

РОСТ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ПОГРУЖЕНИЯ

Р. Г. МАНУЧАРЯН, О. Г. НАЛБАНДЯН, С. Т. ОВСЕПЯН

Институт физических исследований НАН Армении

(Поступила в редакцию 25 июля 1993 г.)

Исследована динамика кристаллизации при выращивании кристаллов из раствора в расплаве методом периодического погружения. Показано, что метод позволяет существенно увеличить скорость роста, обеспечить кинетический режим кристаллизации. Предложенный метод особенно перспективен для выращивания новых кристаллических материалов с неизвестной кинетической диаграммой. Метод апробирован выращиванием монокристаллов натрия-ториевого фосфата.

Кинетика кристаллизации из растворов определяется пересыщением ΔC перед растущей гранью. В процессе роста кристаллизующее вещество переходит из раствора в растущий кристалл, слой раствора перед растущей гранью обедняется и пересыщение в нем оказывается меньше пересыщения $\overline{\Delta C}$ в основной массе раствора. При линеаризованной зависимости скорости кристаллизации V от пересыщения

$$V = \beta \Delta C \quad (1)$$

для величины пересыщения перед растущей гранью имеем

$$\Delta C = \frac{\overline{\Delta C} + \overline{C}_e - C_e}{1 + (1 - C_e)\beta h/D}. \quad (2)$$

Здесь C_e и $\overline{C}_e$ — растворимость кристаллизующего вещества перед растущей гранью и в объеме раствора соответственно, h — толщина пограничного диффузионного слоя, D — коэффициент диффузии кристаллизующего вещества в растворе.

Если температура и примесный состав раствора перед растущей гранью и в объеме раствора одинаковы, то $C_e = \overline{C}_e$

$$\Delta C = \frac{\overline{\Delta C}}{1 - (1 - \overline{C}_e)\beta h/D}. \quad (3)$$

В зависимости от величины кинетического коэффициента β и интенсивности перемешивания раствора, определяющей толщину диффузионного слоя, возможны два различных режима кристаллизации. В кинетическом режиме [1], когда $\beta h/D \ll 1$, пересыщение у растущей грани практически не зависит от h и близко к пересыщению в объеме раствора. Однако кинетический режим кристаллизации, обеспечи-

вающий однородность пересыщения вдоль растущей грани, трудно достижим, особенно, для вязких растворов с малой диффузионной подвижностью компонент и, как правило, реализуется диффузионный режим кристаллизации ($\beta h/D \gg 1$). В диффузионном режиме пересыщение у растущей грани много меньше пересыщения в объеме раствора и зависит от толщины пограничного диффузионного слоя. Краевые и теневые эффекты обтекания ограненного кристалла раствором приводят к неоднородности толщины пограничного слоя вдоль растущей грани, и обусловленная этим неоднородность пересыщения способствует образованию макроступеней роста и захвату растущим кристаллом включений маточного раствора.

Режим выращивания может быть смещен в сторону кинетического изменением растворимости у растущей грани, когда $C_e = \bar{C}_e$. Такое смещение может быть достигнуто добавлением в раствор примеси, изменяющей растворимость кристаллизующего вещества. При наличии в растворе такой примеси для величины пересыщения у растущей грани имеем

$$\Delta C = \bar{\Delta C} \left\{ 1 + \frac{\beta h}{D} \left[1 - \bar{C}_e + \frac{\partial C_e}{\partial C_i} \bar{C}_i (1 - k_i) \right] \right\}. \quad (4)$$

Здесь $\bar{C}_i$ — концентрация примеси в растворе, k_i — коэффициент распределения примеси, коэффициенты диффузии примеси и кристаллизующего вещества в растворе приняты для простоты равными. Положительный эффект достигается при наличии примеси, понижающей растворимость кристаллизующего вещества $\partial C_e / \partial C_i < 0$ и накапливающейся перед растущей гранью $k_i < 1$, либо примеси, повышающей растворимость и коэффициент распределения которой больше единицы. Существенного эффекта можно ожидать при выращивании кристаллов из водных растворов, характеризующихся резкой немонотонной зависимостью растворимости от концентрации различных примесей, в частности, от pH раствора [2].

