

ОСНОВЫ
кристаллизации
расплавов

Температура кристаллизации

- Температура кристаллизации ($T_{кр}$) вещества постоянна и характерна для данного вещества при определенном давлении. Она зависит от природы жидкой и образующейся твердой фазы. Так, сера моноклинной структуры плавится при $114\text{ }^{\circ}\text{C}$, а ромбической структуры – при $119\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Внутренняя энергия жидкости выше, чем упорядоченного твердого тела. Переход сопровождается выделением или поглощением тепла. L_k – теплота кристаллизации (отрицательная величина). $L_{п}$ – теплота плавления (положительная величина).
- При $T_{кр}$ жидкость и твердая фаза обладают равными энергиями Гиббса (G):

$$G_{ж} = G_{т}$$

$$G = U - TS + PV$$

$$H = U + PV$$

$$G = H - TS$$

*Энергию Гиббса можно понимать как полную химическую энергию системы .

Температура кристаллизации

При температуре кристаллизации:

$$H_{\text{ж}} - H_{\text{т}} = T_{\text{кр}} (S_{\text{ж}} - S_{\text{т}}) = T_{\text{кр}} \Delta S_{\text{к}}$$

$$H_{\text{ж}} - H_{\text{т}} = L_{\text{к}}$$

$$L_{\text{к}} = -L_{\text{п}} = T_{\text{кр}} \Delta S_{\text{к}}$$

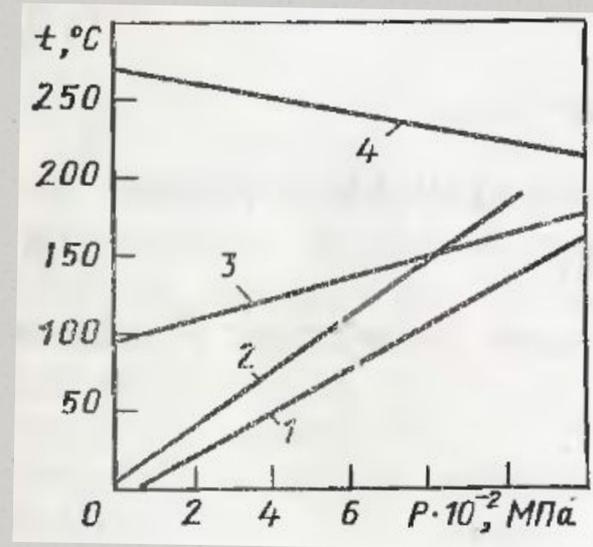
- Теплота плавления практически не зависит от давления.
- Температура кристаллизации $T_{\text{кр}}$ зависит от давления P в соответствии с уравнением Клаузиуса-Клаперона:

$$\frac{dT_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}} = \frac{V_1 - V_2}{L_{\text{к}}} dP$$
$$\ln T_{\text{кр}} = \int \frac{V_1 - V_2}{L_{\text{к}}} dP + C$$

V_1 и V_2 — удельные объемы кристаллической и жидкой фаз

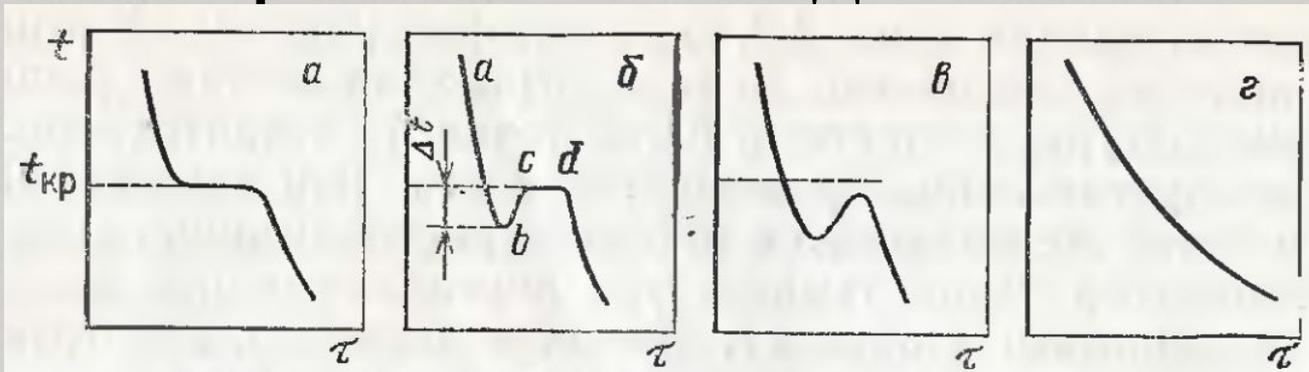
Если $V_2 > V_1$, то $T_{\text{кр}}$ возрастает при увеличении давления.

Если $V_2 < V_1$, то $T_{\text{кр}}$ падает с возрастанием давления (вода, висмут)



1 — анилина; 2 — нитробензола; 3 — натрия; 4 — висмута

Кривые охлаждения



a, б, в — кристаллизация соответственно без переохлаждения, при небольшом и значительном переохлаждении; *г* — затвердевание аморфного вещества

- Идеальный случай – при охлаждении расплава индивидуального вещества температура в точке кристаллизации остается постоянной до тех пор, пока весь расплав не закристаллизуется.
- Возможен случай переохлаждения – если в переохлажденной жидкости появляется кристаллик (зародыш), то сразу начинается процесс кристаллизации и за счет выделяющегося тепла температура переохлажденной жидкости повышается.

*Различие между процессами плавления и затвердевания состоит в том, что кристаллическую фазу нельзя перегреть.

Правило фаз Гиббса

Связь между числом степеней свободы, числом компонент и числом фаз при термодинамическом равновесии

$$f = 2 - \varphi + k$$

f — число степеней свободы; φ — число фаз; k — число компонентов.

Однокомпонентные системы

$$f = 3 - \varphi$$

- Нонвариантное равновесие (3 одновременно существующие фазы, число степеней свободы – 0)
- Моновариантное равновесие (2 одновременно существующие фазы, число степеней свободы – 1)
- Бивариантное равновесие (1 фаза, число степеней свободы – 2)

Бинарные системы

Тройные системы

Четверные системы

Однокомпонентные системы

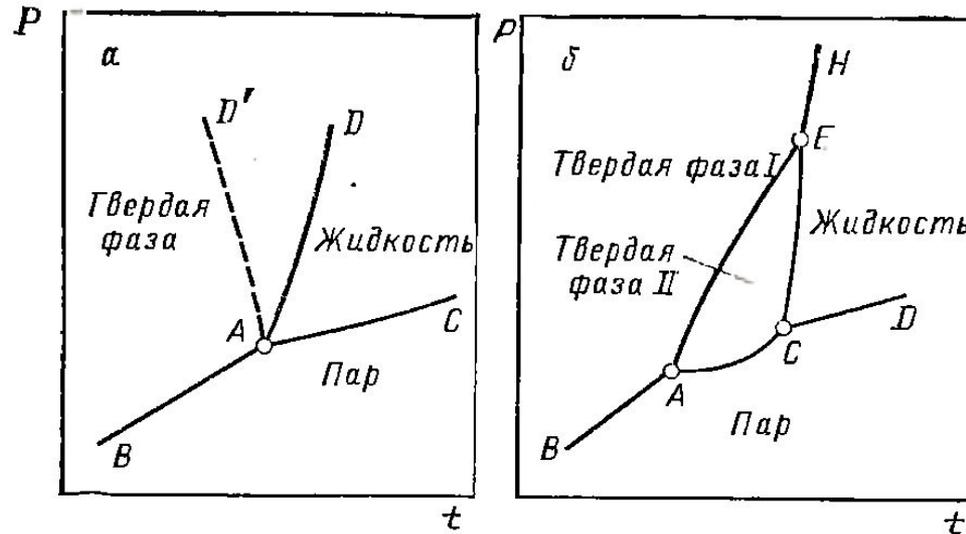


Рис. 1.1. Диаграмма фазового равновесия однокомпонентной системы при отсутствии (а) и наличии (б) полиморфных модификаций

Нонвариантное равновесие – точка А (тройная точка)

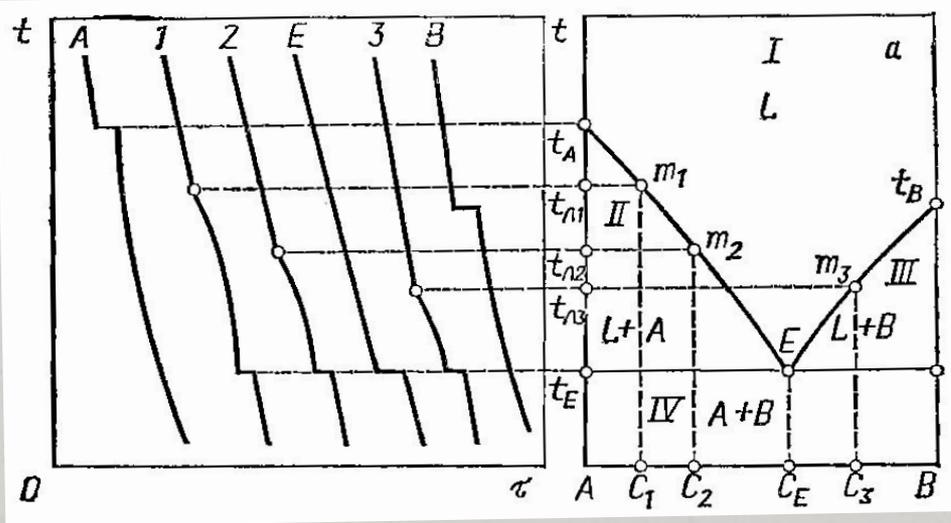
Моновариантное равновесие – линии ВА (кривая возгонки), СА (кривая испарения), DA (кривая плавления)

Бивариантное равновесие – участки между линиями моновариантного равновесия

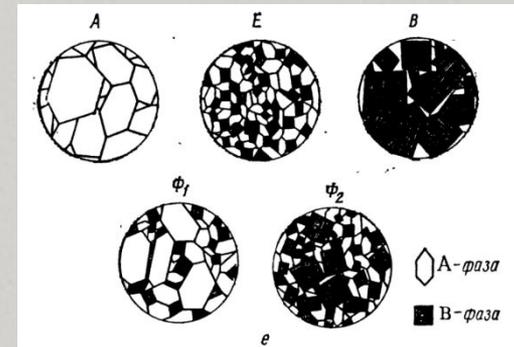
Бинарные системы

Рассмотрим конденсированные системы (в равновесии учувствуют только жидкие и твердые фазы). Парциальное давление пара компонентов в широком интервале температур и концентраций очень мало и практически не отражается на равновесии. Поэтому принимаем давление постоянным.

Системы, не образующие твердых растворов



е р.



Точка E – эвтектическая точка (жидкость - эвтектика)

Линия t_a-E-t_b – линия ликвидуса

Линия t_e – линия солидуса

Бинарные системы

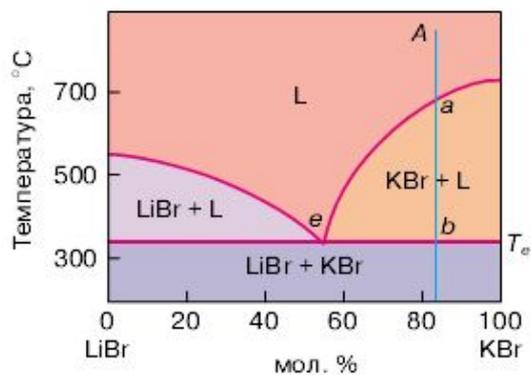


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы LiBr-KBr

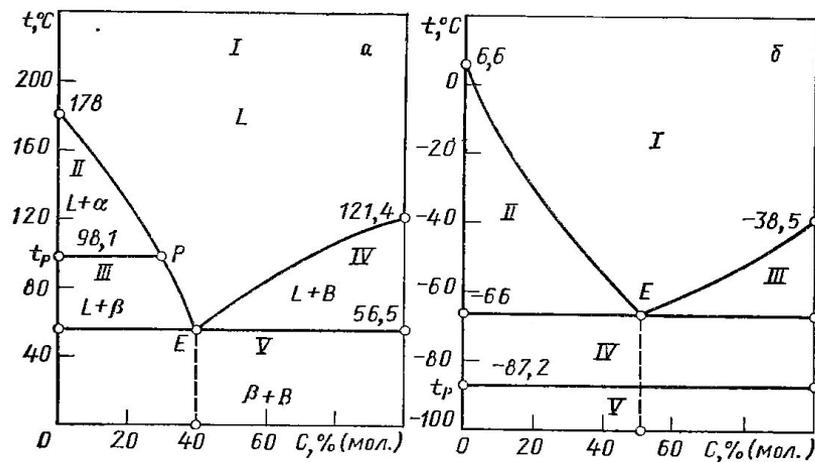


Рис. 1.5. Диаграммы фазового равновесия систем, имеющих полиморфные превращения:

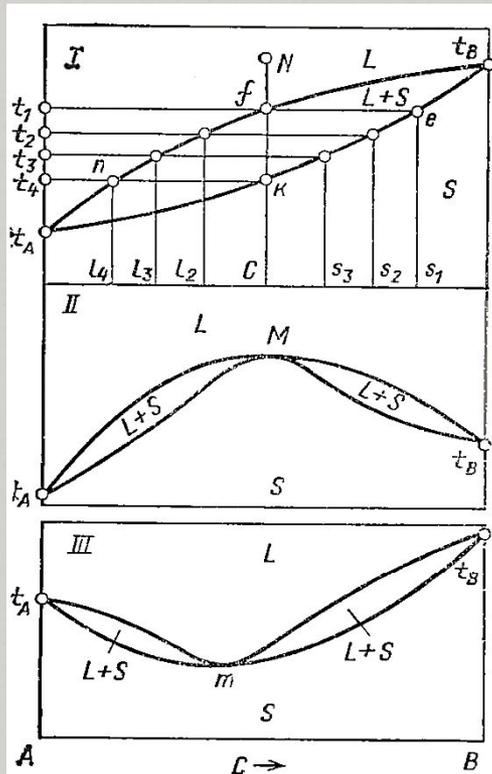
a — камфора — бензойная кислота; *б* — циклогексан — тиофен

Камфора $C_{10}H_{16}O$ кристаллизуется при температуре $178\text{ }^{\circ}\text{C}$ в кубической модификации α , переходящей при $98,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ в гексагональную β .

Бинарные системы

Системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом растворе

Такие системы обычно образуются веществами, близкими по химическому строению и по кристаллической структуре.



Для расчета концентрации фаз, находящихся в равновесии, широко применяется коэффициент распределения.

