

ЗАМЕЧАНИЯ ПО МЕТОДИКЕ ВЫРАЩИВАНИЯ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВА

В. Д. Кучин

(Представлено профессором, доктором А. А. Воробьевым)

При массовом изготовлении образцов из кристаллов, выращенных из расплава по методу Киропулоса [1] в лаборатории техники высоких напряжений Томского политехнического института, было замечено, что при скалывании кристаллов NaCl, KCl, KBr и KI в направлении [100] очень часто поверхности скола получают не плоско-параллельными, а волнообразными. Можно предположить, что в выращенных щелочно-галоидных кристаллах, так же как и в металлах и полупроводниках [2], деформация кристаллов вызывается термическими напряжениями благодаря неравномерному или чрезмерно быстрому охлаждению их. Часто на этот факт не обращают внимания. Поэтому ионные кристаллы, выращенные из расплава, всегда имеют значительно большее количество дефектов, чем те же кристаллы, полученные из парообразной фазы [3].

Рассмотрим тепловое состояние кристалла каменной соли, выращиваемого из расплава. Тепло, получаемое кристаллом из расплава, частью отводится охлаждающей водой, частью рассеивается за счет радиации в окружающую среду. Найдем радиальное и аксиальное изменения температуры в кристалле. Распределение температуры по кристаллу предполагалось вычислять по формуле [4]:

$$T = T_n e^{-(at)^2}, \quad (1)$$

где T_n — температура плавления;

t — время;

a — коэффициент, определяемый из опыта.

Для щелочно-галоидных кристаллов коэффициент a неизвестен, а поэтому провести расчет по формуле (1) не представляется возможным.

Уравнение теплопроводности для кристалла, имеющего форму круглого цилиндра с радиусом r , в цилиндрических координатах записывается в виде дифференциального уравнения второго порядка:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial T}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0, \quad (2)$$

где ρ — текущий радиус-вектор, z — ордината. Граничные условия при решении этого дифференциального уравнения следующие:

1) при $z=0$ температура кристалла T равна температуре расплава T_n :

$$T = T_n \text{ при } z=0 \text{ и } 0 \leq \rho \leq r; \quad (3)$$

2) количество тепла, подводимого к кристаллу за счет теплопроводности из расплава, равно количеству тепла, рассеиваемому поверхностью кристалла:

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial \rho} = \alpha T, \quad (4)$$

где λ — коэффициент теплопроводности, α — коэффициент теплоотдачи. Решение уравнения (2) будет иметь вид;

$$T = \frac{2}{\left(\frac{\alpha r}{\lambda}\right)^2 + (a_n r)^2} \cdot \frac{\alpha r}{\lambda} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{I_1(a_n r)}{I_0(a_n r)} \cdot \frac{T_n}{e^{a_n z}}, \quad (5)$$

которое содержит I_0 и I_1 — функции Бесселя соответственно нулевого и первого порядка, а аргумент $(a_n r)$ соответствует пограничному условию (4). Вычисления, проводимые по этой формуле, являются чрезвычайно громоздкими. С довольно большими приближениями, в частности,

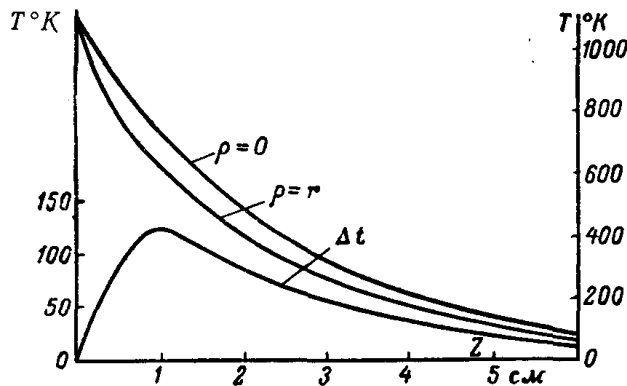


Рис. 1. Аксиальное распределение температуры при выращивании кристалла NaCl.

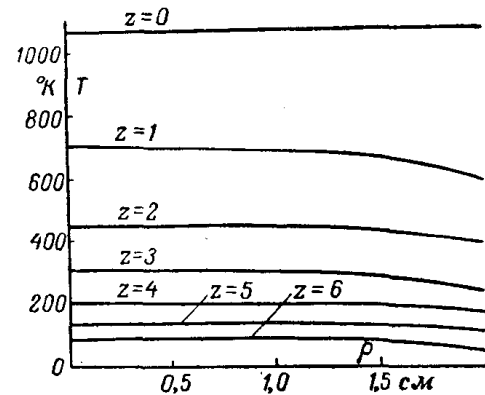


Рис. 2. Радиальное распределение температуры при выращивании кристалла NaCl.

