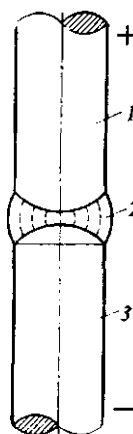
1 — главный рефлектор,	6 — вспомогательный рефлектор,	9 — бункер,
2 — дуга,		10 — фокус оптической системы,
3 — контрольное зеркало,	7 — поток газа,	11 — выпуск газа
4 — держатель образца,	8 — вибратор,	
5 — камера печи,		

Вторая дуга (справа) включается на время замены электродов (De LaRue, Halden, 1960)

Рис. 217

Схема кристаллизации в электрической дуге

1 — исходный поликристалл, 2 — дуговой разряд, 3 — монокристалл

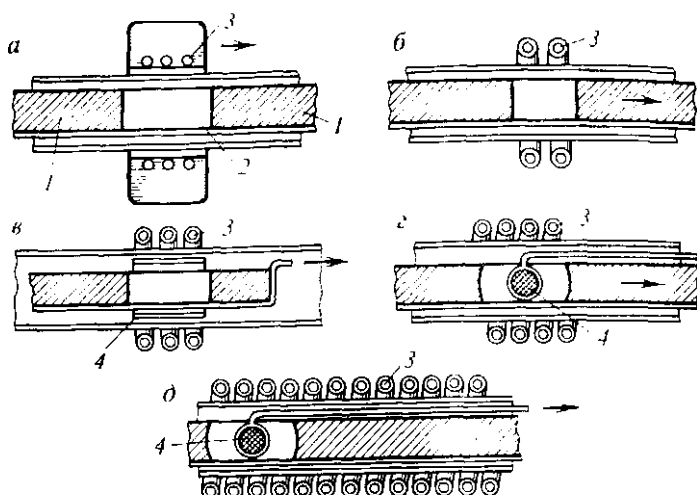


Р и с. 218

Зонная плавка

- а — омический нагрев,
 б — прямой индукционный нагрев,
 в — θ — индукционный нагрев с промежуточным нагревателем (Пфани, 1970);
 1 — твердая фаза,
 2 — расплав,
 3 — нагреватель,
 4 — промежуточный нагреватель.

Стрелкой показано движение нагревателя (а), контейнера (б—в) или промежуточного нагревателя (в)



Различают зонное плавление в вертикальном и горизонтальном направлениях. Перемещение зоны по вертикали особенно удобно для кристаллизации без контейнера: благодаря поверхностному натяжению расплав не растекается. Максимальная высота зоны $h_{\max}$ пропорциональна коэффициенту поверхностного натяжения α :

$$h_{\max} \simeq 2,8 \sqrt{\alpha / \rho_{\text{ж}} g}, \quad (25)$$

где α — поверхностное натяжение, $\rho_{\text{ж}}$ — плотность расплава, g — ускорение силы тяжести.

Низкочастотные электромагнитные поля в сочетании с соответствующей конструкцией высокочастотного индуктора позволяют создать постоянно действующую на расплав силу, направленную снизу вверх, и за счет этого поддерживать расплавленную зону, не давая ей растечься. Этот метод поддержки материала с помощью высокочастотного поля без механического контакта называется левитацией. Она обусловлена взаимодействием внешнего высокочастотного поля с полем, индуцированным вихревыми токами в расплаве (Пфани, 1970). Сила левитации

$$F \sim \Pi I, \quad (26)$$

где Π — магнитное поле, индуцированное в расплаве высокочастотным полем, и I — ток в расплаве. Сила левитации используется при бестигельной вертикальной и горизонтальной зонной плавке веществ с низким отношением $\alpha / \rho_{\text{ж}}$.

Бестигельная зонная плавка замечательна тем, что, благодаря отсутствию контейнера, создает прецизионно чистые условия кристаллизации. Эта методика чаще всего используется для выращивания монокристаллов металлов и полупроводников, расплавы которых обладают высоким поверхностным натяжением; она успешно применена для выращивания крупных (диаметром до 100 мм) бездислокационных монокристаллов кремния.

Для кристаллов диэлектриков чаще применяется контейнерный метод зонной плавки, особенно с перемещением зоны в горизонтальном направлении. Попытки свести к минимуму влияние стенок контейнера привели к использованию способа «холодного тигля» для горизонтальной зонной плавки

(Sterling, Warren, 1963). На рис. 219 показана схема такого способа, позволяющего получить монокристаллы титана и кремния.

Для создания зоны расплава широкое распространение получил высокочастотный нагрев (токами частотой 50—400 кГц), который в случае веществ с высокой электропроводностью осуществляется прямым нагревом образца (см. рис. 218, б), а в случае низкой электропроводности — использованием промежуточного нагревательного элемента (см. рис. 218, в—д) из тугоплавкого металла (обычно платины, сплава платина-родий, придия, молибдена, вольфрама).

Кроме индукционного нагрева, распространение получили электронно-лучевой нагрев и радиационный (световой) нагрев. В последние годы интенсивно развивается способ лазерного нагрева.

Электронно-лучевой нагрев (рис. 220) используется при выращивании тугоплавких металлов методом бестигельной зонной плавки. Этот способ нагрева, однако, из-за интенсивного рассеяния электронов в газовой атмос-

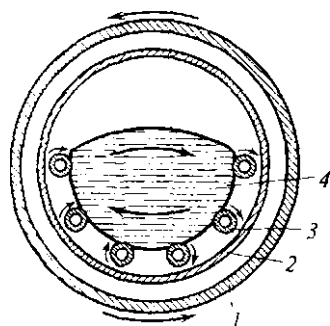


Рис. 219

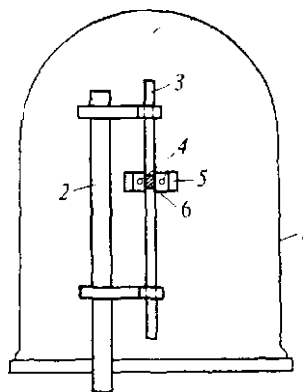


Рис. 220

Рис. 219

Схема «холодного тигля» для горизонтальной зонной плавки (Sterling, Warren, 1963)

- 1 — индуктор,
- 2 — кварцевая труба,
- 3 — водоохлаждаемые серебряные трубки,
- 4 — расплав.

Стрелками показано направление тока. Расплав удерживается за счет поверхностного натяжения

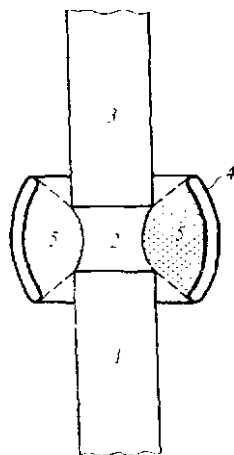


Рис. 221

Рис. 222

Схема метода дифференциального вытягивания (Пфани, 1970)

1 — исходный материал, 2 — расплав, 3 — подача энергии, обеспечивающей плавление, 4 — растущий кристалл. Стрелками показано движение материала, вытягивание кристалла и его вращение

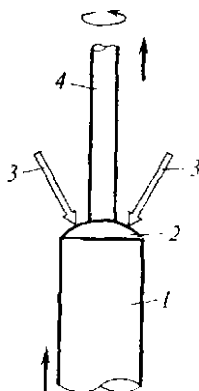


Рис. 222

Рис. 220

Схема электронно-лучевого нагрева (Пфани, 1970)

- 1 — вакуумный колпак,
- 2 — стойка,
- 3 — образец,
- 4 — катод (электронный эмиттер),
- 5 — отражатель,
- 6 — расплав

Рис. 221

Схема нагрева с помощью «холодного катода»

- 1 — растущий кристалл,
- 2 — зона расплава,
- 3 — исходный материал,
- 4 — катод,
- 5 — плазма

фере требует обязательной работы в вакууме не хуже 10^{-6} мм рт. ст. Среди его преимуществ следует выделить то, что на образец можно подать энергию значительно большей плотности, чем при индукционном нагреве, и таким образом плавить тугоплавкие металлы (например, Mo, W и др.). В случае материалов с низкой электропроводностью необходимо снимать накапливающиеся электрические заряды, что достигается наложением на образец токопроводящих сеток. Способом электронно-лучевой зонной плавки выращивают монокристаллы вольфрама, рения, молибдена и их сплавов. В качестве исходных материалов используются стержни, обладающие плотностью, близкой к плотности монокристалла. Если плотности различаются существенно, то нарушаются условия стабильности зоны расплава.

Способ «холодного катода» основан на электрическом разряде, создаваемом внутри полого катода, выполненного в форме кольца и окружающего зону плавления (рис. 221). При давлении Ag, O₂ и других газов в несколько миллиметров ртутного столба и напряжении на катоде в несколько киловольт электроны катода ионизуют газ и образуют плазму. Придавая внутренней стороне катода соответствующую форму, можно фокусировать поток электронов и ионов на образец. Этот способ нагрева был использован для выращивания монокристаллов лейкосапфира, иттрий-алюминиевого граната и др.

Среди видоизменений зонной плавки интерес представляют способы, которые сочетают элементы других методов выращивания. Например, метод дифференциального вытягивания (рис. 222), заключающийся в создании зоны расплава путем фокусирования энергии на торец исходного образца и вытягивании кристалла меньшего диаметра, чем исходный стержень.

Успешное развитие квантовой электроники позволило создать новые методики и способы кристаллизации, использующие лазерный нагрев. Лазерный источник нагрева предоставляет существенные преимущества: 1) малая угловая расходимость луча лазера позволяет вынести источник нагрева за пределы кристаллизационной камеры; 2) энергия передается в зону расплава высококогерентным электромагнитным полем излучения, что позволяет использовать для формирования температурного поля стандартную оптику; 3) при одномодовом режиме излучения реализуется однородное распределение энергии по сечению луча и имеют место наиболее высокие градиенты температуры на расстояниях, сравнимых с длиной волны излучения; 4) лазерный источник нагрева обладает малой инерционностью и 5) технологически достаточно прост. Большая удельная мощность лазерного излучения позволяет расплавлять строго ограниченный объем вещества, что особенно необходимо при бестигельной зонной плавке.

Наиболее подходящими для выращивания кристаллов являются лазерные источники, работающие в непрерывном режиме, поскольку они позволяют достичь высокостабильных условий кристаллизации.

В отличие от других источников нагрева лазерный источник излучает в довольно узком диапазоне длин волн. Эта особенность лазерных источников накладывает определенные ограничения на их применение. Дело в том, что для получения более совершенных кристаллов необходимо иметь возможность управлять температурными условиями на фронте кристаллизации. Однако создать необходимое распределение температуры в зоне кристаллизации подачей тепла от лазерного источника удастся лишь в том случае, когда кристалл прозрачен, а расплав непрозрачен для лазерного излучения. Следовательно, выбор того или иного лазерного источника определяется оптическими характеристиками кристаллизующего вещества.

Наиболее широкое распространение получили лазеры на CO_2 и на смеси $\text{CO}_2\text{—N}_2\text{—He}$, работающие в непрерывном режиме и обладающие большой энергией излучения при высоком КИД (до 20%). Применение указанных лазеров, однако, существенно ограничивает возможности получения качественных кристаллов, поскольку длина волны излучения этих лазеров лежит в области 10 мкм, в которой подавляющее большинство тугоплавких веществ непрозрачно как в жидкой, так и в твердой фазе. Большие возможности открывает применение более коротковолновых лазеров, например, твердотельных лазеров на основе кристаллов иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами трехвалентного неодима и дающего излучение в области 1 мкм. В указанной области кристаллы большинства тугоплавких диэлектриков обладают высокой прозрачностью, в то время как их расплавы непрозрачны. Данное обстоятельство позволяет создавать тепловые поля с нужными значениями осевых и радиальных градиентов температуры на фронте кристаллизации.

10.5. Перенос тепла в кристалле и расплаве. Для создания оптимального температурного режима выращивания необходим строгий учет процессов переноса, так как интенсивность этих процессов в зависимости от метода выращивания может существенно меняться. Известно, что теплообмен при кристаллизации может происходить путем теплопроводности, излучения и конвекции в жидкой фазе. Учет различных механизмов переноса тепла приводит прежде всего к необходимости рассмотрения трех случаев: $kl \gg 1$; $kl \sim 1$; $kl \ll 1$, где k — коэффициент поглощения, l — характеристический размер объекта вдоль направления теплового потока.

Первый случай соответствует непрозрачным средам, в которых перенос тепла осуществляется только за счет молекулярной теплопроводности. В этом случае распределение температуры подчиняется закону Фурье

$$q = -\kappa_m \text{grad } T \quad (27)$$

(q — поток тепла, κ_m — коэффициент теплопроводности, T — температура) и уравнению теплопроводности.

Второй случай соответствует полупрозрачным средам: излучение от источника нагрева, попавшее в кристалл, в нем и затухает. Перенос тепла осуществляется путем переизлучения. В данном случае еще возможно представить поток тепла в виде (27). Однако под коэффициентом теплопроводности следует понимать сумму

$$\kappa = \kappa_m + \kappa_r, \quad (28)$$

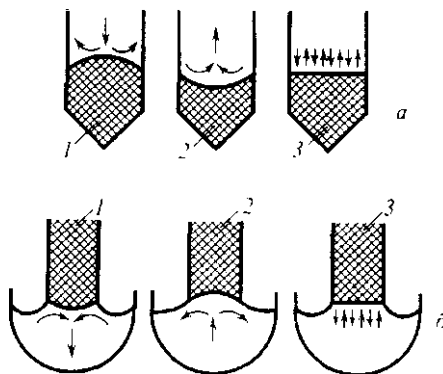
$$\kappa_r = 16n^2\sigma T^3/3k. \quad (29)$$

Здесь n — показатель преломления, σ — постоянная Стефана — Больцмана (Спэрроу, Сесс, 1971, с. 182). В общем виде доля молекулярной и радиационной составляющих теплопроводности определяется положением максимума функции Планка относительно полосы пропускания кристалла. В достаточно прозрачных кристаллах при высоких температурах перенос тепла может полностью определяться их оптическими свойствами. Это подтверждается примером кристаллизации диспрозий-алюминиевого граната, приведенным в п. 11.2, где описывается эффект грани.

Третий случай — случай прозрачных сред. При росте прозрачного кристалла излучение в нем не затухает, и на процесс переноса тепла существенное влияние оказывает излучение от нагревателя, стенок контейнера и др. В этом случае соотношение (27) не выполняется и уравнениями теплопроводности

Рис. 223

Конвективные потоки в расплаве (показаны стрелками) при выращивании кристаллов методами Стокбаргера (а) и Чохральского (б) около выпуклого (1), вогнутого (2) и плоского (3) фронтов роста кристаллов. Кристаллы заштрихованы



пользоваться нельзя. Их следует заменить интегральными уравнениями переноса лучистой энергии. Коэффициент теплопереноса для прозрачных сред $\lambda_{эф}$ является эффективным, так как он зависит от формы и состояния поверхностей, на которых происходит отражение и преломление излучения:

$$\lambda_{эф} = 4\pi k T^3 n \psi. \quad (30)$$

Здесь ψ — фактор, зависящий от оптических свойств и конфигурации системы.

Учет прозрачности вещества и отражательной способности стенок позволяет определить пригодность того или иного метода кристаллизации с точки зрения возможности достичь постоянства температуры по сечению кристалла и постоянства ее градиента вдоль оси кристалла. С повышением прозрачности вещества усложняется управление температурными градиентами и, главное, усложняется поддержание их постоянными на протяжении всего процесса выращивания монокристаллов. В этой связи важную роль играет конвективный перенос в расплаве, который в зависимости от метода выращивания может быть различным. На рис. 223 показаны направления конвективных потоков в расплаве при кристаллизации по Стокбаргеру (а) и по Чохральскому (б). Как показывает опыт, при выпуклой изотерме (и, следовательно, выпуклом фронте кристаллизации) в методе Стокбаргера потоки направлены из расплава к центру фронта кристаллизации, в то время как в методе Чохральского, наоборот, от центра фронта кристаллизации в расплав. Интенсивность конвективного перемешивания расплава зависит от температурных условий, она тем выше, чем больше градиенты температуры в системе.

В ряде случаев вводят искусственное перемешивание расплава. При использовании метода Чохральского это достигается интенсивным вращением кристалла либо тигля (со скоростью ~ 50 — 100 об./мин). Используется также одновременное вращение в разных направлениях кристалла и тигля. При использовании метода Стокбаргера перемешивание расплава достигается использованием специальной механической мешалки.

Исследования по гидродинамике расплава интенсивно ведутся в последние годы (см. Journal of Crystal Growth, 1977, 42, p. 377—410; Schwabe *et al.*, 1978).

10.6. Системы контроля и стабилизации температуры. Одно из решающих условий выращивания качественных, однородных по составу кристал-

лов — постоянство температуры и ее градиентов в зоне кристаллизации. Нестабильность тепловых условий приводит к появлению дефектов, в основном к неоднородному распределению неконтролируемых или специально вводимых примесей (дефекты, связанные с колебаниями температуры в зоне кристаллизации, будут рассмотрены ниже, см. § 11 гл. II). Стабильность температурного поля определяется типом источника нагрева, конструкцией печи и надежностью контроля температуры.

Развитие систем стабилизации температурного поля идет в двух направлениях: первое связано с созданием малоинерционных в тепловом отношении систем с постоянной времени $\tau < 1$ сек, а второе — с созданием высокоинерционных систем $\tau > 10$ сек. Разработка малоинерционных систем ограничивается созданием высокоточных датчиков температуры, способных работать в условиях высоких температур длительное время. В этой связи развиваются так называемые пассивные системы контроля, когда идет регулирование не по температуре, а по мощности, подаваемой на объект регулирования, по току или по напряжению. Создание активных систем регулирования (по температуре) зависит от области рабочих температур. При низких температурах (до 600°C) широкое распространение получили термометры сопротивления и термопары типа медь—константан. При средних температурах ($600\text{—}1600^\circ\text{C}$) используются термопары хромель—алюмель и платина—платинородий и при высоких температурах ($>1600^\circ\text{C}$) — термопары вольфрам—иридий, вольфрам—молибден, вольфрам—рений и др. Однако точность регулирования с использованием термопар значительно снижается с увеличением рабочих температур (с $\pm 1^\circ$ до $\pm 10^\circ$). Кроме того, системы контроля на основе термопар являются контактными системами, т. е. датчик помещается непосредственно в расплав. Во многих случаях прямой контакт контролирующего элемента с расплавом недопустим, что ограничивает использование этих систем, особенно в области высоких температур.

Интерес представляют так называемые бесконтактные системы контроля, основанные на использовании законов излучения тел и их оптических характеристик. Распространение получили:

а) радиационный пирометр, в котором использовалась взаимосвязь между температурой тела и общим потоком энергии, излучаемым этим телом в широком диапазоне длин волн;

б) яркостный пирометр, учитывающий зависимость яркости тела от температуры на определенной длине волны;

в) цветовой пирометр, основанный на изменении распределения энергии внутри данного участка спектра излучения тела от температуры.

По сравнению с контактными бесконтактные системы контроля обладают рядом преимуществ: малой инерционностью, высокой чувствительностью и точностью ($\pm 0.1^\circ \div 0.5^\circ$), их датчики расположены вне камеры кристаллизации. Точность работы бесконтактных систем, однако, зависит от прозрачности окон кристаллизационной камеры, которые в процессе выращивания монокристаллов могут покрываться налетом.

Высокоинерционные кристаллизационные системы снимают весь комплекс вопросов, связанных с прецизионной системой контроля и стабилизации, поскольку высокая тепловая инерция демпфирует температурные возмущения, не давая системе кристаллизации выйти из стационарного состояния. Такие системы с точки зрения технического воплощения просты, однако они влекут за собой необходимость создания громоздких кристаллизационных установок. Это целесообразно только в тех случаях, когда стоит за-

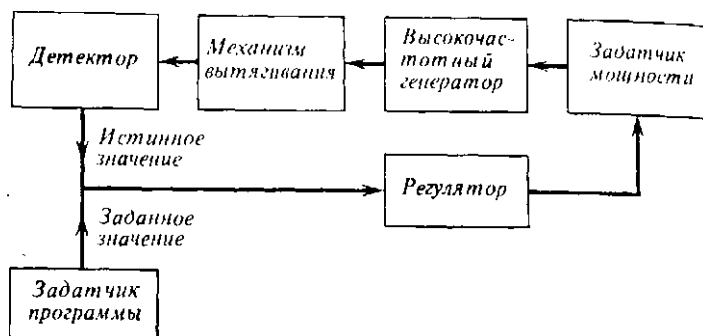


Рис. 224
Схема автоматического регулирования процесса выращивания монокристаллов (Kyle, Zudzik, 1973)

дача выращивания крупных кристаллов, а также при их массовом производстве.

10.7. Автоматическая система управления процессом выращивания монокристаллов. Первые системы автоматического регулирования с управлением от электронно-вычислительной машины были созданы на основе метода Чохральского (Kyle, Zudzik, 1973). Это связано с тем, что в данном методе имеется простая возможность контроля за ходом процесса по изменению веса контейнера с расплавом во времени. Задавая характер изменения веса, можно вести процесс в нужных температурно-временных условиях. На рис. 224 приведена схема управления таким процессом, в котором основным регулирующим элементом является непрерывное взвешивание контейнера с расплавом во время выращивания монокристалла. На рис. 225 приведена фотография кристалла танталата лития LiTaO_4 , полученного в условиях автоматического управления. Использование ЭВМ позволяет одновременно управлять сотнями кристаллизационных установок.

Таблица 15. Условия выращивания ряда кристаллов

Наименование монокристалла	Химическая формула	Методика выращивания	Основные условия кристаллизации		
			скорость выращивания, мм/ч	материал контейнера	атмосфера кристаллизации
Нафталин	C_{10}H_8	Стокбаргер	1—3	Стекло	Воздух
Медь	Cu	»	30—50	Графит	Инертная
Германий	Ge	Чохральский	10—20	»	Вакуум
Кремний	Si	»	10	»	»
Флюорит	CaF_2	Стокбаргер	10	»	Фторсодержащая
Ниобат лития	LiNbO_3	Чохральский	2	Платина	Кислородсодержащая
Галлий-гадолиниевый гранат	$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	»	2	Иридий	То же
Иттрий-алюминиевый гранат	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Стокбаргер	2	Вольфрам, молибден	Инертная
Сапфир, рубин	Al_2O_3	Вернейль, Стокбаргер,			
	$\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{Cr}^{3+})$	Чохральский	10—16	То же	»
Шпинель	MgAlO_4	»	4	»	»
Вольфрам	W	Чохральский, бес- тигельный	30—50		Вакуум, $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

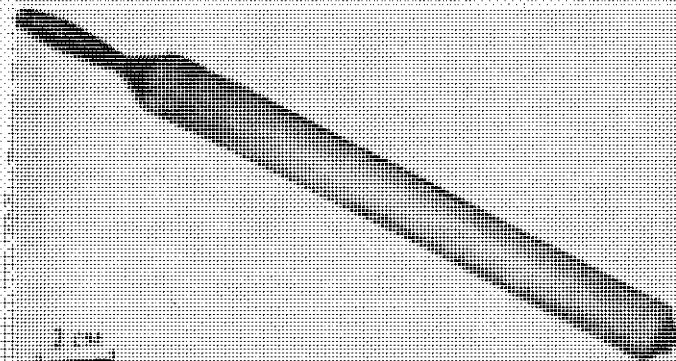


Рис. 225
Монокристалл тантала дития, выращенный с применением автоматического регулирования (Kyle, Zudzik, 1978)

В случае метода Вернейля контроль за процессом производится строгим измерением положения фронта кристаллизации (см. рис. 211) с помощью катетометра. Управление же осуществляется регулированием подачи шихты и расхода рабочих газов. Такая система была разработана для выращивания монокристаллов рубина.

10.8. Выбор метода выращивания монокристалла. Методику и режим выращивания монокристаллов подбирают, исходя из физических и химических характеристик кристаллизующего вещества. Монокристаллы металлов с температурой плавления до 1800°C преимущественно выращиваются методом направленной кристаллизации (метод Стокбаргера), а с температурой плавления выше 1800°C — методом зонной плавки. Полупроводниковые кристаллы в основном выращивают вытягиванием из расплава (метод Чохральского) и методом зонной плавки. Монокристаллы диэлектриков с температурой плавления до 1800°C обычно выращивают методом Стокбаргера или методом Чохральского, а более тугоплавкие — методом плавления в пламени (метод Вернейля). Учет физико-химических процессов, участвующих в кристаллизации, позволяет определить оптимальные условия выращивания монокристаллов, которые включают: фазовый состав исходного вещества, его химическую чистоту и вид (порошок, таблетки, слиток), природу кристаллизационной атмосферы, материал и форму контейнера, скорость выращивания, градиенты температуры и форму фронта кристаллизации, степень стабилизации условий выращивания, характер начала кристаллизации (спонтанное зарождение или кристаллизация на затравку).

В табл. 15 приведены основные характеристики, касающиеся методов и условий выращивания ряда технически важных кристаллов. Согласно этой таблице скорости выращивания монокристаллов металлов и полупроводников в среднем в 5 раз превосходят скорости выращивания диэлектриков. Это вызвано рядом причин, среди которых важное место занимает разница в механизме передачи тепла и в физико-химической устойчивости кристаллизующейся системы.