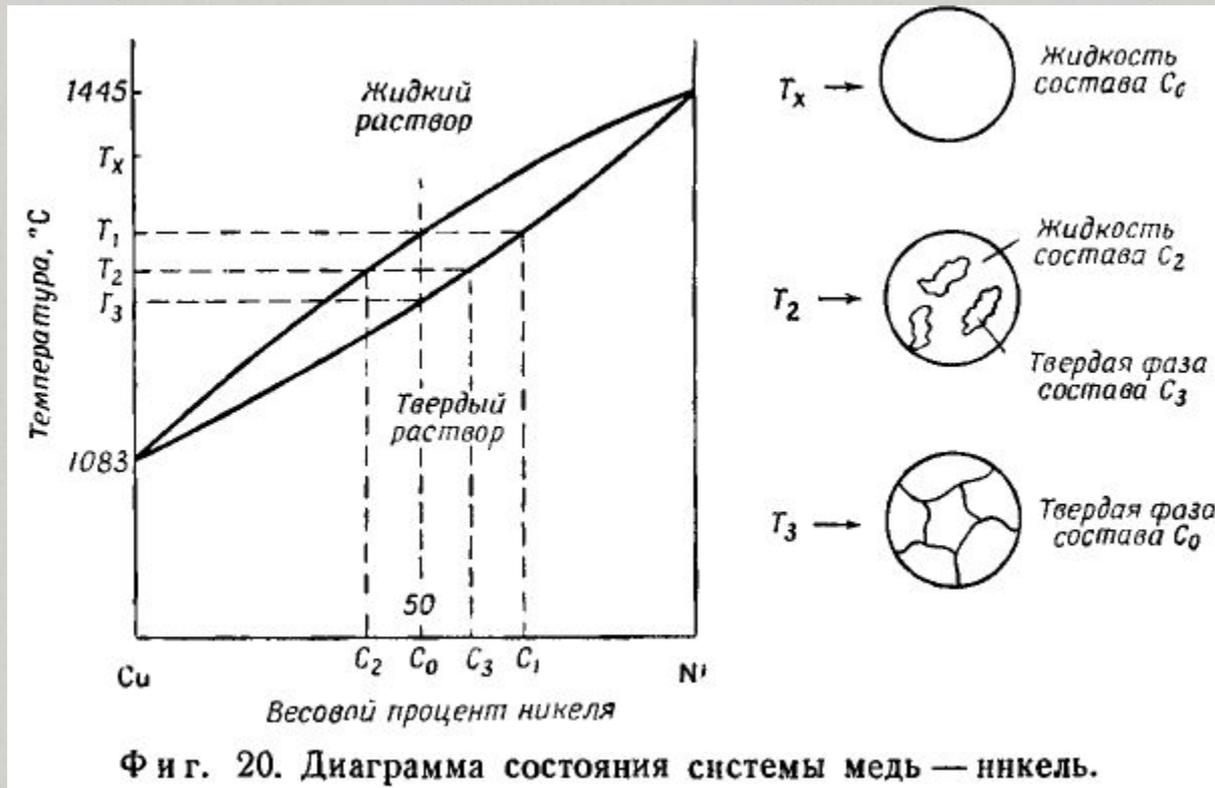
$$\alpha = \frac{C_K (1 - C_M)}{(1 - C_K) C_M},$$

где C_K и C_M — концентрации примеси в кристаллической и жидкой фазах.

$$\alpha = C_K / C_M$$

Часто в расчетах коэффициент распределения принимают постоянным. Однако это справедливо только для достаточно разбавленных растворов, обычно он зависит от состава смеси.

Бинарные системы



Бинарные системы

Системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом растворе

При определенной температуре имеется область существования двух насыщенных растворов, которая отделена от области полной взаимной растворимости компонентов бинадальной кривой.

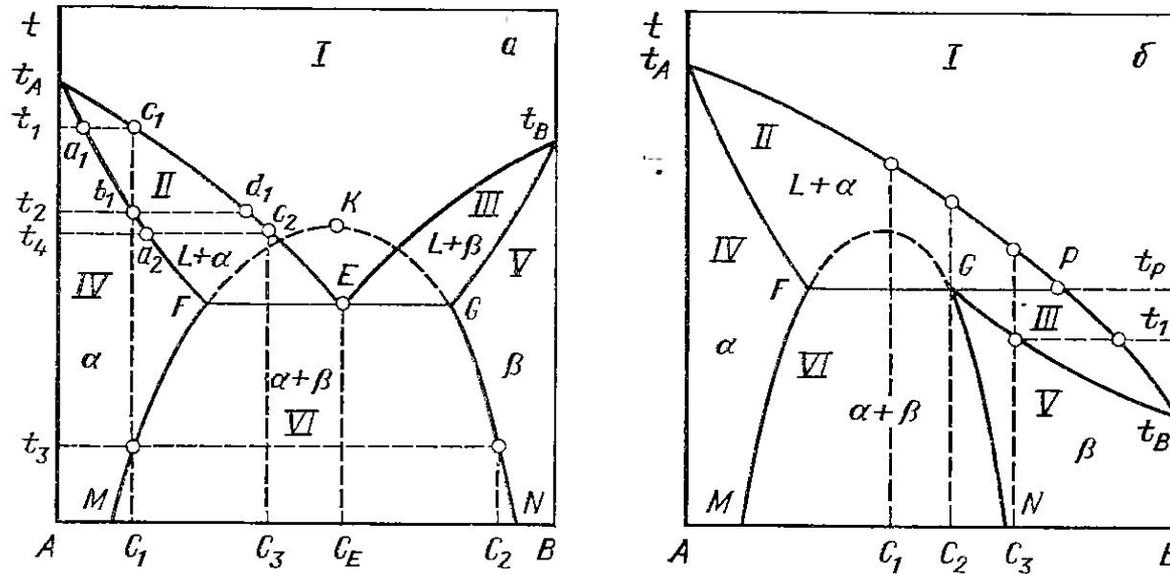


Рис. 1.7. Диаграмма фазового равновесия системы с ограниченными твердыми растворами эвтектического (а) и перитектического (б) типов

Изоморфизм

Изоморфизм – взаимное замещение атомов (или их групп) разных химических элементов в эквивалентных позициях кристаллической структуры.

- Изовалентный изоморфизм
- Гетеровалентный изоморфизм

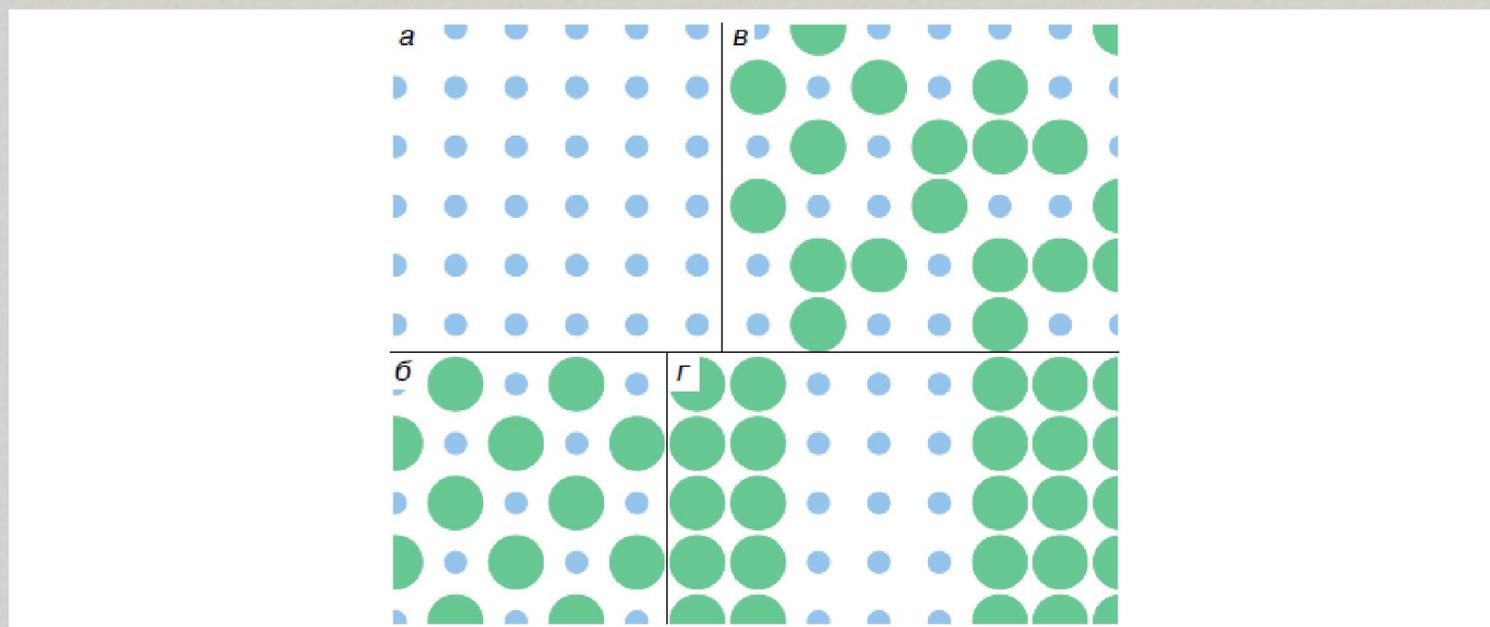
Выравнивание электростатического баланса соединения:

- 1.Помимо гетеровалентного замещения двух элементов происходит ещё дополнительное изоморфное замещение других двух элементов.
- 2.Выравнивание электрического баланса изоморфной смеси за счёт замещения неодинакового числа ионов.
- 3.В том случае, когда решётка кристалла обладает вакантными местами, компенсация зарядов при гетеровалентном изоморфизме осуществляется дополнительными ионами.

Твердые растворы

Твердыми растворами называют однородные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов.

- Твердые растворы внедрения
- Твердые растворы замещения



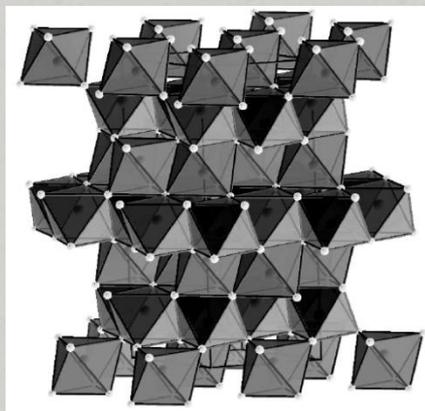
Твердые растворы замещения

Типы замещений:

1) Нормальное замещение

а) Простое замещение (изовалентное).

Например, Al_2O_3 и Cr_2O_3 (структура корунда)



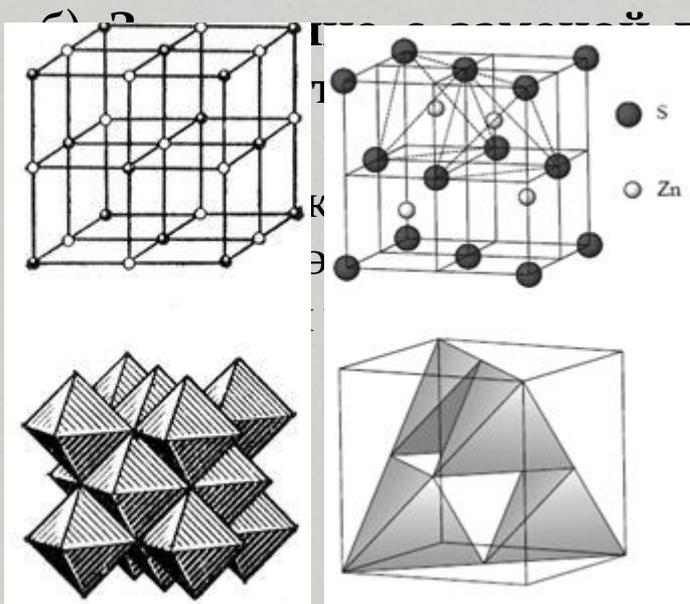
б) Связанное замещение (гетеровалентное).

Например, искусственное соединение $\text{LiNO}_3\text{-MgCO}_3\text{-ScVO}_3$

Твердые растворы замещения

2) Усложненные замещения

а) **Замещения с добавлением** (с заполнением пространства) **или вычитанием**. При растворении $MgCl_2$ в $LiCl$ каждый ион Mg^{2+} замещает два иона Li^+ – одно из мест, занимаемых ионами Li^+ , остается благодаря этому незанятым.



положения. Так, например, $AgBr$ превращается при нагревании до $230^\circ C$ в структуру типа сфалерита, где ионы Cu^+ в тетраэдрических, а ионы Zn^{2+} в октаэдрических местах на фоне общей кубической

Условия образования твердых растворов

Образование или отсутствие твердого раствора определяется конкуренцией двух основных факторов противоположной направленности:

1) затратами энергии на деформацию кристаллической структуры при нарушении ее идеальности в результате появления в регулярных позициях структуры атомов иного размера и/или иного заряда (степени окисления);

2) выигрыша энергии за счет роста конфигурационной энтропии при увеличении беспорядка в системе. Конфигурационная энтропия связана с числом вариантов случайного размещения некоторой определенной доли «своих» и «чужих» атомов в одних и тех же позициях кристаллической структуры. Чем больше число таких вариантов, тем больше значение конфигурационной энтропии.

Эмпирические правила изоморфизма

1) **Правило Ретгерса:** удельный вес или удельный объем изоморфной смеси (твердого раствора) является аддитивной функцией объемов (удельных весов) тех исходных компонентов, из которых она образована.

$$\text{Мольный объем: } v = x_1 v_1 + x_2 v_2$$

2) **Правило Вегарда:** размер элементарной ячейки (или среднее межатомное расстояние) изоморфной смеси (твердого раствора) является аддитивной функцией параметров ячейки чистых компонентов (межатомных расстояний), из которых она образована.

$$\text{Параметр ячейки: } a = x_1 a_1 + x_2 a_2$$

3) **Основное правило Гольдшмидта:** изоморфные смеси образуются в широких пределах при температурах, лежащих далеко от точки плавления, если ионные радиусы взаимозамещающихся структурных единиц различаются не более, чем на 15% от меньшего значения при тождестве знака заряда.