исключая бесконечный ряд функций Бесселя, из уравнения (5) можно получить выражение типа:

$$T \cong \left(1 - \frac{\rho}{2r} \cdot \frac{\alpha}{\lambda}\right) \frac{T_n}{e^{z \sqrt{\frac{2}{r} \cdot \frac{\alpha}{\lambda}}}}, \quad (6)$$

которое позволяет определить температуру в любой точке кристалла. Анализ уравнения (6) показывает, что распределение температуры в направлении оси z подчиняется экспоненциальному закону, а в радиальном направлении — параболическому.

На рис. 1 и 2 представлены результаты расчетов соответственно аксиального и радиального распределений температуры в кристалле NaCl в предположении, что $r=2$ см, $\alpha=1$ ккал/см²·сек·град [5] и $\lambda=240 \cdot 10^{-5}$ кдж/м·сек·град [5]. Как видно из рис. 1, максимальная разность температур в кристалле в радиальном направлении имеет место при $z=r/2=1$ см и достигает $\Delta T=124^\circ\text{C}$. При этом расчетное значение температуры в центре кристалла равно 716°K , а на поверхности того же самого слоя — 592°K .

Градиент температуры в кристалле определяется по формуле (2):

$$\frac{dT}{d\rho} = \frac{\sigma}{\lambda} T^4, \quad (7)$$

где σ — постоянная Стефана — Больцмана.

Расчет показывает, что при $z=r/2=1$ см температурный градиент 314 град/см у поверхности расплава и падает до $42,5$ град/см у вершины кристалла. Чем больше температурный градиент, тем больше величина механических напряжений, возникающих в кристалле при охлаждении. Так как температура в различных частях кристалла разная, то и механические напряжения в различных областях кристалла будут неодинаковыми. Самой нагруженной областью будет центральная часть кристалла. Разность в линейных размерах двух соседних участков одно-

го и того же слоя кристалла в направлении радиуса r пропорциональна разности температур между этими участками, т. е. $\Delta l = \beta \Delta T$. Эти сокращения малы, но все же достаточны для того, чтобы вызвать пластическую деформацию кристалла. Величину механических напряжений в кристалле можно определить по формуле

$$F = E \Delta l = E \beta \Delta T, \quad (8)$$

где E — модуль упругости (модуль Юнга).

Для NaCl $E = 4,2 \cdot 10^5$ кг/см² [6] и $\beta = 4 \cdot 10^{-5}$ 1/град [7]. При $\Delta T = 124^\circ \text{C}$ в кристалле NaCl получают механические напряжения, значительно превосходящие его механическую прочность (по данным В. Д. Кузнецова [8] прочность кристаллов NaCl на разрыв составляет 0,5—0,6 кг/мм²). Если принять $\Delta T = 10$ град, то величина механических усилий в кристаллах NaCl, рассчитанная по формуле (8), равна 1,68 кг/мм², т. е. того же порядка, что и в некоторых металлах [2]. Оптические исследования [3] подтверждают существование механических напряжений за счет неравномерного охлаждения кристалла при выращивании. Под действием таких значительных механических напряжений происходит перемещение («скольжение») одних слоев кристалла по отношению к другим в плоскости, параллельной поверхности расплава. В структуре кристалла появляются дефекты, плотность которых в направлении радиуса r определяется из соотношения [2]

$$N = \frac{\beta}{a_0} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta \rho}, \quad (9)$$

где a_0 — постоянная кристаллической решетки.

Недавние оптические и электрические измерения [3] подтвердили предположение о существовании микронарушений структуры в деформированных кристаллах. Дефекты решетки изменяют подвижность электронов, способствуют накоплению объемного заряда, влияют на кристаллизацию вещества. Расчет для нашего случая дает $N = 1,75 \cdot 10^5$ 1/см². С увеличением радиальной разности температур количество нарушений решетки увеличивается. Поэтому при выращивании кристаллов из расплава существенную роль играет скорость охлаждения кристалла в процессе роста, которую можно определить по формуле [2]:

$$\frac{dT}{dt} \cong \frac{2\lambda}{3cr} \cdot \frac{dT}{d\rho}, \quad (10)$$

где c — теплоемкость кристалла, для NaCl $c = 0,24$ кал/г·град [9].

Охлаждение кристалла нужно проводить так медленно, чтобы градиент температуры был, по возможности, минимальным. Иначе говоря, изотермические поверхности в кристалле должны быть параллельны поверхности расплава. Примем $dT/d\rho = 10$ град/см [10]. При $dT/d\rho < 10$ град/см время выращивания кристалла резко увеличивается и может достигать нескольких десятков часов. Кроме того, величину $dT/d\rho < 10$ град/см практически трудно получить. Скорость охлаждения кристалла NaCl, определенная по формуле (10) при $dT/d\rho = 10$ град/см, составляет $dT/dt = 2,4$ град/мин.