11. Дефекты в кристаллах, выращиваемых из расплава, и пути управления реальной структурой

При выращивании монокристаллов из расплава могут возникать все основные типы дефектов: трехмерные (включения, неоднородное распределение примесей, напряжения), двумерные и одномерные (дислокации и дефекты упаковки) и точечные (вакансии, дефекты внедрения и замещения). Рассмотрим здесь наиболее распространенные ростовые дефекты, природа которых носит общий характер, их три типа: инородные включения; неравномерное распределение примесей; остаточные напряжения.

Возникновение этих дефектов связано со структурой и формой фазовой границы и процессами тепло- и массопереноса.

11.1. Инородные включения. С инородными включениями связан целый ряд дефектов в кристаллах: центры рассеяния (рис. 226), напряжения (рис. 227), дислокации (рис. 228), блоки (рис. 229) и др. Включения макроскопических размеров могут быть образованы в кристалле либо путем захвата инородных частиц фронтом, либо выпадением избыточных компонент и примесей в твердом состоянии при охлаждении или отжиге кристаллов.

Происхождение содержащихся в кристаллах включений можно установить оценкой их среднего размера и по характеру их распределения в кристалле. Включения, образовавшиеся при термическом отжиге кристаллов, много меньше по размерам и распределены статистически равномерно. Как правило, их расположение коррелирует с линиями дислокаций и границами блоков. Инородные же частицы, захваченные фронтом кристаллизации, обычно распределены в кристалле неравномерно, так что слои кристалла, содержащие много захваченных включений, чередуются со слоями, почти свободными от них (см. рис. 189).

Формирование инородных частиц, захватываемых фронтом кристаллизации, может быть обусловлено рядом факторов: термической диссоциацией расплава, выделением растворимого газа при кристаллизации, взаимодействием расплава с материалом контейнера и окружающей атмосферой, наличием посторонних примесей (см. также § 18 гл. I). Размер таких включений колеблется в интервале 10—1000 мкм. В оптически прозрачных кристаллах они обнаруживаются по рассеянию света, например луча лазера; в оптически непрозрачных кристаллах — методами травления и электронной микроскопии срезов. Основной характеристикой захвата инородных включений служит критическая скорость выращивания, выше которой происходит массовый захват частиц данного радиуса, а ниже частицы оттесняются фронтом кристаллизации. Эта критическая скорость захвата определяется из экспериментальной зависимости плотности инородных включений от скорости выращивания (рис. 230). Управление величиной критической скорости захвата можно осуществить, воспользовавшись ее зависимостью от градиента температуры (см. § 18 гл. I).

Экспериментально полученная зависимость критической скорости захвата $V_{кр}$ от величины осевого градиента температуры приведена на рис. 231. Видно, что с увеличением градиента температуры критическая скорость захвата увеличивается до некоторого значения. При дальнейшем же увеличении осевого градиента экспериментально наблюдаемая величина критической скорости захвата падает. Это уменьшение критической скорости захвата можно объяснить увеличением интенсивности термоконвекции в расплаве, которая в свою очередь вызывает значительные колебания температуры (рис. 232) и захват посторонних частиц.

11.2. Примеси. Проблема захвата и распределения примесей имеет две стороны. Одна связана с очисткой кристаллов от посторонних примесей, ее разработке посвящено много исследований (см., например, (Ифани, 1970; Brice, 1973)). Наиболее подходящим методом получения чистых монокристаллов из расплава, как уже говорилось, является зонная плавка. Другая сторона проблемы связана с преднамеренным введением в кристалл примеси — активатора. Например, создание лазерных кристаллов связано с активированием этих кристаллов примесью; аналогичная задача имеет место при создании примесных полупроводников, а также кристаллов, обладающих определенной полосой спектрального пропускания. Качество кристаллов, легированных специально вводимой примесью, и их пригодность для нужд техники тем выше, чем равномернее распределена примесь в объеме кристалла. При диагностике дефектов, связанных с примесью, необходимо руководствоваться ролью примесей.

Распределение примесей оценивается различными методами. Наиболее часто пользуются методом химического анализа. Широкое распространение получили также методы спектрального, масс-спектрометрического, рентгенофлуориметрического, люминесцентного и адсорбционного анализов.

Рассмотрим подробно характерные случаи неоднородного распределения примесей вначале вдоль направления роста, а затем перпендикулярно этому направлению (т. е. по сечению кристалла).

Как уже упоминалось в начале § 10, содержание примесей с коэффициентами захвата K , отличными от единицы, не остается постоянным вдоль кристалла (рис. 192). Области, закристаллизовавшиеся первыми, обогащены примесями с $K > 1$ и содержат меньше примесей с $K < 1$, чем исходный материал. Для концевых участков кристалла выполняется обратное соотношение: здесь меньше примесей с $K > 1$ и больше примесей с $K < 1$, чем в среднем по кристаллу.

Кроме такого крупномасштабного перераспределения примеси по длине кристалла, наблюдается неоднородность иного рода, называемая примесной полосчатостью, или, иначе, зонарной структурой.

Примесная полосчатость — периодическое изменение концентрации примеси вдоль направления роста (см. п. 14.2 гл. I); кристаллические слои, или зоны, обогащенные примесью, чередуются со слоями с малым содержанием примеси. Ширина слоев обычно лежит в интервале $10 \div 100$ мкм.

Примесная полосчатость выявляется наблюдением плоскопараллельных образцов, вырезанных из кристаллов параллельно направлению роста, в поляризованном свете, а также методами травления и декорирования.

Известны несколько факторов, приводящих к появлению примесной полосчатости: колебания температуры, колебания скорости перемещения кристалла относительно печи и концентрационное переохлаждение (см. п. 17.3 гл. I).

Колебания температуры расплава, способствующие образованию зон роста, могут быть вызваны как колебаниями мощности источника нагрева, так и конвективными потоками, развивающимися в расплаве. Температурные колебания, обусловленные источником нагрева, ограничиваются с помощью специальных систем электронной стабилизации (см. п. 10.6). Она позволяет создать точность поддержания температуры на заданном уровне: $2000^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ$; $1000^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ$ и $100^\circ\text{C} \pm 0,001^\circ$. Температурные колебания, вызываемые конвекцией в расплаве, снимаются резким уменьшением температурного перепада в вертикальном направлении либо интенсивным перемешиванием расплава. В первом случае интенсивность конвективных

потоков падает из-за уменьшения градиентов температуры, во втором — из-за их разрушения при принудительном перемешивании.

Колебания скорости перемещения кристалла снижаются созданием надежных конструкций механизма перемещения. Лучшие из них позволяют создать перемещение с точностью ± 1 мкм.

Колебания скорости роста, вызванные концентрационным переохлаждением из-за накопления примеси или одного из компонентов кристаллизующего вещества, трудно поддаются диагностике. Обычно зонариность, выз-

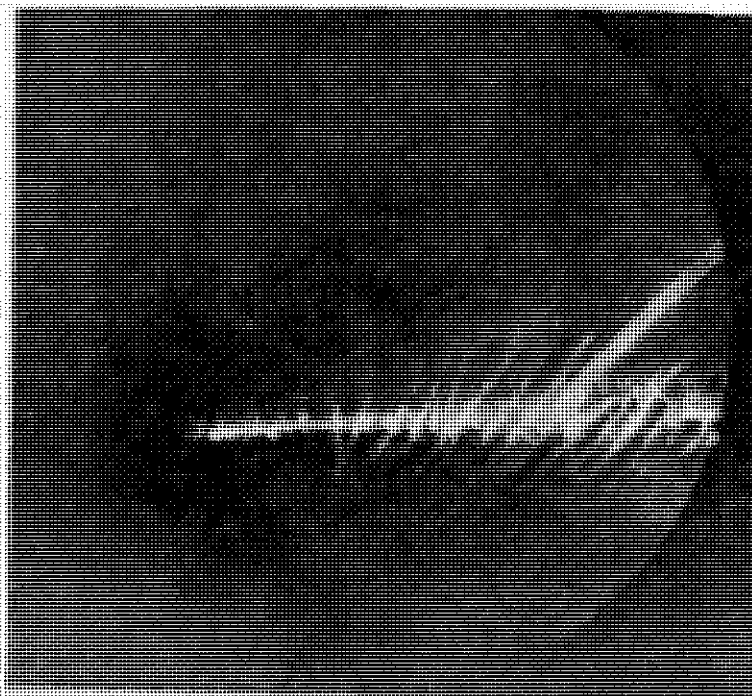


Рис. 226

Рассеяние света гелий-неонового лазера в кристалле рубина, связанное с наличием инородных частиц

Увеличение около $\times 10$ (фото В. Я. Уаймова-Малькова)

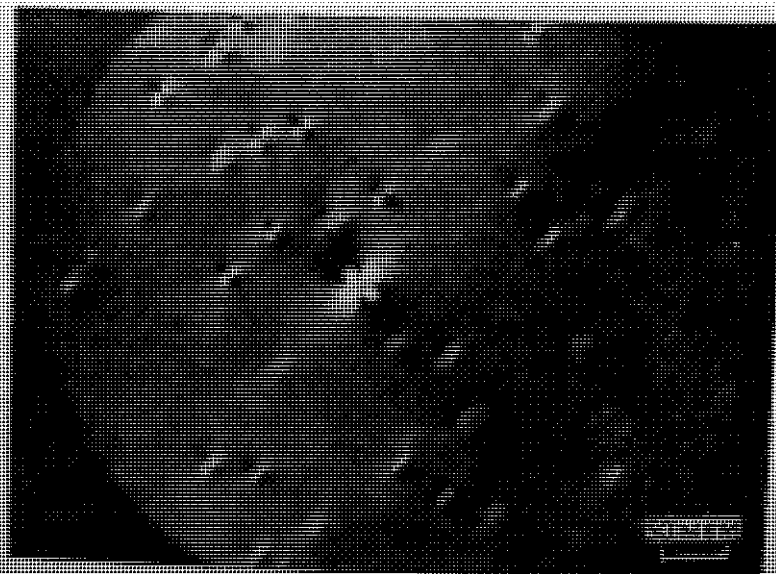
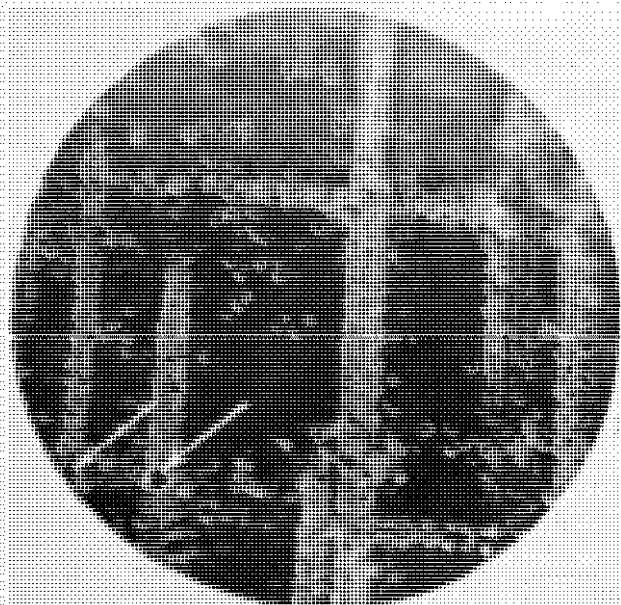


Рис. 227

Рост кристалла из расплава. Вид кристалла, выращенного из расплава, с различными включениями и дефектами. Увеличение около $\times 10$ (фото В. Я. Уаймова-Малькова)



Р и с. 228

Фигуры травления дислокаций в кристалле иттрий-алюминиевого граната

Дислокации связаны с включениями — частицами алюмината иттрия (показаны стрелками). Увеличение около $\times 30$ (фото В. А. Мелешиной)



Р и с. 229

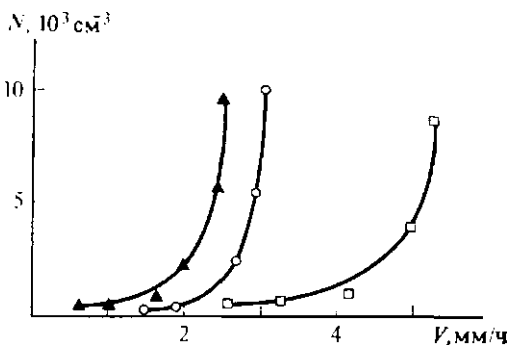
Конусообразные блоки в кристалле иттрий-алюминиевого граната, приуроченные к инородным частицам (показаны стрелками)

Увеличение около $\times 100$ («Рубин и сапфир», 1974)

Р и с. 230

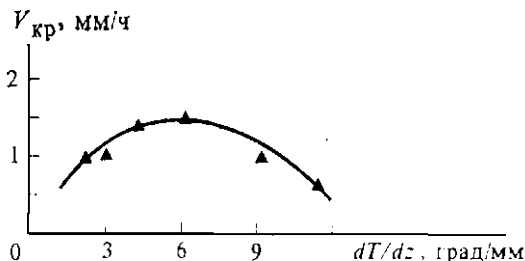
Зависимость плотности N числа имородных частиц размером ~ 20 мкм в кристаллах $\text{Lu}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ с примесью Nd^{3+} и Yb^{3+} от скорости роста

Треугольники — 3 ат. % Nd, критическая скорость роста для захвата включений $V_{\text{кр}} = 1,5-2,5$ мм/ч; кружки — 2 ат. % Nd, $V_{\text{кр}} = 2,5-3$ мм/ч; квадраты — 5 ат. % Yb, $V_{\text{кр}} = 4,5-5$ мм/ч (Петросян, 1974)



Р и с. 231

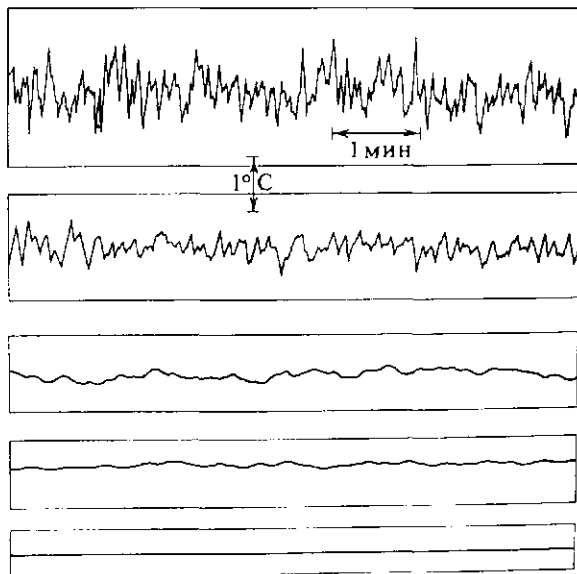
Зависимость критической скорости роста $V_{\text{кр}}$ для захвата включений от градиента температуры dT/dz в области фронта кристаллизации (см. рис. 202, 6) при направленной кристаллизации (Петросян, 1974)



Р и с. 232

Типичные флуктуации температуры в лодочке с жидким оловом в стационарных условиях, возникающие вследствие естественной конвекции при разных значениях горизонтального градиента температуры $\partial T/\partial x$ (Утек, Флемингс, 1968)

Размер лодочки $76 \times 19 \times 13$ мм, глубина расплава около 10 мм. Сверху вниз: $\partial T/\partial x = 11,5; 6,2; 2,9; 1,9; 1,1$ град/см



ванную концентрационным переохлаждением, отличают по морфологии зон. А именно, они более протяженные и имеют конечную границу, более размытую, чем начальную (рис. 233).

По сечению кристалла примесь распределяется в соответствии с формой фронта роста, а следовательно, с формой изотермы кристаллизации. При плоской изотерме примесь распределена по сечению равномерно, а при неплос-

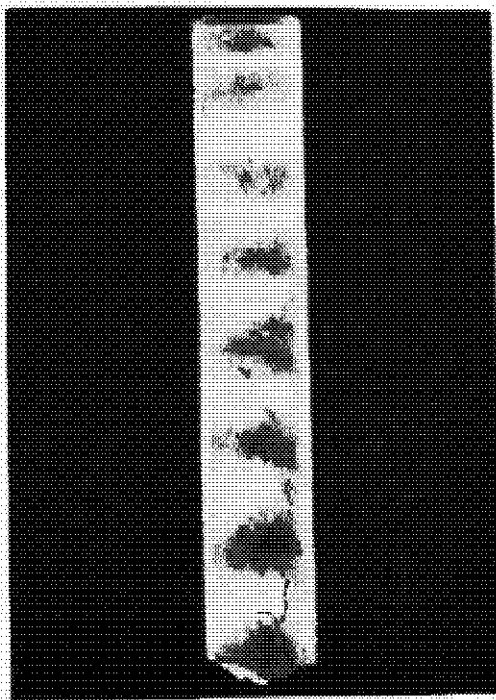


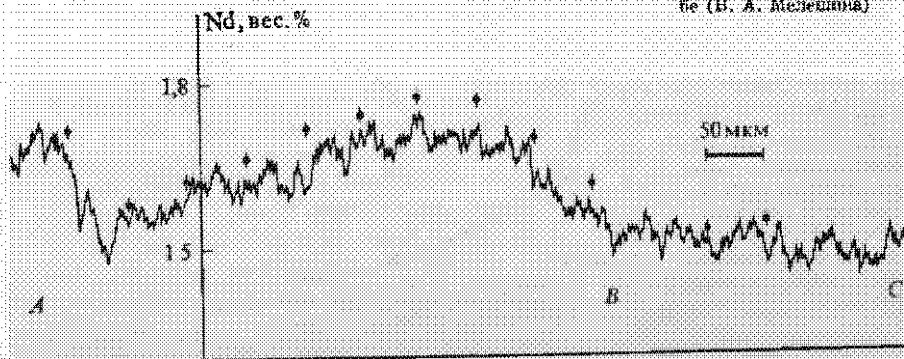
Рис. 232

Зонный захват примеси Nd кристаллом иттрий-алюминиевого граната

Кристалл получен вертикальной направленной кристаллизацией (фото Х. С. Байгасарова)

Рис. 234

Распределение концентрации вытравленной примеси Nd в цилиндрическом монокристалле иттрий-алюминиевого граната по сечению, нормальному к оси кристалла. Измерения проводились в сканирующем электронном микроскопе-микроанализаторе ISM-U3 регистрацией излучения Nd L α в отдельных точках кристалла в непрерывной записи. Средняя концентрация примеси в материале, отожженном путем нормального роста, относительно постоянна (область BC), распределение концентрации примеси в материале, отожженном за счет роста грани (211), резко неоднородно (область AB). Видно также слоистое распределение примеси в микрообластях (Б. А. Мелешина)



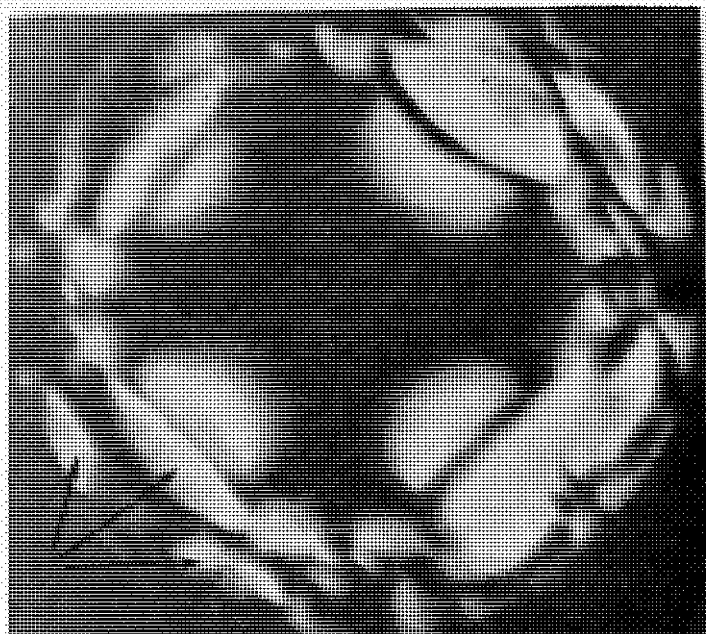
ской концентрация примеси C , увеличивается (или уменьшается) с движением от центральных участков кристалла к периферии. Направление изменения C определяется величиной коэффициента захвата K по сравнению с единицей ($K > 1$ или $K < 1$) и знаком кривизны фронта кристаллизации (выпуклый или вогнутый фронт). Такое плавное изменение концентрации по сечению кристалла получается только при округлом фронте роста, совпадающем с изотермой кристаллизации.

Эффект грани. Присутствие одной или нескольких граней на округлом фронте роста приводит к резко неоднородному распределению примеси по сечению кристалла. Поскольку коэффициенты захвата примеси гранью и

Р и с. 235

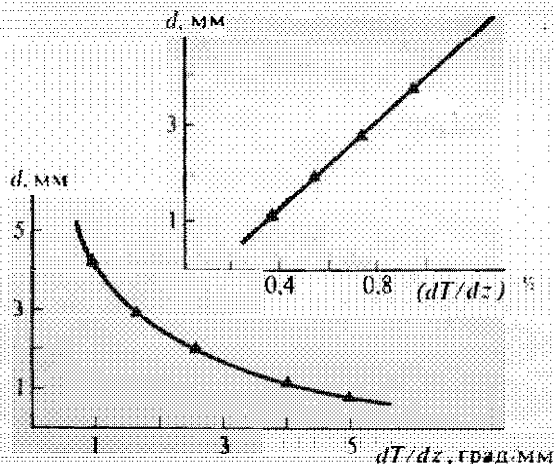
Напряжения (светлые области на фотографии) в кристалле иттрий-алюминиевого граната, фронт роста которого содержал и округлые, и гранные участки

Наблюдение в поляризованном свете, цилиндрический кристалл расположен торцом и наблюдателю. Напряженные области приурочены к границам гранных и округлых форм роста. Стрелками показаны участки кристалла, материал которых образован за счет роста некоторых граней октаэдра. Увеличение около $\times 6$ (фото Х. С. Багдасарова)



Р и с. 236

Зависимость диаметра d грани, формирующейся на фронте роста кристалла $\text{Lu}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ с примесью Nd^{3+} , от градиента температуры dT/dz в области фронта (см. рис. 202, 6) при направленной кристаллизации



округлым фронтом заметно различаются, материал, отложившийся на грани, содержит совершенно иное количество примеси, чем материал, отложившийся на округлом участке фронта (рис. 234). Образовавшиеся при этом различно легированные области кристалла, расположение и величина которых отражают расположение и размер граней на фронте роста, можно наблюдать на просвет по теневым картинам (рис. 235). Этот способ успешно используется для кристаллов, прозрачных в видимой и инфракрасной области. Для непрозрачных кристаллов используются методы травления, радиационно-химического анализа и др.

Сосуществование гранных и округлых форм роста вызывает искажение однородности монокристаллов из-за устойчивых полей напряжений (рис. 235).

которые не снимаются даже в условиях длительного высокотемпературного отжига.

Причины возникновения эффекта грани и механизм его развития подробно проанализированы в п. 16.5 гл. I. Управление эффектом грани осуществляется с помощью осевого градиента температуры, так как последний связан с диаметром грани d соотношением

$$d = 2 \sqrt{2R\Delta T_{\max}/\mathcal{G}}, \quad (31)$$

где $\mathcal{G}$ — обобщенный градиент температуры,

$$\mathcal{G} = \frac{\kappa_{\text{к}} (\partial T_{\text{к}}/\partial z) + \kappa_{\text{ж}} (\partial T_{\text{ж}}/\partial z)}{\kappa_{\text{к}} + \kappa_{\text{ж}}},$$

$\partial T_{\text{к}}/\partial z$ и $\partial T_{\text{ж}}/\partial z$ — осевые градиенты температуры в кристалле и расплаве, R — радиус кривизны фронта кристаллизации, $\Delta T_{\max}$ — максимальное переохлаждение на грани. Чтобы получить однородный кристаллический материал, следует либо свести до минимума размер грани, либо, наоборот, добиться, чтобы грань занимала всю растущую поверхность. Согласно (31) режим нормального роста распространяется на большую часть фронта роста (малые d) и условиях высокого осевого градиента температуры, и то время как режим гранного роста (большие d) — в условиях малого осевого градиента (рис. 236). Однако при выращивании кристаллов обычно предпочитают избегать высоких градиентов температуры, так как они часто приводят к большим внутренним напряжениям. Поэтому для получения однородного кристалла приходится стремиться к формированию плоского фронта кристаллизации ($R \rightarrow \infty$), образованного одной гранью. Это достигается интенсивным перемешиванием расплава (50—100 об/мин), ведущим к перераспределению тепловых потоков вблизи фронта кристаллизации (см. п. 10.5 гл. II).

Того же эффекта можно достичь изменением теплофизических констант расплава и кристалла введением примесей. Было замечено, что ограничение фронта роста при выращивании методом Чохральского монокристаллов диспрозий-алюминиевого граната ($\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) не имеет места, в то время как фронт роста иттрий-алюминиевого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в аналогичных условиях огранен. Сравнение спектров поглощения этих кристаллов показало, что в области 1,2—1,3 мкм (рис. 237), т. е. в области максимума функции Планка (области максимума излучения источника нагрева) монокристаллы диспрозий-алюминиевого граната в отличие от иттрий-алюминиевого граната имеют мощные полосы поглощения. Новым теплофизическим характеристикам вещества соответствует другое распределение тепловых потоков, такое, что фронт кристаллизации оказывается плоским (рис. 238).