Закон Вегарда

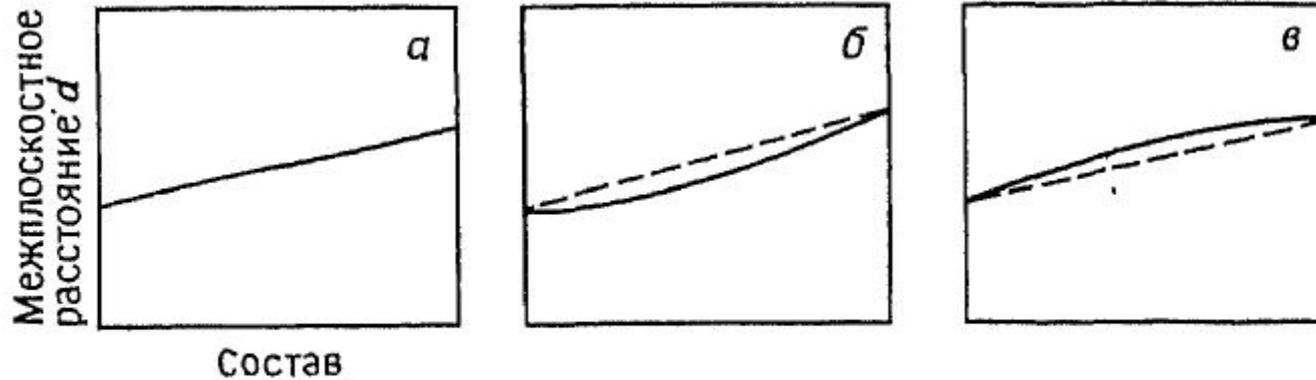
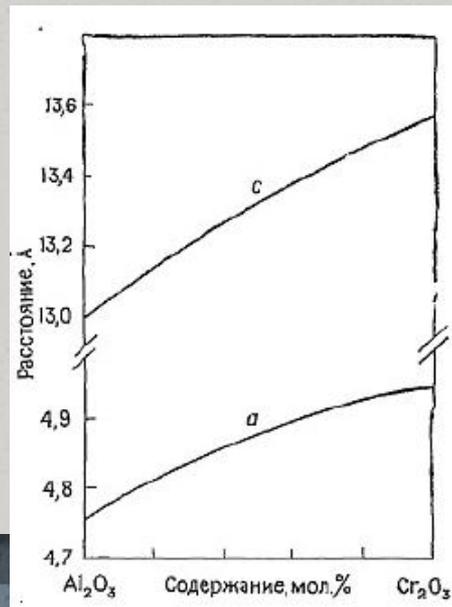


Рис. 2. Поведение твердых растворов в соответствии с законом Вегарда (*а*) с отрицательными (*б*) и положительными (*в*) отклонениями от него.



Эмпирические правила изоморфизма

КСl и КBr	1.81	1.96	1.81	– 100%
$r_{\text{аниона}}, \text{Å}$	1.81	1.96	(1.96 – 1.81)	– x
КСl и КBr	$\left(\frac{r_{\text{Br}} - r_{\text{Cl}}}{r_{\text{Cl}}} = \frac{1.96 - 1.81}{1.81} = 8\% \right)$ – совершенный изоморфизм			
КСl и KI	$\left(\frac{r_{\text{I}} - r_{\text{Cl}}}{r_{\text{Cl}}} = \frac{2.20 - 1.81}{1.81} = 22\% \right)$ – ограниченный изоморфизм			
КСl и NaCl	$\left(\frac{r_{\text{K}} - r_{\text{Na}}}{r_{\text{Na}}} = \frac{1.38 - 1.02}{1.02} = 35\% \right)$ – изоморфизм отсутствует			

$\Delta R/R_1 < 4\text{--}5\%$ – изоморфные замещения непрерывны при всех температурах;

$4\text{--}5\% < \Delta R/R_1 < 8\text{--}10\%$ – изоморфизм совершенный (непрерывный) только при средних и высоких температурах ($>100\text{--}400^\circ\text{C}$);

$8\text{--}10\% < \Delta R/R_1 < 14\text{--}16\%$ – изоморфизм ограниченный, с понижением температуры происходит распад изоморфных смесей;

$14\text{--}16\% < \Delta R/R_1 < 20\text{--}25\%$ – изоморфизм становится ограниченным даже при самых высоких температурах;

$\Delta R/R_1 > 20\text{--}25\%$ – заметных замещений обычно не наблюдается.

Учет электроотрицательности

Электроотрицательность – величина, характеризующая способность атома к поляризации ковалентных связей.

- Изоморфная взаимозаменяемость тем меньше, чем больше отличаются электроотрицательности замещающих друг друга атомов (при прочих равных условиях).
- Правило полярности (направленности) Гольдшмидта:
 - а) В случае изовалентных замещений ион с меньшим радиусом будет входить в общую кристаллическую структуру легче, чем ион с большим радиусом, занимающий ту же позицию. Например, Na^+ ($r = 1.02 \text{ \AA}$) должен охотнее замещать K^+ ($r = 1.38 \text{ \AA}$) в KCl , чем более крупный K^+ будет замещать Na^+ в NaCl .
 - б) В случае гетеровалентных замещений ион с бóльшим зарядом входит в кристалл легче, чем ион с меньшим зарядом, занимающий ту же кристаллографическую позицию. Например, Mg^{2+} может замещаться на Sc^{3+} , а обратное замещение маловероятно ($r_{\text{Mg}(2+)} = 0.72 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sc}(3+)} = 0.75 \text{ \AA}$).

Учет электроотрицательности

- Правило полярности Гольдшмидта–Ферсмана

Ион с меньшим радиусом или бóльшим зарядом входит как примесь в кристаллическую структуру легче, чем ион с бóльшим радиусом или меньшим зарядом.

- Закон диагоналей Гольдшмидта–Ферсмана

В диагональных направлениях Периодической системы увеличение радиуса на 6–10% сопровождается одновременным увеличением заряда. Это обеспечивает наиболее благоприятные условия для гетеровалентного изоморфизма.

Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺					
Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺				
K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ⁴⁺	γ ⁵⁺			
Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺	Nb ⁵⁺	Mo ⁶⁺		
Cs ⁺	Ba ²⁺	Ln ³⁺	Hf ⁴⁺	Ta ⁵⁺	W ⁶⁺	Re ⁷⁺	
	Ra ²⁺	Ac	Th (U)				

Li 0,76	Be 0,45	B 0,27		C 0,16	N 0,16
Na 1,02	Mg 0,72	Al 0,53		Si 0,40	P 0,44
K 1,38	Ca 1,00	Sc 0,75		Ti 0,61	V 0,54
Rb 1,52	Sr 1,18	Y 0,90		Zr 0,72	Nb 0,64
Cs 1,67	Ba 1,35	La 1,03	TR 1,01 – 0,88		

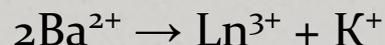
Учет электроотрицательности

- «Звезды изоморфизма». Правило кристаллохимической компенсации.



Рис. 7. Изоморфные отношения калия.

Если Ba^{2+} замещается на Ln^{3+} , то лучшей компенсацией избыточной валентности является одновременное замещение другого иона Ba^{2+} на K^+ :



Кинетика кристаллизации

- возникновение зародыша новой фазы
- его дальнейший рост

Зарождение кристалла

- Гомогенное зарождение кристаллов

Самопроизвольное образование центров кристаллизации. Согласно теории гетерофазной флуктуации (Френкель), вблизи точки плавления в расплаве возникают местные и временные флуктуации, которые представляют собой скопления с ориентированным расположением молекул. Появляется зародыш, из которого в последующем вырастет кристалл.

- Гетерогенное зарождение кристаллов

Процесс зарождения кристалла на поверхности постороннего твердого тела (катализатора). Процесс зависит от того, насколько близки между собой их физическая природа, тип кристаллической структуры и межатомные расстояния.

Гомогенное зарождение

Кристаллизация возможна при понижении энергии Гиббса все системы.

Объемный эффект:

$$\Delta G_v = (G_{\text{ж}} - G_{\text{т}}) V_3 = \frac{4}{3} \pi r^3 (G_{\text{ж}} - G_{\text{т}})$$

где V_3 — объем зародыша, r — его радиус.

$$\Delta G_v = \frac{4}{3} \pi r^3 [(H_{\text{ж}} - H_{\text{т}}) - T(S_{\text{ж}} - S_{\text{т}})] = \frac{4}{3} \pi r^3 (L_{\text{к}} - T \Delta S_{\text{к}})$$

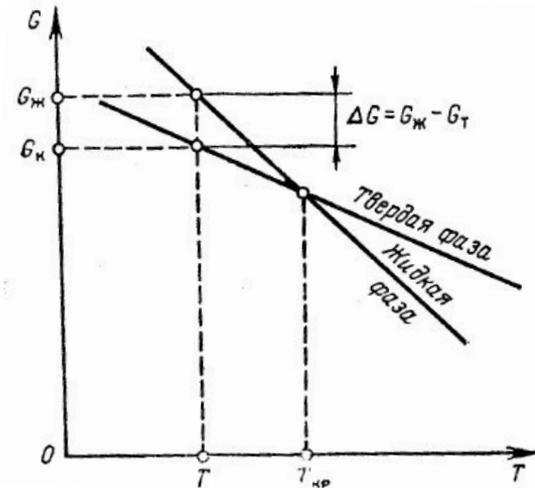
$$\Delta G_v = - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta T \frac{L_{\text{п}}}{T_{\text{кр}}}$$

$\Delta T = T_{\text{кр}} - T$ — степень переохлаждения.

Поверхностный эффект:

$$\Delta G_{\text{ф}} = \sigma F_{\text{в}} = 4\pi r^2 \sigma$$

где σ — удельная поверхностная энергия; $F_{\text{в}}$ — поверхность зародыша.



Гомогенное зарождение

Общее изменение энергии при образовании зародыша радиуса r :

$$\Delta G_{\Sigma} = \Delta G_v + \Delta G_F = -\frac{4}{3} \pi r^3 L_{\Pi} \frac{\Delta T}{T_{\text{кр}}} + 4\pi r^2 \sigma$$

$$\Delta G_{\text{кр}} = -\frac{4}{3} \pi r_{\text{к}}^3 L_{\Pi} \frac{\Delta T}{T_{\text{кр}}} + 4\pi r_{\text{к}}^2 \sigma$$

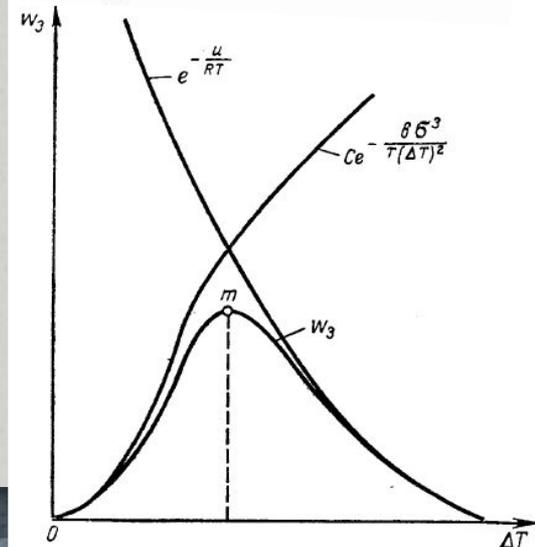
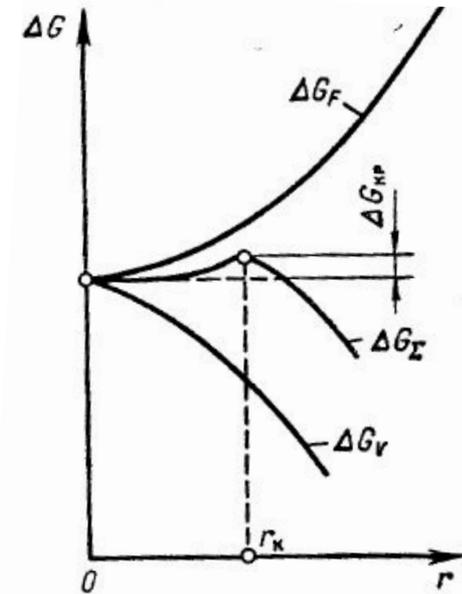
$$r_{\text{к}} = 2\sigma T_{\text{кр}} / L_{\Pi} \Delta T$$

Способны к росту в переохлажденной жидкости только зародыши радиусом $r \geq r_{\text{к}}$.

Скорость зарождения кристаллов (число образующихся зародышей в единицу времени):

$$w_3 = C \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \exp\left[-\frac{B\sigma^3}{T(\Delta T)^2}\right]$$

где E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; B – постоянная Больцмана



Гетерогенное зарождение

Влияние нерастворимых примесей

- Содержание тонкодисперсных примесей уменьшает необходимую степень переохлаждения расплава.
- При тщательной очистки расплава может не обнаружиться способность к самопроизвольной кристаллизации и при охлаждении часто расплав переходит в стеклообразное состояние.
- На практике в расплав специально закладываются включения, обладающие кристаллохимическим сродством. Тем больше такое сродство, тем меньше требуется переохлаждение для возникновения зародыша.

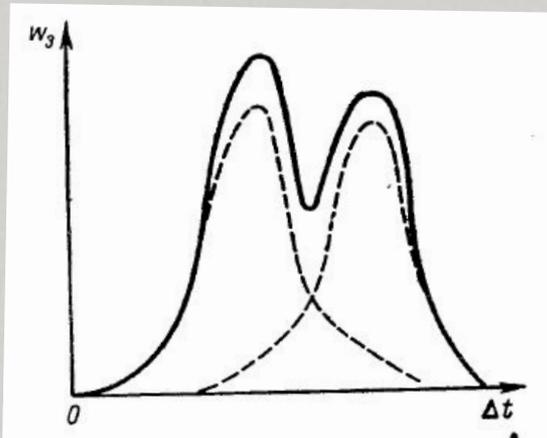


Рис. II-4. Вид зависимости скорости зарождения кристаллов от переохлаждения в присутствии примесей двух видов.

Гетерогенное зарождение

Влияние растворимых примесей

- Если примеси растворимы в жидкой фазе и нерастворимы в кристаллической, то они негативно сказываются на процесс кристаллизации. У границ зародыша по мере его роста вытесняемые молекулы примеси образуют слой с повышенной концентрацией примеси. Он затрудняет поступление молекул основного вещества из жидкой фазы к зародышу. Это приводит к снижению скорости зарождения кристаллов и увеличению требуемого переохлаждения.

Влияние механических воздействий

- Различные механические воздействия (перемешивание и встряхивание, трение, удар, вибрация, ультразвук и др.) влияют на процесс роста кристаллов. В большинстве случаев они увеличивают скорость зарождения кристаллов.

Влияние электрических и магнитных полей

- Наложение электрического или магнитного поля изменяет степень ориентационного расположения молекул в жидкости. Под действием эл. поля максимумы на кривой зависимости скорости зарождения от температуры сдвигаются в сторону низких температур.

Кристаллизация чистых веществ

Рост кристаллов начинается сразу же после возникновения в расплаве центров кристаллизации, и формирующаяся структура во многом определяется условиями роста и, в частности, величиной переохлаждения.

