

ОСОБЕННОСТИ НАЧАЛЬНОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ ФЕРРИТА ИТТРИЯ В КОМПЛЕКСНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

А. Н. КОНДАКОВ, А. М. КУЗЬМИН, Б. Ф. НИФАНТОВ

Наблюдениями за ростом кристаллов феррита иттрия в расплавленном растворе, состоящем из окисей иттрия, железа, свинца и фторида свинца установлена существенная зависимость форм роста и скелетности кристаллов от соотношения между фторидом и оксидом свинца, которое складывается в процессе роста.

Кристаллизация феррита иттрия осуществлялась в открытых тиглях объемом около 40 см³. Рост кристаллов исследовался прямым визуальным наблюдением при помощи микроскопа. В дальнейшем выращенные кристаллы подвергались микроскопическому изучению и фотографированию в плоскости их первоначального роста с целью изучения механизма разрастания кристаллов. В процессе наблюдений было установлено, что зарождение кристаллов в первую очередь имеет место в поверхностной пленке расплава, что объясняется гравитационной дифференциацией расплава по удельному весу в предкристаллизационный период, а также дополнительным пересыщением раствора, вследствие интенсивного испарения растворителя из приповерхностной его части.

На изученных кристаллах феррита иттрия наблюдались две формы роста: «пирамидальная» и «лодочковая». Развитие каждой из этих форм зависело от содержания фторида свинца в составе комплексного растворителя.

При исходном содержании фторида свинца в комплексном растворителе, равном 42 мол. %, наблюдалась преимущественно скелетно-пирамидальная форма роста (рис. 1). Рост кристалла, как правило, начинался с появления почти идеального кристаллика в виде ромбододекаэдра с размером ребра около 0,05 мм, который обнаруживался в центре любого из изученных кристаллов. Разрастание зародышевого ромбододекаэдра шло преимущественно в направлении ребер с образованием в конечном итоге реберного ромбододекаэдра. Глубокие полости, заменяющие грани (110), в виде отрицательных ступенчатых усеченных ромбических пирамид или их фрагментов придают резко выраженную скелетность кристаллам. На поверхности закристаллизованного расплава реберный ромбододекаэдр выступает в виде «пирамидки», причем полости в верхней ее части не содержат включений растворителя. Последнее указывает на то, что кристалл в процессе его роста всплывает, отрываясь от области питания, благодаря чему развиваются, согласно терминологии И. И. Шафрановского [4], внутренние открытые реберные формы скелетов.

В растворителе, содержащем 50 мол. % фтористого свинца, аналогично кристаллизации в вышеприведенном растворителе, рост кристалла начинается с появления правильного ромбододекаэдрического кристаллика, однако разрастание последнего осуществляется с менее выраженным или практически отсутствующим внутренним реберным ростом (рис. 2). Развиваясь отдельными ступенями, параллельными верхней грани ромбододекаэдра, и одновременно всплывая над поверхностью расплава, верхняя часть кристалла приобретает ложную ступенчато-пирамидальную форму роста, иногда усложненную реберной штриховкой. В завершающую стадию роста кристалла имеет место

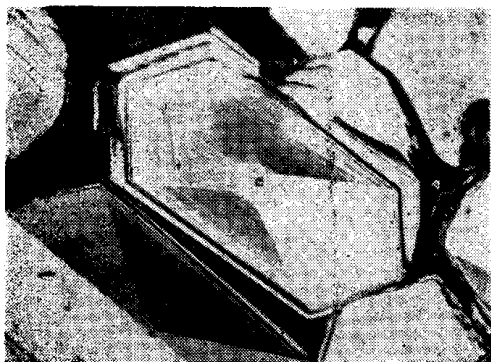


Рис. 1. Формы роста кристаллов феррита иттрия в поверхностной пленке расплава при содержании в исходном составе растворителя фтористого свинца 50% мол. Ув. 20*



Рис. 2. Формы роста кристаллов феррита иттрия в поверхностной пленке расплава при содержании в исходном составе растворителя фтористого свинца 42% мол. Ув. 20*

формирование внешнего замкнутого реберного ворончатого скелета с заменой верхней грани ромбододекаэдра вогнутой ромбической пирамидой. Следовательно, в процессе роста верхней части кристалла происходило выравнивание силы выталкивания кристалла его весом, и кристалл некоторое время рос в поверхностной пленке расплава в виде $\{110\}$.