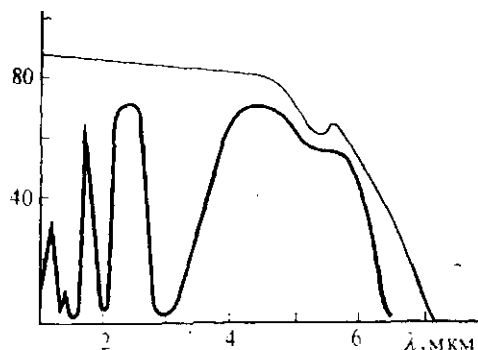
Так как зависимость размера граней от скорости роста V более слабая, чем от градиента температуры, $d \sim V^{1/2} \mathcal{G}^{-1/2}$ (см. (31); предполагается, что $V \sim (\Delta T_{\max})^2$), то управлять эффектом грани, варьируя скорость роста, затруднительно.

Таким образом, несмотря на то что эффектом грани можно управлять с помощью осевого градиента температуры, перемешивания расплава, изменения прозрачности кристалла и расплава, изменения скорости выращивания, все же реальное значение имеют только первые два фактора, поскольку изменение прозрачности вещества сопряжено с введением примесей, а к изменению скорости выращивания размер грани малочувствителен.

Р и с. 237

Спектры поглощения кристаллов $Dy_2Al_2O_5$ (жирная линия) и $Y_2Al_2O_5$ (тонкая линия) в инфракрасной области

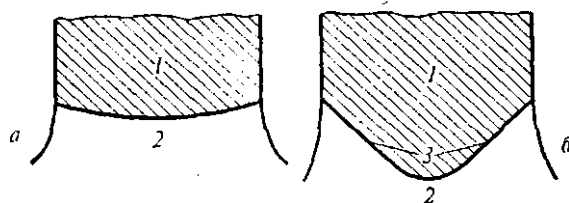
По оси ординат отложено пропускание в процентах (Соскаунс, 1968)



Р и с. 238

Форма фазовой границы при выращивании кристаллов диспрозий-алюминиевого граната (а) и иттрий-алюминиевого граната (б) методом Чохральского

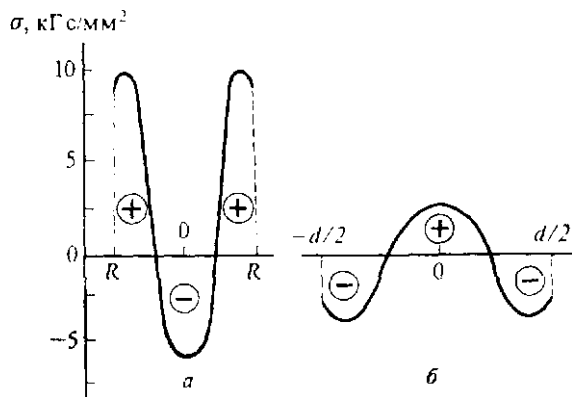
1 — кристалл,
2 — расплав,
3 — граничные участки фазовой границы (Соскаунс et al., 1969)



Р и с. 239

Типичное распределение напряжений σ в цилиндрическом кристалле радиуса R ; выращенном методом Вернейля (а) и в кристаллической пластине толщиной d ; выращенной методом горизонтальной направленной кристаллизации (б)

Плюсом помечены области сжатия, минусом — области растяжения



Секториальное распределение примеси связано с возникновением граничных форм роста (см. п. 14.1 гл. 1) и объясняется анизотропией коэффициентов захвата примеси растущим кристаллом. Управление секториальным распределением основано на тех же принципах, что и управление эффектом грани.

11.3. Остаточные напряжения, дислокации и блоки. Остаточные напряжения различают двух родов. Остаточные напряжения первого рода, вызванные нелинейностью температурного поля, и остаточные напряжения второго рода, обусловленные дефектами реальной структуры: скоплениями точечных дефектов, дислокациями, границами блоков, примесями, инородными включениями. Напряжения выявляются с помощью оптической и рентгеновской дефектоскопии, а также путем точного рентгеновского измерения параметров решетки и др. Типичное распределение внутренних напряжений в кристаллах корунда, выращенных методом Вернейля и методом горизонтальной направленной кристаллизации, приведено на рис. 239. Видно, что в

центральных участках стержневых кристаллов корунда, выращенных методом Вернейля, действуют напряжения сжатия, а в периферийных участках — напряжения растяжения. В кристаллах же, полученных методом горизонтальной направленной кристаллизации, наоборот, вдоль боковых сторон пластины присутствуют напряжения сжатия, а в средней части напряжения растяжения, т. е. напряжения в этих кристаллах имеют характер закалочных (см. также § 18 гл. I).

Величина остаточных напряжений зависит от распределения температуры и скорости выращивания. При увеличении скорости выращивания остаточные напряжения возрастают, и при некотором критическом значении градиента температуры происходит разрушение кристалла. Уменьшение градиентов температуры путем дополнительного нагрева позволяет снизить остаточные напряжения до значений, равных остаточным напряжениям после технического отжига. Для корунда, например, остаточные напряжения удается довести до $1,5-2$ кг/мм² вместо $10-15$ кг/мм² без дополнительного нагрева.

Снижение внутренних напряжений связано с ликвидацией источников их образования — дефектов реальной структуры.

Дислокации могут возникать как непосредственно на фронте кристаллизации, так и за фронтом, когда вновь выросший слой попадает в более холодную область (см. п. 18.5 гл. I). Способы различения их природы пока отсутствуют. Дислокации выявляются главным образом методами рентгеновской и оптической дефектоскопии, а также методом избирательного травления. Как и границы блоков, они могут наследоваться от затравочного кристалла. Их плотность также зависит от содержания посторонних примесей в кристалле.

Для получения бездислокационных кристаллов из расплава используют способ пережима (с. 537) в условиях сниженных температурных градиентов, малых скоростей выращивания и прецизионной стабилизации температуры.

Блоки могут возникать непосредственно в процессе выращивания монокристаллов, а также в результате температурных, механических и других воздействий. Примером блоков ростовой природы могут служить блоки, наследуемые от затравки. Они обычно вытянуты вдоль направления роста. Границы блоков составлены дислокациями. Выявление этих границ осуществляется теми же методами, что и выявление отдельных дислокаций.

Природа ростовых блоков изучена недостаточно. Их возникновение тесно связано с наличием в кристаллах инородных включений (см. рис. 229) и примесей, особенно неизоморфных. Увеличение концентрации этих примесей ведет к уменьшению размеров блоков и к возрастанию плотности границ между ними.

Морфологическая особенность области кристалла, прилегающей к границе блоков, свидетельствует о том, что на фронте кристаллизации возникает локальное нарушение состава, связанное со скоплением примесей. В силу этого скорость роста падает, образуется углубление, в котором скапливаются примеси. Образуется блок. Скопление примесей приводит и к существенному повышению плотности дислокаций, которое всегда наблюдается вблизи границы блоков.

БИБЛИОГРАФИЯ

Основная литература

- Александров Л. Н.** Переходные области эпитаксиальных полупроводниковых пленок. Новосибирск: Наука, 1978.
- Андреев В. М., Долгинов Л. М., Третьяков Д. Н.** Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. М.: Сов. радио, 1975.
- Бакал Г.** Рост кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
- Варма А.** Рост кристаллов и дислокации. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
- Вильке К. Т.** Методы выращивания кристаллов. Л.: Недра, 1968.
- Гиваргизов Е. И.** Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977.
- Гидротермальный синтез кристаллов.** М.: Наука, 1968.
- Джексон К. А.** Моделирование процессов роста кристаллов на ЭВМ.— В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1975.
- Дорфман В. Ф.** Микрометаллургия в микроэлектронике. М.: Металлургия, 1978.
- Жидкие металлы и их затвердевание.** М.: Гос. научн. тех. изд-во литер. по черной и цветной металлургии, 1962.
- Икорникова И. Ю.** Гидротермальный синтез кристаллов в хлоридных системах. М.: Наука, 1975.
- Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных условиях.** М.: Наука, 1970.
- Кинетика и механизм кристаллизации.** Минск: Наука и техника, 1973.
- Козлова О. Г.** Рост и морфология кристаллов. М.: Изд-во МГУ, 1980.
- Кристаллизация из газовой фазы.** М.: Мир, 1965.
- Кристаллизация и фазовые переходы.** Минск: Изд-во АН БССР, 1962.
- Кристаллизация и фазовые превращения.** Минск: Наука и техника, 1971.
- Кузнецов В. Д.** Кристаллы и кристаллизация. М.: Гос. изд. тех.-теор. лит., 1953.
- Леммлейн Г. Г.** Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973.
- Лодиз Р. А., Паркер Р. Л.** Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974.
- Льюис Б. Я.** Кинетическая теория фазовых превращений. М.: Металлургия, 1969.
- Льюис Б. Я.** Теория кристаллизации в больших объемах. М.: Наука, 1975.
- Маллин Дж.** Кристаллизация. М.: Металлургия, 1965.
- Матусевич Л. Н.** Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия, 1968.
- Мелихов И. В., Меркулова М. С.** Сокристаллизация. М.: Химия, 1975.
- Механизм и кинетика кристаллизации.** Минск: Наука и техника, 1964.
- Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии. Сборник I.** Рост кристаллов. Сборник II. Рост кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1950.
- Нивалт Я.** Кристаллизация из растворов. М.: Химия, 1974.
- Образование кристаллов. Библиогр. указатель 1945—1968 гг., т. 1 и 2.** М.: Наука, 1970.
- Осаждение из газовой фазы.** М.: Атомиздат, 1970.
- Палатник Л. С., Папилов И. П.** Эпитаксиальные пленки. М.: Наука, 1971.
- Палатник Л. С., Сорокин В. К.** Материаловедение в микроэлектронике. М.: Энергия, 1978.
- Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. М.** Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972.
- Петрова Т. Г., Трейбус Е. Б., Касаткин А. П.** Выращивание кристаллов из растворов. Л.: Недра, 1967.
- Проблемы роста кристаллов.** М.: Мир, 1968.
- Процессы реального кристаллообразования.** М.: Наука, 1977.
- Процессы роста и выращивание монокристаллов.** М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
- Пибл В. Дж.** Зонная плавка. М.: Мир, 1970.
- Рост и дефекты металлических кристаллов.** Киев: Наук. думка, 1972.
- Рост и несовершенства металлических кристаллов.** Киев: Наук. думка, 1966.
- Рост кристаллов, т. 1.** М.: Изд-во АН СССР, 1957; т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1959; т. 3. М.: Изд-во АН СССР, 1961; т. 4. М.: Изд-во АН СССР, 1964; т. 5. М.: Наука, 1965; т. 6. М.: Наука, 1966; т. 7. М.: Наука, 1967; т. 8. М.: Наука, 1968;

- т. 9. М.: Наука, 1972; т. 10. М.: Наука, 1974; т. 11. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1975; т. 12. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1977.
- Рост кристаллов из высокотемпературных водных растворов. М.: Наука, 1977.
- Рост кристаллов. Теория роста и методы выращивания кристаллов, т. 1. М.: Мир, 1977; т. 2. М.: Мир, 1980.
- Сибирская школа по физико-химическим основам полупроводникового материаловедения. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1975, № 2 (242), вып. 1, с. 3—160; № 4 (244), вып. 2, с. 3—73.
- Стрикленд-Констэбл Р. Кинетика и механизм кристаллизации. Л.: Недра, 1971.
- Теория и практика выращивания кристаллов. М.: Металлургия, 1968.
- Тимофеева В. А. Рост кристаллов из растворов-расплавов. М.: Наука, 1978.
- Трейбус Е. Б. Кинетика роста и растворения кристаллов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979.
- Флемингс М. Процессы затвердевания. М.: Мир, 1977.
- Хамский Е. В. Кристаллизация из растворов. Л.: Наука, 1967.
- Хамский Е. В. Пересыщенные растворы. Л.: Наука, 1975.
- Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. М.: Металлургия, 1966.
- Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
- Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968.
- Чернов А. А. Спирально-спиральный рост кристаллов. — УФН, 1961, 73, вып. 2, с. 277—331.
- Шафрановский И. И. Кристаллы минералов. Ч. I. Плоскогранные формы. Л.: Изд-во ЛГУ, 1957. Ч. II. Кривогранные, скелетные и зернистые формы. М.: Госгеолтехиздат, 1961.
- Шубников А. В. Как растут кристаллы. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1935.
- Шубников А. В. Образование кристаллов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947.
- Шубников А. В., Паров В. К. Зарождение и рост кристаллов. М.: Наука, 1969.
- Элементарные процессы роста кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
- Adsorption et croissance cristalline. Paris: Edition du Centre Nat. de la Recherche Sci., 1965.
- Dockris J., Razymney G. A. Fundamental aspects of electrocrystallization. N. Y.: Plenum Press, 1967.
- Brice J. C. The growth of crystals from liquids. Amsterdam, London: North-Holland; N. Y.: Elsevier, 1973.
- Crystal Growth. (Int. ser. of monographs in the science of solid state, v. 6). Oxford, New York, Toronto, Sydney: Pergamon Press, 1975.
- Crystal Growth. Proc. of an Int. conf. on crystal growth, Boston, 20—24 June, 1966. — In: J. Phys. Chem. Solids, Suppl. N 1, Oxford, New York, London, Paris: Pergamon Press, 1967.
- Crystal Growth 1968. Proc. of the second int. conf. on crystal growth. Birmingham, U. K., 15—19 July 1968. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1968; See also: J. Crystal Growth, 1968, 3, 4.
- Crystal Growth 1971. Proc. of the third Int. conf. on crystal growth, Marseille, France 5—9 July, 1971. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1972; See also: J. Crystal Growth, 1972, 13/14.
- Crystal Growth 1974. Proc. of the fourth int. conf. on crystal growth. Tokyo, Japan, 24—29 March, 1974. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1974; See also: J. Crystal Growth, 1974, 24/25.
- Crystal Growth 1977. Proc. of the fifth int. conf. on crystal growth. Cambridge, Mass., 17—22 July 1977. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1977; See also: J. Crystal Growth, 1977, 42.
- Crystal growth and epitaxy from the vapour phase. Proc. of the first int. conf. on crystal growth and epitaxy from the vapour phase. Zürich, Switzerland, 23—26 September 1970. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1971; See: J. Crystal Growth, 1971, 9.
- Crystal growth: an introduction. Amsterdam, London: North-Holland Publ. Co.; N. Y.: American Elsevier Publ. Co., Inc., 1973.
- Crystal growth and characterization. Amsterdam, Oxford: North-Holland Publ. Co.; N. Y.: American Elsevier Publ. Co.; Inc., 1975.
- Current topics in materials science, v. 1. Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland Publ. Co., 1978.
- Current topics in materials science, v. 2, 1976 crystal growth and materials. Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland Publ. Co., 1977; v. 3, 1979.
- Elwell D., Scheel H. J. Crystal growth from high temperature solutions. London: Acad. Press, 1975.
- Epitaxial growth. Part A. New York, San Francisco, London: Acad. Press, 1975.
- Factor M. M. Growth of Crystal from the Vapour. London: Chapman & Hall, Lim., 1974.
- Growth and perfection of crystals. N. Y.: John Wiley & Sons, Inc.; London: Chapman & Hall, Lim., 1958.
- Hurle D. T. J. Hydrodynamics in crystal growth. — In: Current topics in materials science, v. 2. 1976 crystal growth and materials. Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland Publ. Co., p. 549—569.
- Industrial crystallization. Proc. of the sixth sympos. on industrial crystallization held at Usti nad Labem, Czechoslovakia, September 1—3, 1975. N. Y.: Plenum Press, 1976.

- Laboratory manual on crystal growth. Budapest: Akad. Kiado, 1972.
- Liquid phase epitaxy. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1974; See: J. Crystal Growth, 1974, 27.
- Material sciences in space. Proc. Europ. Symp. on material science in space. April 24—27 1979. Grenoble, France. Vol. 3, 1979.
- Müller-Krumbhaar H. Kinetics of crystal growth. Microscopic and phenomenological theories.— In: Current topics in materials science, v. 1. Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland Publ. Co., 1978.
- Mullin J. W. Crystallization. Butterworths. London, 1972.
- Rosenberger F. Fundamentals of crystal growth. I. Macroscopic equilibrium and transport concepts. (Springer series in solid state sciences, v. 5). Berlin: Springer, 1979.
- Single-crystal films. Proc. of an int. conf. held at Philco sci. laboratory, Blue Bell, Penn., May 13—15 1963. N. Y.: Macmillan, 1964.
- Third int. conf. on thin films, Budapest, August 25—29, 1975. Lausanne: Elsevier Sequoia S. A., 1976; See: Thin Solid Films, 1976, 32, N 1 (part I); ibid, 1976, 32, N 2 (part II).
- Van Hook. Crystallization, theory and practice. N. Y.: Reinhold; London: Chapman & Hall, Lim., 1961.
- Vapour growth and epitaxy. Proc. of the second int. conf. on vapour growth and epitaxy, 21—25 May 1972; See: J. Crystal Growth, 1972, 17.
- Vapour growth and epitaxy. Proc. of the third int. conf. on vapour growth and epitaxy. Amsterdam, The Netherlands, 18—21 August 1975, See: J. Crystal Growth, 1975, 31.
- Vapour growth and epitaxy. Proc. of the fourth int. conf. on vapour growth and epitaxy. Nagoya, Japan, 9—13 July, 1978. See: J. Crystal Growth, 1978, 45.
- Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. Dresden—Leipzig: Steinkopf, 1939.

Специальная литература

Глава I

- Алфинцев Г. А., Овсиенко Д. Е. Исследование механизма роста некоторых металлических кристаллов из расплава.— В кн.: Рост и несовершенство металлических кристаллов. Киев: Наук. думка, 1966, с. 40—53.
- Бажал И. Г. О причине рекристаллизации в растворах.— Кристаллография, 1969, 14, вып. 6, с. 1106—1108.
- Бажал И. Г. Исследование механизма рекристаллизации в дисперсных системах: Автореф. докт. дис. Киев: Ин-т коллоидной химии и химии воды АН УССР, 1972.
- Бакли Г. Рост кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
- Банн К., Эмметт Р. Рост кристаллов из раствора. I. Образование слоев на границах кристаллов.— В кн.: Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии. Сборник I. Рост кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1950, с. 89—98.
- Бараш Ю. С., Гинзбург В. Л. Электромагнитные флуктуации в веществе и молекулярные (ван-дер-ваальсовы) силы между телами.— УФН, 1975, 116, вып. 1, с. 5—40.
- Бартель И. Захват примесей при росте кристаллов из расплава.— В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1975, с. 315—327.
- Бартини Г. Р., Дукова Е. Д., Коршунов И. П., Чернов А. А. Ступенчатый рельеф поверхности кристаллов β -метилнафталина, растущих из раствора.— Кристаллография, 1963, 8, вып. 5, с. 758—764.
- Бартон В., Кабрера Н., Франк Ф. Рост кристаллов и равновесная структура их поверхностей.— В кн.: Элементарные процессы роста кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 11—109.
- Беленький В. З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. М.: Наука, 1980.
- Боллман А. А., Лодиз Р. А. Гидротермальная кристаллизация.— В кн.: Теория и практика выращивания кристаллов. М.: Металлургия, 1968, с. 241—265.
- Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970.
- Бостанов В., Русинова Р., Будевский Е. Скорость распространения монокристаллических слоев и механизм электролитического осаждения серебра.— В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1975, с. 131—137.
- Вахрамеев С. С., Мильвидский М. Г., Освенский В. В. и др. Исследование термодинамических напряжений в связи с дислокационной структурой при выращивании монокристаллов полупроводников из расплава методом Чохральского.— В кн.: Рост кристаллов, т. 12. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1977, с. 287—293.
- Воронков В. В. Об атомной структуре грани алмазной решетки.— Кристаллография, 1966, 11, вып. 2, с. 284—288.
- Воронков В. В. Коэффициент захвата примеси из расплава как функция угла наклона ступенчатой поверхности и скорости роста.— В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1975, с. 357—367.

- Воронков В. В., Чернов А. А. О структуре поверхности раздела кристалл — идеальный раствор. — Кристаллография, 1966, 11, вып. 4, с. 662—667.
- Гарбер Р. И., Коган В. С., Поляков Л. М. Рост и растворение пор в кристаллах. — ЖЭТФ, 1958, 35, вып. 6 (12), с. 1364—1368.
- Гезулич Я. Е., Овчаренко Н. Н. Поверхностная энергия и процессы на поверхности твердых тел. — УФН, 1962, 76, вып. 2, с. 283—328.
- Гилман Дж., Джонстон У., Сирс Дж. Образование ямок травления на дислокациях в кристаллах фторида лития. — В кн.: Элементарные процессы роста кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 249—271.
- Гордеева Н. В., Шубников А. В. Укрупнение зерен порошка сегнетовой соли, находящегося в собственном растворе, под действием колебаний температуры. — Кристаллография, 1967, 12, вып. 2, с. 186—190.
- Гордиенко Л. А., Миусов В. Ф., Хаджи В. Е., Цинбер Л. И. О выращивании крупных бездислокационных кристаллов гидротермальным методом. — Кристаллография, 1969, 14, вып. 3, с. 539—541.
- Гориков М. М. Эллипсометрия. М.: Сов. радио, 1974.
- Горштейн Г. И. О границах применимости линейного закона распределения в водно-солевых системах с истинно изоморфными и псевдоморфными компонентами. — ЖНХ, 1958, 3, вып. 1, с. 51—58.
- Гусева И. Н., Гинзбург В. М., Крамаренко В. А. Концентрационная неоднородность раствора при росте и растворении кристаллов. — В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1975, с. 216—220.
- Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкостей. Киев: Изд-во АН УССР, 1956.
- Дерягин Б. В., Абрикосова И. И., Лифшиц Е. М. Молекулярное притяжение конденсированных тел. — УФН, 1958, 64, вып. 3, с. 493—528.
- Джексон К. А. Моделирование процессов роста кристаллов на ЭВМ. — В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1975, с. 116—131.
- Джексон К., Ульманн Д., Хант Дж. О механизме роста кристаллов из расплава. — В кн.: Проблемы роста кристаллов. М.: Мир, 1968, с. 27—86.
- Дзялошинский И. Е., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Общая теория вандерваальсовых сил. — УФН, 1961, 83, вып. 3, с. 381—422.
- Дистлер Г. И. Кристаллизация как матричный репликационный процесс. — В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1975, с. 47—62.
- Дистлер Г. И., Власов В. П. Влияние электрических свойств поверхности кристаллов-подложек на процессы кристаллизации. — Кристаллография, 1969, 14, вып. 5, с. 872—878.
- Дистлер Г. И., Власов В. П., Герасимов Ю. М. и др. Декорирование поверхности твердых тел. М.: Наука, 1976.
- Дукова Е. Д. Механизм роста плотноупакованной грани кристалла из газовой фазы около тройной точки. — Кристаллография, 1971, 16, вып. 1, с. 200—206.
- Дукова Е. Д., Непов Д. Морфология и кинетика роста выступов в слоях по механизму пар — жидкость — твердое тело. — Кристаллография, 1972, 17, вып. 6, с. 1210—1216.
- Зельдович Я. Б. К теории образования новой фазы. Кавитация. — ЖЭТФ, 1942, 12, вып. 11—12, с. 525—538.
- Иванцов Г. П. Тепловые и диффузионные процессы при росте кристаллов. — В кн.: Рост кристаллов, т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1957, с. 98—109.
- Инденом В. Л. Напряжения и дислокации при росте кристаллов. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1973, 37, № 11, с. 2258—2267.
- Инденом В. Л. Роль упругого взаимодействия в явлениях эпитаксии. — В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1975, с. 62—64.
- Инденом В. Л. Ростовые дислокации в неупругих кристаллах. — Тезисы докл. на V Всес. совещ. по росту кристаллов, Тбилиси, 16—19 сент. 1977 г., т. II. Выращивание кристаллов и их структура. Тбилиси, 1977, с. 260.
- Инденом В. Л., Житомирский И. С., Чебанова Т. С. Внутренние напряжения, возникающие при выращивании кристаллов в стационарном режиме. — Кристаллография, 1973, 18, вып. 1, с. 39—48.
- Кабрера П., Кольман Р. В. Теория роста кристаллов из пара. — В кн.: Теория и практика выращивания кристаллов. М.: Металлургия, 1968, с. 9—48.
- Кабрера П., Левин М. К дислокационной теории испарения кристаллов. — В кн.: Элементарные процессы роста кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 152—165.
- Калдис Э. Принципы выращивания монокристаллов из паровой фазы. — В кн.: Рост кристаллов. Теория роста и методы выращивания кристаллов, т. 1. М.: Мир, 1977, с. 75—243.
- Керн Р. Рост кристаллов и адсорбция. — В кн.: Рост кристаллов, т. 8. М.: Наука, 1968, с. 5—29.
- Клауа М. Электронно-микроскопическое исследование поверхностной диффузии и образования зародышей золота на грани (111) кристалла серебра. — В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1975, с. 65—69.