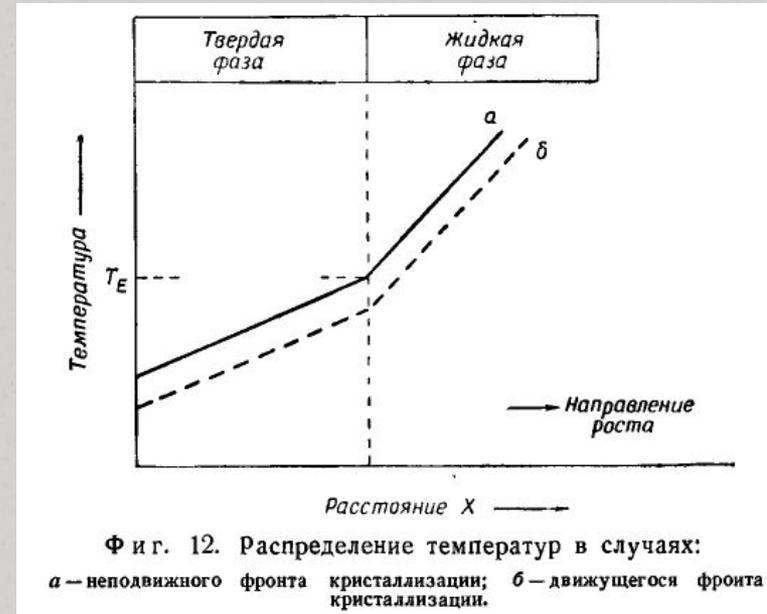
Неподвижный фронт кристаллизации

Атомы непрерывно покидают твердую фазу, и присоединяются к ней, но при температуре кристаллизации скорости этих двух процессов равны.

$$\lambda_{\text{к}} \Delta_{\text{к}} = \lambda_{\text{ж}} \Delta_{\text{ж}}$$

где $\lambda_{\text{к}}$ — теплопроводность твердой фазы; $\lambda_{\text{ж}}$ — теплопроводность жидкой фазы; $\Delta_{\text{к}}$ — температурный градиент в твердой фазе; $\Delta_{\text{ж}}$ — температурный градиент в жидкой фазе.

Для роста кристаллов (для продвижения границы раздела фаз) необходимо, чтобы больше атомов присоединялось к твердой фазе, чем покидало ее, а для этого температура границы раздела должна быть несколько ниже равновесной температуры кристаллизации.



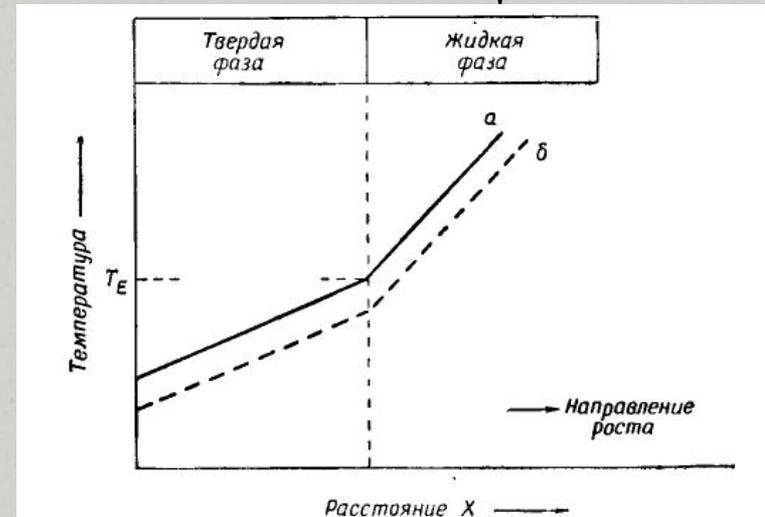
Кристаллизация чистых веществ

Рост кристаллов при положительном температурном градиенте в жидкости

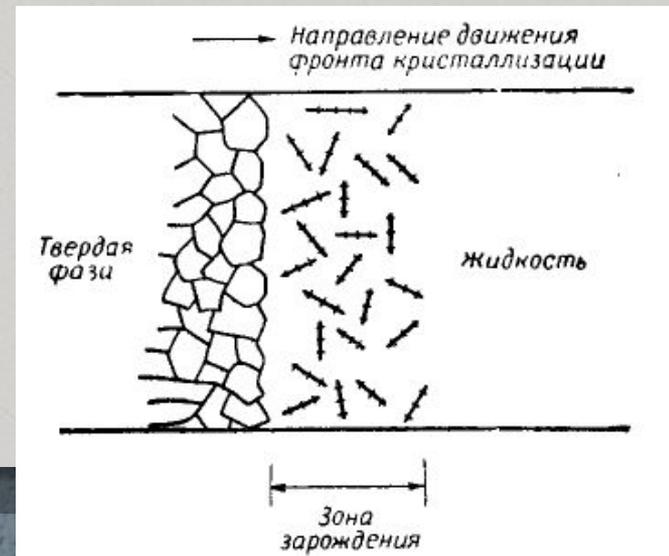
В процессе затвердевания выделяется теплота кристаллизации L_K , которая отводится для обеспечения необходимой степени переохлаждения расплава.

$$\lambda_K \Delta_K = \lambda_J \Delta_J + L_K w \rho_K$$

В случае положительного температурного градиента в жидкости фронт кристаллизации не имеет шероховатостей и по крайней мере до размера, большего чем 10^{-3} см является плоским и гладким. Однако образующаяся твердая фаза все же обладает рядом структурных несовершенств.



Фиг. 12. Распределение температур в случаях: a — неподвижного фронта кристаллизации; b — движущегося фронта кристаллизации.

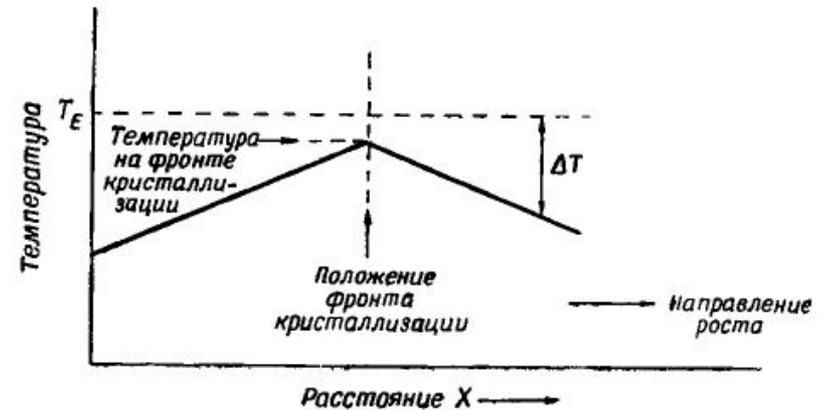


Кристаллизация чистых веществ

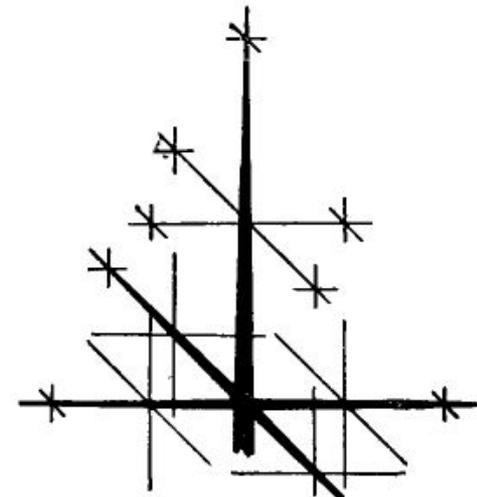
Отрицательный температурный градиент в жидкости.

По мере движения фронта кристаллизации выделяющаяся теплота уменьшает переохлаждение и температура на границе раздела становится выше, чем в основной массе расплава. Поверхность раздела в рассматриваемом случае находится в неустойчивом состоянии.

Если случайно на границе раздела кристаллизации образуется выступ, то его вершина находится в области большего переохлаждения по сравнению с соседними участками. А так как с переохлаждением скорость роста увеличивается, то этот выступ будет расти быстрее, чем остальные участки поверхности на границе раздела. По мере развития этого процесса выступ превращается в иглу, на которой могут образоваться ветви и т. д. (дендритная структура)



Фиг. 14. Рост кристаллов при отрицательном температурном градиенте в жидкости.



Кристаллизация бинарных расплавов

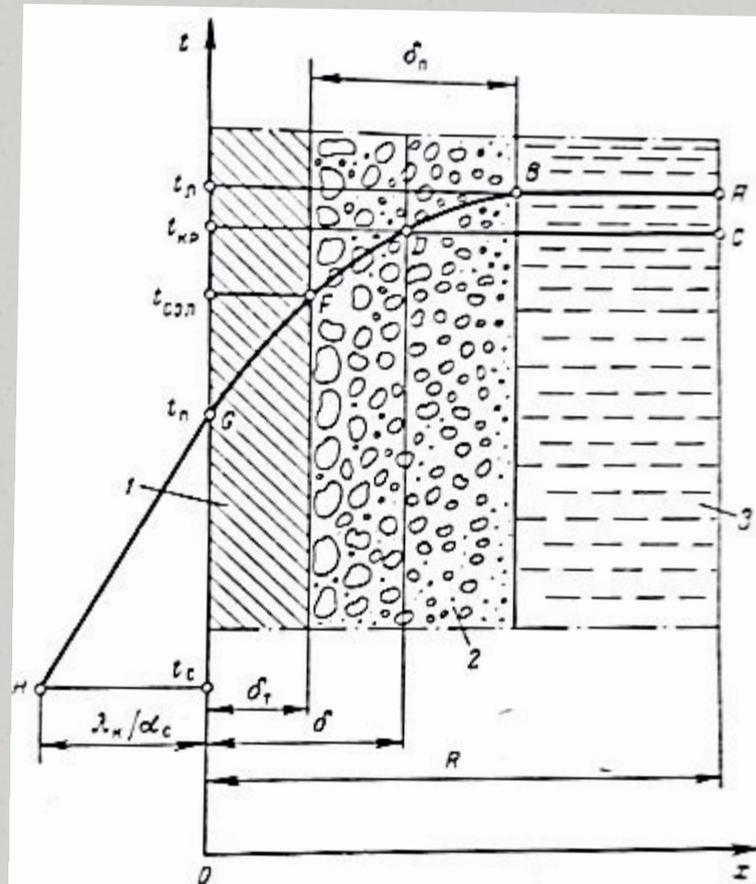


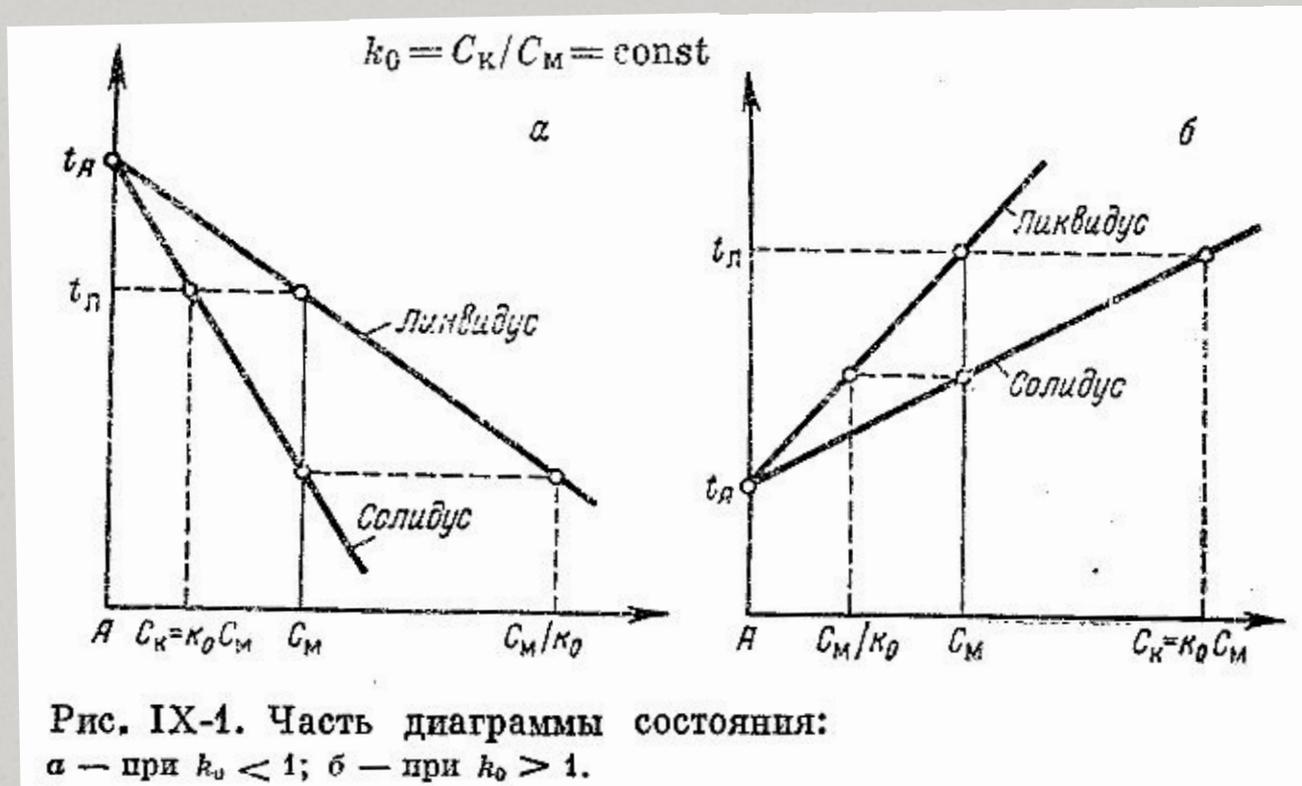
Рис. III-13. Кристаллизация бинарного расплава:
1 — твердая фаза; 2 — переходная область; 3 — расплав.

Концентрационное переохлаждение

В чистых веществах возникает только термическое переохлаждение расплава, в сплавах же переохлаждение может быть вызвано как изменением температуры расплава, так и его состава.