При содержании фторида свинца в комплексном растворителе в количестве 56 мол. % в кристалле на месте грани ромбододекаэдра в поверхностной пленке расплава формировалась глубокая вогнутая усеченная ромбическая пирамида (рис. 3). В конечном итоге обращенная кверху часть кристалла приобретает облик внешнего замкнутого реберного скелета. Обычно центральная зародышевая часть последнего располагается ниже уровня расплава, тогда как внешняя верхняя рамка скелета выступает над поверхностью расплава. Отмеченная особенность строения кристаллов указывает на то, что последние растут аналогично росту известных кристаллических лодочек хлористого натрия.

Из изложенного следует, что «лодочковая» и «пирамидальная» формы роста кристаллов феррита иттрия в поверхностной части расплава вызываются изменением плотности окружающего питающего раствора, связанной с изменением соотношения легкого и тяжелого компонентов комплексного растворителя. В результате кристаллы либо всплывают над поверхностью расплава, отрываясь от питающей среды, либо тонут, прогибая поверхностную пленку расплава с образованием лодочек.

Как известно, расплавленные растворы испытывают гравитационную дифференциацию по удельному весу. В частности, факт дифференциации раствора установлен и для систем, используемых для полу-

чения кристаллов феррита иттрия в расплавленном растворе [3]. Как было показано нами ранее в докладе на II совещании по минералогической кристаллографии (г. Свердловск), величина дифференциации многокомпонентных растворов в гравитационном поле в предкристаллизационный период достигает значительных величин, обуславливая конусную симметрию среды кристаллообразования. В связи с этим была изучена дифференциация комплексного растворителя, содержащего равные молярные доли окиси и фторида свинца, так как именно при указанном исходном соотношении компонентов растворителя экспериментально установлен наименее выраженный скелетный рост верхней части кристалла.

В расплаве с указанным исходным соотношением компонентов с помощью разработанного в Томском политехническом институте мето-



Рис. 3. Формы роста кристаллов феррита иттрия в поверхностной пленке расплава при содержании в исходном составе растворителя фтористого свинца 56% мол. Ув. 20 \times .

да прямого определения концентраций компонентов в растворе-расплаве путем гамма-просвечивания установлено, что в изученном слое расплава толщиной около 25 мм при температуре, близкой к кристаллозарождению феррита, флюктуационно изменяющаяся концентрация фторида свинца в верхней части расплава достигает 70—80 мол. %, тогда как в нижней части расплава фторид свинца практически не содержится. Таким образом, непосредственно в зоне спонтанной кристаллизации в результате действия гравитационного фактора в растворителе, обеспечивающем оптимальные условия для несkeletalного роста кристаллов, устанавливается значительный избыток фторида свинца, способствующий опережающему росту плоскостей ребер, нормальных к граням {211}, и за счет этого ограничению кристалла гранями ромбодекаэдра [1, 3].

Из изложенного следует, что при выборе соотношения компонентов комплексного растворителя необходимо руководствоваться не только условием улучшения растворимости полезной фазы и снижения температуры ее кристаллозарождения, но и складывающейся к началу кристаллизации плотностью маточного раствора. Особенно важно соблюдать это условие при выборе систем для выращивания монокристалльных пленок на поверхности расплавленного раствора. При этом следует иметь в виду, что комплексный растворитель испытывает существенную дифференциацию по удельному весу, что резко изменяет первичное соотношение компонентов растворителя в зоне кристаллизации и, следовательно, может существенно изменить гранную морфологию выращиваемых кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ш. Генделев. Кристаллография. Т. 8, вып. 3, стр. 431—436, М., 1963.
2. С. Ш. Генделев, А. Г. Титова. Сб. Рост кристаллов. Т. VI, стр. 98, Изд. «Наука», М., 1965.
3. В. А. Тимофеева, Р. А. Восканян. Кристаллография, вып. 5. Т. 6, М., 1961.
4. И. И. Шафрановский. Лекции по кристалломорфологии. Изд. «Высшая