- Клиа М. О.* О механизме преобразования дендритных кристаллов.— Кристаллография, 1956, 1, вып. 5, с. 577—582.
- Клиа М. О.* Микроскопическое наблюдение движения дислокаций в кристаллах корунда методом декорирования.— Кристаллография, 1968, 13, вып. 4, с. 667—670.
- Клиа М. О., Соколова И. Г.* Захват растущим кристаллом каплю эмульсии при кристаллизации из растворов.— Кристаллография, 1958, 3, вып. 2, с. 219—224.
- Козловский М. И.* Образование винтовых дислокаций при обрастании кристаллом твердых частиц.— Кристаллография, 1958, 3, вып. 2, с. 209—213.
- Колганова Л. М., Овруцкий А. М., Финагина Е. В.* Определение факторов, влияющих на формы роста и растворения кристаллов в металлических расплавах.— В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1975, с. 289—293.
- Колмогоров А. И.* К статистической теории кристаллизации металлов.— Изв. АН СССР. Сер. мат., 1937, № 3, с. 355—359.
- Колмогоров А. И.* К вопросу о «геометрическом отборе» кристаллов.— Докл. АН СССР, 1949, 65, № 5, с. 681—684.
- Компаниец Т. И.* Взаимодействие водорода, кислорода и некоторых других газов с поверхностью монокристаллов германия и кремния.— ЖТФ, 1976, 46, № 17, с. 1361—1372.
- Коррент К.* Рост и растворение кристаллов под действием одностороннего давления.— В кн.: Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии. Сборник II. Рост кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1950, с. 45—48.
- Кузнецов В. А.* Кинетика кристаллизации корунда, кварца и цинкита.— В кн.: Гидротермальный синтез кристаллов. М.: Наука, 1968, с. 77—89.
- Кузнецов В. Д.* Кристаллы и кристаллизация. М.: Гостехиздат, 1953.
- Кузнецов В. И., Харин Г. Г.* Об исследовании неизотермичности граней растущих и растворяющихся кристаллов сегнетовой соли, выращенных из растворов.— Докл. АН СССР, 1968, 180, № 6, с. 1354—1355.
- Кузнецов В. М., Луговской Б. А., Шер Е. И.* О движении газовых пузырьков в жидкостях под действием градиента температуры.— Прикл. мех. и техн. физика, 1966, № 1, с. 124—126.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
- Ландсберг Г. С.* Оптика. М.: Наука, 1976.
- Леммлейн Г. Г.* Процесс геометрического отбора в растущем агрегате кристаллов.— Докл. АН СССР, 1945, 48, № 3, с. 177—180. См. также в кн.: Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973, с. 87—90.
- Леммлейн Г. Г.* Огибание препятствий фронтом нарастающего слоя грани кристалла.— Докл. АН СССР, 1952, 84, № 6, с. 1167—1169. См. также в кн.: Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973, с. 283—285.
- Леммлейн Г. Г.* К вопросу об условиях экспериментального получения кристаллов равновесной формы.— Докл. АН СССР, 1954, 98, № 6, с. 973—974. См. также в кн.: Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973, с. 192—194.
- Леммлейн Г. Г.* Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973.
- Леммлейн Г. Г., Дукова Е. Д.* Исследование скоростей тангенциального нарастания элементарных слоев на кристаллах паратолидина.— Кристаллография, 1956а, 1, вып. 1, с. 112—118. См. также в кн.: Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973, с. 295—301.
- Леммлейн Г. Г., Дукова Е. Д.* Образование винтовых дислокаций в процессе роста кристалла.— Кристаллография, 1956б, 1, вып. 3, с. 352—355. См. также в кн.: Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973, с. 289—295.
- Леммлейн Г. Г., Дукова Е. Д., Чернов А. А.* Рост кристаллов из паров вблизи тройной точки.— Кристаллография, 1960, 5, вып. 4, с. 662—665. См. также в кн.: Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973, с. 317—320.
- Леммлейн Г. Г., Клиа М. О., Чернов А. А.* Морфологическое исследование кристаллов искусственного алмаза.— Кристаллография, 1964, 9, вып. 2, с. 231—241. См. также в кн.: Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973, с. 62—74.
- Леммлейн Г. Г., Козловский М. И.* Исследование сплюснато-спирального роста кристаллов β -метилнафталина, растущих из раствора в этиловом спирте.— Кристаллография, 1958, 3, вып. 3, с. 351—357. См. также в кн.: Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973, с. 310—316.
- Лифшиц И. М., Слезова В. В.* О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов.— ЖЭТФ, 1958, 35, вып. 2(8), с. 479—492.
- Лодиз Р. А., Колб Е. Д., Лиас Н. С., Груденски Е. Е.* Коэффициент распределения при гидротермальном росте кварца.— В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1975, с. 352—357.
- Любов Б. Я.* Кинетическая теория фазовых превращений. М.: Металлургия, 1969.
- Любов Б. Я.* Теория кристаллизации в больших объемах. М.: Наука, 1975.
- Малин Дж.* Кристаллизация. М.: Металлургия, 1965.
- Малин В., Секерка Р.* Морфологическая устойчивость частицы, растущей за счет диффузии или теплоотвода.— В кн.:

- Проблемы роста кристаллов. М.: Мир, 1968, с. 89—105.
- Маланин В., Секерка Р. Устойчивость плоской поверхности раздела фаз при кристаллизации разбавленного бинарного сплава. — В кн.: Проблемы роста кристаллов. М.: Мпг, 1968, с. 106—126.
- Матусевич Т. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия, 1968.
- Мелигов И. В. Захват примеси при росте кристаллов из раствора. — В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1975, с. 302—315.
- Мелигов И. В., Меркулова М. С. Сокристаллизация. М.: Химия, 1975.
- Мельников О. К., Литвин Б. Н., Триодина Н. С. Исследование кристаллизации содалита на затравку. — В кн.: Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1970, с. 134—152.
- Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Получение совершенных монокристаллов. — В кн.: Проблемы современной кристаллографии: Сб. статей памяти акад. А. В. Шубникова. М.: Наука, 1975, с. 79—109.
- Мирошникенко И. С. Влияние скорости охлаждения при кристаллизации твердых растворов на состав осевых участков дендритных ветвей. — В кн.: Рост и совершенство металлических кристаллов. Киев: Наук. думка, 1966, с. 320—325.
- Мирошникенко И. С. Влияние скорости охлаждения на процессы кристаллизации металлических сплавов. — В кн.: Рост и дефекты металлических кристаллов. Киев: Наук. думка, 1972, с. 385—401.
- Мюллер Э., Цонь Т. Автолюбая микроскопия. М.: Металлургия, 1972.
- Наумов А. Г. Исследование структуры поверхности методом дифракции медленных электронов: достижения и перспективы. — Укр. физ. журн., 1978, 23, № 10, с. 1585—1607.
- Новое в исследовании поверхности твердого тела, вып. 2. М.: Мир, 1977.
- Нивлат Я. Кристаллизация из растворов. М.: Химия, 1974.
- Освенский В. Б., Маслов В. В., Костюченко В. П. Переохлаждение пинкеля и кобальта в малых объемах. — Кристаллография, 1971, 16, вып. 2, с. 405—407.
- Освенский В. Б., Еремеев В. В., Филиппов М. А. и др. Напряжения и дислокации в монокристаллах арсенида галлия при выращивании методом Чохральского. — В кн.: Арсенид галлия, вып. 4. Томск: Изд-во ТГУ, 1974, с. 64—67.
- Палатник Л. С., Папиров И. И. Эпитаксиальные пленки. М.: Наука, 1971.
- Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972.
- Пелесин О. В., Воронков В. В., Гирич Б. Г., Мильвидский М. Г. К взаимодействию примесей в арсениде галлия при температуре плавления. — Изв. АН СССР, Сер. неорг. матер., 1972, 8, № 1, с. 57—60.
- Петров Д. А., Буханова А. А. Изучение форм первичной кристаллизации металлов. — Труды МАТИ, вып. 7. М.: Оборонгиз, 1949, с. 3—19.
- Петров Т. Г., Трейбус Е. Б., Касаткин А. П. Выращивание кристаллов из растворов. Л.: Недра, 1967.
- Полукаров Ю. М., Лямина Л. И., Тарасова Н. И. Исследование прилипания частицы стекла к катоду при электроосаждении металлов. — Электрохимия, 1978, 14, вып. 10, с. 1468—1472.
- Полукаров Ю. М., Лямина Л. И., Гринина В. В. и др. О механизме включения твердых частиц в электролитический осадок. — Электрохимия, 1978, 14, вып. 11, с. 1635—1641.
- Рабданов Р. А., Секилетов С. А., Магомедов З. А. Структура и свойства монокристаллических слоев окиси цинка. — ФТТ, 1970, 12, вып. 5, с. 1430—1436.
- Ратнер А. П. К теории распределения электролитов между твердой кристаллической и жидкой фазами. — Труды Гос. радиового пн-та, Л.: Госхимтехиздат, 1933, т. 2, с. 67—73.
- Ринке Ф., Берек М. Оптические исследования при помощи поляризационного микроскопа. М.: ОНТИ, Гл. ред. хим. лит., 1937.
- Родик Т. Н., Уолтон Д. Образование зародышей в ориентированных пленках. — В кн.: Монокристаллические пленки. М.: Мир, 1966, с. 44—57.
- Рожанский В. Н., Парова Е. В., Степанова В. М., Предводителев А. А. Исследование кинетики избирательного травления и полировки кристаллов NaCl. — Кристаллография, 1961, 6, вып. 5, с. 704—713.
- Розин К. М., Крейнин О. Л., Шаскольская М. П. Расчет эффективных коэффициентов распределения примесей при выращивании монокристаллов из расплава. — Изв. АН СССР, Сер. неорг. матер., 1971, 7, № 7, с. 1105—1109.
- Сипягин В. В., Чернов А. А. Аномалии температурной зависимости скоростей роста граней кристаллов KNO_3 , $NaNO_2$, $NaNO_3$, $NaClO_4$ и селитровой соли из водных растворов. — Кристаллография, 1972, 17, вып. 5, с. 1003—1008.
- Скрипов В. П., Коверда В. П., Буторин Г. Т. Гомогенное зародышеобразование при кристаллизации переохлажденного олова. — Кристаллография, 1970, 15, вып. 6, с. 1219—1225.
- Скрипов В. П., Коверда В. П., Буторин Г. Т. Кинетика зарождения кристаллов

- в малых объемах. — В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1975, с. 25—29.
- Современные методы минералогического исследования. М.: Недра, 1969.
- Стоянов С. С. Вопросы теории образования зародышей и переноса примеси при конденсации молекулярных пучков. Канд. дис. Москва — София, Ин-т кристаллографии АН СССР, Ин-т физ. химии БАН, 1976.
- Странский И. Н., Каишев Р. К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей. — УФН, 1939, 21, вып. 4, с. 408—465.
- Татарский В. Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод. М.: Недра, 1965.
- Темкин Д. Е. О скорости роста кристаллической иглы в переохлажденном расплаве. — Докл. АН СССР, 1960, 132, № 6, с. 1307—1310.
- Темкин Д. Е. О молекулярной шероховатости границы кристалл — расплав. — В кн.: Механизм и кинетика кристаллизации. Минск: Наука и техника, 1964, с. 86—97.
- Темкин Д. Е. Кинетический фазовый переход при фазовом превращении в бинарном расплаве. — Кристаллография, 1970, 15, вып. 5, с. 884—893.
- Темкин Д. Е., Поляков В. Б. Устойчивость плоского фронта при фазовом превращении в однокомпонентной системе. — Кристаллография, 1976, 21, вып. 4, с. 661—669.
- Термонд. Управление составом полупроводников методами кристаллизации. — В кн.: Полупроводники. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, гл. 4, с. 140—176.
- Тодес О. Т. Кинетика коагуляции и укрупнения частиц в золях. — В кн.: Проблемы кинетики и катализа, т. 7. Статистические явления в гетерогенных системах. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949, с. 137—173.
- Толанский С. Спектроскопия высокой разрешающей силы. М.: Изд-во иностр. лит., 1955.
- Томас Г. Электронная микроскопия металлов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
- Трейбус Е. Б. Кинетика роста и растворения кристаллов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979.
- Трейси Д. К., Баркстренд Д. М. Успехи и исследования поверхности методами дифракции медленных электронов и электронной оже-спектроскопии. — В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела, вып. 2. М.: Мир, 1977, с. 83—103.
- Трусов Л. И., Холмянский В. А. Островковые металлические пленки. М.: Металлургия, 1973.
- Утесский Л. М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973.
- Фишман Ю. М. Рентгенофотографическое исследование дислокаций, возникающих в кристаллах дигидрофосфата калия при росте из раствора. — Кристаллография, 1972, 17, вып. 3, с. 607—611.
- Флемингс М. Процессы затвердевания. М.: Мир, 1977.
- Франсон М. Фазово-контрастный и интерференционный микроскопы. М.: Физматгиз, 1960.
- Хаймов-Мальков В. Я. К термодинамике кристаллизационного давления. — В кн.: Рост кристаллов, т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 5—16; К вопросу экспериментального определения величины кристаллизационного давления. — Там же, с. 17—25; Условия роста кристаллов, сопряженных с макропрепятствиями. — Там же, с. 26—39.
- Хартман П. Зависимость морфологии кристалла от кристаллической структуры. — В кн.: Рост кристаллов, т. 7. М.: Наука, 1967, с. 8—24.
- Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974.
- Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. М.: Металлургия, 1966.
- Хирт Дж., Лоте Н. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972.
- Хириш П., Хови А., Николсон Р. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968.
- Хонигсман Б. Рост и форма кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
- Цинобер Л. И., Самойлович М. И. Распределение структурных дефектов и аномальная оптическая симметрия в кристаллах кварца. — В кн.: Проблемы современной кристаллографии: Сб. статей памяти акад. А. В. Шубникова. М.: Наука, 1975, с. 207—218.
- Цинобер Л. И., Хаджи В. Е., Гордиенко Л. А., Литвин Л. Т. Условия роста и реальная структура кварца. — В кн.: Рост кристаллов, т. 12. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1977, с. 75—86.
- Чаплевин Г. В., Семилетов С. А., Щербакowa Т. П. Структура и электрические свойства пленок арсенида индия, полученных газотранспортным методом. — В кн.: Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Часть первая. Новосибирск: Наука, 1975, с. 243—246.
- Чернов А. А. Спирально-спиральный рост кристаллов. — УФН, 1961, 73, вып. 2, с. 277—331.
- Чернов А. А. Структура поверхности и рост кристаллов. — В кн.: Физико-химические проблемы кристаллизации. Алма-Ата: Изд-во КГУ, 1969, с. 8—40.
- Чернов А. А. Рост цепей сополимеров и смешанных кристаллов — статистика проб и ошибок. — УФН, 1970, 100, вып. 2, с. 277—328.
- Чернов А. А. Теория устойчивости граничных форм роста кристаллов. — Кристал-

- лография, 1971, 16, вып. 4, с. 842—863.
- Чернов А. А. Устойчивость плоского фронта роста при анизотропной поверхностной кинетике. — В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1975, с. 221—230.
- Чернов А. А., Дукова Е. Л. Анизотропия скорости роста по морфолого-кинетическим данным о холмиках роста. — Кристаллография, 1969, 14, вып. 1, с. 169—170.
- Чернов А. А., Кузнецов В. А. Кинетика гидротермальной кристаллизации кварца в различных растворах и гипотеза адсорбционной пленки. — Кристаллография, 1969, 14, вып. 5, с. 879—883.
- Чернов А. А., Папков И. С. Адсорбционный слой и образование зародышей при кристаллизации в системе Si—H—Cl. — Докл. АН СССР, 1976, 228, № 5, с. 1083—1086.
- Чернов А. А., Папков И. С. Анизотропия скорости роста и некоторые элементарные параметры роста граней кремния, близких к (111), в системе Si—H—Cl. — Кристаллография, 1980, 25, вып. 6.
- Чернов А. А., Папков И. С., Волков А. Ф. Феноменологическое определение анизотропии скоростей роста граней кремния, слабо отклоненных от (111), в хлоридном процессе. — Кристаллография, 1980, 25, вып. 6.
- Чернов А. А., Стоянов С. С. О переносе примеси при конденсации молекулярных пучков. — Кристаллография, 1977, 22, вып. 2, с. 248—255.
- Чернов А. А., Темкин Д. Е., Мельникова А. М. Теория захвата включений при росте кристаллов из расплава. — Кристаллография, 1976, 21, вып. 4, с. 652—660.
- Шефер Р. Дж., Блоджет Дж. А., Гликсман М. Е. Применение голографических методов для исследования роста кристаллов. — В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1975, с. 208—215.
- Шефтель Н. П. К вопросу о реальном кристаллообразовании. — В кн.: Рост кристаллов, т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1957, с. 5—31.
- Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. М.: Мир, 1972.
- Штернберг А. А. О связи трещиноватости и морфологии кристаллов с примесями (гетерометрия). — Кристаллография, 1962, 7, вып. 1, с. 114—120.
- Эрлих Г. Поверхностная самодиффузия. — В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела, вып. 1. М.: Мир, 1977, с. 129—151.
- Abrahams M. S. Epitaxy, heteroepitaxy, and misfit dislocations. — In: Crystal growth and characterization. Amsterdam, Oxford: North-Holland Publ. Co.; N. Y.: American Elsevier Publ. Co., Inc., 1975, p. 187—196.
- Adsorption et croissance cristalline. Paris: Edition du Centre Nat. de la Recherche Sci., 1965.
- Allen T. L. Reciprocal mean as a measure of covalent bond energy. — J. Chem. Phys., 1957, 27, N 3, p. 810—811.
- Ayrami M. Kinetics of phase change. I. — J. Chem. Phys., 1939, 7, N 12, p. 1103—1112; Kinetics of phase change. II. Transformation — time relations for random distribution of nuclei. — Ibid., 1940, 8, N 2, p. 212—224; Granulation, phase change, and microstructure. Kinetics of phase change. III. — Ibid., 1941, 9, N 2, p. 177—184.
- Ayrault G., Ehrlich G. Surface self-diffusion on an fcc crystal: An atomic view. — J. Chem. Phys., 1974, 60, N 1, p. 281—294.
- Azzam R. M. A., Bashara N. M. Ellipsometry and polarized light. Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland Publ. Co., 1977.
- Barns R. L., Freeland P. E., Kolb E. D. e. a. Dislocation-free and low-dislocation quartz prepared by hydrothermal crystallization. — J. Crystal Growth, 1978, 43, N 6, p. 676—686.
- Basset G. A. A new technique for decoration of cleavage and slip steps on ionic crystals surfaces. — Phil. Mag., 1958, 3, N 33, p. 1042—1045.
- Bedair S. F. Activation energy for migration on silicon (111) face. — Surface Sci., 1974, 42, N 2, p. 595—599.
- Bedarida F., Zefiro L. Multiple wavelength holography: a microscopical application to the study of crystal surfaces. — Acta Cryst., 1975, A31, Pt. S3, p. S212.
- Bennema P. Crystal growth from solution — theory and experiment. — J. Crystal Growth, 1974, 24/25, p. 76—83.
- Bennema P., Brouwer G., van Rosmalen G. M. Growth kinetics of gypsum. — Int. conf. on crystal growth, MIT, July 17—22 1977. Collected abstracts, p. 263.
- Bethge H. Surface structures and molecular processes. — In: Molecular processes on solid surfaces. New York, San Francisco, Toronto, London, Sydney: McGraw-Hill Book Co., 1969, p. 569—585. Discuss. p. 585—589.
- Billig E. Some defects in crystals grown from the melt. I. Defects caused by thermal stress. — Proc. Roy. Soc., 1956, A235, N 1200, p. 37—55.
- Bliznakov G. Sur le mécanisme de l'action des additifs adsorbants dans la croissance cristalline. Adsorption et croissance cristalline. Paris: Edition du Centre Nat. de la Recherche Sci., 1965, p. 291—300. Discuss., p. 300—301.
- Botetelle R., Mathieu M., Simon B. Isothermes d'adsorption en solution aqueuse des ions cadmium sur les formes {100} et {111} du chlorure de sodium. — Surface Sci., 1974, 42, N 2, p. 373—388.

- Bonissent A., Mutaftschiev B.* On the equilibrium pressure of phases with very small dimensions.— *J. Chem. Phys.*, 1973, 58, N 9, p. 3727—3734.
- Bosio L.* Surfusion et polymorphisme du gallium à la pression atmosphérique.— *Métaux (corrosion — industries)*, 1965, 40, N 483, p. 421—435; N 484, p. 451—466.
- Bostanov V.* Electrocrystallisation of silver: growth kinetics of screw-dislocation-free (100) crystal faces.— *J. Crystal Growth*, 1977, 42, p. 194—200.
- Bradley R. S.* Experiments on the range of surface forces.— *Z. Kristallogr.*, 1937, 96, N 6, S. 499—503.
- Briant C. L., Burton J. J.* Molecular dynamics study of the structure and thermodynamic properties of argon microclusters.— *J. Chem. Phys.*, 1975, 63, N 5, p. 2045—2058.
- Briant C. L., Burton J. J.* Molecular dynamics study of water microclusters.— *J. Chem. Phys.*, 1975, 63, N 8, p. 3327—3333.
- Brice J. C.* The growth of crystals from liquids. Amsterdam: North-Holland Publ. Co.; N. Y.: American Elsevier Publ. Co., Inc., 1973.
- Brizner L. H.* Segregation coefficients of the rare earth niobates in CaMoO_4 .— *J. Electrochem. Soc.*, 1967, 114, N 1, p. 108—110.
- Burton J. J., Briant C. L.* Atomistic models for microclusters; implications for nucleation theory.— In: *Nucleation Phenomena*. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier, 1977, p. 131—204.
- Cabrera N., Vermilyea D. A.* The growth of crystals from solution.— In: *Growth and perfection of crystals*. N. Y.: John Wiley & Sons, Inc.; London: Chapman & Hall, Lim., 1958, p. 393—408. Discuss. p. 408—410.
- Chernov A. A.* Crystallization.— In: *Annual review of materials science*, v. 3. Palo Alto Calif.: Ann. Rev. Inc., 1973, p. 397—454.
- Chernov A. A.* Growth kinetics and capture of impurities during gas phase crystallization.— *J. Crystal Growth*, 1977, 42, p. 55—76.
- Chernov A. A.* Equilibrium adsorption and some interfacial growth processes in gaseous solutions and CVD systems.— *J. Japan. Assoc. Crystal. Growth*, 1978, 5, p. 227—247.
- Chernov A. A., Khadzi V. E.* Trapping of colloidal inclusions in the growth of quartz crystals.— *J. Crystal Growth*, 1968, 3, 4, p. 641—646.
- Chernov A. A., Rusaikin M. P.* Theoretical analysis of equilibrium adsorption layers in CVD systems (Si-H-Cl , Ga-As-H-Cl).— *J. Crystal Growth*, 1978, 45, p. 73—81.
- Chernov A. A., Sipiyagin V. V.* Peculiarities in crystal growth from aqueous solutions connected with their structures.— In: *Current topics in materials science*, v. 5. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1980, p. 281—334.
- Chernov A. A., Temkin D. E.* Capture of inclusions in crystal growth.— In: *Current topics in materials science*, v. 2. 1976 crystal growth and materials. Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland Publ. Co., 1977, p. 3—77.
- Dash W. C.* Growth of silicon crystals free from dislocations.— In: *Growth and perfection of crystals*. N. Y.: John Wiley & Sons, Inc.; London: Chapman & Hall, Lim., 1958, p. 361—382. Discuss. p. 382—385. See also: *J. Appl. Phys.*, 1959, 30, N 4, p. 459—475.
- de Kock A. J. R., Ferris S. D., Kimberling L. C., Leamy H. J.* SEM observation of dopant striae in silicon.— *J. Appl. Phys.*, 1977, 48, N 1, p. 301—307.
- Denk E. G., Botsaris G. D.* Fundamental studies on secondary nucleation from solution.— *J. Crystal Growth*, 1972, 13/14, p. 493—499.
- Distler G. J.* The real structure of crystals and selective nucleation at surface local long range active centers.— *J. Crystal Growth*, 1968, 3, 4, p. 175—179.
- Dugua J., Simon B.* Crystallization of sodium perborate from aqueous solutions. II. Growth kinetics of different faces in pure solution and in presence of surfactants.— *J. Crystal Growth*, 1978, 44, N 3, p. 280—286.
- Ehrlich G.* Direct observation of individual atoms of metals.— *Surface Sci.*, 1977, 63, p. 422—447.
- Estrin J., Wang M. L., Youngquist G. R.* Secondary nucleation due to fluid forces upon a polycrystalline mass of ice.— *AIChE J.*, 1975, 21, N 1, p. 392—395.
- Fehling J., Scheil E.* Untersuchung der Unterkühlbarkeit von Metallschmelzen.— *Z. Metallkunde*, 1962, 53, N 9, S. 593—600.
- Föll H., Gösele U., Kolbesen B. O.* The formation of swirl defects in silicon by agglomeration of self-interstitials.— *J. Crystal Growth*, 1977, 40, N 1, p. 90—108.
- Frank F. C.* On the kinematics theory of crystal growth from solution.— In: *Growth and perfection in crystals*. N. Y.: John Wiley & Sons, Inc.; London: Chapman & Hall, Lim., 1958, p. 411—418. Discuss. p. 418—419.
- Frankenheim M. L.* Ueber die Verbindung verschiedenartiger Krystalle.— *Ann. Phys. Chem.*, 1836, 37, N 3, S. 516—522.
- Garabedian H., Strickland-Constable R. F.* Collision breeding of crystal nuclei: sodium chlorate. I.— *J. Crystal Growth*, 1972, 13/14, p. 506—509.
- Gilman J. J.* Metallic glasses — a new tech-

- nology.— In: Current topics in materials science, v. 2, 1976. Crystal growth and materials. Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland Publ. Co., 1977, p. 727—741.
- Glardon R., Kurz W. Optimizing the properties of cobalt — rare earth permanent magnets. Brittle matrix / ductile dendrite composites.— Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1979.
- Glasner A., Zidon M. The crystallization of NaCl in the presence of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ions.— J. Crystal Growth, 1974, 21, N 2, p. 294—304.
- Glicksman M. E., Schaefer R. J., Blodgett J. A. Holographic study of crystal growth.— J. Crystal Growth, 1972, 13/14, p. 68—72.
- Goldstaub S., Itti R., Mussard F. Rôle de la diffusion dans la croissance des cristaux à partir de solutions.— J. Crystal Growth, 1970, 6, N 2, p. 130—134.
- Gomersall D. W., Shtraihs S. Y., Ward R. G. Undercooling phenomena in liquid metal droplets.— J. Australian Inst. Metals, 1965, 10, N 3, p. 220—222.
- Gyulai Z. Festigkeits- und Plastizitätseigenschaften von NaCl-Nadelkristallen.— Z. Physik, 1954, 138, N 3/4, S. 317—321.
- Handbook of chemistry and physics. 56 edition. Ed. R. C. Weast. Cleveland, Ohio: CRS Press, 1975, 1976.
- Hartman P. Le côté cristallographique de l'adsorption vu par le changement de faciès.— In: Adsorption et croissance cristalline. Paris: Edition du Centre Nat. de la Recherche Sci., 1965, p. 477—506. Discuss. p. 506—513.
- Hartman P. The equilibrium form in a phase of small dimensions.— In: Crystal growth: an introduction. Amsterdam, London: North-Holland Publ. Co.; N. Y.: American Elsevier Publ. Co., Inc., 1973, p. 358—366.
- Hartman P. Structure and morphology.— In: Crystal growth: an introduction. Amsterdam, London: North-Holland Publ. Co.; N. Y.: American Elsevier Publ. Co., Inc., 1973, p. 367—402.
- Hayashi M., Shickiri T. Theoretical and experimental study of the growth of perfect crystals.— J. Crystal Growth, 1974, 21, N 2, p. 254—260.
- Henning G. R. Decoration of graphite surfaces for electron microscopy.— Appl. Phys. Lett., 1964, 4, N 3, p. 52—55.
- Herring C. Surface tension as a motivation for sintering.— In: The physics in powder metallurgy. New York, Toronto, London: McGraw-Hill Book Co., Inc., 1951, p. 143—179.
- Herring C. The use of classical macroscopic concept in surface-energy problems.— In: Structure and properties of solid surfaces. Chicago: The Univ. Chicago Press, 1953, p. 5—72. Discuss., p. 72—81.
- Hoare M. R., Pal P. Statistics and stability of small assemblies of atoms.— J. Crystal Growth, 1972, 17, p. 77—96.
- Hölzl J., Schulte F. K. Work function of metals.— In: Solid surface physics (Springer tracts in modern physics, v. 85). Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1979, p. 1—150.
- Hughmark G. A. Mass transfer for suspended solid particles in agitated liquids.— Chem. Eng. Sci., 1969, 24, N 2, p. 291—297.
- Humphreys-Owen S. P. F. Crystal growth from solution.— Proc. Roy. Soc., 1949, A197, N 1049, p. 218—237.
- Hurle D. T. G. Melt growth.— In: Crystal growth: an introduction. Amsterdam, London: North-Holland Publ. Co.; N. Y.: American Elsevier Publ. Co., Inc., 1973, p. 210—247.
- Jackson K. A. Interface structure.— In: Growth and perfection of crystals. N. Y.: John Wiley & Sons, Inc.; London: Chapman & Hall, Lim., 1958, p. 319—323. Discuss. p. 324.
- Johnson W., Mehl R. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth.— Trans. Amer. Inst. Min. Met., 1939, 135, p. 416—452.
- Katschew R., Budevski E. Surface processes in electrocrystallization.— Contemporary Phys., 1967, 8, N 5, p. 489—516.
- Kellogg G. L., Tsong T. T., Cowan P. Direct observation of surface diffusion and atomic interactions on metal surfaces.— Surface Sci., 1978, 70, N 3, p. 485—519.
- Kern R., Masson A., Métois J. J. Migration brownienne de cristallites sur une surface et relation avec épitaxie. II. Partie théorique.— Surface Sci., 1971, 27, N 3, p. 483—498.
- Kikuchi R. Statistical mechanics of a liquid droplet.— In: Nucleation phenomena. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier, 1977, p. 67—102.
- Klapper H., Fishman Yu. M., Lutau V. Elastic energy and line direction of grown-in dislocations in KDP crystals.— Phys. status solidi (a), 1974, 21, N 1, p. 115—121.
- Kleber W., Schiemann S. Über die Kristallization von NaCl aus bleichloridhaltigen Lösungen und über den Einbaumechanismus der Fremdcomponente.— Krist. Techn., 1966, 1, N 4, S. 553—562.
- Klimenko E. V., Naumovets A. G. Electron state of sodium atoms adsorbed on tungsten and effect of electric field on adsorption energy.— Surface Sci., 1969, 14, N 1, p. 141—155.
- Kotzé I. A., Loribaard J. C., Henning C. A. O. The accommodation of epitaxial metal embryos on virgin alkali halide surfaces.— Thin Solid Films, 1974, 23, N 2, p. 221—232.

- Koutsky J. A., Walton A. G., Baer E. Nucleation of polymer droplets.— *J. Appl. Phys.*, 1967, 38, N 4, p. 1832—1839.
- Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwiss. und Techn. Neue Ser. Gr. III. Bd. 8. M. Gebhardt, A. Neuhaus. Epitaxie-Daten anorg. und organ. Kristalle. Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1972.
- Langer J. S., Müller-Krumbhaar H. Stability effects in dendritic crystal growth.— *J. Crystal Growth*, 1977, 42, p. 11—14.
- Leamy H. J., Gilmer G. H., Jackson K. A. Statistical thermodynamics of clean surfaces.— In: *Surface physics of materials*, v. 1. New York, San Francisco, London: Acad. Press, 1975, p. 121—188.
- Lee J. K., Barker J. A., Abraham F. F. Theory and Monte Carlo simulation of physical clusters in the imperfect vapor.— *J. Chem. Phys.*, 1973, 58, N 8, p. 3166—3180.
- Le Lay G., Kern R. Physical methods used for the characterization of modes of epitaxial growth from the vapor phase.— *J. Crystal Growth*, 1978, 44, N 2, p. 197—222.
- Le Lay G., Quenell G., Masson A., Kern R. Substrate induced strain by epitaxially oriented nuclei.— В кн.: *IV Всес. совещ. по росту кристаллов*. Цахкадзор, АрмССР, сент. 1972. Содержание докладов. Механизм и кинетика роста кристаллов. Часть 1, т. 1, с. 127—132.
- Lothe J., Pound G. M. Reconsideration of nucleation theory.— *J. Chem. Phys.*, 1962, 36, N 8, p. 2080—2085.
- Madsen H. E. L. Rapid measurements of very low growth rates of birefringent crystals.— *J. Crystal Growth*, 1976, 32, N 1, p. 84—88.
- Markov I. Saturation nucleus density in the electrodeposition of metals onto inert electrodes. I. Theory.— *Thin Solid Films*, 1976, 35, N 1, p. 11—20.
- Markov I., Kaschiev D. The role of active centers in the kinetics of new phase formation.— *J. Crystal Growth*, 1972, 13/14, p. 131—134.
- Masson A., Métois J. J., Kern R. Migration biominérale de cristallites sur une surface et relation avec épitaxie. I. Partie expérimentale.— *Surface Sci.*, 1971, 27, N 3, p. 463—482.
- Matz G. Die Kristallization in der Verfahrenstechnik. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag, 1954.
- McCaldin J. O. Solubility of zinc in gallium chloride arsenide.— *J. Appl. Phys.*, 1963, 34, N 6, p. 1748—1753.
- Métois J. J., Zanghi J. C., Kern R. Correlation between nuclei on thin films during nucleation.— *Phil. Mag.*, 1976, 33, N 1, p. 133—142.
- Miyazaki J., Pound G. M., Abraham F. F., Barker J. A. A comparison of the Becker—Döring and Lothe — Pound theories with exact cluster free energies from Monte Carlo simulation.— *J. Chem. Phys.*, 1962, 36, N 8, p. 2080—2085.
- Mullin J. B. Segregation in InSb.— In: *Compound semiconductors*, vol. 1. Preparation of III—V compounds. N. Y.: Reinhold Publ. Co., 1962, p. 365—381.
- Mullin J. W. Crystallization. London: Butterworths, 1972.
- Mullin J. W. Element incorporation in vapor grown III—V compounds.— *J. Crystal Growth*, 1977, 42, p. 77—78.
- Murgai A., Gatos H. C., Westdorp W. A. Effect of microscopic growth rate on oxygen microsegregation and swirl defect distribution in Czochralski grown silicon.— *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126, № 12, p. 2270—2275.
- Nanev C., Ivanov D. Alteration of the growth form of zinc single crystals as a result of the diffusion non-homogeneity of the supersaturation.— *J. Crystal Growth*, 1968, 3, 4, p. 530—534.
- Nenov D., Stoyanova V. On the formation of ice dendrites from the vapour phase.— *J. Crystal Growth*, 1977, 41, N 1, p. 73—76.
- Nienow A. W. Suspension of solid particles in turbine agitated baffled vessels.— *Chem. Eng. Sci.*, 1968, 23, N 12, p. 1453—1459.
- Nienow A. W., Bujac P. D. B., Mullin J. W. Slip velocities in agitated vessel crystallizers.— *J. Crystal Growth*, 1972, 13/14, p. 488—492.
- Nishioka K., Pound G. M. Statistical mechanics of homogeneous nucleation in vapour.— In: *Nucleation phenomena*. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier, 1977, p. 205—279.
- Nucleation. N. Y.: Marcel Dekker Inc., 1969.
- Nucleation phenomena. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier, 1977.
- Ovsienko D. E., Alfintsev G. A., Maslov V. V. Kinetics and shape of crystal growth from the melt for substances with low L/kT values.— *J. Crystal Growth*, 1974, 26, N 2, p. 233—238.
- Palmberg P. W., Rhodin T. N., Todd C. J. Low-energy electron diffraction studies of epitaxial growth of silver and gold in ultrahigh vacuum.— *Appl. Phys. Lett.*, 1967, 10, N 4, p. 122—124.
- Palmberg P. W., Todd C. J., Rhodin T. N. Role of surface defects in the epitaxial growth of some metals on potassium chloride cleaved in ultrahigh vacuum.— *J. Appl. Phys.*, 1968, 39, N 10, p. 4650—4662.
- Papapetrou A. Untersuchungen über dendritisches Wachstum von Kristallen.— *Zs. Kristallogr.*, 1935, 92, N 1/2, S. 89—130.

- Parker R. L. Results of crystal growth in Skylab (and ASTI).— In: Current topics in materials science, v. 2. 1976 crystal growth and materials. Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland Publ. Co., 1977, p. 851—886.
- Polk D. E., Giessen B. C. Overview of principles and applications.— In: Metallic Glasses. ASM materials science seminar series. American society for metals, Metals Park, Ohio, 1977, Chapter 1.
- Powell G. L. F., Hogan L. M. The undercooling of copper and copper—oxygen alloys.— Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1968, 242, N 10, p. 2133—2138.
- Quiri M. Contribution à l'étude du rôle de la diffusion dans la croissance des cristaux à partir de solution. These Université Strasbourg, 1965.
- Reiss H. The replacement free energy in nucleation theory.— In: Nucleation Phenomena, Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier, 1977, p. 1—66.
- Robinson V. N. E., Robins J. L. Nucleation kinetics of gold deposits onto UHV cleaved surfaces of NaCl and KBr.— Thin Solid Films, 1974, 20, N 1, p. 155—175.
- Sekerka R. F. Morphological stability.— J. Crystal Growth, 1968, 3, 4, p. 71—81.
- Sekerka R. F. Morphological stability.— In: Crystal growth: an introduction. Amsterdam, London: North-Holland Publ. Co.; N. Y.: American Elsevier Publ. Co. Inc., 1973, p. 403—443.
- Sheumon P. G. Interfacial stability in solid—solid transformation.— Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1965, 233, N 4, p. 736—748.
- Sigsbee R. A. Adatom capture and growth rates of nuclei.— J. Appl. Phys., 1971, 42, N 10, p. 3904—3915.
- Sigsbee R. A. Adatom capture and nuclei growth.— J. Crystal Growth, 1972, 13/14, p. 135—139.
- Skripov V. P. Homogeneous nucleation in melts and amorphous films.— In: Current topics in materials science, v. 2. 1976 crystal growth and materials. Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland Publ. Co., 1977, p. 327—378.
- Stirland D. J. Electron-bombardment-induced changes in the growth and epitaxy of evaporated gold films.— Appl. Phys. Lett., 1966, 8, N 12, p. 326—328.
- Stoyanov S. On the atomistic theory of nucleation.— Thin Solid Films, 1973, 18, N 1, p. 91—98.
- Stojanov S. S. Nucleation on defects.— J. Crystal Growth, 1974, 24/25, p. 293—297.
- Stowell M. J. The initial stages of thin film growth.— J. Crystal Growth, 1974, 24/25, p. 45—52.
- Takahashi T., Kamio A., Trung N. A. Morphology of the solid—liquid interface and redistribution of solutes in unidirectionally solidified aluminium alloys.— J. Crystal Growth, 1974, 24/25, p. 477—483.
- Theeten J. B., Hollan L., Cadoret R. Growth mechanisms in CVD of GaAs.— In: Current topics in materials science, v. 2. 1976 crystal growth and materials. Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland Publ. Co., 1977, p. 196—236.
- Thurmond C. D. Equilibrium thermochemistry of solid and liquid alloys of germanium and of silicon. I. Solubility of Ge and Si in elements of groups III, IV and V.— J. Phys. Chem., 1953, 57, N 8, p. 827—830.
- Thurmond C. D., Struthers J. D. The retrograde solid solubilities of Sb in Ge, Cu in Ge and Cu in Si.— J. Phys. Chem., 1953, 57, N 8, p. 831—835.
- Toshev S., Gutzov J. Nichtstationäre Keimbildung: Theorie und Experiment.— Kristall und Technik, 1972, 7, N 1—3, S. 43—73.
- Troost S. Influence of surface-active agents on the crystal growth of sodium triphosphate hexahydrate.— J. Crystal Growth, 1968, 3, 4, p. 340—343.
- Troost S. Crystal growth of sodium triphosphate hexahydrate from aqueous solution.— J. Crystal Growth, 1972, 13/14, p. 449—453.
- Trubmore F. A. Solid solubilities of impurity elements in germanium and silicon.— Bell. Syst. Techn. J., 1960, 39, N 1, p. 205—233.
- Tung S. K. The effects of substrate orientation on epitaxial growth.— J. Electrochem. Soc., 1968, 112, N 4, p. 436—438.
- Turnbull D. Kinetics of solidification of supercooled liquid mercury droplets.— J. Chem. Phys., 1952, 20, N 3, p. 411—424.
- Turnbull D. Formation of crystal nuclei in liquid metals.— J. Appl. Phys., 1950, 21, N 10, p. 1022—1028.
- Turnbull D., Cech R. E. Microscopic observation of the solidification of small metal droplets.— J. Appl. Phys., 1950, 21, N 8, p. 804—810.
- Uhlmann D. R., Chalmers B., Jackson K. A. Interaction between particles and a solid—liquid interface.— J. Appl. Phys., 1964, 35, N 10, p. 2986—2993.
- Van Hare M. A., Tong S. Y. Surface crystallography by LEED. (Springer series in chemical physics, v. 2). Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1979.
- Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. Dresden—Leipzig: Steinkopf, 1939.
- Volmer M., Estermann I. Über den Mechanismus der Molekülabscheidung an Kristallen.— Zs. f. Phys., 1921, 7, S. 13—17.

- Volmer M., Schultze W. Kondensation an Kristallen.— Zs. phys. Chem., 1931, 156A, N 1, S. 1—22.
- Wagner H. Physical and chemical properties of stepped surfaces.— In: Solid surface physics (Springer tracts in modern physics, v. 85). Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1979, p. 151—221.
- Wakkernagel R. Ueber den Wirkungskreis der Kristalle.— Kästners Archiv f. d. gesamte Naturlehre, 1825, 5, S. 295—315.
- Walton D. Nucleation of vapor deposits.— J. Chem. Phys., 1962, 37, N 10, p. 2182—2188.
- Walton D. Condensation of metals on substrates.— In: Nucleation. New York: Marcel Dekker Inc., 1969, p. 379—404.
- Walton D., Rhodin T. N., Rollins R. W. Nucleation of silver on sodium chloride.— J. Chem. Phys., 1963, 38, N 11, p. 2698—2704.
- Weiser K. Theoretical calculation of distribution coefficients of impurities in germanium and silicon, heats of solid solution.— J. Phys. Chem. Sol., 1958, 7, N 2/3, p. 118—126.
- Witt A. F., Gatos H. C. Impurity distribution in single crystals. II. Impurity striations in InSb revealed by interference contrast microscopy.— J. Electrochem. Soc., 1966, 113, N 8, p. 808—813.
- Woltersdorf H. Interface structure in bicrystal system of small misfit studied in the case of gold on silver.— Thin Solid Films, 1976, 32, N 2, p. 277—282.
- Yamamoto T. The influence of metallic ions on the growth of the crystals of ammonium chloride: The growth of crystals. III.— Bull. Inst. Phys. Chem. Res., 1933, 11, N 9, p. 1083—1097. Youngkuist, Estrin (в печати).
- Zanghi J. C., Métois J. J., Kern R. Radial distribution function of nuclei formed by condensation on a clean substrate.— Phil. Mag., 1974, 29, N 5, p. 1213—1220.
- Zanghi J. C., Métois J. J., Kern R. Collective behaviour of gold nuclei on (100) KCl.— Phil. Mag., 1975, 31, N 4, p. 743—755.
- Глава II
- Александров В. И., Осико В. В., Татаринцев В. М. Плавление тугоплавких диэлектрических материалов высокочастотным нагревом.— ПТЭ, 1970, № 5, с. 222—225.
- Арсеньева П. А., Багдасаров Х. С., Фенин В. В. Выращивание монокристаллических пленок для квантовой электроники, № 1495—76. Деп. ВИНТИ. М., 1974.
- Багдасаров Х. С. Проблемы синтеза тугоплавких оптических монокристаллов.— В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1977, с. 179—195.
- Бадиков В. В., Годовиков А. А. Температурный режим автоклавов и массоперенос галенита в гидротермальных условиях.— В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск: Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР, 1969, с. 154—164.
- Бакал Г. Рост кристаллов. М.: Изд-но иностр. лит., 1954.
- Беляustin A. B., Колина А. В. О кинетике роста кристаллов дигидрофосфата калия.— Кристаллография, 1975, 20, вып. 1, № 1, с. 206—207.
- Беляustin A. B., Степанова Н. С. Метод выращивания кристаллов из растворов в статических условиях.— Кристаллография, 1965, 10, вып. 5, с. 743—744.
- Бокий Г. Б., Аникин И. Н. Определение растворимости шеслита (CaWO_4) в воде и водных растворах NaCl и LiCl радио-химическим методом.— Ж. неорг. химии, 1956, 1, вып. 8, с. 1926—1928.
- Боллман А. А., Лодиз Р. А. Гидротермальная кристаллизация.— В кн.: Теория и практика выращивания кристаллов. М.: Металлургия, 1968, с. 241—265.
- Бутузов В. П. Методы получения искусственных алмазов.— В кн.: Исследования природного и технического минералообразования. М.: Наука, 1966, с. 10—17.
- Бутузов В. П., Лобачев А. Н. Некоторые итоги работ по синтезу и выращиванию кристаллов гидротермальным методом.— Рост кристаллов, т. 9. М.: Наука, 1972, с. 13—24.
- Бытеева И. М. Влияние pH на форму кристаллов дигидрофосфата аммония.— В кн.: Рост кристаллов, т. 4. М.: Наука, 1961, с. 22—26.
- Бытеева И. М. Влияние pH на рост кристаллов дигидрофосфата аммония в присутствии ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} .— В кн.: Рост кристаллов, т. 5. М.: Наука, 1965, с. 219—227.
- Васнер Р. Рост кристаллов по механизму пар — жидкость — кристалл.— В кн.: Монокристаллы волокна и армированные ими материалы. М.: Мир, 1973, с. 42—117.
- Вильке К. Т. Методы выращивания кристаллов. Л.: Недра, 1968.
- Вольф Г. А., Млавский А. И. Зонная плавка с растворителем.— В кн.: Рост кристаллов. Теория роста и методы выращивания кристаллов, т. 1. М.: Мир, 1977, с. 244—292.
- Гаприлова И. В., Кузнецова Л. И. Особенности роста монокристаллов дигидрофосфата калия.— В кн.: Рост кристаллов, т. 4. М.: Наука, 1964, с. 85—88.
- Гиваргизов Е. И. Кристаллизация германия и кремния из переохлажденных капель и образование дефектов в эпитаксиальных слоях.— ФТТ, 1964, 6, вып. 6, с. 1804—1812.

- Гиваргизов Е. И. Ориентированный рост иптевидных кристаллов соединений $III-V$ по механизму пар — жидкость — кристалл. — Кристаллография, 1975, 20, вып. 4, с. 812—822.
- Гиваргизов Е. И. Рост иптевидных и пластичных кристаллов из пара. М.: Наука, 1977.
- Гиваргизов Е. И., Чернов А. А. Скорость роста иптевидных кристаллов по механизму пар — жидкость — кристалл и роль поверхностной энергии. — Кристаллография, 1973, 18, вып. 1, с. 147—153.
- Гидротермальный синтез кристаллов. М.: Наука, 1968.
- Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. М.: Металлургия, 1973.
- Гретц Р., Джексон Ч., Хирс Дж. Образование зародышей на поверхности при осаждении из пара с помощью химической реакции. — В кн.: Проблемы роста кристаллов. М.: Мир, 1968, с. 363—385.
- Гунтер К. Г. Испарение и взаимодействие элементов. — В кн.: Полупроводниковые соединения $III-V$. М.: Металлургия, 1967, с. 443—462.
- Демьянец Л. И. Кристаллизация молибдатов и вольфраматов двухвалентных металлов. — В кн.: Гидротермальный синтез кристаллов. М.: Наука, 1968, с. 93—112.
- Демьянец Л. И., Лобачев А. И. Некоторые вопросы гидротермальной кристаллизации. — В кн.: Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1970, с. 7—28.
- Дилоренцо Дж. В. Эпитаксиальное наращивание GaAs из газовой фазы. — В кн.: Материалы для оптоэлектроники. М.: Мир, 1976, с. 152—186.
- Дистлер Г. И., Лобачев А. И., Власов В. И. и др. Новый метод выращивания монокристаллов. — Докл. АН СССР, 1974, 215, № 1, с. 91—94.
- Дукова Е. Д., Ненов Д. Морфология и кинетика роста выступов в слоях по механизму пар — жидкость — твердое тело. — Кристаллография, 1972, 17, вып. 6, с. 1210—1216.
- Евлюков В. Е., Нечипоренко Е. П., Кривошечко В. М., Сагалович В. В. Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы. М.: Атомиздат, 1974.
- Евлюкова П. Ю., Егоров В. М. Экспериментальные РТЭС-диаграммы водных растворов хлоридов Na, Li, K, Cs. — В кн.: Гидротермальный синтез кристаллов. М.: Наука, 1968, с. 58—76.
- Евлюкова П. Ю. Гидротермальный синтез кристаллов в хлоридных системах. М.: Наука, 1975.
- Яким У. М., Стофко Э. Дж. Эпитаксиальный рост из газовой фазы и некоторые свойства ZnSe, ZnS и CdS. — В кн.: Материалы для оптоэлектроники. М.: Мир, 1976, с. 308—309.
- Калдис Э. Принципы выращивания монокристаллов из паровой фазы. — В кн.: Рост кристаллов. Теория роста и методы выращивания кристаллов, т. 1. М.: Мир, 1977, с. 75—243.
- Козловский М. И., Которобай А. В., Мелентьев Н. И., Бурчаков М. Ф. К методике исследования влияния условий кристаллизации на рост и свойства кристаллов. — В кн.: Рост кристаллов, т. 6. М.: Наука, 1965, с. 9—13.
- Колдобская М. Ф., Гаврилова Н. В. Выращивание крупных ограниченных кристаллов триглицинсульфата в лабораторных условиях. — В кн.: Рост кристаллов, т. 3. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 278—282.
- Конаков П. К., Веревошкин Г. Е., Горянов Л. А. и др. Тепло- и массообмен при получении монокристаллов. М.: Металлургия, 1971.
- Косова Т. В., Демьянец Л. И. Изучение растворимости канкринита в растворах NaOH при температурах 200—400°С. — В кн.: Рост кристаллов из высокотемпературных водных растворов. М.: Наука, 1977, с. 43—65.
- Кузнецов В. А. Скорости роста граней корунда в гидротермальных условиях. — Кристаллография, 1964, 9, вып. 1, с. 123—124.
- Кузнецов В. А. Кинетика гидротермальной кристаллизации корунда. II. Влияние растворителей на кристаллизацию. — Кристаллография, 1967, 12, вып. 4, с. 702—708.
- Кузнецов В. А., Лобачев А. И. Гидротермальный метод выращивания кристаллов. — Кристаллография, 1972, 17, вып. 4, с. 878—904.
- Кузьмина И. П., Лобачев А. И., Триодина Н. С. О кинетике кристаллизации цинкогерманата натрия. — В кн.: Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1970, с. 187—198.
- Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. М.: Металлургиздат, 1966.
- Кулиш У. М. Рост и электрофизические свойства пленок полупроводников (жидкостная эпитаксия). Элпета: Калм. изд-во, 1976.
- Леммлейн Г. Г., Цинбер Л. И. Некоторые особенности морфологии кристаллов искусственного кварца. — Труды Всес. науч.-исслед. ин-та пьезооптики, минер. сырья, т. 6. Материалы по изучению искусственного кварца. М.: Госгеолтехиздат, 1962, с. 13—30.
- Литвин Б. И. Гидротермальный синтез неорганических соединений. Аннотированный указатель фактографических данных. М.: ВНИИКИ, 1971.