Концентрационное переохлаждение

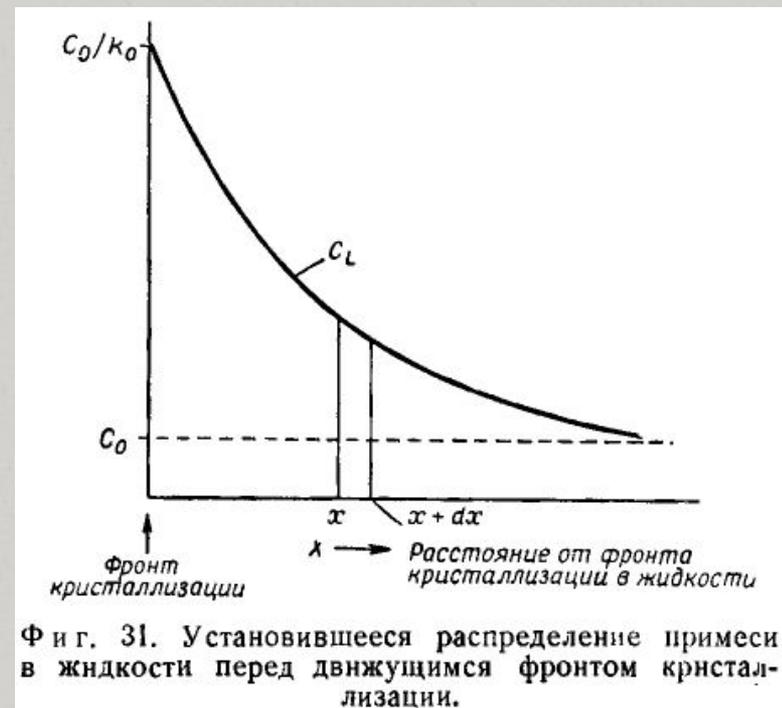
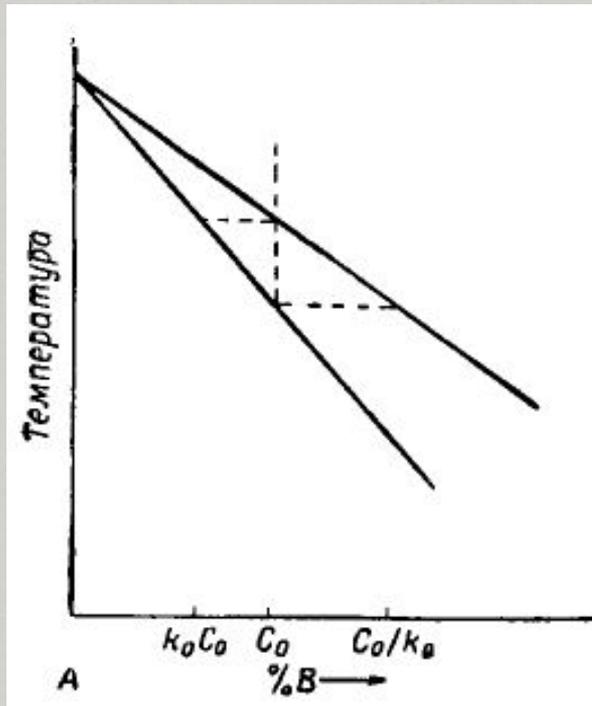
Рассмотрим случай незначительных концентраций одного какого-нибудь компонента (примеси). Предположим, что диффузией в твердой фазе можно пренебречь; перемешивание в жидкости осуществляется только за счет диффузии; на фронте кристаллизации поддерживается равновесие.



Концентрационное переохлаждение

Случай $k_0 < 1$

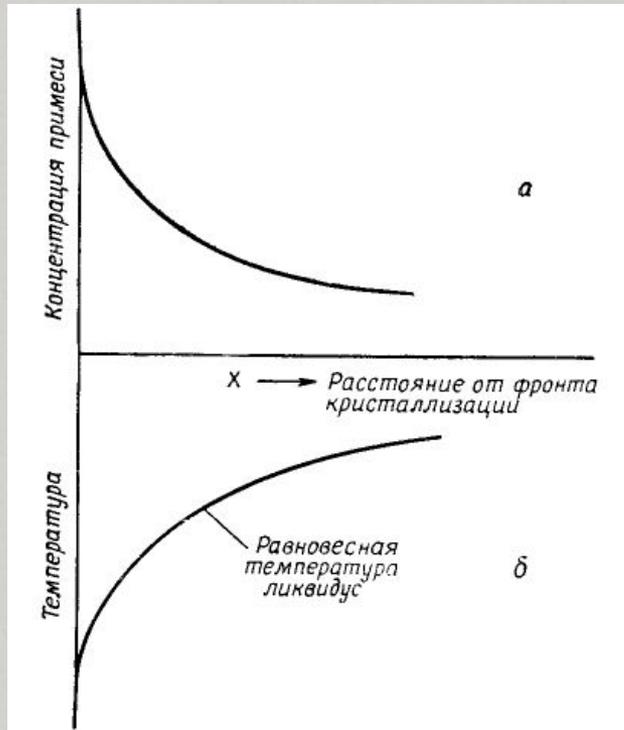
При направленной кристаллизации сплава состава C_0 первоначально образующаяся твердая фаза имеет концентрацию примеси $k_0 C_0$; это приводит к возникновению перед фронтом кристаллизации слоя жидкости с концентрацией примеси более высокой, чем C_0 .



Фиг. 31. Установившееся распределение примеси в жидкости перед движущимся фронтом кристаллизации.

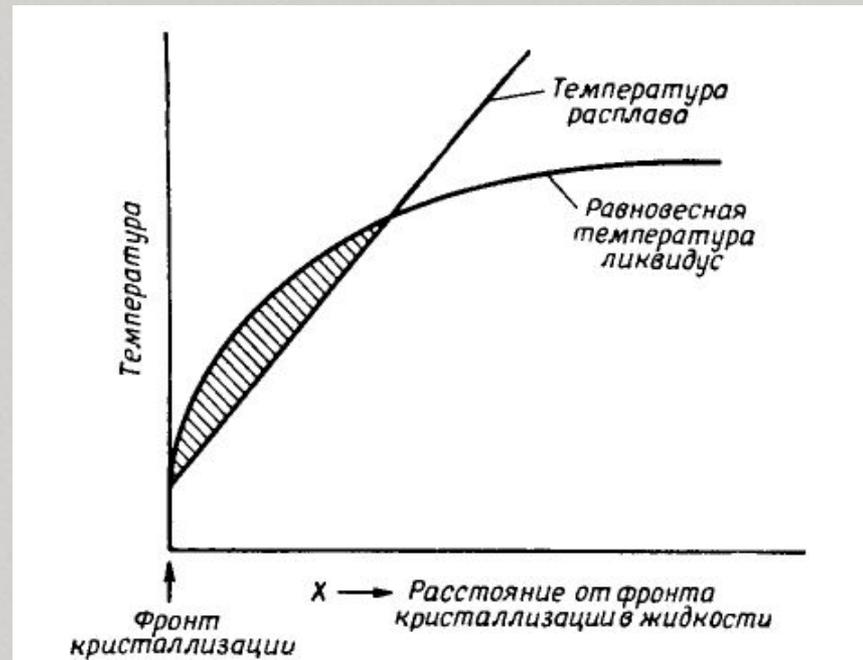
Концентрационное переохлаждение

Случай $k_0 < 1$



Ф и г. 32. Образование в жидкости зоны концентрационного переохлаждения.

a — концентрация примеси в жидкости перед фронтом кристаллизации; *б* — распределение температуры ликвидус перед фронтом кристаллизации.



Ф и г. 33. Развитие концентрационного переохлаждения.

Концентрационное переохлаждение

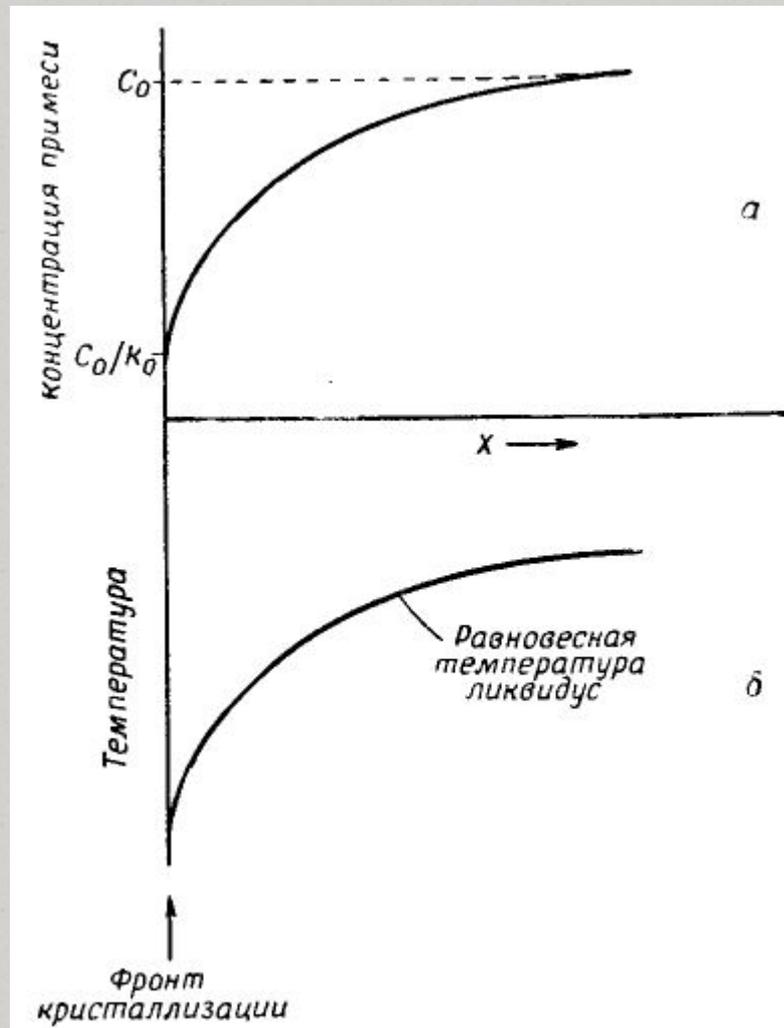
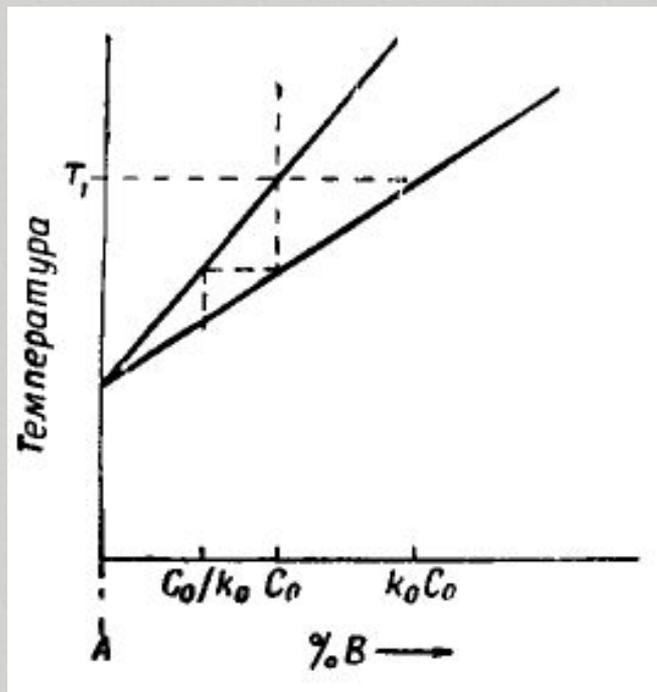
Случай $k_0 < 1$

Зона переохлаждения может быть ликвидирована, если градиент температуры в расплаве сделать равным или большим, чем градиент температуры ликвидус у фронта кристаллизации.



Концентрационное переохлаждение

Случай $k_0 > 1$



Структура поверхности раздела

- При наличии концентрационного переохлаждения поверхность раздела неустойчива.
- При $k_0 < 1$ примеси в основном концентрируются на границах ячеек.
- При $k_0 > 1$ примеси концентрируются в центральных областях выступов.
- Размер ячеек тем крупнее, чем меньше скорость роста.
- При увеличении концентрационного переохлаждения высота ячеек увеличивается – образуются дендриты.

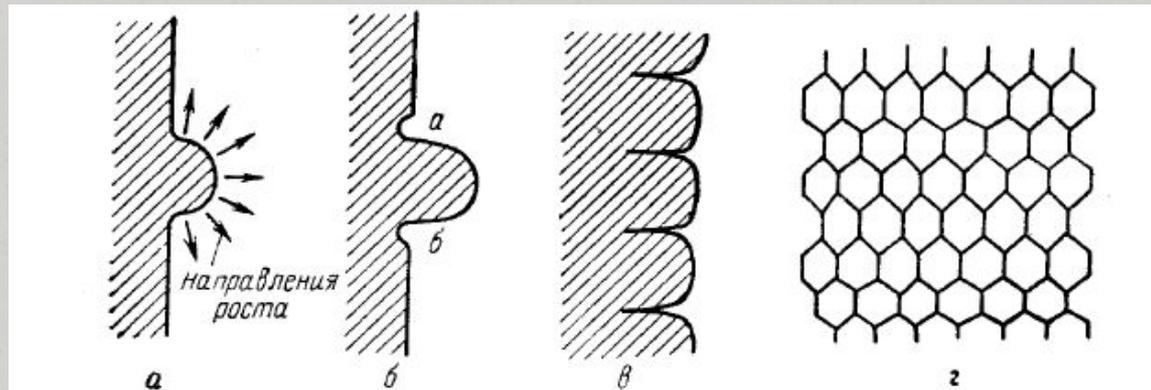


Рис. IX-10. Последовательность развития ячеистой структуры.

Необходимо избежать концентрационного переохлаждения путем уменьшения скорости роста или увеличения температурного градиента в жидкой фазе.