Градиент растворимости перед растущей гранью может быть создан также градиентом температуры при теплопереносе сквозь растущую грань, например, при выращивании кристаллов из растворов в ростовой системе, по геометрии соответствующей методам Киропулоса или Чохральского. При наличии градиента температуры G имеем

$$\Delta C = \left[\bar{\Delta C} + \frac{\partial C_e}{\partial T} G h_T \right] \left[1 + \frac{\beta h}{D} (1 - \bar{C}_e) \right]^{-1}, \quad (5)$$

где h_T — толщина пограничного теплового слоя. Достижимое увеличение пересыщения перед растущей гранью без увеличения пересыщения в объеме раствора позволяет увеличить скорость кристаллизации, избежав при этом опасности спонтанного зародышеобразования в объеме раствора. Однако, как видно из (5), режим кристаллизации не смещается в сторону кинетического, и величина пересыщения по-

прежнему зависит от гидродинамики раствора. Кроме того, при постоянном контакте растущего кристалла с раствором существенную разницу в температуре между приповерхностным слоем и объемом раствора можно обеспечить лишь при значительных тепловых потоках через растущую грань. Для создания возможности варьирования пересыщением у растущей грани необходимо, хотя бы на время, отделять растущий кристалл от основной массы раствора.

Рост кристаллов в режиме периодического погружения

Пусть кристалл погружается в раствор с температурой T_L и концентрацией кристаллизующего вещества $\bar{C}$, а через время τ_L кристалл вновь выносится из раствора и оказывается в атмосфере с, вообще говоря, неоднородной температурой. Поскольку приповерхностный слой раствора, который остается на поверхности кристалла, достаточно тонок, то можно считать, что растущая грань практически безынерционно принимает температуру окружающей среды. Перемещение кристалла в пространственно неоднородном поле температур приводит к тому, что температура растущей грани оказывается зависящей от времени: $T(t)$.

Распределение концентрации $C_1(x, t)$ кристаллизующего вещества в оставшемся на поверхности кристалла слое раствора, толщина которого H , вообще говоря, неоднородна, описывается уравнением диффузии

$$\frac{\partial C_1(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + V(t) \frac{\partial C_1}{\partial x} \quad (6)$$

$$0 \leq x \leq H, \quad 0 \leq t \leq \tau_1$$

с граничными условиями

$$D \frac{\partial C_1(0, t)}{\partial x} + V[C_1(0, t) - 1] = 0,$$

$$D \frac{\partial C_1(H, t)}{\partial x} = V_{исп}[1 - k_{исп}]C_1(H, t).$$

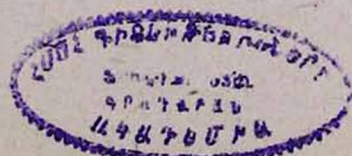
Здесь

$$V(t) = \beta \{C_1(0, t) - C_e[T(t)]\}$$

— скорость кристаллизации, β — кинетический коэффициент кристаллизации, зависящий в общем случае от пересыщения, $V_{исп}$ — скорость уменьшения толщины слоя из-за испарения раствора, $k_{исп}$ — коэффициент распределения кристаллизующего вещества при испарении, τ_1 — время нахождения кристалла вне раствора.

Через время τ_1 кристалл вновь на время τ_2 погружается в раствор. У растущей грани образуется пограничный диффузионный слой толщиной h , распределение концентрации в котором $C_2(x, t)$ определяется процессами диффузионного массопереноса и роста кристалла

$$\frac{\partial C_2(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} + V(t) \frac{\partial C_2}{\partial x}, \quad (7)$$



$$0 \leq x \leq h, \quad \tau_1 \leq t < \tau_1 + \tau_2,$$

$$\frac{\partial C_2(0,t)}{\partial x} + V(t)[C_2(0,t) - 1] = 0,$$

$$C_2(h,t) = \bar{C},$$

$$V(t) = \beta[C_2(0,t) - C_s(T_L)].$$

Если процесс погружения кристалла и его вынесения из раствора периодически повторяется, то при прочих неизменных условиях решение задачи (6) — (7) должно удовлетворять условиям квазистациональности процесса, которые имеют вид

$$C_1(x,0) = \begin{cases} C_2(x, \tau_1 + \tau_2) & 0 \leq x \leq h \\ \bar{C} & h \leq x \leq H, \end{cases}$$

$$C_1(x, \tau_1) = C_2(x, \tau_2)$$

при $h \leq H$ и

$$C_1(x,0) = C_2(x, \tau_1 + \tau_2);$$

$$C_2(x, \tau_1) = \begin{cases} C_1(x, \tau_1) & 0 \leq x \leq H \\ \bar{C} & H \leq x \leq h \end{cases}$$

при $H \leq h$.

Динамика кристаллизации определяется разницей в температурах основной массы раствора и окружающей среды, в которую выносятся кристалл, скоростью движения кристалла в этой среде, видом кинетической диаграммы, то есть зависимостью скорости роста от пересыщения у растущей грани. Общее решение задачи для произвольной зависимости $T(t)$ и произвольного вида кинетической диаграммы имеет сложный вид, поэтому ограничимся рассмотрением простейших случаев реализации метода.