Кристалл будет расти лишь в том случае, если скорость роста будет выше скорости охлаждения кристалла. Известно, что скорость v_k , с которой чистые кристаллы растут из расплава, приблизительно определяется по формуле

$$v_k \cong \frac{DS}{R_0 T_n} \cdot \frac{\Delta T_z}{\Delta z}, \quad (11)$$

где D — коэффициент диффузии, равный для NaCl 0,14 см²/сек;

$S = 38$ кал/моль·град — молярная энтропия расплава;

Δz — расстояние в направлении вытягивания кристалла, на котором происходит кристаллизация (принимается равным $5 \cdot 10^{-2}$ см [11]);

R_0 — универсальная газовая постоянная;

ΔT_z — перепад температур на границе кристаллизации (на расстоянии Δz).

Из рис. 1 для $\Delta z = 5 \cdot 10^{-2}$ см при $\Delta T/\Delta \rho = 10$ град/см найдем $\Delta T_z = 5$ град, а скорость кристаллизации $v_k = 2,45$ см/сек, т. е. значительно больше скорости охлаждения.

Зная скорость охлаждения кристалла, можно определить приращение кристалла в весе за единицу времени следующим образом:

$$dM/dt = \pi r^2 v d, \quad (12)$$

где d — плотность вещества. Для NaCl с $dT/dt = 2,4$ град/мин получаем $dM/dt \cong 28,8$ г/ч. Исходя из скорости охлаждения кристалла, найдем также время выращивания кристалла как:

$$t = \frac{\Delta T_z}{dT/dt}, \quad (13)$$

где $\Delta T_z = 690^\circ \text{C}$ для $z = 5$ см (рис. 2). Расчет по формуле (13) дает $t = 4,8$ ч.

Для других исследуемых щелочно-галоидных кристаллов (KCl, KBr и KJ) аналогичный расчет может быть проведен с некоторыми дополнительными приближениями. Нам не удалось определить коэффициенты теплопроводности λ указанных кристаллов. Для кристалла NaCl отношение коэффициентов α/λ составляет 0,175 1/см. Это отношение, грубо говоря, будет постоянным, так как сами коэффициенты α и λ незначительно зависят от температуры и являются величинами одного порядка. Примем отношение этих коэффициентов равным 0,175 1/см и для остальных щелочногалоидных кристаллов. Мы считаем, что ошибка, вносимая этим допущением, невелика и находится в пределах точности производимых расчетов.

Если принять указанное допущение, то вышеприведенный расчет можно проделать для кристаллов KCl, KBr и KJ. Полученные величины сведены в таблицу.

№ п/п.	Наименование характеристик	Размерность	NaCl	KCl	KBr	KJ
1	Максимальная разность температур в кристалле в радиальном направлении $\Delta T/\Delta \rho$	град/см	124	120	117	111
2	Градиент температуры у поверхности расплава $dT/d\rho$	"	314	278	240	193
3	Величина механических напряжений F	кг/мм ²	1,68	1,47	1,22	0,95
4	Плотность структурных дефектов N	1/см ²	$1,75 \cdot 10^5$	$1,53 \cdot 10^5$	$1,25 \cdot 10^5$	$0,92 \cdot 10^5$
5	Скорость охлаждения кристалла dT/dt	град/мин	2,4	2,32	2,25	2,12
6	Скорость кристаллизации v_k	см/сек	2,45	2,3	2,18	2,05
7	Время выращивания кристалла t	ч	4,8	4,65	4,5	4,25

Проведенный расчет показывает, что чрезмерно быстрое охлаждение щелочно-галоидных кристаллов, выращиваемых из расплава, может послужить причиной возникновения в кристаллах значительных механических напряжений и появления структурных деформаций. Найденные значения скорости выращивания кристаллов, как показывают проведенные эксперименты, могут быть применимы в практике выращивания щелочно-галоидных кристаллов из расплава. Скорости охлаждения кристаллов, полученные в наших расчетах, могут быть приняты как наибольшие

скорости, которые могут быть допустимы при охлаждении и нагревании образцов из щелочно-галлоидных кристаллов с целью определения температурной зависимости их электрических, механических и других характеристик. Расчетные времена выращивания кристаллов совпадают с экспериментальными значениями.

Литература

1. Kyriopoulos S., Zeit. f. anorg. u. allgem. Chem., **154**, 308, 1926.
2. Billig E., Proc. Roy. Soc., **235**, 37, 1956.
3. Billig E., Brit. J. Appl. Phys., **7**, 375, 1956.
4. Бибииков Д. Н., ДАН СССР, **109**, 1123, 1956.
5. Вальтер А. Ф. и Инге Л. Д., ЖТФ, **8**, 295, 1938.
6. Под ред. Дорфмана Я. Г. и Фриша С. Э., Сборник физических констант, ОНТИ, 1937.
7. Жузе В. П., ДАН СССР, **99**, 711, 1954.
8. Кузнецов В. Д., Физика твердого тела, Изд. „Красное знамя“, Томск, 1941.
9. Бачинский А. И., Путилов В. В., Суворов Н. П., Справочник по физике, Учпедгиз, 1951.
10. Strong J., Phys. Rev., **36**, 1663, 1930.
11. Hillig W. B. and Turnbull D., J. Chem. Phys., **24**, 914, 1956.