Направленная кристаллизация

Охлаждение образца в процессе направленной кристаллизации обычно производят так, что фронт кристаллизации постепенно передвигается от одного конца к другому. При конечной скорости роста не достигается выравнивание концентраций – сегрегация примеси

- 1) Полное перемешивание расплава (однородная концентрация примеси в жидкой фазе)
- 2) Частичное перемешивание расплава
- 3) Отсутствие перемешивания расплава (перенос примеси осуществляется только путем диффузии)

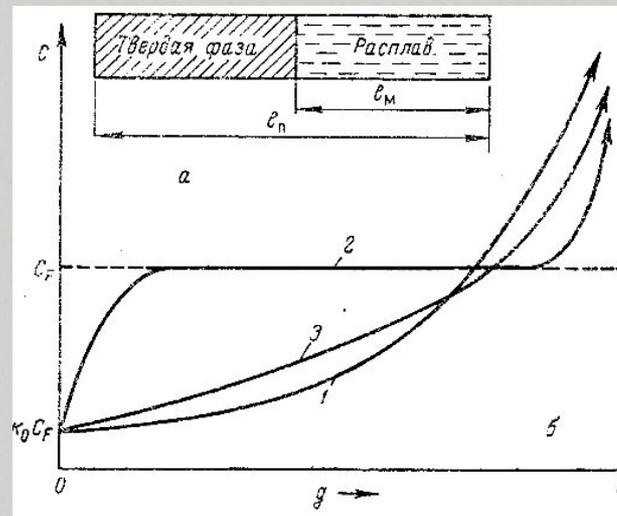
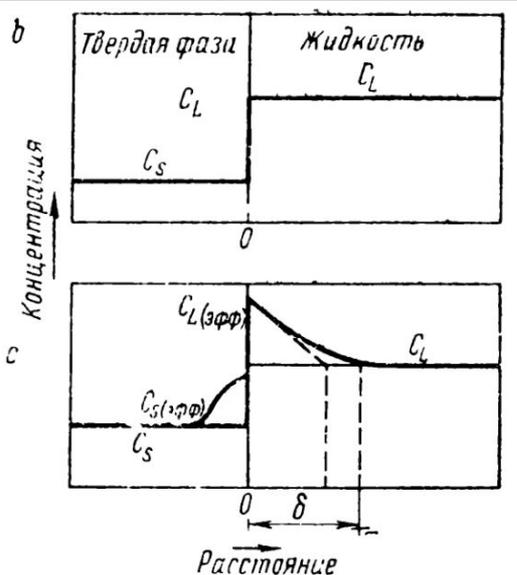


Рис. IX-2. Схема за-
твердевания вещества (а)
и распределение кон-
центраций по длине об-
разца (б) при нормаль-
ной направленной кри-
сталлизации:

1 — при полном перемешивании; 2 — при диффузионном переносе; 3 — при частичном перемешивании жидкости.

Распределение примеси

При полном перемешивании жидкой фазы

Уравнение материального баланса:

$$d(C_M V_M) + C_K dV_K = V_M dC_M + C_M dV_M + C_K dV_K = 0$$

$$dV_M = -dV_K \quad \ln \frac{V_M}{V_{\Pi}} = \int_{C_F}^{C_M} \frac{dC_M}{C_K - C_M}$$

V_{Π} – полный объем образца

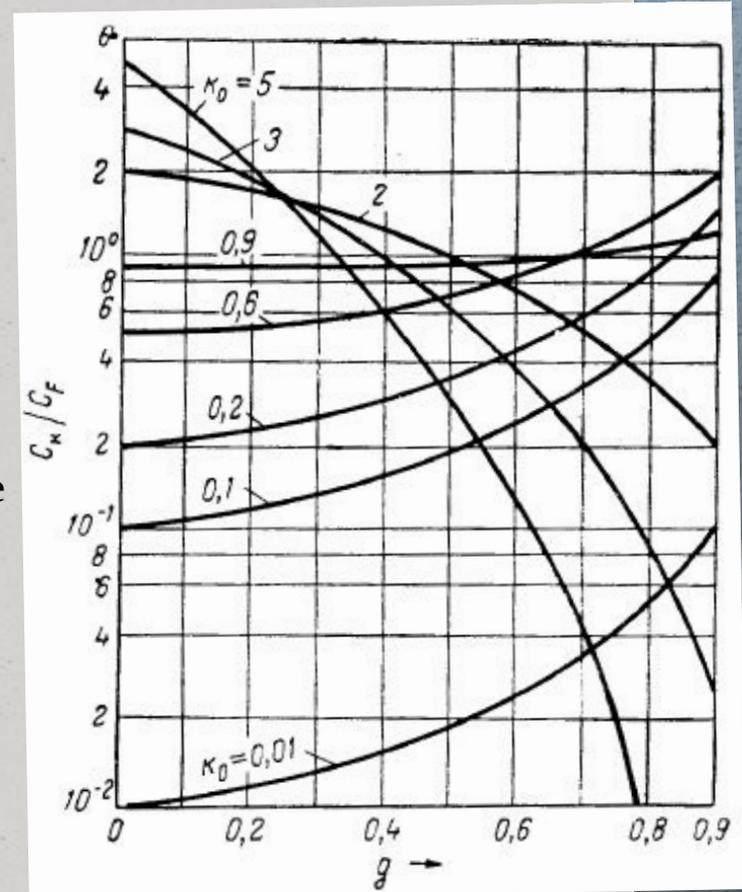
C_F – концентрация примеси в исходном расплаве

В случае $C_K = k_0 C_M$ и $k_0 = \text{const}$:

$$C_K = k_0 C_F (V_M / V_{\Pi})^{k_0 - 1}$$

$$C_K = k_0 C_F (1 - g)^{k_0 - 1}$$

$g = V_K / V_{\Pi}$ — доля закристаллизовавшегося вещества.



Распределение примеси

При диффузионном переносе

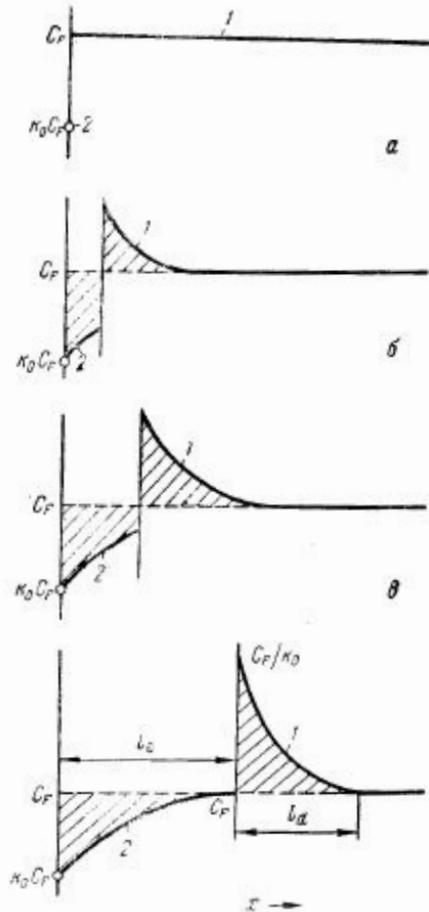


Рис. IX-4. Распределение примеси в жидкой (1) и твердой (2) фазах в начальной стадии направленной кристаллизации при диффузионном переносе.

$$C_k = C_F \{ (1 - k_0) [1 - \exp(-k_0 l \omega / D_{жк})] + k_0 \}$$

ω – скорость перемещения фронта кристаллизации
 $D_{жк}$ – коэффициент диффузии примеси в расплаве

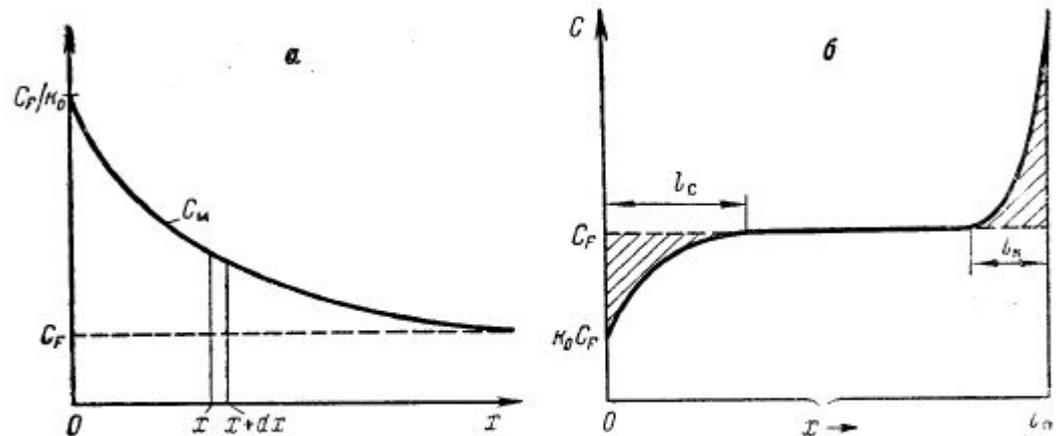


Рис. IX-5. Распределение примеси перед движущимся фронтом кристаллизации (а) и по длине образца (б) при диффузионном переносе в жидкой фазе.

Распределение примеси

При частичном перемешивании жидкой фазы

На практике выполняет именно этот случай. Перемешивание жидкой фазы может происходить за счет естественной конвекции, вибрации, механического перемешивания и др.

- Равновесное распределение примеси между жидкой и твердой фазами возможно лишь при бесконечно малой скорости кристаллизации.
- Эффективный коэффициент распределения – отношение реальной концентрации примеси в твердой фазе к ее средней концентрации в жидкой фазе.

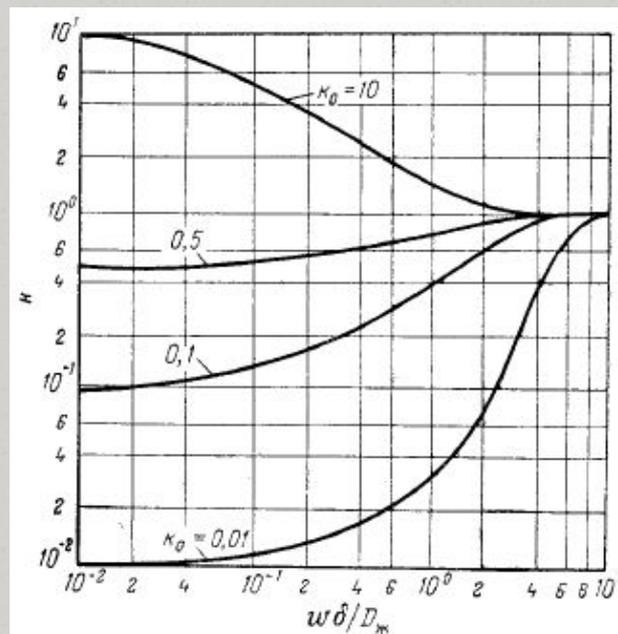
$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-w\delta/D_{\text{ж}})}$$

$w\delta/D_{\text{ж}}$ назван приведенной скоростью роста.

w – скорость кристаллизации

$D_{\text{ж}}$ – коэффициент диффузии

δ – толщина пограничного слоя



Зонная плавка

В основном зонная плавка используется для очистки образцов от примеси. При зонной плавке образуются две подвижные границы фазового раздела, на одной из которых происходит плавление материала, а на другой – его затвердевание. Благодаря различной растворимости примеси в жидкой и твердой фазах при движении расплавленной зоны вдоль образца в нем происходит перераспределение концентрации примеси.

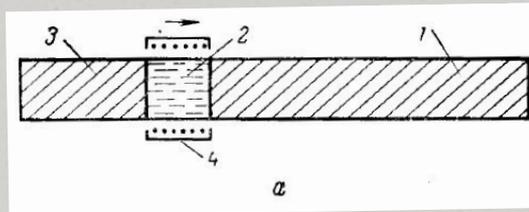
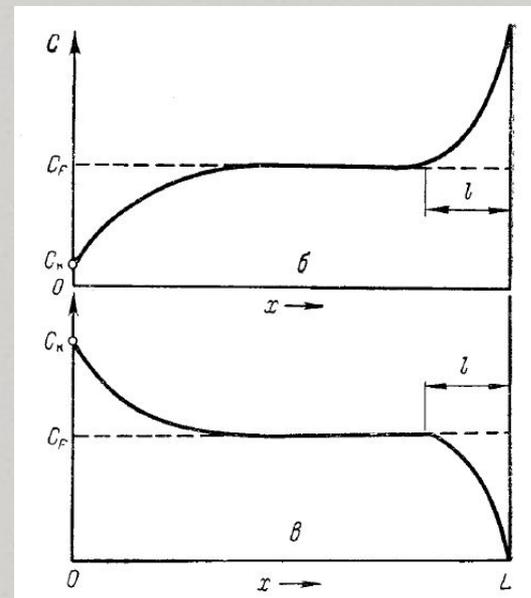


Рис. X-1. Зонная плавка:

a — схема процесса: 1 — исходный образец; 2 — расплавленная зона; 3 — кристаллическая фаза после очистки; 4 — нагреватель; *б* — распределение примеси после одного прохода зоны при $k_0 < 1$; *в* — то же, при $k_0 > 1$.



Распределение примеси

Дополнительные проходы углубляют начальный участок кривой распределения, повышают конечный участок и уменьшают длину горизонтального участка.

При достаточно большом числе проходов устанавливается устойчивое состояние, которое является теоретическим пределом разделения и соответствует предельному распределению. При этом в результате движения зоны перенос примеси компенсируется обратной ее диффузией.

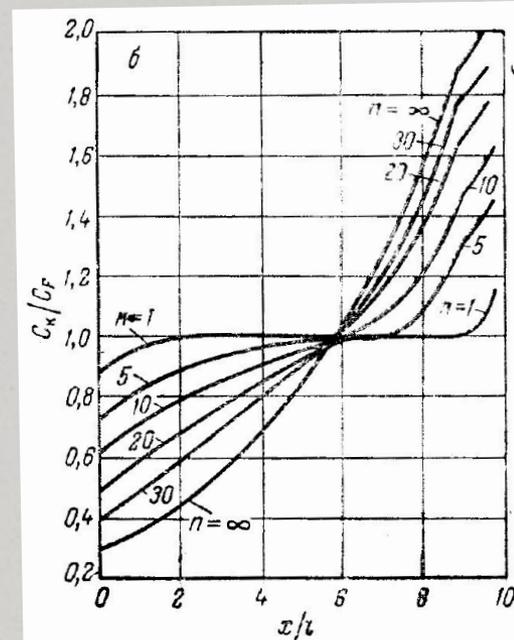
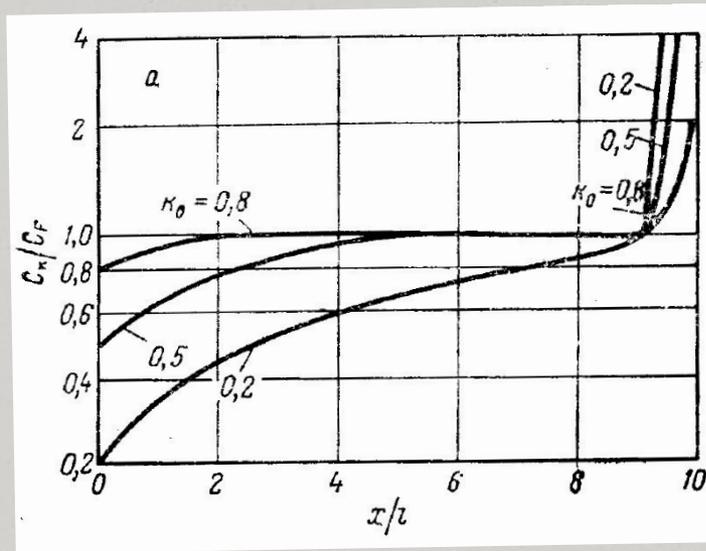
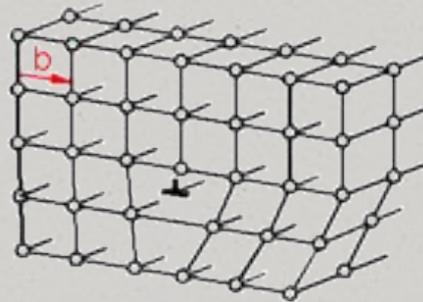


Рис. X-2. Распределение примеси по длине образца:

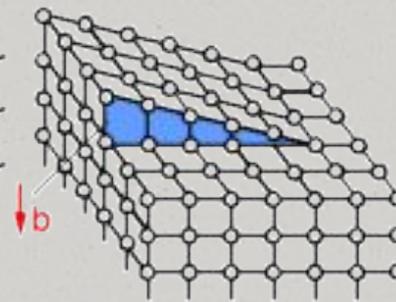
а — после одного прохода зоны при различных коэффициентах распределения ($L = 10 l$); б — при различном числе проходов зон ($k_0 = 0,9$; $L/l = 10$).

Дефекты. Сегрегация примесей.

Различают линейные и поверхностные дефекты.
Линейные дефекты – дислокации.



Краевая дислокация



Винтовая дислокация

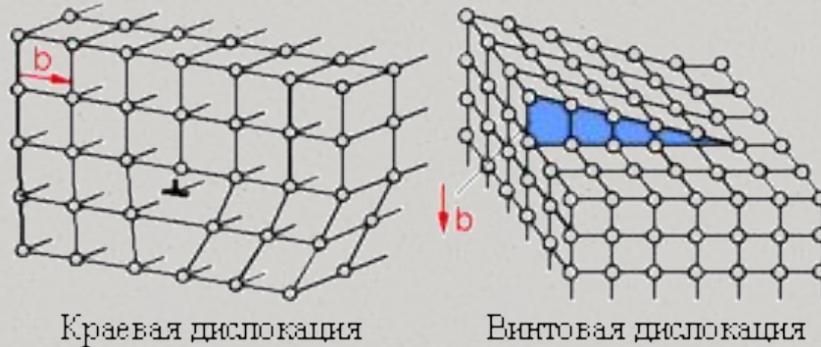
Механизмы образования дислокаций:

- 1) Механические деформации, напряжения, которые могут возникать при быстром охлаждении;
- 2) Встраивание примеси;
- 3) Скопление вакансий, образующие полости внутри кристалла.

Скапливание посторонних атомов вокруг дислокации называется сегрегацией примесей.

Залечивание несплошностей

Различают линейные и поверхностные дефекты.
Линейные дефекты – дислокации.



Механизмы образования дислокаций:

- 1) Механические деформации, напряжения, которые могут возникать при быстром охлаждении;
- 2) Встраивание примеси;
- 3) Скопление вакансий, образующие полости внутри кристалла.

Скапливание посторонних атомов вокруг дислокации называется сегрегацией примесей.

Техника кристаллизации расплавов

Основная задача – обеспечение монокристаллического роста.

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.

Состояние расплава

- Кристаллизацию проводят в вакууме или при нормальном давлении.
- Подбирают максимально допустимую температуру перегрева расплава (при котором интенсивность термической диссоциации еще незначительна)
- Выбирают как можно малое время пребывания вещества в расплавленном состоянии (используют зонное плавление).
- Нарушение стехиометрии расплава ведет к образованию другого химически прочного соединения.

Материал контейнера

- Химические силы связи материала контейнера должны резко отличаться по своей природе от химических сил связи кристаллизуемого вещества.

Например, кристаллы диэлектриков выращиваются в металлических контейнерах, органические — в контейнерах из неорганических диэлектрике т.д.

- Требования к контейнеру: достаточная механическая прочность, обрабатываемость материала, близость коэффициентов расширения и сжатия материала контейнера и вещества, высокая электропроводность (в связи с высокочастотным нагревом) и возможность предварительной очистки стенок контейнера.

Материал контейнера

Таблица 14. Условия применения различных контейнерных материалов

Материал контейнера	Максимально допустимые рабочие температуры, °С	Кристаллизующее вещество	Атмосфера кристаллизации
Металлы:			
ироний	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	»
сплавы 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 платиноиды	1650	»	»

Форма контейнера

Применение разнообразных контейнеров специальной конструкции позволяет выращивать монокристаллы без затравки.

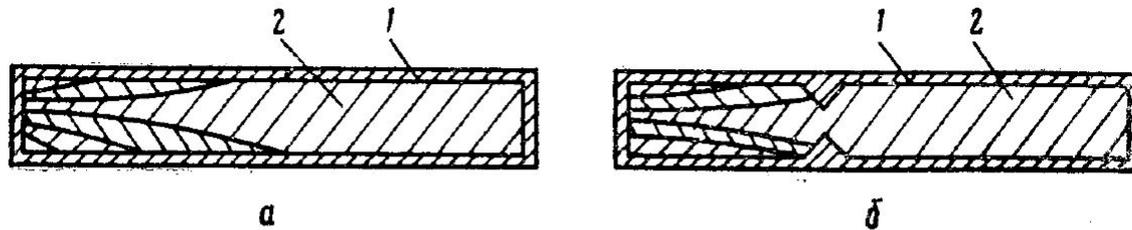


Рис. XV-1. Преимущественный рост одного из кристаллов при направленной кристаллизации в узком контейнере без сужения (а) и в контейнере с сужением (б):

1 — контейнер; 2 — кристалл с наиболее благоприятной кристаллографической ориентацией.

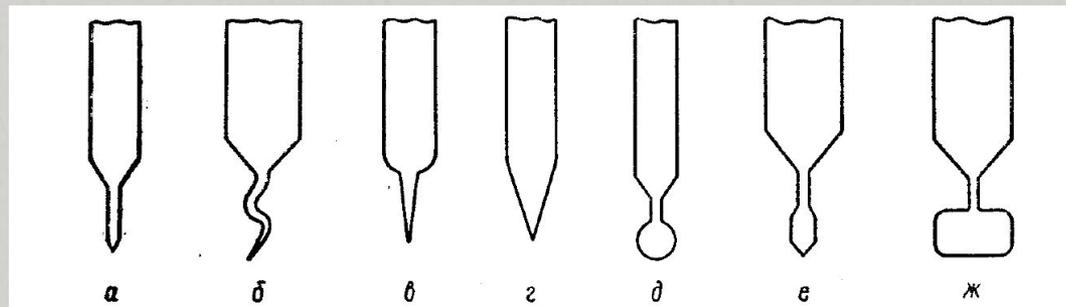


Рис. XV-2. Некоторые формы контейнеров, используемых при выращивании монокристаллов.

Атмосфера кристаллизации

- Роль атмосферы кристаллизации может быть пассивной и активной; в последнем случае атмосфера взаимодействует с расплавом, тормозя те или иные процессы или способствуя их протеканию.
- В качестве атмосферы кристаллизации предпочтительной является атмосфера, содержащая летучие компоненты кристаллизуемого вещества.

Например для выращивания окислов используется кислородсодержащая атмосфера, фторидов — фторсодержащая, сульфидов — серусодержащая и т. д.

Основные методы

- Методы с большим объёмом расплава (методы Киропулоса, Чохральского, Стокбаргера, Бриджмена)
- Методы с малым объёмом расплава (методы Вернейля и зонной плавки)

Способы выращивания – это разные способы отвода теплоты кристаллизации.

Метод Обреимова-Шубникова

Охлаждение производится только через нижний конец трубки и температура расплава над фронтом кристаллизации все время выше точки плавления вещества.

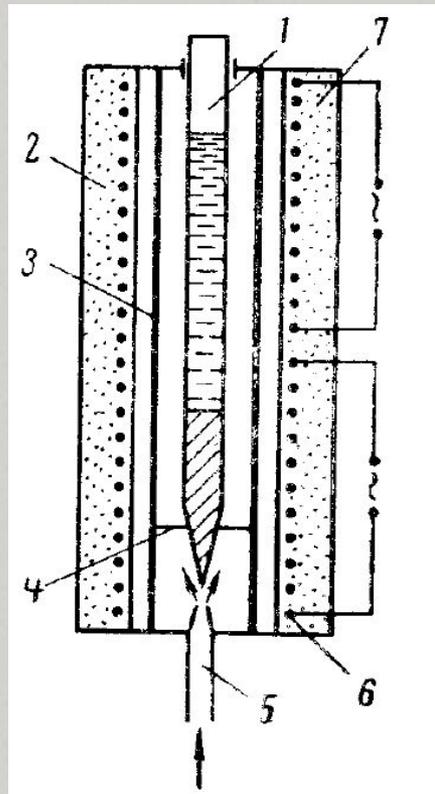


Рис. XV-3. Схема аппарата для выращивания монокристаллов по методу Обреимова — Шубникова:

1 — контейнер; 2 — печь; 3 — медный цилиндр; 4 — опора; 5 — сопло; 6 — электрообмотка; 7 — теплоизоляция.

Метод Бриджмана

- 1) Передвижение фронта кристаллизации путем медленного опускания контейнера с расплавов в неподвижной печи (от 1 до 10 мм/ч).
- 2) Передвижение фронта кристаллизации осуществляется подъемом нагревателя.
- 3) Контейнер и печь неподвижны. Создают продольный градиент температур. Передвижение фронта кристаллизации путем медленного понижения подаваемой на печь мощности.

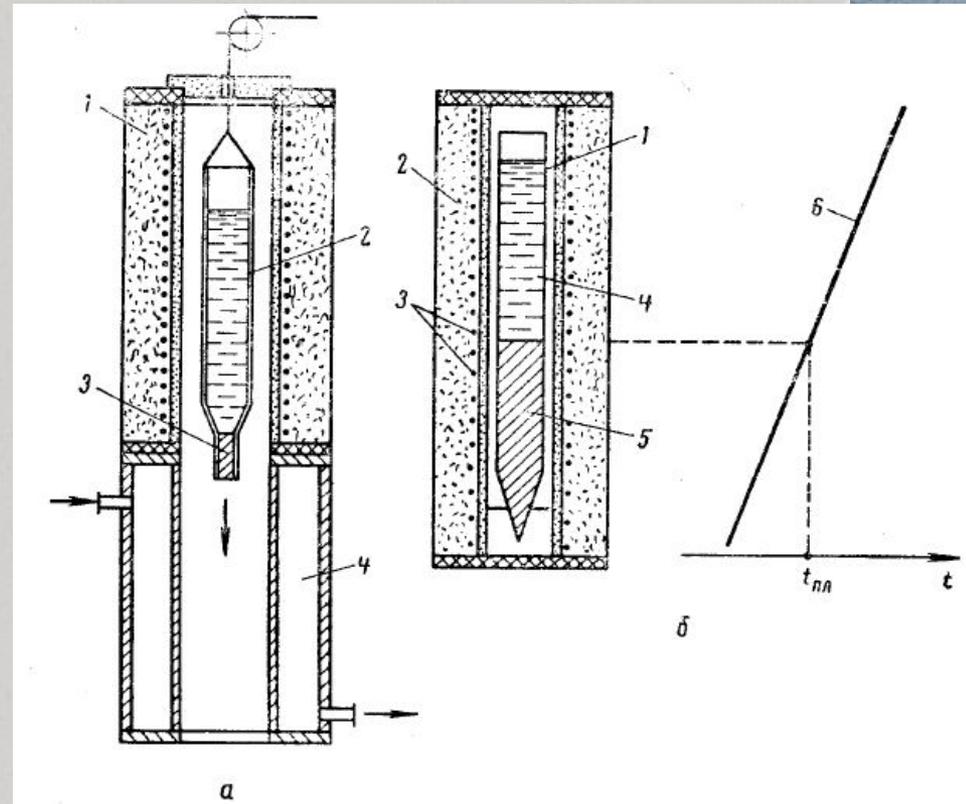


Рис. XV-4. Выращивание монокристалла по методу Бриджмана:
а — при использовании затравочного кристалла; 1 — нагревательная секция; 2 — контейнер; 3 — затравочный кристалл; 4 — охлаждающая секция; б — при медленном понижении подаваемой на печь мощности: 1 — контейнер; 2 — печь; 3 — нагревательная спираль; 4 — расплав; 5 — монокристалл; 6 — распределение температуры по длине печи.

Метод Стогбаргера

Нагреватель печи, как правило, состоит из двух секций. Для повышения температурного градиента между секциями помещается тонкая перегородка (диафрагма). Контейнер с расплавом опирается на охлаждаемый металлический стержень, который способствует направленному теплоотводу.

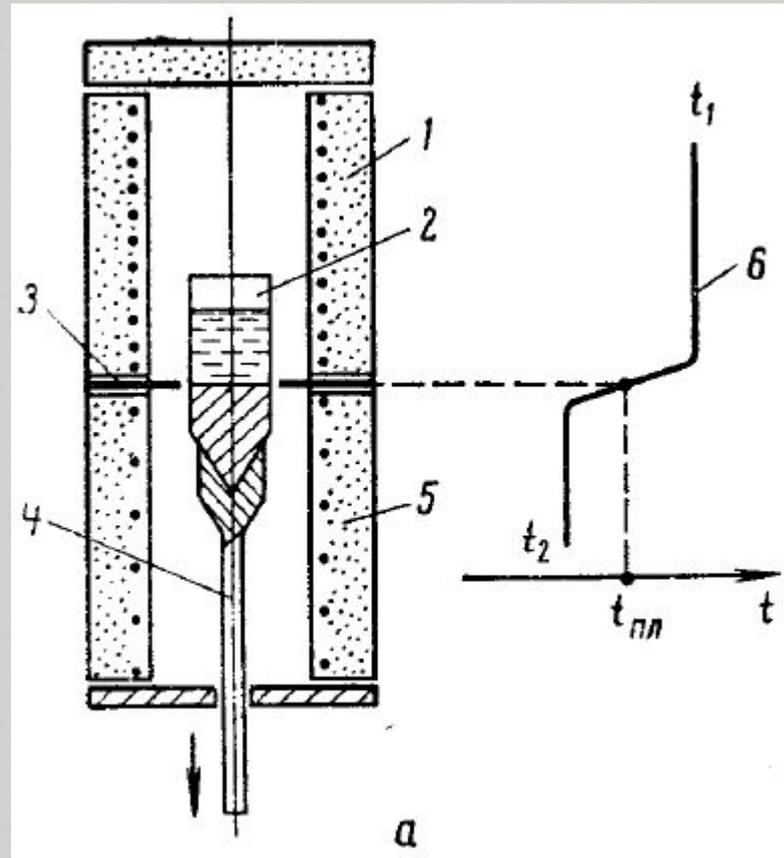


Рис. XV-5. Выращивание монокристаллов:

a — по методу Стогбаргера: 1 — верхняя секция печи; 2 — контейнер; 3 — диафрагма; 4 — охлаждаемый опорный стержень; 5 — нижняя секция печи; 6 — распределение температуры по длине печи; б — методом Штебера:

Метод Киропулоса

Температура расплава в тигле поддерживается несколько выше точки плавления данного вещества. Охлаждение расплава производится с помощью трубчатого холодильника, через который пропускается поток воздуха или воды.