Рост кристаллов в двухпозиционном режиме

Пусть растущий кристалл мгновенно переносится из раствора в зону с однородной температурой T_1 и через время τ_1 вновь возвращается в раствор. В силу малой инерционности приповерхностного слоя раствора можно считать, что функция имеет вид меандра

$$T(t) = \begin{cases} T_1 & 0 \leq t \leq \tau_1 \\ T_2 & \tau_1 \leq t \leq \tau_1 + \tau_2. \end{cases}$$

Соответственно скачкообразно изменяется и величина растворимости

$$C_s(t) = \begin{cases} C_s(T_1) & 0 \leq t \leq \tau_1 \\ C_s(t)_2 & \tau_1 \leq t \leq \tau_1 + \tau_2. \end{cases}$$

Предположим также, что время установления стационарной толщины приповерхностного слоя H из-за эффектов стекания много меньше остальных характерных времен процесса.

Динамику кристаллизации в двухпозиционном режиме удастся описать в первом приближении метода возмущений по отклонениям распределения от стационарного распределения, соответствующего некоторой средней скорости роста $\bar{V}$. При условии

$$\tau_1 \ll \frac{H^2}{2D},$$

означающем, что за время пребывания вне раствора конечность толщины слоя раствора не успевает отразиться на распределении кристаллизуемого вещества в этом слое, и условию

$$\tau_1 \ll \frac{2D}{\beta^2},$$

означающем, что за это время не успевает установиться новое стационарное распределение, для средней скорости роста имеем

$$\bar{V} = \beta \left\{ [M\sqrt{g}(1-\sqrt{g}) + \sqrt{g} + 1] \frac{\partial C_s}{\partial T} (T_1 - T_2) + (\sqrt{g} + 1)(1+g)\Delta C \right\} \times \\ \times \{ [M(\sqrt{g} + 1) + \sqrt{g} + 1](g + 1) \}^{-1},$$

где $M = \beta H/D$, $g = \tau_2/\tau_1$.

Зависимость средней скорости роста от соотношения между временами τ_1 и τ_2 при различных значениях перепада температуры $T_2 - T_1$ и параметра M представлена на рис. 1 и 2. Легко видеть, что метод периодического погружения позволяет выращивать кристаллы даже в том случае, когда основная масса раствора находится в недосыщенном состоянии. В частности, на рисунках представлен случай, когда основная масса раствора перегрета на 1К. При $\tau_1 \ll \tau_2$ скорость роста стремится к значению V_0 , соответствующему традиционному погруженному состоянию. Существует оптимальное соотношение τ_1/τ_2 , при котором скорость роста максимальна. При этом соотношении обеднение раствора из-за роста в вынесенном из раствора состоянии успевает эффективно скомпенсироваться за время пребывания в погруженном состоянии.

Рост кристаллов с неизвестной кинетической диаграммой

Кинетические диаграммы многих кристаллизующихся веществ имеют сложный нелинейный вид, причем для вязких стеклющихся растворов кинетический коэффициент кристаллизации зачастую отличается от нуля лишь в ограниченной, иногда довольно узкой области пересыщений (рис. 3). В двухпозиционном режиме перенос кристалла в область с отличной от основной массы раствора температурой скачком переводит рабочую точку в некое положение (А) на кинетической диаграмме. Рост кристалла в вынесенном состоянии приводит к обеднению слоя и рабочая точка начинает смещаться влево, в сторону меньших пересыщений, причем чем выше кинетический

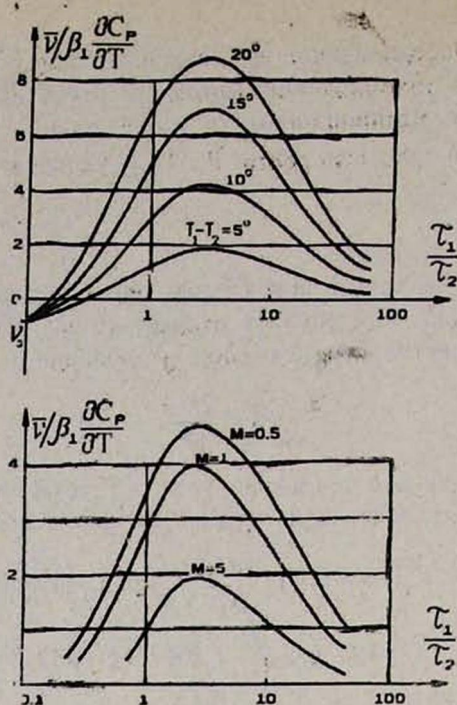


Рис. 1. Зависимость средней скорости роста от соотношения между временами τ_1 и τ_2 , при различных значениях перепада температур $T_1 - T_2$.
Рис. 2. Зависимость средней скорости роста от соотношения между временами τ_1 и τ_2 при различных значениях параметра M .