- Лобачев А. Н., Беляев Л. М., Сильвестрова И. М. и др. Пьезоэлектрические и упругие свойства гидросодалита. — Кристаллография, 1974, 19, вып. 1, с. 126—129.
- Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974.
- Майссел Л. И. Нанесение тонких пленок катодным распылением. — В кн.: Физика тонких пленок, т. 3. М.: Мир, 1968, с. 58—134.
- Манасевич Х. Обзор по росту гетероэпитаксиальных пленок полупроводников на изолирующих подложках. — В кн.: Материалы для оптоэлектроники. М.: Мир, 1976, с. 204—256.
- Марков Е. В., Давыдов А. А. Сублимация кристаллов CdS. — Изв. АН СССР. Сер. неорг. матер., 1971, 7, № 4, с. 575—579.
- Марголия Т. И., Юдин Б. Ф., Воронин Н. И. О взаимодействии тугоплавких металлов с глиноземом и кремнеземом. — В кн.: Химия высокотемпературных материалов: Труды II Всес. совещ. по химии окислов при высоких температурах. Л.: Наука, 1967, с. 203—208.
- Мельников О. К., Литвин Б. И., Триодина Н. С. Исследование кристаллизации содалита на затравку. — В кн.: Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1970, с. 134—152.
- Мунчаев А. И. Кристаллизатор для выращивания кристаллов при постоянном пересыщении раствора. — Кристаллография, 1973, 18, вып. 4, с. 894—895.
- Нильсен Дж. В. Обзор достижений в области выращивания кристаллов из растворов при высоких температурах. — В кн.: Рост кристаллов, т. 12. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1977, с. 139—150.
- Папков В. С., Папков Н. С. Подвижность островков на начальной стадии гетероэпитаксии. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1976, № 10, с. 58—62.
- Парвов В. Ф. Аппарат для выращивания кристаллов из водных растворов методом испарения растворителя. — Кристаллография, 1964, 9, вып. 4, с. 584—585.
- Петров Т. Г., Трейбус Е. В., Касаткин А. И. Выращивание кристаллов из водных растворов. Л.: Недра, 1967.
- Петросян А. Г. Исследование условий выращивания лазерных кристаллов $\text{Lu}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$, активированных ионами редкоземельных элементов. Канц. дис. Ереван: Ин-т физич. исслед. АН АрмССР, 1974.
- Пополитов В. И., Лобачев А. И., Цейтлин М. И. Кристаллизация ортоантимоната сурьмы в гидротермальных условиях. — В кн.: Рост кристаллов из высокотемпературных водных растворов. М.: Наука, 1977, с. 198—216.
- Пфафф В. Дж. Зонная плавка. М.: Мир, 1970.
- Равич М. И. Фазовые равновесия в водно-солевых системах при повышенных температурах и давлениях. — Журн. неорг. хим., 1970, 15, вып. 8, с. 2019—2030.
- Равич М. И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М.: Наука, 1974.
- Равич М. И., Боровая Ф. Е. Фазовые равновесия в системе сульфат натрия — вода при высоких температурах и давлениях. — Журн. неорг. хим., 1964, 9, вып. 4, с. 952—974.
- Рубин и санфир. М.: Наука, 1974.
- Рыженко Б. М. Термодинамика растворения неорганических веществ в высокотемпературных водных растворах. — Геохимия, 1976, 2, № 2, с. 229—246.
- Самойлович Л. А. Зависимость между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов. М.: Всес. научн.-исслед. ин-т спитеза минерального сырья, 1969.
- Скворцов И. М., Лалидус И. И., Орион Б. В. и др. Технология и аппаратура газовой эпитаксии кремния и германия. — М.: Энергия, 1978.
- Спицын Б. В. К вопросу о термодинамике и кинетике химической кристаллизации алмаза. — В кн.: IV Всесоюзное совещание по росту кристаллов. Цахкадзор, АрмССР, сент. 1972. Содержание докладов. Выращивание кристаллов и их структура. Часть I, т. 3. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1972, с. 97—100.
- Спэрроу Э. М., Сесс Р. Д. Теплообмен излучением. Л.: Энергия, 1971.
- Степанов А. В. Выращивание кристаллов определенной формы. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1969, 33, № 12, с. 1946—1953.
- Тимофеева В. А. Условия выращивания кристаллов Al_2O_3 , ZnO , Ga_2O_3 . — В кн.: Рост кристаллов, т. 6. М.: Наука, 1965, с. 86—92.
- Тимофеева В. А. Рост кристаллов из растворов-расплавов. М.: Наука, 1978.
- Тимофеева В. А., Лукьянова И. И. К вопросу о выявлении фазовых границ соединений, образующихся в раствор-расплавных средах, используемых для выращивания гранатов. — В кн.: Рост кристаллов, т. 9. М.: Наука, 1972, с. 104—107.
- Тихонова А. А. Образование макроскопических ступеней на vicинальной поверхности роста слоев германия. — В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1975, с. 157—162.
- Тихонова А. А. Механизм роста монокристаллических слоев германия из молекулярного пучка в вакууме. — Кристаллография, 1975, 20, вып. 3, с. 615—621.
- Тойерер Х. Наращивание эпитаксиальных пленок кремния путем восстановления четыреххлористого кремния водородом. — В кн.: Процессы роста и выращивание монокристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 473—482.

- Горохов Н. А., Бондарь И. А., Галашов Ф. Я. и др. Фазовые равновесия в системе окислитель-глинозем. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, № 7, с. 1158—1164.
- Трейбус В. Б., Пунин Ю. О., Ушаковская Т. В., Артамонова О. И. К вопросу о поведении скоростей роста кристалла во времени. — Кристаллография, 1975, 20, вып. 1, с. 199—204.
- Утек Х., Флеминг М. Влияние магнитного поля на термоконвекцию при росте металлических кристаллов. — В кн.: Проблемы роста кристаллов. М.: Мир, 1968, с. 236—250.
- Фейст У. М., Стилл С. Р., Риди Д. У. Получение пленок химическим осаждением из паровой фазы. — В кн.: Физика тонких пленок, т. 5. М.: Мир, 1972, с. 245—341.
- Фишман Ю. М. Рентгеновское топографическое исследование дефектов и дифракционного контраста в кристаллах группы KH_2PO_4 (KDP). Канд. дис. М.: ИИИ машиноведения, 1972.
- Фраккаб М. Х., Джонсон Дж. Е. Получение и свойства полупроводниковых пленок. — В кн.: Физика тонких пленок, т. 5. М.: Мир, 1972, с. 140—244.
- Хаджи В. Е., Леякова М. В. Влияние температуры и пересыщения на вхождение примеси алюминия в синтетический кварц. — В кн.: Рост кристаллов, т. 8. М.: Наука, 1968, с. 51—56.
- Харитон Ю. Б., Шальников А. И. Механизм конденсации и образование колоидов. М.: М.: Гостехтеориздат, 1934.
- Хелгесон Г. К. Комплексообразование в гидротермальных растворах. М.: Мир, 1967.
- Херл Д. Колебания температуры в расплавленных металлах и их связь со сложным распределением примесей в кристаллах, выращенных из расплава. — В кн.: Проблемы роста кристаллов. М.: Мир, 1968, с. 209—227.
- Холланд Л. Нанесение тонких пленок в вакууме. М.: Госэнергоиздат, 1963.
- Цинбер Л. И., Каменцев И. Е. Влияние скорости роста на концентрацию центров дымчатой окраски и параметры элементарной ячейки кристаллов синтетического кварца. — Кристаллография, 1964, 9, вып. 3, с. 448—450.
- Чиринский П. П. Искусственное получение минералов в XIX столетии. Киев, 1903—1906.
- Шалимова К. В., Морозова И. К., Малов М. М. и др. Влияние условий синтеза на оптические свойства кристаллов ZnS , выращенных гидротермальным методом. — Кристаллография, 1974, 19, вып. 1, с. 147—152.
- Шефер Г. Химические транспортные реакции. М.: Мир, 1964.
- Шефталъ Н. И., Кокорин Н. И., Краснов А. В. Кристаллизация монокристаллических слоев кремния и германия из газовой фазы. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 1, с. 146—152.
- Шин В., Ванчик В. Новые элементы оборудования для выращивания монокристаллов из раствора. — В кн.: Рост кристаллов, т. 3. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 265—272.
- Штернберг А. А., Кузнецов В. А. Получение монокристаллов PbTiO_3 в гидротермальных условиях. — Кристаллография, 1968, 13, вып. 4, с. 745—746.
- Штернберг А. А. О связи трещиноватости и морфологии кристаллов с примесью (г-терометрия). — Кристаллография, 1962, 7, вып. 1, с. 114—120.
- Штернберг А. А. Управление процессом выращивания кристаллов в автоклавах. — В кн.: Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1970, с. 199—211.
- Штернберг А. А. Экзоклав на 700°C и 300 кг/см^2 . — В кн.: Гидротермальный синтез кристаллов. М.: Наука, 1968, с. 203—211.
- Яновский В. К., Воронкова В. И., Кончик В. А. Влияние адсорбции вольфрамового расплава на формы и механизм роста кристаллов корушда. — Кристаллография, 1970, 15, вып. 2, с. 362—366.
- Яффе Г., Кельерен Б. Регулируемое торможение роста при кристаллизации в крупном масштабе. — В кн.: Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии. Сборник II. Рост кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1950, с. 82—84.
- Archibald P., Parent E. Source evaporant systems for thermal evaporation. — Solid State Techn., 1976, 19, N 7, p. 32—40.
- Armington A. F., O'Connor J. J. Gel growth cuprous halide crystals. — J. Crystal Growth, 1968, 3, 4, p. 367—371.
- Ashby C. T., Berry J. W. A variable-volume silver liner for high pressure hydrothermal crystal growth. — Amer. Mineralogist, 1970, 55, N 9—10, p. 1800—1802.
- Ballman A. A., Dodd D. M., Kuebler N. A. e. a. Synthetic quartz with ultraviolet transmission. — Appl. Optics, 1968, 7, N 7, с. 1387—1390.
- Ban V. S. Transport phenomena measurements in epitaxial reactors. — J. Electrochem. Soc., 1978a, 125, N 2, p. 317—320.
- Ban V. S. Novel reactor for high volume low-cost silicon epitaxy. — J. Crystal Growth, 1978b, 45, p. 97—107.
- Belouet C., Dunia E., Pétroff T. F. X-ray topographic study of defects in KH_2PO_4 single crystals and their relation with impurity segregation. — J. Crystal Growth, 1974, 23, N 4, p. 243—252.
- Belouet C., Mounier M., Verplanke J. C. Autoradiography as a tool for studying

- iron segregation and related defects in KH_2PO_4 single crystals.— *J. Crystal Growth*, 1975, 29, N 1, p. 109—120.
- Barnes H. L., Romberger S. B., Stempok M. Ore solution chemistry. II. Solubility of HgS in sulfide solutions.— *Econ. Geol.*, 1967, 62, N 7, p. 957—982.
- Blank Z., Brenner W., Okamoto Y. The growth of single crystals of lead sulphide in silica gels at ambient temperatures — preliminary characterization and effect of various organic compounds as sulphide ion donors.— *Mater. Res. Bull.*, 1968, 3, N 7, p. 555—561.
- Bloem J., Gilling L. J. Mechanisms of the chemical vapour deposition of silicon.— In: *Current topics in materials science*, v. 1. Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland Publ. Co., 1978, p. 147—342.
- Bockris J., Razymney G. A. Fundamental aspects of electrocrystallization. N. Y.: Plenum Press, 1967.
- Bootsma G. A., Gassen N. J. A quantitative study on the growth of silicon whiskers from silane and germanium whiskers from germane.— *J. Crystal Growth*, 1971, 10, N 2, p. 223—234.
- Brice J. C. The growth of crystals from liquids. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., N. Y.: American Elsevier Publ. Co., 1973.
- Chiang Y. S., Looney G. W. The epitaxial growth and properties of silicon on stoichiometric spinel and sapphire substrates using silane—helium mixtures vs silane—hydrogen mixtures.— *J. Electrochem. Soc.*, 1973, 120, N 4, p. 550—553.
- Cho A. Y., Arthur J. R. Molecular beam epitaxy.— In: *Progress in solid state chemistry*, v. 10. N. Y.: Pergamon Press, 1975, p. 157—191.
- Cho A. Y., Casey H. C. Properties of Schottky barriers and p-n junctions prepared with GaAs and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ molecular beam epitaxial layers.— *J. Appl. Phys.*, 1974, 45, N 3, p. 1258—1263.
- Cockayne B. Developments in melt-grown oxide crystals.— *J. Crystal Growth*, 1968, 3, 4, p. 60—70.
- Cockayne B., Chesswas M., Gasson D. B. Facetting and optical perfection in Czochralski grown garnets and ruby.— *J. Mater. Sci.*, 1969, 4, N 5, p. 450—456.
- Dash W. C. The growth of silicon crystals free from dislocations.— In: *Growth and perfection of crystals*. N. Y.: John Wiley & Sons, Inc.; London: Chapman & Hall, Ltd., 1958, p. 361—382. Discuss. p. 382—385.
- Davey R. J., Mullin J. W. Growth of the {101} faces of ammonium dihydrogen phosphate crystals in the presence of ionic species.— *J. Crystal Growth*, 1974a, 23, N 2, p. 89—94.
- Davey R. J., Mullin J. W. Growth of the {100} faces of ammonium dihydrogen phosphate crystals in the presence of ionic species.— *J. Crystal Growth*, 1974b, 26, N 1, p. 45—51.
- De la Rue R. E., Halden F. A. Arc-image furnace for growth of single crystals.— *Rev. Sci. Instrum.*, 1960, 31, N 1, p. 35—38.
- De Mattei R. C., Huggins R. A., Feigelson R. S. Crystal growth by the electrochemical Czochralski technique (ECT).— *J. Crystal Growth*, 1976, 34, N 1, p. 1—10.
- Derjaguin B. V., Spitsyn B. V., Gorodetsky A. E. e. a. Structure of autoepitaxial diamond films.— *J. Crystal Growth*, 1975, 31, p. 44—48.
- Duchemin M. J.-P., Bonnet M. M., Kodelsch M. F. Kinetics of silicon growth under low hydrogen pressure.— *J. Electrochem. Soc.*, 1978, 125, N 4, p. 637—644.
- Dudarov N. G., Demianets L. N., Lobachev A. N. The crystallization of cadmium germanates in aqueous solutions of sodium hydroxide and sodium chloride under hydrothermal conditions.— *Kristall und Technik*, 1975, 10, H. 1, S. 37—48.
- Eversteyn F., Severin P., Brekel C. A stagnant layer model for the epitaxial growth of silicon from silane in a horizontal reactor.— *J. Electrochem. Soc.*, 1970, 117, N 7, p. 925—931.
- Farrow R. F. C. Molecular beam epitaxy.— In: *Current topics in materials science*, v. 1. Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland Publ. Co., 1977, p. 237—277.
- Ferrand B., Daval J., Joubert J. O. Hetero-epitaxial growth of single crystal films of YIG on GGG substrates by hydrothermal synthesis.— *J. Crystal Growth*, 1972, 17, p. 312—314.
- Givargizov E. I., Babasian R. A. Negative whiskers formed by solid—liquid—vapor mechanism during vaporization of ZnS.— *J. Crystal Growth*, 1977, 37, N 2, p. 140—146.
- Gossard A. C., Petroff P. M., Weigmann W. e. a. Epitaxial structures with alternate-atomic-layer composition.— *Appl. Phys. Letters*, 1976, 29, N 6, p. 323—325.
- Grodziewicz W. H., Nitti D. J. Oxide crystal growth by flux evaporation.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1966, 49, N 10, p. 576.
- Gupta D. C. Improved method of depositing vapor phase homoepitaxial silicon.— *Solid State Techn.*, 1971, 14, N 10, p. 33—40.
- Hammond M. L. Silicon epitaxy.— *Solid State Techn.*, 1978, 21, N 11, p. 68—75.
- Hasiguti R. R., Ishibashi T., Yumoto H. Morphology and growth mechanism of vapor grown Cd crystals as effected by Bi impurity.— *J. Crystal Growth*, 1978, 45, p. 13—16.
- Hentsh H. K. Crystal growth in gels.— *Helv.*

- phys. acta, 1968, 41, N 6—7, p. 888—897.
- Hoffman V. High rate magnetron sputtering for metallizing semiconductor devices.— Solid State Techn., 1976, 19, N 12, p. 57—61, 66.
- Joyce B. A., Bradley R. R. A study of nucleation in chemically grown epitaxial silicon films using molecular beam techniques.— Phil. Mag., 1966, 14, N 128, p. 289—299.
- Kaldis E. High temperature vapour transport of europium sulfide, selenide and telluride.— J. Crystal Growth, 1968, 3, 4, p. 146—149.
- Kaldis E. Liquid layers on vapour grown crystals.— In: Crystal growth and characterization. Amsterdam, Oxford: North-Holland Publ. Co.; New York: American Elsevier Publ. Co., Inc., 1975, p. 225—242.
- Kawakami T., Sugiyama K. Selective liquid phase epitaxy of AlGaAs.— Japan. J. Appl. Phys., 1973, 12, N 11, p. 1808—1809.
- Kennedy G. C. Pressure — volume — temperature relations in water at elevated temperatures and pressures.— Amer. J. Sci., 1950, 248, p. 540.
- Kibalczyk W., Kolasinski W. Badanie liniowej predkosci wzrostu kryształow KDP.— Zesz. nauk. Płod., 1977, N 271, S. 51—62.
- Kolb H. J., Gomer J. J. Habit modification of ammonium dihydrogen phosphate crystals during growth from solution.— J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, N 5, p. 894—897.
- Kolb E. D., Laudise R. A., Hydrothermal growth of bubble-domain memory materials.— J. Appl. Phys., 1971, 42, N 4, p. 1552—1554.
- Kolb E. D., Wood D. L., Spenser E. C., Laudise R. A. Narrow linewidth and high infrared transmission in hydrothermally grown yttrium iron garnet.— J. Appl. Phys., 1967, 38, N 3, p. 1027—1030.
- Kratochvil P., Sprusil B. Growth of gold single crystals in gels.— J. Crystal Growth, 1968, 3, 4, p. 360—362.
- Kuiper A. E. T., Thomas G. E., Schouten W. J. Thin film deposition from beams of ionized atoms and clusters.— J. Crystal Growth, 1978, 45, p. 332—333.
- Kyle T. R., Zudzik G. Automated crystal puller.— Mat. Res. Bull., 1973, 8, N 4, p. 443—450.
- LaBelle H. E., Jr., Mlavsky A. I. Growth of sapphire filaments from the melt.— Nature, 1968, 216, N 5115, p. 574—575.
- Laudise R. A. Kinetics of hydrothermal quartz crystallization.— J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, N 3, p. 362—366.
- Laudise R. A., Rallman A. A. Hydrothermal synthesis of sapphire.— J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, N 11, p. 2655—2657.
- Laudise R. A., Ballman A. A. Hydrothermal synthesis of zinc oxide and zinc sulfide.— J. Phys. Chem., 1960, 64, N 5, p. 688—691.
- Laudise R. A., Nielsen J. W. Hydrothermal crystal growth.— In: Solid State Physics, Advances in research and applications, v. 12. N. Y.: Acad Press., 1961, p. 149—222.
- Laudise R. A., Kolb E. D. Hydrothermal synthesis of single crystals.— Endeavour, 1969, 28, p. 114—117.
- Lobachev A. N., Demianets L. N., Kuzmina I. P., Emelianova E. N. Investigation of the solubility and crystallization kinetics of sodium-zinc germanate ($\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4$) under hydrothermal conditions.— J. Crystal Growth, 1972, 13/14, p. 540—544.
- Lopez-Otero A. Hot wall epitaxy.— Thin Solid Films, 1978, 49, N 1, p. 3—57.
- Lorenz M. R., Pilkuhn M. P. Preparation and properties of solution-grown epitaxial p-n junctions in GaP.— J. Appl. Phys., 1966, 37, N 11, p. 4094—4102.
- Lou C. Y., Somorjai G. A. Studies of the vaporization mechanism of gallium arsenide single crystals.— J. Chem. Phys., 1971, 55, N 9, p. 4554—4565.
- Luscher P. E. Crystal growth by molecular beam epitaxy.— Solid State Techn., 1977, 20, N 12, p. 43—52.
- Miller B. J., McFee J. H. Growth of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$ heterostructures by molecular beam epitaxy.— J. Electrochem. Soc., 1978, 125, N 8, p. 1310—1317.
- Moore R. W. A method of growing large perfect crystals from solution.— J. Amer. Chem. Soc., 1919, 41, N 7, p. 1060—1066.
- Morimoto K., Watanabe H., Itoh S. Ionized-cluster beam epitaxial growth of GaP films on GaP and Si substrates.— J. Crystal Growth 1978, 45, p. 334—339.
- Mullin J. B., Straughan B. W., Brickell W. S. Liquid encapsulation technique: the use of an inert liquid in suppressing dislocation during the melt growth of InAs and GaAs crystals.— J. Phys. Chem. Solids, 1965, 26, N 4, p. 782—784.
- Murphy J. C., Kues H. A., Bohandy J. Growth of crystals in silica gel using a co-solute.— Nature, 1968, 218, N 5137, p. 165—166.
- Nicoll F. H. The use of close spacing in chemical-transport systems for growing epitaxial layers of semiconductors.— J. Electrochem. Soc., 1963, 110, N 11, p. 1165—1167.
- Nielsen J. W. Improved method for the growth of yttrium-iron and yttrium-gallium garnets.— J. Appl. Phys., 1960, 31, N 5, Suppl., p. 51S—52S.
- Nitsche R. Kristallzucht aus der Gasphase durch chemische Transportreaktionen.— Fortschr. Mineral., 1966, 44, H. 2, S. 231.
- Nittono O., Hasegawa H., Nagakura S. Growth mechanism of copper whiskers

- by the hydrogen reduction of cuprous iodide.— *J. Crystal Growth*, 1977, 42, p. 175—182.
- Prior A. C. Growth from the vapor of large single crystals of lead selenide of controlled composition.— *J. Electrochem. Soc.*, 1961, 108, N 1, p. 82—87.
- Putzbach R. C., Manchamp R. R., Nielsen J. W. Hydrothermal growth of $Y_3Al_5O_{12}$.— *J. Phys. Chem. Solids, Suppl.* 1, 1967, p. S569—S571.
- Rase D. E., Roy R. Phase equilibria in system BaO—TiO₂.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1955, 38, N 3, p. 102—113.
- Rau H. p - v - T relations for HCl.— *High Temp.—High Press.*, 1974, 6, p. 671—673.
- Robins R. G. Growth habit of electrodeposited uranium dioxide single crystals.— *J. Nucl. Mater.*, 1960, 2, N 2, p. 189—190.
- Robins R. G. Uranium dioxide single crystals by electrodeposition.— *J. Nucl. Mater.*, 1961, 3, N 3, p. 294—301.
- Roojmans C. J. M., Langenholt W. F. Th. Hydrothermal growth of single crystals and phase width of tetragonal lead monoxide.— *J. Crystal Growth*, 1968, 3, 4, p. 411—416.
- Rosler P. S. Low pressure CVD production process for poly, nitride and oxide.— *Solid State Techn.*, 1977, 20, N 4, p. 63—70.
- Schmidt F., Viechnicki D. Growth of sapphire disks from the melt by gradient furnace technique.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1970, 53, N 9, p. 528—529.
- Scholz H. Crystal growth by temperature-alternating methods.— *Philips Tech. Rev.*, 1967, 28, N 10, p. 316—319.
- Scholz H. On crystallization by temperature-gradient reversal.— *Acta Electron.*, 1974, 17, N 1, p. 69—73.
- Scholz H., Kluckow R. Temperature-gradient reversal methods for crystal growth.— In: *Crystal growth*. Oxford: Pergamon Press, 1967, p. 475—482.
- Schwabe D., Scharmann A., Preisser F., Oeder R. Experiments on surface tension driven flow in floating zone melting.— *J. Crystal Growth*, 1978, 43, N 3, p. 305—312.
- Shohno K., Ohtake H., Bloem J. Crystal growth of monophosphide using a B_2H_6 — PH_3 — H_2 system.— *J. Crystal Growth*, 1978, 45, p. 187—191.
- Sickafus E. N., Barker D. B. Surface-spike growth on NiB_2 crystals; a VLS mode of crystal growth.— *J. Crystal Growth*, 1967, 1, N 2, p. 93—101.
- Sirtl E., Hunt L. P., Sawyer D. H. High temperature reactions in the silicon—hydrogen—chlorine—system.— *J. Electrochem. Soc.*, 1974, 121, N 7, p. 919—925.
- Sourirajan S., Kennedy G. C. The system H_2O —NaCl at relevant temperatures and pressures.— *Amer. J. Sci.*, 1962, 260, p. 115—141.
- Steinmaier W. Thermodynamic approach to the growth rate of epitaxial silicon from $SiCl_4$.— *Philips Res. Rep.*, 1963, 18, N 1, p. 75—81.
- Sterling H. F., Warren R. W. High temperature melting without contamination in cold crucibles.— *British J. Metals*, 1963, 67, N 2, p. 404.
- Townsend W. G., Uddin M. E. Epitaxial growth of silicon from SiH_4 in the temperature range 800—1150° C.— *Solid State Electronics*, 1973, 16, N 1, p. 39—42.
- Urbanek K. Magnetron sputtering of SiO_2 : an alternative to chemical vapor deposition.— *Solid State Techn.*, 1977, 20, N 7, p. 87—90.
- Van Hook H. J. Phase relations in the system Fe_2O_3 — Fe_3O_4 — $YFeO_3$ in air.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1961, 44, N 5, p. 208—214.
- Varga J. E., Bailey W. A. Evaporation, sputtering and ion-plating: pros and cons.— *Solid State Techn.*, 1973, 16, N 12, p. 67—74.
- von Muench W., Pettenpaul E. Preparation of pure and doped silicon carbide by pyrolysis of silane compounds.— *J. Electrochem. Soc.*, 1978, 125, N 2, p. 294—299.
- Wagner R. S. A solid—liquid—vapor etching process.— *J. Crystal Growth*, 1968, 3, 4, p. 159—161.
- Wagner R. S., Ellis W. C. Vapor—liquid—solid mechanism of single crystal growth.— *Appl. Phys. Letters*, 1964, 4, N 5, p. 89—90.
- Wagner R. S., Ellis W. C. The vapor—liquid—solid mechanism of crystal growth and its application to silicon.— *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, 1965, 233, N 6, p. 1053—1064.
- Walker A. C., Kohman G. T. Growing crystals of ethylene diamine tartrate.— *Trans. Amer. Inst. Electronics Engrs.*, 1948, 67, N 1, p. 565—570.
- Zlomanov V. P., Masyakin E. V., Novoselova A. V. P - T - X phase diagram of the Pb—Se system and vapor phase growth mechanism of lead selenide single crystals.— *J. Crystal Growth*, 1974, 26, N 2, p. 261—266.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A — компонент в сложной системе; кристаллизующее вещество в гидротермальном растворе
 A_α — вещества, участвующие в химической реакции
 a — параметр кристаллической решетки
 a_α — активность компонента α в растворе
 $a; a_k, a_{ж}$ — температуропроводность; температуропроводности кристалла «к» и расплава «ж»
 B — компонент в сложной системе; растворитель (минерализатор) в гидротермальном растворе
 b — кинетический коэффициент кристаллизации, см. рис. 36; с. 101
 b — вектор Бюргерса (см. т. 2, гл. V)
 C — концентрация кристаллизующегося вещества в растворе
 C_0 — равновесная концентрация (растворимость) кристаллизующегося вещества в растворе
 $\bar{C}_0$ — равновесная концентрация кристаллизующегося вещества в растворе над бесконечной плоской поверхностью кристалла
 $\Delta C = C - C_0$ — отклонение концентрации раствора от равновесного значения (абсолютное пересыщение)
 C_α — концентрация компонента α в растворе
 C_A — равновесная концентрация кристаллизующегося вещества A в гидротермальном растворе
 C_B — концентрация растворителя (минерализатора) в гидротермальном растворе
 ΔC_A — абсолютное пересыщение гидротермального раствора по отношению к кристаллизующемуся веществу
 C_∞ — концентрация кристаллизующегося вещества в перемешиваемом растворе на бесконечном удалении от фронта кристаллизации
 $C_{пов}$ — концентрация кристаллизующегося вещества в растворе у поверхности кристалла
 C_R — кристаллизация кристаллизующегося вещества в растворе у поверхности шарообразного кристалла радиуса R
 $\langle C \rangle$ — среднее значение концентрации в растворе вне областей, непосредственно прилегающих к кристаллам, при массовой кристаллизации
 C_i, C_{i0} — концентрация и растворимость примеси в жидкой фазе
 $C_{ик}, C_{ic}$ — концентрация примеси в кристалле и в среде
 $C_{i\infty}$ — концентрация примеси в среде вдали от фронта кристаллизации
 c — ось координат, связанная с кристаллической решеткой
 $\tilde{c}$ — теплоемкость
 D — коэффициент объемной диффузии кристаллизующегося вещества в растворе
 D_s — коэффициент поверхностной диффузии
 $D_{ик}$ — коэффициент диффузии примеси в кристалле либо коэффициент диффузии примеси через фазовую границу, т. е. из поверхностного слоя кристалла в маточную среду или обратно

- D_{ic} — коэффициент диффузии примеси в среде
 $\mathcal{D}, \mathcal{D}_0$ — коэффициент захвата примеси по отношению к основному компоненту, кристаллизующемуся из раствора, и его равновесное значение
 d_{hkl} — расстояние между соседними атомными сетками (hkl)
 d — диаметр
 E — энергия активации поверхностных процессов кристаллизации
 $E(N_c)$ — энергия образования плоского критического зародыша в газовой фазе
 $E_{\text{конф}}^{\text{кр}}$ — полная потенциальная энергия всех связей в кристалле
 e — заряд электрона
 F — коэффициент заполнения автоклава
 ΔF — свободная энергия грани, обусловленная связями, параллельными этой грани
 $f(R, t)$ — функция распределения кристаллов по размерам при массовой кристаллизации из раствора
 $f(R, 0)$ — начальное распределение кристаллов по размерам при массовой кристаллизации из раствора
 G — модуль сдвига
 $\mathcal{G}$ — обобщенный (взвешенный) градиент температуры на фронте кристаллизации, с. 174
 ΔH — теплота фазового превращения (испарения, растворения, плавления, кристаллизации) основного компонента; теплота реакции
 ΔH_i — теплота сублимации такой гипотетической полиморфной модификации кристалла примесного вещества, которая имеет ту же структуру, что и кристалл основного компонента; теплота плавления кристалла примесного вещества при температуре плавления основного компонента T_0
 h — высота ступени; толщина пленки жидкости, отделяющей кристалл от препятствия
 h, h_c — толщина псевдоморфного слоя и ее критическое значение
 I, I_c — поток кристаллизующегося вещества на поверхность кристалла или подложки и его равновесное значение
 J — скорость образования зародышей (число зародышей, образующихся в единицу времени в единице объема или на единице поверхности)
 j, j_s — потоки вещества из объема среды и по поверхности кристалла, поступающие на торец ступени единичной длины
 j_+, j_- — число атомов, переходящих из расплава в кристалл или обратно в единицу времени на одном изломе
 K, K_0 — коэффициент захвата примеси кристаллом и его равновесное значение
 $K_{\text{эф}}$ — эффективный коэффициент захвата примеси
 $K_{\text{ст}}, K_{\text{ст}0}$ — коэффициент захвата примеси ступенью и его равновесное значение
 $\mathcal{K}_0$ — константа равновесия реакции
 k — постоянная Больцмана; коэффициент поглощения
 L, l — линейный размер
 m — масса атома кристаллизующегося вещества
 m — наклон линии ликвидуса, $m = \partial T_0 / \partial C_i$
 m_i — масса частицы примесного вещества
 N — число позиций в поверхностной сетке
 N_1 — число адсорбированных атомов
 N, N_c — число частиц в агрегате радиуса R и в критическом агрегате радиуса R_c
 $N_{\text{к}}, N_{\text{тк}}$ — полное число атомов кристаллизующегося вещества и примеси в кристалле
 n — вектор единичной внешней нормали к поверхности кристалла
 n — показатель преломления
 n — плотность газа

- n — плотность числа частиц растворенного вещества
 n — плотность числа атомов на торце ступени
 n — число зерен в единице объема поликристаллического образца
 n_0 — плотность числа мест адсорбции на поверхности
 n_0 — количество «гладких» мест на единицу длины ступени
 n_0 — число центров кристаллизации в единице объема среды
 n_s — плотность числа атомов или молекул, адсорбированных на поверхности
 $n(N_c)$ — плотность числа критических зародышей из N_c частиц на поверхности
 $n_{\text{жн}}, n_{\text{зд}}$ — плотность двумерного газа адсорбированных частиц, находящегося в равновесии с кристаллом и с паром
 n^* — плотность активных для зарождения дефектов на поверхности
 n_+, n_- — количества положительных и отрицательных изломов на единицу длины ступени
 n_i — доля изломов, отравленных примесью, по отношению ко всем изломам
 P — общее давление в системе; давление пара в однокомпонентной системе
 $P_{\text{к}}, P_{\text{с}}$ — давление в кристалле и в среде
 P_0 — равновесное давление пара кристаллизующегося вещества
 $\Delta P = P - P_0$ — отклонение давления пара кристаллизующегося вещества от равновесного (абсолютное пересыщение пара)
 $P_{\alpha}, P_{\alpha 0}$ — парциальное давление компонента α газовой смеси и его равновесное значение
 P_c — критическое пересыщение для зарождения
 p — доля объема расплава, закристаллизовавшаяся к данному моменту времени
 p — ориентация поверхности кристалла — тангенс угла наклона поверхности к избранной сингулярной грани
 p^i — ориентация i -й сингулярной грани ($i = 0, 1, 2, \dots$) относительно избранной сингулярной грани
 $\bar{p}$ — средняя ориентация поверхности относительно избранной сингулярной грани, с. 94
 p_0 — ориентация склонов внешних холмиков роста
 $p_{\text{кр}}$ — критическое значение максимального наклона поверхности в центре грани, при котором начинается скелетный рост многогранника, с. 182
 q — плотность потока тепла
 q — вероятность того, что произвольная точка объема исходного расплава не принадлежит к закристаллизовавшемуся веществу в данный момент времени
 q_i — плотность диффузионного потока кристаллизующегося вещества к i -й грани кристалла
 R — газовая постоянная
 R — скорость перемещения ступенчатой поверхности кристалла по нормали к сингулярной грани
 R — характерный размер кристаллика; для шарообразного кристалла — его радиус; радиус кривизны поверхности раздела фаз
 R_c — радиус кривизны сферической поверхности критического зародыша новой фазы
 r_c — радиус критического зародыша в виде диска на подложке
 $r_{\text{ж}}$ — радиус атома (молекулы, иона) кристаллизующегося вещества в кристалле
 r_i — радиус атома (молекулы, иона) примеси в кристалле
 S, S_1 — площадь поверхности шихты и затравки в автоклаве
 $S(N), S(N_c)$ — площадь поверхности агрегата, состоящего из N частиц, и критического агрегата из N_c частиц
 S_{hkl} — площадь элементарной ячейки в атомной сетке (hkl)
 $S_i, S_{\text{конф}}$ — полная конфигурационная энтропия ступени и кристалла
 ΔS — изменение энтропии при реакции

- s_p, s_k, s_c — удельная энтропия на одну частицу в кристалле, в паре; в исходной среде
 $s_{ik}^{внутр}, s_{ic}^{внутр}$ — внутренние энтропии примесного атома в кристалле и в среде
 $s_{ik}^{конф}, s_{ic}^{конф}$ — конфигурационная энтропия атома примеси, связанная с числом его возможных размещений, в кристалле и в среде
 Δs_i — энтропия плавления кристалла примесного вещества при температуре плавления основного компонента
 T — температура
 $T_{кр}$ — критическая температура
 T_0 — равновесная температура; точка плавления
 T_c — критическая температура для зарождения
 ΔT — отклонение истинной температуры T от равновесной T_0 , переохлаждение расплава $\Delta T = T_0 - T$; переохлаждение (пересыщение) раствора; перепад температур $\Delta T = T_1 - T_2$ между зоной источника (зоной испарения, травления, растворения, $T = T_1$) и зоной кристаллизации ($T = T_2$)
 ΔT_0 — изменение температуры равновесия при наложении нагрузки на кристалл и при введении примеси
 ΔT_c — критическое переохлаждение для зарождения
 T_R — критическая температура перехода атомно гладкой структуры грани в шероховатую
 T_Q — отношение скрытой теплоты кристаллизации к теплоемкости
 $T_k, T_{ж}$ — температуры в твердой «к» и жидкой «ж» фазах
 T_∞ — температура расплава вдали от фронта кристаллизации
 $T_{пов}$ — температура поверхности кристалла
 ΔT_{max} — максимальное переохлаждение на грани
 t — время
 U, U_0 — полная энергия поверхности кристалла при данной температуре T и при $0^\circ K$
 U_l — полная энергия ступени
 $U(N_c)$ — потенциальная энергия критического агрегата из N_c частиц на подложке
 U_D — высота энергетического потенциального барьера для поверхностной диффузии
 u — скорость потока жидкости (раствора), набегающего на кристалл
 u_{ik}^0 — деформация, вызванная полиморфным превращением; остаточная деформация
 V — объем
 $V, V_k, V_{ж}$ — рабочий объем автоклава и объемы твердой «к» и жидкой «ж» фаз в автоклаве при комнатной температуре
 Γ — нормальная скорость роста (линейная скорость роста по нормали к поверхности)
 $\Gamma_{кр}$ — критическая скорость роста, при которой происходит захват посторонней частицы кристаллом
 v — скорость движения ступени
 v_n — скорость перемещения излома вдоль ступени
 w — половина энергии связи между ближайшими соседями
 ω_+ — частота присоединения атомов к поверхности кристалла в расчете на одно атомное положение
 $X_{\alpha j}$ — относительная концентрация компонента α в фазе j
 $X_{Ak}, X_{rk}, X_{Aj}, X_{rj}$ — относительные концентрации компонентов А и В в кристалле «к» и в расплаве «ж»
 X_c — мольная доля основного компонента в растворе
 X_{ik}, X_{ic} — мольные доли примеси в кристалле «к» и в среде «с»
 X_{ic}^0 — концентрация насыщенного раствора примесного вещества в мольных долях

- X_{ic} — доля примесных молекул в растворе по отношению к суммарному количеству всех растворенных веществ
 Z — валентность иона в решетке
 Z_1 — координационное число в кристалле; в плоской поверхностной сетке
 Z_i — число соседей i -го порядка для данного атома в кристалле
 Z_{ic} — координационное число в среде
 α — коэффициент поверхностного натяжения
 α — свободная энергия поверхности раздела кристалл — среда (поверхностная энергия)
 α_{hkl}^- — поверхностная энергия грани (hkl)
 $\alpha_{пк}, \alpha_{пс}$ — поверхностные энергии поверхностей раздела подложка—кристалл и подложка—среда
 α_s — удельная свободная энергия адгезии
 $\Delta\alpha = \alpha + \alpha_{пк} - \alpha_{пс}$
 α_l, α_l^- — удельная (на единицу длины) работа образования ступеней, обращенных в противоположные стороны на грани
 $\hat{\alpha}$ — тензор теплового расширения кристалла
 $\hat{\alpha}_c$ — тензор концентрационной деформации решетки, с. 211
 β, β^T — кинетический коэффициент кристаллизации из раствора и расплава, с. 87, 85
 $\beta_{ст}, \beta_{ст}^T$ — кинетический коэффициент для ступеней при кристаллизации из раствора и расплава
 $\beta_{тр}$ — коэффициент, характеризующий суммарную скорость процессов транспорта в среде
 $\beta_{эф}$ — эффективный кинетический коэффициент кристаллизации из пара и раствора, с. 257, 161
 $\gamma_{пк}, \gamma_{ic}$ — коэффициенты активности примесного вещества в кристалле «к» и в среде «с»
 γ_{ic}^0 — коэффициент активности примесного вещества в его насыщенном растворе
 γ_d — свободная энергия единицы длины дислокации
 δ — толщина диффузионного пограничного слоя
 ε_1 — энергия связи между ближайшими соседями в решетке
 ε_2 — энергия связи между вторыми соседями
 $\varepsilon_{1/2}$ — энергия связи атома в изломе
 $\varepsilon_{кк}, \varepsilon_{сс}, \varepsilon_{кс}$ — энергии связи двух соседних атомов в кристалле, двух атомов в расплаве (в среде) и двух атомов, один из которых принадлежит кристаллу, а другой — расплаву
 $\varepsilon_{ii}, \varepsilon_{ki}$ — энергии связи двух соседних атомов примесного вещества в кристалле и связи атома основного вещества с атомом примеси в кристалле
 $\bar{\varepsilon}$ — средняя работа отрыва атома от грани конечного кристалла; химический потенциал на одну частицу в конечном кристалле при $T = 0$
 $\varepsilon_s, \varepsilon_{is}$ — энергии адсорбции собственного атома и атома примеси на поверхности кристалла
 $\varepsilon_{пк}^{внутр}, \varepsilon_{ic}^{внутр}, \varepsilon_{пк}^{конф}, \varepsilon_{ic}^{конф}$ — внутренняя и конфигурационная энергии атома примеси в кристалле «к» и в среде «с»
 $\varepsilon_{упр}$ — упругая энергия, связанная с деформацией решетки кристалла около атома примеси
 $\Delta\varepsilon_k, \Delta\varepsilon_c$ — энергия смещения кристаллизующегося вещества и примеси в кристалле и в среде в расчете на одну связь
 θ — угол наклона поверхности кристалла по отношению к избранной плотной упаковке грани
 θ — угол смачивания
 Θ — степень заполнения поверхности

- Θ — анизотропия скорости роста грани R и кинетического коэффициента кристаллизации b , $\Theta = (1/R) (\partial R / \partial p)_{\Delta\mu = \text{const}} = (1/b) (\partial b / \partial p)$
 $\kappa_k, \kappa_{ж}$ — коэффициенты теплопроводности кристалла «к» и расплава «ж»
 κ_m, κ_p — коэффициенты теплопроводности, молекулярной «м» и радиационной (переизлучением) «р»
 Λ — ширина «мертвой» для зарождения зоны с каждой стороны от ступени
 λ — расстояние между ступенями
 λ_m — среднее расстояние между изломами в отсутствие примеси
 λ_s — длина диффузионного пробега на поверхности кристалла
 $\mu_k, \mu_{п}, \mu_{ж}, \mu_c; \mu_s$ — химический потенциал частицы в соответствующей фазе (в кристалле, в паре, в расплаве, вообще в среде); в адслое
 $\mu_{Ak}, \mu_{Bk}, \mu_{Aj}, \mu_{Bj}$ — химические потенциалы компонентов А и В в кристалле «к» и в жидкой фазе «ж»
 $\mu_{ik}, \mu_{ic}, \mu_{ik}^0, \mu_{ic}^0$ — химические потенциалы примесного вещества в кристалле «к» и в среде «с» и их стандартные значения
 μ_i — химический потенциал частицы в кристалле примесного вещества
 $\mu^0(N)$ — химический потенциал агрегата из N атомов на подложке, без учета его поступательных, вращательных и колебательных движений как целого
 $\Delta\mu, \overline{\Delta\mu}$ — разность химических потенциалов фаз, служащая мерой отклонения системы от равновесия (пересыщения, переохлаждения), и ее значение над плоской поверхностью кристалла бесконечных размеров
 $\Delta\mu_c$ — критическое отклонение от равновесия, необходимое для заметной скорости зарождения
 $\Delta\mu_0$ — критическое отклонение от равновесия, формула (90)
 ν — частота тепловых колебаний атома или молекулы
 ν, ν_0 — коэффициент кинематической вязкости при произвольной температуре и при 25° С
 ρ — радиус кривизны спиральной ступени в данной точке
 $\rho; \rho_k, \rho_{ж}, \rho_c$ — плотность; плотности кристалла «к», расплава «ж» и раствора «с»
 $\Delta\rho$ — разность плотностей кристалла и раствора
 σ — относительное пересыщение пара, $\sigma = \Delta P / P_0$; раствора, $\sigma = \Delta C / C_0$ и $\sigma = \Delta C_A / C_A$; двумерного газа в адсорбционном слое, $\sigma = (n_{сп} - n_{ск}) / n_{ск}$
 σ_0 — пороговое, или критическое, пересыщение, формула (91). с. 109, 181
 $\hat{\sigma}$ — тензор напряжений в кристалле
 τ — интервал времени
 τ_s — время жизни атома, молекулы или агрегата в состоянии адсорбции на поверхности кристалла
 τ_i — время жизни примесного атома (молекулы) в поверхностном слое кристалла
 τ_D — время жизни адсорбированной частицы в данной потенциальной яме на поверхности кристалла до перехода в соседнее положение адсорбции
 Φ — термодинамический потенциал системы
 $\delta\Phi$ — изменение термодинамического потенциала системы
 $\delta\Phi_c, \delta\Phi(N_c)$ — потенциальный барьер для образования зародыша
 $\Delta\Phi^0$ — изменение термодинамического потенциала при реакции
 ϕ — угол отклонения средней ориентации ступени от направления ближайшей ПЭС
 $\Omega, \Omega_k; \Omega_{п}; \Omega_c$ — удельный объем на одну частицу в кристалле; в паре; в среде

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоклав 306, 309
 — коэффициент заполнения 313
 Автоматизация выращивания
 из расплава 364
 Адаптомы 20
 — время жизни на поверх-
 ности 23
 — диффузия 23—24
 — длина диффузионного про-
 бега 24
 — концентрация 23
 — энергия на поверхности раз-
 дела ионный кристалл —
 пар 22
 Адсорбция
 — на границе кристалл — га-
 зовая фаза 24
 — растворителя, влияние на
 рост кристалла 134, 283, 323
 Активизация поверхности 235
 Активность поверхности кри-
 сталла
 — граничащей с паром 235
 — —, влияние примеси 235
 — —, зависимость от темпе-
 ратуры 236
 — граничащей с расплавом 68
 Атмосфера кристаллизации при
 выращивании из расплава 342
 Бездиффузионная кристалли-
 зация 152
 Безотборная кристаллизация
 152
 Блоки 213, 375
 Браве—Дюннея — Харкера пра-
 вильно 170
 Бриджмена метод выращивания
 кристаллов из расплава 350
 Вернейля метод выращивания
 кристаллов из расплава 352
 — с газошамсным нагревом
 356
 — с дуговым нагревом 356
 — с плазменным нагревом 356
 — с радиационным (световым)
 нагревом 356
 Включения
 — маточной среды 121, 189, 325
 — посторонних частиц 192, 197,
 366
 — пустоты 197
 Восстановление, метод кристал-
 лизации из газовой фазы 264
 Выклинивание
 — грани 168
 — дислокаций 348
 — кристалла 301—302
 Вытягивание, метод выращи-
 вания кристаллов
 — из расплава 346
 — —, дифференциальное 360
 — из раствора в расплаве 334
 Габитус (см. также Форма ро-
 ста) 166
 Гаррисона метод выращи-
 вания кристаллов 348
 Гель, среда для выращивания
 кристаллов 297
 Гиббса — Томсона формула
 34—35
 Градиент температуры обоб-
 щенный 174
 Грани
 — винные 16
 — сингулярные 17
 —, шероховатость 27, 108, 170
 Грани эффект 174, 372
 Давление
 — кристаллизационное 12
 — расклинивающее 12
 Декорирование
 — неоднородностей поверхно-
 сти 64, 120
 — дефектов в объеме кристал-
 ла 197
 Дефекты
 — в кристаллах, выращенных
 в гидротермальных раство-
 рах 323
 — —, влияние затравки 326
 — —, влияние минерализато-
 ра 325
 — в кристаллах, выращенных
 в низкотемпературных раство-
 рах 303
 — в кристаллах, выращенных
 из расплава 366
 — в эпитаксиальных пленках
 267
 Диаграмма состояния 9, 44
 — водных растворов 281, 318
 — высокотемпературных раство-
 ров 329
 — для выращивания из рас-
 плава 338
 —, лабильная область 284
 —, метастабильная область 44,
 46, 284
 Дислокации
 —, влияние на рост 105
 —, микронетли 197, 201
 —, наследование от затравки
 199, 303, 375
 — несоответствия,
 — — на границах пирамид ро-
 ста 213
 — — образование при эпи-
 таксии 79
 —, образование
 — — при охлаждении кристал-
 ла 202, 209—210
 — — при росте из расплава 375
 — — при росте из раствора
 121, 303
 — — за счет вакансий 212
 — — из-за наличия примесей
 212
 — оноло включений 121
 —, ориентация относительно
 фронта кристаллизации 200
 Диффузионное сопротивление
 161, 257
 —, влияние примеси 128
 Диффузионный режим кристал-
 лизации
 — из газовой фазы 257
 — из раствора 160, 166
 — из расплава 162
 Замкнутая система для кристал-
 лизации
 — из газовой фазы 250
 — из низкотемпературного ра-
 створа 289
 Зародыши
 — двумерные 56, 66, 102, 111
 — критические 43, 53, 55
 Зарождение
 —, влияние облучения 64
 — в твердой фазе, влияние
 напряжений 48
 — гетерогенное 53
 — гомогенное 42
 —, методика исследования 49
 — на зарядах 46
 — на поверхности
 — —, атомистическая карти-
 на 58
 — —, феноменологическая
 картина 53
 — нестационарное 52
 Затравка
 —, влияние на дефектность
 кристалла 199, 303, 326
 —, кристаллизация через про-
 межуточный слой 328
 —, регенерация 302
 —, селекция 326
 Зельдовича фактор 43
 Зонарное распределение при-
 меси (зонарность, или поло-
 счатость) 136, 154, 324, 367
 Зонная плавка 356
 — бестигельная 358
 — вертикальная 358
 — градиентом температуры 334
 —, дифференциальное вытя-
 гивание 360
 —, нагрев с помощью «холод-
 ного катода» 360
 —, применение холодного тип-
 ля 358
 — с индукционным нагревом
 359
 — с лазерным нагревом 360
 — с электронно-лучевым на-
 гревом 359
 Изломы 20
 —, отравление примесями 128
 —, плотность числа на ступени
 25
 —, энергии частиц в них 21, 22
 Капиллярное формообразова-
 ние 348
 Катодное распыление 246
 — асимметричное 248
 —, высокочастотная плазма 248
 —, высокочастотное, диэлектри-
 ков 249

- , газовый разряд 248
- , реактивные 248
- , со смещением 248
- Квазижидкая пленка на границе кристалл — газовая фаза 124
- Кинетический фазовый переход
 - в объеме 152
 - на поверхности 104, 108
- Кинетический коэффициент 85, 274, 322
- кристаллизации на ступени 86, 88, 96
- нормального роста из расплава 85
- нормального роста из раствора 87
- , зависимость от температуры 109, 257, 322
- роста грани 101, 109
- , анизотропия 101, 109
- эффективный 161
- Кинетический режим кристаллизации
 - на газовой фазе 256
 - из расплава 162
 - из раствора 161
- Кинетическое сопротивление 161, 257
- Кипропулоса метод выращивания кристаллов 345
- Коалесценция 224
- Конвенция 157
 - в автоклаве 320—321
 - концентрационная, метод выращивания кристаллов 292
 - тепловая в расплаве 362
- Контроль температуры при выращивании кристаллов из расплава 362
- Кюри — Вульфа правило
 - для равновесной формы 37
 - для формы роста 167
- Малый зазор, метод выращивания пленок 262
- Массовая кристаллизация 216
 - в растворе 220
 - , массоперенос 222
 - расплава 217
 - , размер зерен 219
- Метастабильная фаза
 - , метод выращивания кристаллов 308
 - , правило Оствальда 75, 77
- Минерализатор
 - в низкотемпературном растворе 298
 - в гидротермальном растворе 305, 311
 - , взаимодействие с кристаллизующим веществом 315
 - , влияние на растворимость кристаллизующего вещества 311—313
 - , P/T -соотношение 313
 - , P/V -соотношение 313
 - , влияние на скорость роста 323
 - , влияние на дефектность кристалла 325
- Молекулярные пучки, метод получения пленок 241
- Наклон реактора, метод получения пленок
 - в гидротермальных растворах 309, 329
 - из раствора в расплаве 335
- Направленная кристаллизация 353
 - вертикальная 350
 - горизонтальная 352
- Напряжение 200
 - , влияние на зарождение в твердой фазе 48
 - концентрационные 213
 - , методы наблюдения 213, 372, 374
 - остаточные 200, 374
- Нитевидные кристаллы 169
 - , рост по механизму пар — жидкость — кристалл (ПЖК) 271
 - , управляемое выращивание 276
- Нормальный рост 84
- Осаждение катодное 249
- Оствальда правило 75, 77
- Отбор
 - геометрический кристаллов 220
 - компонентов при кристаллизации 146
- Пар — жидкость — кристалл (ПЖК), механизм роста 271
- Паров кристаллизация
 - в замкнутой системе 250
 - в потоке инертного газа 253
 - , квазистатический метод 254
 - , статический метод 254
 - через промежуточную жидкую фазу 124, 271
- Перемешивание
 - , влияние на скорость роста 160
 - вынужденное 286
 - конвективное 286, 320, 362, 370
- Переохлаждение 9
 - концентрационное 186
 - критическое для зарождения 46, 51
 - , мера пересыщения пара, раствора 260, 283, 306
- Перепад температур (метод выращивания кристаллов из растворов) 289, 306
- обратный 307
- , статический метод 300
- , с использованием концентрационной конвекции 292
- Пересыщение
 - в адсорбционном слое 65, 94
 - в газовой фазе 9, 275
 - для эпитаксии максимальное 238
 - для эпитаксии минимальное 238
 - критическое для зарождения 46, 283
 - критическое для начала роста грани 103, 109, 113, 301, 322
 - раствора 10
 - , связь с переохлаждением 283, 306
 - при химических реакциях 12
 - при эпитаксии 77, 94, 237
- Периодические цепи связей (ПЦС) 14
- определение форм роста методом ПЦС 168
- Пирамида роста 136
- Плавнение в пламени, метод выращивания кристаллов (Вернейль метод) 352
- Пластинастые кристаллы, выращивание 278
- Поверхностная энергия 13
 - , анизотропия 16, 70
 - , влияние на равновесие 33
- Поверхностное натяжение 14
- Пограничный слой диффузионный 93
- Погружение, метод получения пленок 336
- Подложки
 - , влияние на ориентацию выросшего кристалла 69, 73, 240
 - , очистка в хлоридном процессе 267
 - , подготовка 234
- Полосчатость примесная 136, 154, 302, 324, 367
- Послойный рост 84, 88
 - , анизотропия 91
 - , кинетика 102
 - , механизм двумерного зарождения 102
 - , механизм дислокационный 104
- Примесь
 - , адсорбция 128
 - , влияние на активность поверхности 235
 - , влияние на равновесие 126
 - , влияние на скорость роста 129
 - , влияние на формы роста 131, 134, 285, 301
 - , диффузия в маточной среде 152
 - , диффузия через фазовую границу 149
 - , захват 137
 - , при росте в гидротермальных растворах 324
 - , при росте из расплава 345, 367
 - , ступенью 146
 - , зонарное распределение (полосчатость) 136, 154, 324, 367
 - , коэффициент распределения 10, 137
 - , анизотропия 149
 - , влияние электронной подсистемы 144
 - , зависимость от радиуса ионов 139
 - , зависимость от параметров системы 138
 - , неравновесный 149
 - , равновесный 10, 137
 - , в системе кристалл — расплав 138
 - , в системе кристалл — раствор 142
 - , эффективный 153
 - , состояние в растворе, влияние на рост 301
 - , статистический отбор при кристаллизации 146
 - структурная и неструктурная 324
- Промежуточный слой 83, 28
- Псевдоморфизм 79
- Псевдоморфный слой 81
- Работа отрыва 38
- Равновесие
 - в однокомпонентной системе 8
 - , смещение при введении примеси 126
 - , смещение при наложении нагрузки 12
 - , с учетом поверхностной энергии 33
 - в многокомпонентной системе 10
- Равновесия константа 11
- Разделение компонентов, метод выращивания кристаллов 309
- Разделение шихты, метод выращивания кристаллов 308
- Разложение соединений, метод кристаллизации из газовой фазы 263
- термическое 268
- Раствор в высокотемпературных расплавах 329

- Раствор в расплаве, метод кристаллизации 329
 — зонный 334
 — пленок 335
 Растворимость кристаллизующего вещества
 —, влияние минерализатора 311
 —, влияние примеси 127
 —, зависимость от давления 317
 —, зависимость от температуры 260, 316
 —, кривая насыщения 262
 —, кривая растворимости 282
 —, определение в гидротермальных условиях 316
 —, температурный коэффициент 283
 Растворитель
 —, влияние на рост кристалла 134, 285, 323
 — для выращивания из раствора в расплаве 329
 — минерализатор 305, 311
 Регистрация 302
 Рекристаллизация
 — в гидротермальных растворах 320
 — см. Созревание
 Руффа правило 142—143

 Сандвич-метод выращивания пленок 262
 Свирили 197, 201
 Синтез
 — гидротермальный 218
 —, химический метод получения пленок 269
 —, гидридный процесс 270
 —, металлоорганический процесс 270
 —, хлоридный процесс 269
 Скорость роста
 —, анизотропия 101
 —, в гидротермальных растворах 322
 —, при нормальном росте 93
 —, при послонном росте 101, 110
 —, зависимость от температуры
 —, в гидротермальных растворах 322
 —, осциллирующая 130, 301
 — кристалла без дислокаций 113
 — критическая для захвата включений 193
 — нормальная, определение 93
 — нормального из расплава 85
 — нормального из раствора 87
 —, параметр анизотропии 101
 — послонного на дислокациях 104
 — послонного при множественном зарождении 103, 113, 219
 —, уменьшение под действием примеси 129
 —, увеличение под действием примеси 130
 Слитка образование 220
 Слоистый рост см. Послойный рост

 Снижение температуры, метод выращивания кристаллов
 — из гидротермальных растворов 307, 308
 — из низкотемпературных растворов 287
 — из расплава 345
 Совершенство структуры пленок 237
 Созревание
 — в гидротермальных растворах 320
 — в растворе при перемешивании 228
 — при переменной температуре 299
 — при постоянной температуре 224
 Сопротивление кристаллизации 160
 — диффузионное 161, 257
 — кинетическое 161, 257
 — эффективное 161
 Спонтанная кристаллизация
 — в гидротермальных растворах 318, 320
 — в высокотемпературных растворах 331
 — из паров 345, 350
 — из расплава 251, 281
 Стабилизация температуры 362
 Степанова метод выращивания кристаллов 348
 Стокбарге метод выращивания кристаллов 350
 Ступени
 —, взаимодействие 94, 98, 124
 —, полны плотности 124
 —, источники 102
 —, линейная энергия 17
 —, макроскопические 124
 —, методы наблюдения 64, 90, 115
 —, скорость движения при росте из паров 94
 —, скорость движения при росте из раствора 99
 — спиральные 104
 —, многозаходные 107, 108
 —, шероховатость 25, 126
 — элементарные 17

 Теплоперенос при росте из расплава 361
 — конвективный 362
 — лучистый 361
 Удаление раствора, метод выращивания пленок 336
 Устойчивость
 — растворов пересыщенных 283
 — форм роста 176

 Форма равновесная 33
 — зародыша на подложке 55
 — кристалла, метод расчета 36
 — кристалла, экспериментальное определение 40
 Форма роста 167
 —, влияние маточной среды 172, 182

 —, влияние примеси 134, 301
 — граниная 167
 —, определение по Бранс-Доннью — Харкеру 170
 — дендритная 176, 178
 —, зависимость от пересыщения 171
 — нитевидная 169, 271
 — определяемая теплоотводом 172
 — пластинчатая 169, 271
 — скелетная 176, 182
 —, устойчивость 176

 Херринга формула 36
 Химические реакции, метод выращивания
 — кристаллов из низкотемпературного раствора 296
 — кристаллов и пленок из газовой фазы 256
 Химический транспорт в газовой фазе 259
 — высокотемпературный 261
 — в замкнутой системе 261
 — в квазизамкнутой системе 262
 — в проточной системе 262
 —, примеры реакций 260
 Холмики роста 106, 110, 113
 Холодный тигель 348
 — в применении к зонной плавке 358

 Центры зарождения см. Зародыши, Зарождение

 Чохральского метод выращивания кристаллов
 — из расплава 346
 — под слоем флюса 348
 — из раствора, электрохимический 299
 —, распределение температуры и напряжений в кристаллах 206

 Шервуда число 222
 Шероховатость 25, 27
 — кинетическая 104, 108
 — структурная 89, 170
 Шмидта число 222

 Эвонклав 311
 Электрокристаллизация 299
 — по методу Чохральского 299
 Энергия активации 85
 Эпитаксии температура 76, 237
 Эпитаксия 69, 237
 —, влияние облучения 64, 235
 — по механизму Странского — Крастонова 76
 — по механизму Фольмера — Вебера 74
 — по механизму Фрапка — ван дер Мерве 71
 Эффект грани 174, 372

 Ячеистая структура 184

ОГЛАВЛЕНИЕ

	ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ГЛАВА ПЕРВАЯ	1. Фазовое равновесие	7
ПРОЦЕССЫ	1.1. Однокомпонентные системы	7
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ	1.2. Многокомпонентные системы	10
(А. А. Чернов)	1.3. Кристаллизационное давление	12
	2. Поверхностная энергия и периодические цепи связей	13
	2.1. Поверхностная энергия	13
	2.2. Периодические цепи связей и оценки поверхностной энергии	14
	2.3. Анизотропия поверхностной энергии	16
	3. Атомная структура поверхности	20
	3.1. Поверхностные конфигурации и их энергии	20
	3.2. Адсорбционный слой	23
	3.3. Шероховатость ступени	25
	3.4. Шероховатость поверхности	27
	4. Фазовое равновесие с учетом поверхностной энергии. Равновесная форма кристалла	33
	4.1. Фазовое равновесие над кривой поверхностью	33
	4.2. Равновесная форма кристалла	36
	4.3. Средние работы отрыва и нахождение граней равновесной формы	38
	4.4. Экспериментальное получение равновесной формы	40
	5. Гомогенное образование зародышей	42
	5.1. Работа и скорость образования зародышей. Размер и форма зародышей	42
	5.2. Критическое пересыщение и граница метастабильности в парах	44
	5.3. Зарождение в конденсированных фазах	46
	5.4. Нестационарные процессы зарождения	52
	6. Гетерогенное образование зародышей	53
	6.1. Работа и скорость образования зародышей. Размер и форма зародышей	53
	6.2. Атомистическая картина зарождения	58
	6.3. Декорирование. Диффузионное взаимодействие растущих кристаллов	64
	6.4. Активность твердых поверхностей в расплавах	68
	7. Эпитаксия	69
	7.1. Основные проявления	69
	7.2. Анизотропия граничной энергии и элементарные процессы зарождения	70
	7.3. Дислокации несоответствия и условия псевдоморфизма	79
	8. Нормальный и послыйный рост кристаллов	83
	8.1. Условия нормального и послыйного роста	83
	8.2. Кинетические коэффициенты при нормальном росте	84
	8.3. Послойный рост и анизотропия скорости роста грани	88

9. Послойный рост в различных фазах	93
9.1. Рост из пара	93
9.2. Рост из раствора	99
9.3. Рост из расплава	102
10. Источники слоев и скорости роста границ	102
10.1. Зародыши	102
10.2. Дислокации	104
10.3. Кинетический коэффициент роста грани и его анизотропия	109
10.4. Экспериментальные данные об источниках слоев	111
11. Морфология послойно растущей поверхности	115
11.1. Оптические методы исследования поверхности и процессов кристаллизации	115
11.2. Ступени, видциальные холмики, образование дислокаций при росте из паров. Промежуточная жидкая фаза	120
11.3. Кинематические волны и макроступени	124
12. Влияние примесей на процессы роста	126
12.1. Смещение равновесия	126
12.2. Адсорбция	127
12.3. Зависимости скорости роста и морфологии кристаллов от концентрации примесей	131
13. Захват примесей: классификация и термодинамика	134
13.1. Классификация	134
13.2. Термодинамика	137
13.3. Равновесное распределение примеси в системе кристалл—расплав	138
13.4. Равновесное распределение примеси в системе кристалл—раствор	142
13.5. Равновесие в поверхностном слое	143
13.6. Взаимное влияние частиц примеси	144
14. Захват примесей: кинетика	146
14.1. Поверхностные пропусы	146
14.2. Диффузия в маточной среде	152
14.3. Наблюдаемые коэффициенты распределения	154
15. Перенос вещества и теплоты при кристаллизации	157
15.1. Неподвижный раствор. Кинетический и диффузионный режимы	158
15.2. Перемешиваемый раствор. Сложение сопротивлений	160
15.3. Кинетический и диффузионный режимы в расплаве	162
15.4. Диффузионное поле многогранника. Непостоянство пересыщения на границах	165
16. Формы роста	167
16.1. Кинематика	167
16.2. Определение границ методом ИЦС	168
16.3. Правило Бравэ—Донца—Харкера	170
16.4. Влияние условий роста	174
16.5. Эффект грани	174
17. Устойчивость форм роста	176
17.1. Шар	176
17.2. Многогранник	178
17.3. Плоскость	184
18. Образование дефектов	189

18.1. Классификация	189
18.2. Включения маточного раствора	189
18.3. Включения посторонних частиц	191
18.4. Дислокации. Затравка	198
18.5. Температурные напряжения	200
18.6. Вакации и примеси	211
18.7. Границы блоков	213
19. Массовая кристаллизация	216
19.1. Кинетика затвердевания и размер зерен	216
19.2. Геометрический отбор и образование слитка	220
19.3. Тепло- и массоперенос	222
19.4. Созревание	224
19.5. Принципы промышленной кристаллизации неметаллов	230

ГЛАВА ВТОРАЯ ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ

(Е. И. Гиваргизов,
Х. С. Багдасаров,
В. А. Кузнецов,
Л. Н. Демьянец,
А. Н. Лобачев)

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ ПАРОВОЙ (ГАЗОВОЙ) ФАЗЫ (Е. И. Гиваргизов)	233
1. Физико-химические закономерности кристаллизации из паровой фазы	234
1.1. Активность поверхности и подготовка подложек и затравок	235
1.2. Плотность потока частиц в пучке; концентрация вещества в среде	236
1.3. Структурное совершенство кристаллов. Минимальные, максимальные и оптимальные пересыщения. Температура эпитаксии	237
1.4. Особенности гетероэпитаксиального роста пленок	240
2. Методы, использующие физическую конденсацию	241
2.1. Метод молекулярных пучков	241
2.2. Катодное распыление	246
2.3. Метод объемной паровой фазы	250
2.4. Кристаллизация в потоке инертного газа	253
3. Методы кристаллизации с участием химических реакций	256
3.1. Химический транспорт	259
3.2. Методы разложения соединений	263
3.3. Методы химического синтеза	269
4. Кристаллизация из пара через слой жидкой фазы	271
4.1. Общие представления о механизме роста пар—жидкость—кристалл (ПЖК)	271
4.2. Кинетика роста по механизму ПЖК	272
4.3. Механизм ПЖК и основные закономерности роста нитевидных кристаллов	276
4.4. Управляемое выращивание нитевидных кристаллов	278
4.5. Роль механизма ПЖК при росте пластинок, эпитаксиальных пленок и массивных кристаллов	278
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ (В. А. Кузнецов, § 5,6; Л. Н. Демьянец, А. Н. Лобачев, § 7; Х. С. Багдасаров, § 8)	279
5. Физико-химические основы выращивания кристаллов из растворов	280

5.1. Термодинамические условия и классификация методов	280
5.2. Механизмы роста из растворов	284
6. Выращивание кристаллов из низкотемпературных водных растворов	286
6.1. Методы выращивания кристаллов из низкотемпературных водных растворов	287
6.2. Выращивание кристаллов KDP и ADP	300
7. Выращивание и синтез в гидротермальных растворах	305
7.1. Методы выращивания кристаллов из гидротермальных растворов	306
7.2. Аппаратура для гидротермального выращивания кристаллов	309
7.3. Гидротермальные растворы. Характеристика растворяющего	311
7.4. Взаимодействие кристаллизующего вещества с растворителем	315
7.5. Выращивание кристаллов	318
7.6. Дефекты в кристаллах, выращенных гидротермальным методом, и способы их устранения	323
7.7. Некоторые кристаллы, выращенные гидротермальным методом	326
8. Выращивание из растворов в высокотемпературных расплавах (раствор в расплаве)	329
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСПЛАВА (Х. С. Багдасаров)	337
9. Физико-химические основы выращивания монокристаллов из расплава	338
9.1. Состояние расплава	338
9.2. Материал контейнера	340
9.3. Атмосфера кристаллизации	342
10. Основные методы выращивания монокристаллов из расплава	345
10.1. Метод Киропулоса и Чохральского	345
10.2. Метод Стокбаргера — Бриджмена	350
10.3. Метод Вернейля	352
10.4. Зонная плавка	356
10.5. Перенос тепла в кристалле и расплаве	361
10.6. Системы контроля и стабилизации температуры	362
10.7. Автоматическая система управления процессом выращивания монокристаллов	364
10.8. Выбор метода выращивания монокристалла	365
11. Дефекты в кристаллах, выращиваемых из расплава, и пути управления реальной структурой	366
11.1. Инородные включения	366
11.2. Примеси	367
11.3. Остаточные напряжения, дислокации и блоки	374
БИБЛИОГРАФИЯ	376
ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	395
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	401

**Современная
кристаллография
в ЧЕТЫРЕХ ТОМАХ**

**Современная
кристаллография
ТОМ ТРЕТИЙ**

**АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ ЧЕРНОВ
ЕВГЕНИЙ ИВАНОВИЧ ГИВАРГИЗОВ
ХАЧИК СААКОВИЧ БАГДАСАРОВ
ВИКТОР АНДРЕЕВИЧ КУЗНЕЦОВ
ЛЮДМИЛА НИКОЛАЕВНА ДЕМЬЯНЕЦ
АНАТОЛИЙ НИКОЛАЕВИЧ ЛОБАЧЕВ
ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ**

**Утверждено к печати
Ордена Трудового Красного Знамени
Институтом кристаллографии
им. А. В. Шубникова**

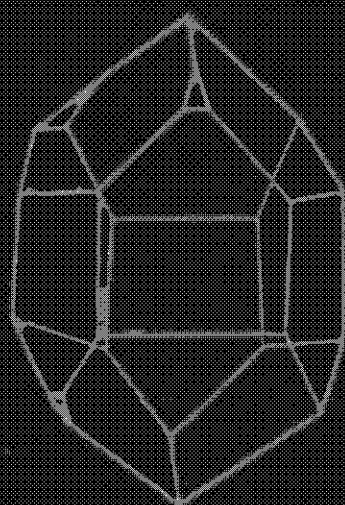
**Редактор
А. М. Мельникова
Редактор издательства
Э. С. Павлицева
Художник
В. И. Астафьев
Художественный редактор
Т. И. Поленова
Технический редактор
И. Н. Жмуркина
Корректоры
М. С. Бочарова, И. А. Талазай**

ИБ № 16572

**Сдано в набор 20.11.79
Подписано к печати 05.08.80
Т-11091. Формат 70×100^{1/4}
Бумага для глубокой печати
Гарнитура обыкновенная
Печать высокая
Усл. печ. л. 32,9. Уч.-изд. л. 36,5
Тираж 8000 экз. Тип. зак. 2556
Цена 3 р. 20 к.**

**Издательство «Наука»
117864 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90
2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10**

**Фотографировал Семенюченко Владимир
chem_vova@mail.univ.kiev.ua;
vova2002@mail.ru**



Современная кристаллография

Академия наук СССР

Институт
кристаллографии
им. А. В. Шубникова

3 том

А. А. Чернов
Е. И. Гипаргизов
Х. С. Багдасаров
Л. Н. Демьянец
В. А. Кузнецов
А. Н. Лобачев
Образование
кристаллов

А. А. Чернов, Е. А. Гинзбург
Х. С. Багдадаров, А. П. Демьянец
В. А. Кузнецов, А. П. Лобачев

Образование кристаллов

В третьем томе «Современной кристаллографии» систематически изложены современные представления о механизме зарождения и роста кристаллов. Отражены как теоретические, так и экспериментальные аспекты проблемы.

Разобраны основные явления, определяющие скорость роста кристаллов из пара, раствора и расплава, тепло- и массопереноса при кристаллизации, устойчивость форм роста. Большое внимание уделено захвату примесей и образованию дефектов при кристаллизации.

Во второй части книги изложены физико-химические принципы и технология основных методов выращивания кристаллов из газовой фазы, расплава, водных, гидротермальных и высокотемпературных растворов. Анализ методов выращивания включает диагностику характерных дефектов в связи с условиями выращивания.