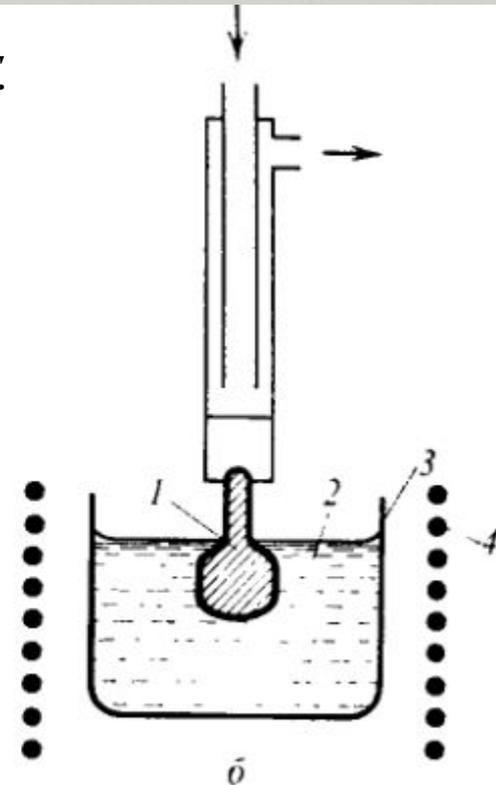
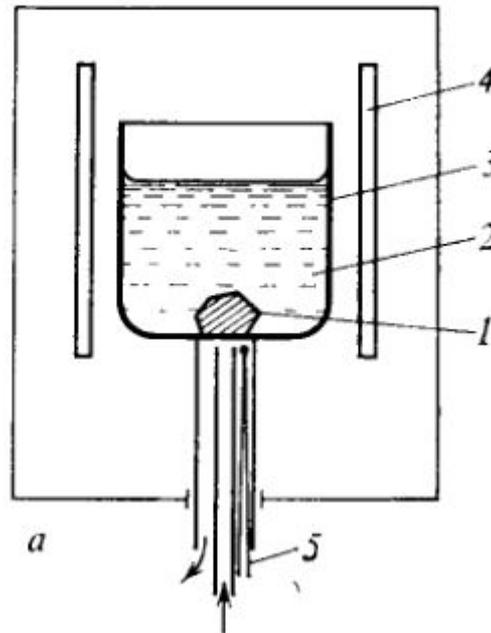
Так получают кристаллы KCl, LiF.

Р и с. 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 — термонара.

Стрелками показан поток холодного газа



Метод Чохральского

- Особенность – одновременно с медленным вытягиванием из расплава монокристалл вращается около его вертикальной оси.
- В результате вращения получают достаточно симметричные кристаллы совершенной структуры.
- Также хорошее перемешивание расплава в результате вращения приводит к довольно эффективной очистки вещества от примесей. В некоторых случаях также вращают тигель с расплавом с помощью опорного стола.
- Отсутствует прямой контакт между стенками тигля и кристаллом.
- Возможность извлечения кристалла на любом этапе роста

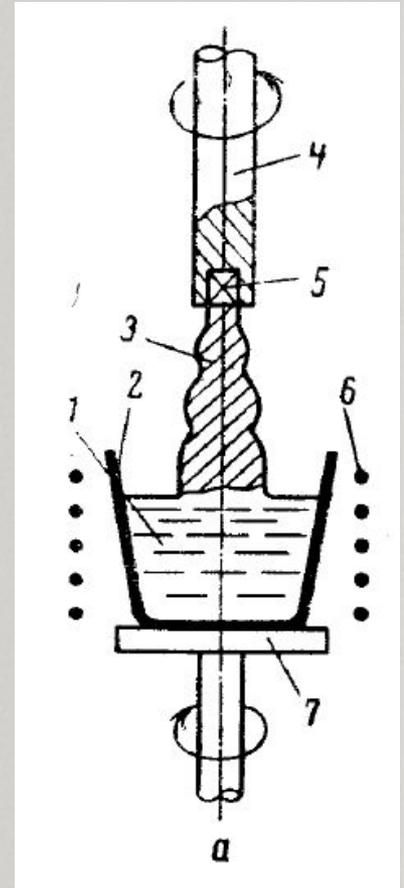
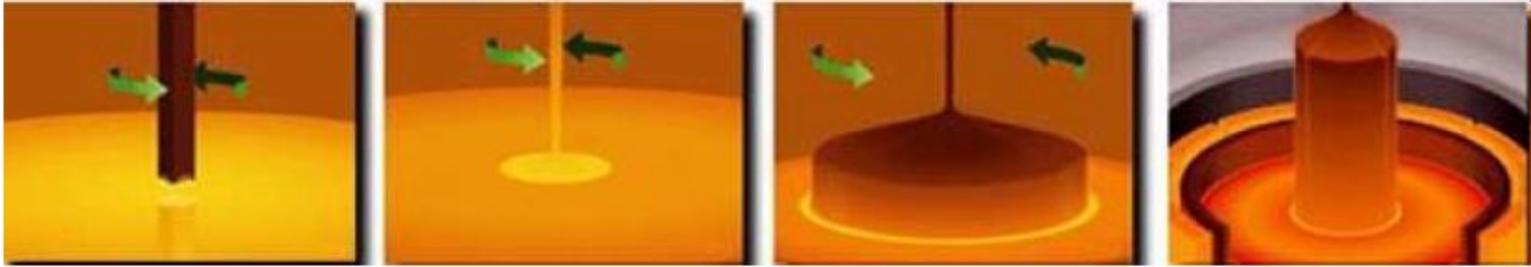


Рис. XV-7. Выращивание монокристаллов:

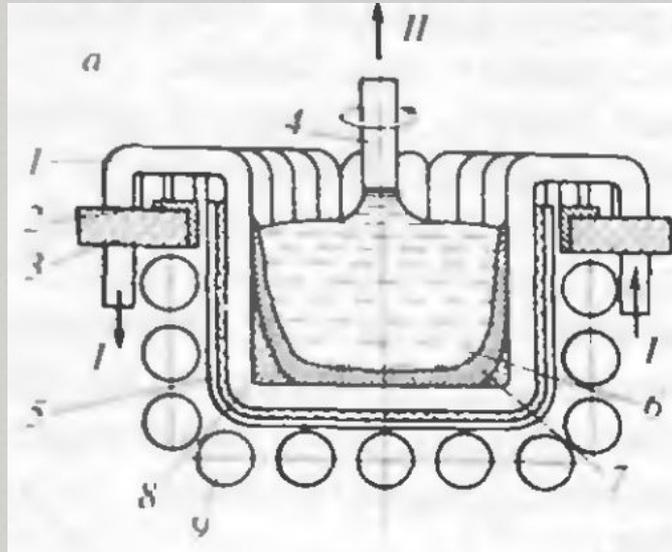
a — по методу Чохральского: 1 — расплав; 2 — тигель; 3 — монокристалл; 4 — охлаждаемый стержень; 5 — затравочный кристалл; 6 — нагреватель; 7 — опорный стол; б — по методу Вернеля: 1 — сосуд с порошко-

Метод Чохральского



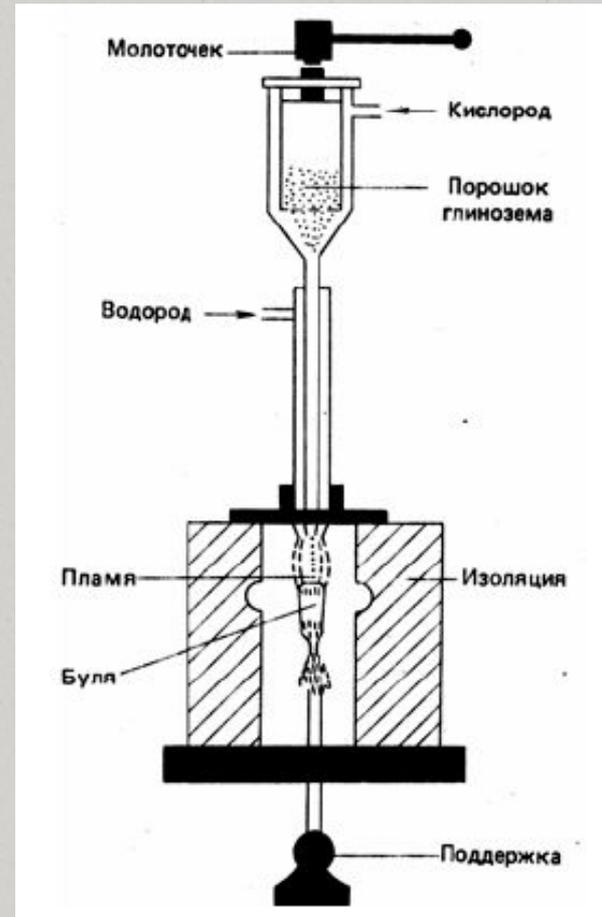
Существенный недостаток метода состоит в наличии разогреваемого контейнера, который может явиться источником загрязнения расплава.

$Y_3Al_5O_{12}$,
 $LiNdO_3$,
 Si .



Метод Вернейля

Метод Вернейля (методом плавления в пламени) заключается в том, что вещество в виде порошка (2—100 мкм) сыплется из бункера через газовую горелку и попадает на верхний оплавленный торец монокристаллической затравки, медленно опускающейся с помощью специального механизма.



Метод Вернейля

Преимущества:

- 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;
- техническая простота и доступность наблюдения за ростом кристаллов.

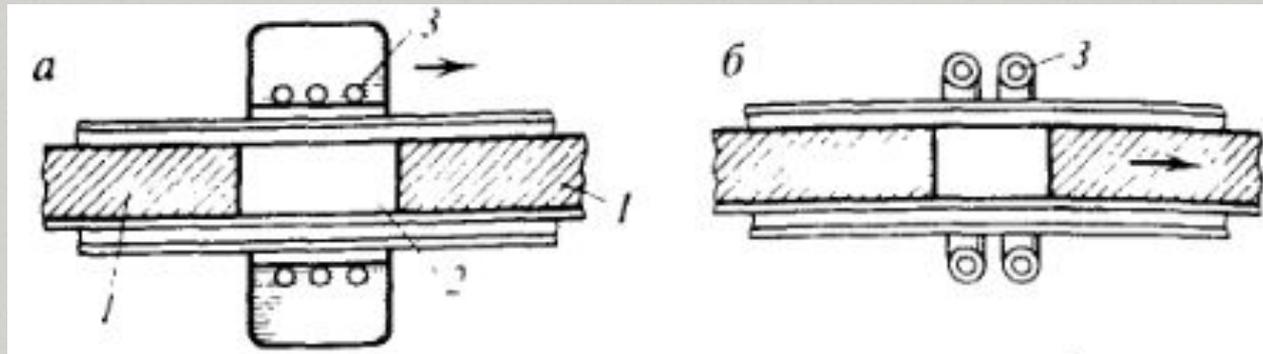
Недостатки:

- трудность подбора оптимального соотношения между скоростью опускания затравки, подачей шихты и расходом рабочих газов;
- Возможность попадания в расплав примесей из рабочих газов;
- Неравномерность распределения примеси по образцу.

Метод зонной плавки

Заключается в последовательном проплавлении слитка исходного вещества.

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.



Кристаллизация из раствора

- Под кристаллизацией из растворов подразумевается рост кристалла, химический состав которого заметно отличается от химического состава исходной жидкой фазы.

Преимущества:

- относительно простая аппаратура,
- высокое качество кристаллов, выращиваемых из растворов
- рост осуществляется, как правило, при температурах намного ниже температуры их плавления, и поэтому кристаллы лишены многих дефектом,

Недостатки:

- процесс роста осуществляется не в однокомпонентной системе, и присутствие других компонентой (растворителя),
- затрудняется миграция питающего вещества к кристаллическим граням, и потому важную роль играют диффузионные процессы.

Кристаллизация из раствора

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.

Кристаллизация из газовой фазы

Преимущества:

- практически для любого вещества может быть подобран процесс роста монокристалла
- малая скорость процесса (для многослойных структур)
- высокая чистота, однородность состава (при правильно подобранных условиях роста)

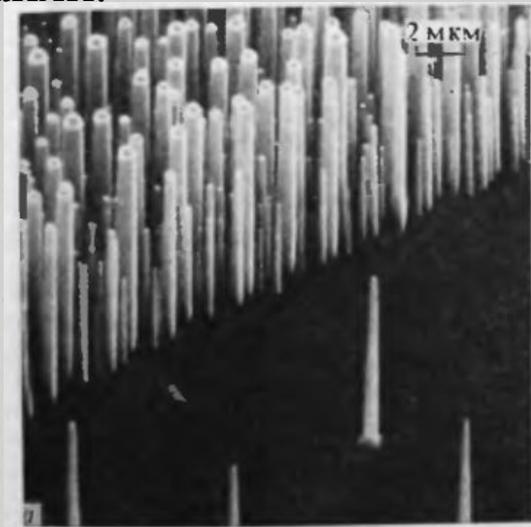
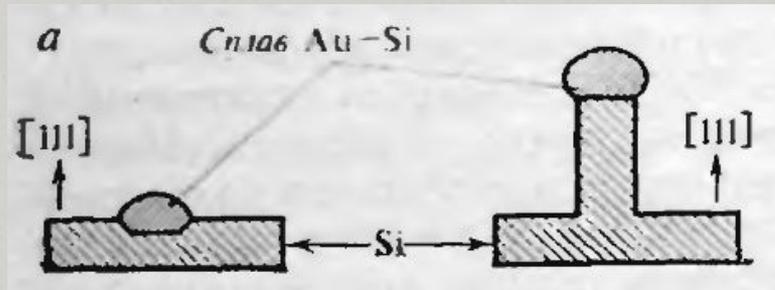
Недостатки:

- малая скорость роста
- наличие адсорбионного слоя

Методы кристаллизации

- Кристаллизация из пара через слой жидкой фазы (ПЖК)

Используют реакционную смесь, например $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$. На поверхности капли начнется выделение вещества, раствор Si в Au окажется пересыщенным и на границе с кристаллом будет осаждаться Si. Под каплей будет расти призматический столбик Si, продолжая эпитаксиально подложку, причем диаметр столбика определяется диаметром капли.



Растровый электронный микроскоп