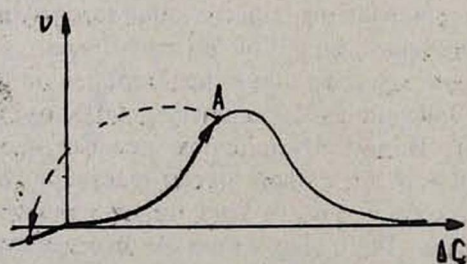
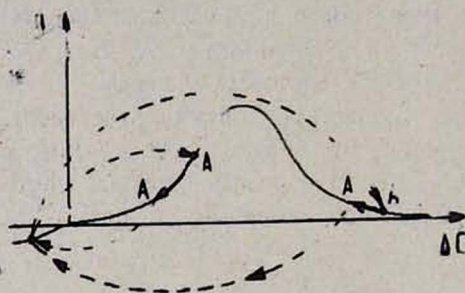


Рис. 3. Зависимость скорости роста от пере-
сыщения (кинетическая диаграмма).
Рис. 4. Кинематическая диаграмма.

коэффициент кристаллизации, тем быстрее смещается рабочая точка. Перемещение рабочей точки влево продолжается вплоть до A' и прерывается лишь из-за возврата кристалла в раствор. При неизвестной кинетической диаграмме рабочий диапазон может оказаться в области малых кинетических коэффициентов и метод периодического погружения будет неэффективен. Для роста таких кристаллов предпочтительнее случай, когда после вынесения кристалла из раствора температура приповерхностного слоя изменяется монотонно в достаточно широком интервале температур. В этом случае рабочая точка благодаря изменению температуры, а следовательно, и растворимости перемещается из начального положения в сторону более высоких пересыщений (рис. 4), причем чем выше в этой области кинетический коэффициент кристаллизации, тем медленнее перемещается вправо рабочая точка. Таким образом перекрывается обширный интервал пересыщений вплоть до достижения некоторого стационарного положения A , при котором увеличение пересыщения из-за изменения температуры компенсируется уменьшением пересыщения из-за роста кристалла. Варьируя параметры функции $T(t)$, в частности, скорость изменения температуры и учитывая свойство рабочей точки задерживаться в области максимальных кинетических коэффициентов, можно легко достичь оптимального режима роста новых кристаллических материалов с неизвестной кинетической диаграммой. Более того, контролируя в процессе варьирования параметров режима выращивания среднюю скорость роста, можно определить кинетическую диаграмму кристаллизующего вещества.

Описанный метод выращивания кристаллов был применен нами для выращивания из раствора в расплаве монокристаллов натрийториевого фосфата [3]. Для этого соединения неизвестна кинетическая диаграмма, и традиционные методы выращивания в погруженном состоянии не позволяли получить монокристаллы макроскопических размеров. В наших экспериментах при варьировании времен τ_1 и τ_2 в диапазоне 5—200 с и при перепаде температур порядка нескольких градусов были получены монокристаллы NTP , из которых были вырезаны оптически прозрачные элементы размерами $4 \times 3 \times 3$ мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Чернов. Процессы кристаллизации. В кн. «Современная кристаллография», т. 3, М., Наука, 1980, с. 7—232.
2. Т. А. Апанікян, А. Г. Налбандян, Н. Г. Налбандян. I. Crystal Growth., 73, 505 (1985).
3. Г. С. Дамазян, Р. Г. Манучарян, О. Г. Налбандян. Рост кристаллов в периодическом тепловом поле. Тезисы VIII Всесоюзной конференции по росту кристаллов, т. 2, ч. 1, стр. 29—30, Харьков, 1992 г.

CRYSTAL GROWTH BY PERIODICAL DIPPING TECHNIQUE

R. G. MANUCHARYAN, H. G. NALBANDYAN, S. T. HOVSEPYAN

The crystallization from low and high-temperature solutions by periodical dipping technique is investigated. It is shown, that the significant increase of growth rate and kinetic regime of crystallization can be achieved by this technique. The suggested technique is especially perspective for the growth of new crystalline materials with an unknown kinetic diagram. The technique is approved for the case of NTP single crystals growth.

ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ԱՃ ՊԱՐԲԵՐԱԿԱՆ ԸՆԿՂՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ռ. Գ. ՄԱՆՈՒՉԱՐՅԱՆ, Հ. Գ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ, Ս. Տ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ

Հետազոտված է պարբերական ընկղման եղանակով լուծույթներից և բարձրջերմաստիճանային լուծույթներից բյուրեղացման դինամիկան: Ցույց է տրված, որ այդ եղանակը ապահովում է բյուրեղացման կինետիկ պայմանները և արագության էական մեծացումը: Առաջարկված եղանակը հատկապես հեռանկարային է անհայտ կինետիկ դիագրամով նոր բյուրեղների աճեցման դեպքում: Եղանակը փորձարկված է NTP միաբյուրեղների աճեցման համար: