

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**СУБСТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ, ВЫРАЩЕННЫХ  
ИЗ РАСПЛАВА \*)*****К. Эльбаум*****ВВЕДЕНИЕ**

В статье делается попытка дать детальный критический обзор наиболее общих типов субструктур в кристаллах, выращенных из расплава. Используются примеры из работ по металлическим, ковалентным и ионным кристаллам.

Рассмотрим прежде всего краткую историю развития современных представлений о субструктуре кристаллов. В 1912 г. Фридрих, Книппинг и Пауз<sup>1, 2</sup> провели свои знаменитые опыты по дифракции рентгеновских лучей в кристаллах. Их работа имела своей целью подтвердить решеточную теорию кристаллической структуры. Опыты по дифракции показали, что положение дифракционных пятен совпадает с предсказаниями теории, однако интенсивности их не соответствуют теоретическим<sup>3, 4</sup>. Вскоре после этого Дарвин<sup>5-9</sup> указал, что наблюдаемые интенсивности можно объяснить, если предположить, что кристаллы состоят из отдельных, слегка разориентированных по отношению друг к другу областей (блоков) с размерами порядка тысяч или десятков тысяч атомных расстояний. Этот тип структуры был назван «мозаикой». Следует отметить, что Дарвин не предложил никакой определенной физической модели такой структуры, имея в виду, что самые различные модели могут привести к наблюдаемым интенсивностям дифракционных пятен. Никаких удачных моделей мозаичной структуры не было предложено и в течение последующих 20 лет.

В 1934 г. Бюргер<sup>10</sup> ввел представление о структуре, которую он назвал «линейчатой» («lineage»). Механизм образования этой структуры заключается в том, что если во время роста кристалла произойдет неодинаковое искривление соседних его участков, то возникнут поверхности, на которых ориентация кристалла меняется скачком. Такие поверхности (теперь их называют субграницами) будут сохраняться и проникать во вновь растущие участки кристалла. В результате кристалл разобьется на блоки в соответствии с гипотезой Дарвина. Модель Бюргера, по крайней мере в ее широком смысле, была вскоре подтверждена экспериментами<sup>11, 12</sup>.

В том же 1934 г. Тейлор<sup>13</sup> и Орован<sup>14</sup> ввели, независимо друг от друга, представление о дислокациях. Этот тип дефектов был предложен для объяснения больших расхождений между теоретическими и экспериментальными значениями прочности кристаллов. Однако вскоре

\*) C. Elbaum, Substructures in Crystals Grown from the Melt, Progr. Metal Phys. 8, 203 (1959). Перевод В. В. Леманова.

выяснилось, что с помощью дислокаций могут быть объяснены и многие другие свойства кристаллов.

Существенным моментом в развитии дислокационной теории послужило указание Бюргерса<sup>15</sup> (1939 г.) на то, что малоугольная граница блоков (с углами разориентации до нескольких градусов) эквивалентна ряду определенным образом расположенных дислокаций. Кроме введенных Тейлором и Орованом краевых дислокаций Бюргерс ввел понятие о винтовых дислокациях. В результате с помощью дислокаций оказалось возможным объяснить малоугольные границы не только наклона (tilt), но и кручения (twist) и промежуточных типов<sup>16, 17</sup>.

Дальнейший шаг в развитии теории относится к 1950 г., когда Франк<sup>18</sup> показал, что с помощью соответствующим образом выбранной сетки дислокаций можно объяснить любой тип разориентации в любом направлении между соседними блоками мозаичной структуры. Таким образом, была, наконец, преодолена существовавшая до этого времени неопределенность в отношении возможных ориентаций субструктур.

С того времени, как Бюргер предложил свою линейчатую структуру, было открыто и изучено несколько типов субструктур в кристаллах, выращенных из расплава<sup>11, 19-22</sup>. В настоящее время представляется разумным делить эти субструктуры на две категории в зависимости от их происхождения и способа образования. К первой категории относятся субструктуры, которые обусловлены особым расположением дислокаций, возникших либо во время кристаллизации, либо после нее. Вторая категория включает субструктуры, вызванные специфическим распределением примесей во время кристаллизации. Субструктуры второй категории могут также обнаруживать разориентацию, и поэтому при рассмотрении следует учитывать их двойственный характер. С точки зрения разориентации такие субструктуры следует рассматривать с помощью понятия о дислокациях, как это обсуждалось выше. С точки зрения специфического распределения примеси их следует рассматривать как особый класс субструктур. В дальнейшем будет показано, что между происхождением дислокационной сетки и сегрегацией примесей может существовать тесная связь.

Остальная часть статьи посвящена описанию различных экспериментально наблюдаемых типов субструктур, их происхождению и образованию в зависимости от условий кристаллизации.

#### УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ГРАНИЦЕ КРИСТАЛЛ — РАСПЛАВ

Мы не будем касаться здесь вопроса о начальных стадиях роста кристаллов, т. е. вопроса об образовании центров (зародышей) кристаллизации<sup>23</sup>. Рост такого центра кристаллизации, после того как он образовался в переохлажденном расплаве, рассмотрен в одном из последующих разделов. В настоящей статье будут рассматриваться, только монокристаллы. Монокристалл мы определим как некоторый объем твердого тела, который возник из одного центра кристаллизации<sup>24</sup>.

Выражение «субграница» мы будем использовать для обозначения поверхностей, вдоль которых происходит скачкообразное изменение ориентации. Это выражение будет применяться для описания разориентаций, возникающих во время процессов или как следствие процессов кристаллизации в монокристалле, в том смысле, как оно было определено выше. Выражение «граница зерен» («grain boundary») будет использоваться для обозначения поверхности раздела между двумя кристаллами, развившимися из зародышей с различающимися, хотя бы и сколь угодно мало, ориентациями.

Рассмотрим кристалл, растущий в расплаве из уже существующего центра кристаллизации. Ради простоты предположим, что система является однокомпонентной (без примеси). Пусть эта система состоит из горизонтально расположенного образца в контейнере с постоянным поперечным сечением (рис. 1, а).

Для того чтобы происходила кристаллизация, температура на поверхности раздела кристалл — расплав должна быть ниже равновесной температуры плавления  $T_m$  на некоторую малую величину  $\Delta T$ . Последняя определяет скорость кристаллизации<sup>25</sup>: чем больше  $\Delta T$ , тем выше скорость кристаллизации. Необходимость снижения температуры на границе раздела кристалл — расплав является следствием того, что равновесная температура плавления характеризуется равновесием между жидкой и твердой фазами, которое определяется равенством свободных энергий этих фаз. Кристаллизация происходит тогда, когда свободная энергия жидкой фазы выше, чем твердой. Последнее условие удовлетворяется в том случае, если температура расплава, находящегося в контакте с растущим кристаллом, ниже температуры плавления.

Предположим, что температурный градиент направлен вдоль оси образца, а компоненты градиента, перпендикулярные оси, отсутствуют. Возможный ход температуры вблизи границы раздела показан на рис. 1, б и в.

В первом случае (рис. 1, б) расплаву передается тепло от некоторого внешнего источника и это тепло переносится по направлению к кристаллу. На границе раздела, кроме того, выделяется скрытая теплота кристаллизации. Условие непрерывности потока тепла через единичную площадку поверхности раздела жидкой и твердой фаз может быть выражено следующим образом:

$$K_S \left( \frac{dT}{dx} \right)_S = LR + K_L \left( \frac{dT}{dx} \right)_L,$$

где  $K_S$  — теплопроводность кристалла,  $K_L$  — теплопроводность расплава,  $\left( \frac{dT}{dx} \right)_S$  — температурный градиент на границе раздела со стороны кристалла,  $\left( \frac{dT}{dx} \right)_L$  — температурный градиент на границе раздела со стороны расплава,  $L$  — скрытая теплота кристаллизации на единицу объема,  $R$  — скорость кристаллизации.

Мы предполагаем, что температурные градиенты, будучи различными в расплаве и кристалле, постоянны по величине и направлению с каждой стороны границы раздела. Легко видеть, что сама граница раздела представляет собой плоскость, которая в процессе кристаллизации смещается, оставаясь параллельной самой себе. Вся граница раздела находится при температуре  $T_m - \Delta T$ , где  $T_m$  — равновесная точка плавления, а  $\Delta T$  — переохлаждение, определяющее скорость кристаллизации. Если любой участок границы раздела сместится вперед по направлению к расплаву,

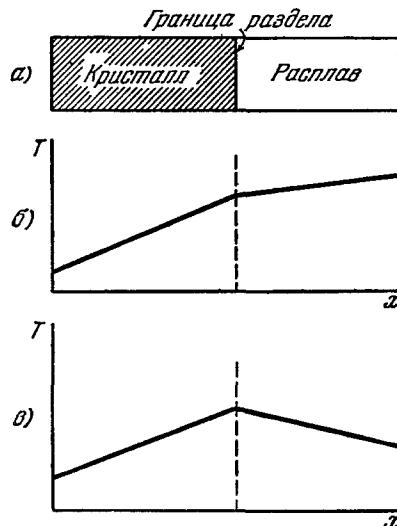


Рис. 1. Распределение температуры вдоль оси растущего кристалла.  
а) Растущий кристалл, б) и в) два возможных способа распределения температуры.

то он окажется при температуре  $T_M - \Delta T_1 > T_M - \Delta T$ , и скорость кристаллизации этого участка уменьшится. Если, наоборот, некоторая часть границы раздела отстает от изотермы  $T_M - \Delta T$ , она окажется при температуре  $T_M - \Delta T_2 < T_M - \Delta T$ , и скорость кристаллизации этой части увеличится. В результате, таким образом, граница раздела находится все время при температуре  $T_M - \Delta T$  и в процессе кристаллизации смещается параллельно самой себе.

Во втором случае, изображенном на рис. 1, в, граница раздела соответствует самая высокая температура в системе. Такое состояние является в высшей степени неустойчивым. Если любой участок границы раздела продвинется (в результате случайных флуктуаций или по другим причинам) в расплав, то он окажется при более низкой температуре и начнет кристаллизоваться быстрее. Последнее обстоятельство вызовет дальнейшее продвижение этой части границы в область еще более низких температур, и т. д. Такой механизм приводит к росту кристаллов в виде длинных узких ветвей, на которых в свою очередь развиваются вторичные ветви. Получающиеся в результате кристаллы древовидной формы известны под названием «дендриты»<sup>26</sup>.

Скрытая теплота кристаллизации, выделяющаяся по мере роста дендритов, переносится в расплав. Вследствие этого температура расплава, остающегося позади растущих ветвей дендритов, повышается и в конце концов приближается к температуре плавления, так что области, расположенные между дендритами, могут кристаллизоваться способом, описанным в первом случае.

Практически для выращивания монокристаллов используется один из трех основных методов (или та или иная модификация этих методов): Чохральского<sup>27</sup>, Бриджмена<sup>28</sup> и Чалмерса<sup>29</sup>.

В методе Чохральского затравочный кристалл находится в контакте с поверхностью расплава, который поддерживается при температуре близи точки плавления. Затравка вытягивается вертикально вверх со скоростью, равной скорости кристаллизации, оставаясь все время в контакте с расплавом. Скорость кристаллизации определяется скоростью теплоотвода от кристалла. Кристалл обычно вращается вокруг своей вертикальной оси для обеспечения однородного распределения температуры. С этой же целью иногда вращают и тигель с расплавом.

В методе Бриджмена тот или иной контейнер, заполненный расплавом, опускается вертикально через зону со специально созданным градиентом температур. Расплав кристаллизуется в направлении снизу вверх. Скорость кристаллизации определяется скоростью теплоотвода от кристалла, которая в свою очередь зависит от скорости прохождения через зону. В этом методе иногда используется затравка. Момент соединения ее с расплавом должен быть определен косвенным методом, таким, например, как измерение распределения температуры в расплаве или кристалле.

Метод Чалмерса, по существу, является модификацией метода Бриджмена. В этом методе контейнер с расплавом, имеющий форму лодочки, перемещается горизонтально. Как правило, рост ведется с затравкой.

Преимущество данного метода по сравнению с методом Бриджмена заключается в упрощении способа соединения затравки с расплавом, поскольку здесь имеется прямой доступ как к затравке, так и к расплаву. Кроме того, этот метод позволяет непосредственно наблюдать верхнюю поверхность расплава и кристалла.

Во всех трех методах для получения кристаллов с заданной ориентацией используется соответствующим образом ориентированная затравка.

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ В КРИСТАЛЛАХ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА

Обратимся вновь к рис. 1, а. Предположим, что имеется двухкомпонентная система, в которой  $A$  — растворитель, а  $B$  — растворенное вещество (примесь). При малых концентрациях  $B$  фазовая диаграмма может иметь одну из двух форм, изображенных на рис. 2. Назовем коэффициентом распределения  $k$  отношение концентрации примеси в кристалле к ее концентрации в расплаве при равновесии между кристаллом и расплавом. В случае а) на рис. 2  $k < 1$ , в случае б)  $k > 1$ .

Рассмотрим различные типы распределения примеси в процессе кристаллизации. Все последующие выводы будут сделаны для случая  $k < 1$ , тем не менее они в равной степени справедливы и для  $k > 1$ . Общепринятыми являются три приближенных способа решения задачи о распределении примеси. Основные допущения, которые делаются в первом из них (Пфанин<sup>30</sup>), следующие: 1) диффузией примеси в кристалле можно пренебречь, 2) в расплаве происходит полное перемешивание, т. е. концентрация расплава все время однородна, 3)  $k$  постоянно.

Предположение 2) может быть выполнено только при наличии очень сильного перемешивания в расплаве. В большинстве случаев при росте кристаллов перемешивание, за исключением того, которое обусловлено диффузией, является пренебрежимо малым или неполным.

Второй приближенный способ решения задачи, использованный Тиллером, Джексоном, Руттером и Чалмерсом<sup>31</sup>, основан на следующих предположениях: 1) диффузией примеси в кристалле можно пренебречь, 2) конвекция и перемешивание в расплаве, за исключением обусловленного диффузией, пренебрежимо малы, 3)  $k$  постоянно.

Предположение 2) является здесь лучшим приближением к действительным условиям кристаллизации.

Для случая полного перемешивания Пфанином<sup>30</sup> было выведено выражение для концентрации примеси в любой части кристалла. Рассмотрим этот вывод.

Введем следующие обозначения:  $g$  — объемная доля выросшего кристалла по отношению к начальному объему всей системы,  $S_0$  — полное количество примеси в системе кристалл — расплав,  $S$  — количество примеси в расплаве на данной стадии кристаллизации,  $C$  — концентрация примеси в кристалле на границе раздела кристалл — расплав,  $C_L$  — концентрация примеси в расплаве,  $k$  — коэффициент распределения.

По определению

$$C = kC_L. \quad (1)$$

Так как

$$C_L = \frac{S}{1-g}, \quad (2)$$

то

$$C = \frac{kS}{1-g}. \quad (3)$$

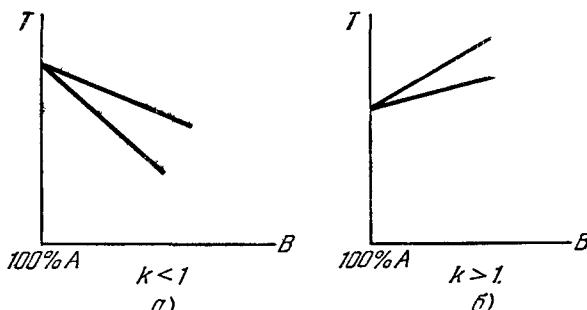


Рис. 2. Участки фазовой диаграммы простой бинарной системы.

Обозначим через  $dg$  приращение объема кристалла. Концентрация  $C$  в слое кристалла, имеющем объем  $dg$ , равна

$$C = -\frac{dS}{dg}. \quad (4)$$

Исключая  $C$  из уравнения (3) и интегрируя, имеем

$$\int_{S_0}^S \frac{dS}{S} = -k \int_0^g \frac{dg}{1-g}, \quad (5)$$

$$S = S_0(1-g)^k, \quad (6)$$

$$C = -\frac{dS}{dg} = kS_0(1-g)^{k-1}. \quad (7)$$

Начальная концентрация  $C_0 = S_0$ , так как полный объем равен 1, и следовательно,

$$C = kC_0(1-g)^{k-1}. \quad (8)$$

Распределение примеси в кристалле, соответствующее уравнению (8), изображено на рис. 3.

При отсутствии перемешивания процесс кристаллизации будет протекать по-иному и главным образом из-за наличия обогащенного примесью

слоя расплава на границе раздела кристалл — расплав. Расчеты, выполненные Вагнером<sup>32</sup>, показали, что эффект естественной конвекции, обусловленной этим обогащенным слоем, обычно пре-небрежимо мал, за исключением, может быть, самых медленных скоростей роста, которые встречаются на практике.

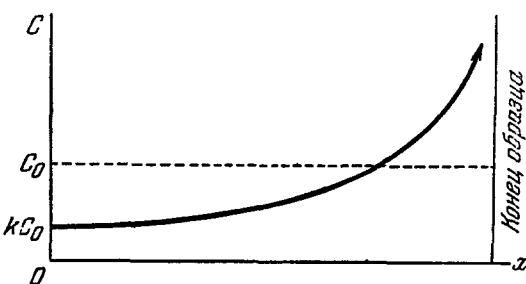


Рис. 3. Распределение примеси в кристалле при полном перемешивании в расплаве,  $k < 1$ .

слой растущего кристалла будет иметь концентрацию в расплаве из-за отталкивания примеси от границы раздела ( $k < 1$ ) и соответственно к увеличению концентрации примеси в кристалле. Это увеличение продолжается до тех пор, пока не установится стационарное состояние. Последнее будет иметь место, когда количество примеси, отталкиваемое в расплав, станет равным количеству примеси, диффундирующей (из-за установленвшегося градиента концентраций) от границы раздела.

Для данной системы скорость отталкивания примеси зависит от скорости кристаллизации (скорости перемещения границы раздела)  $R$  (см/сек). Скорость диффузии примеси определяется коэффициентом диффузии  $D$  (см<sup>2</sup>/сек). Предположим, что кристаллизация происходит в призматическом контейнере с единичной площадью сечения, что граница раздела кристалл — расплав представляет со-

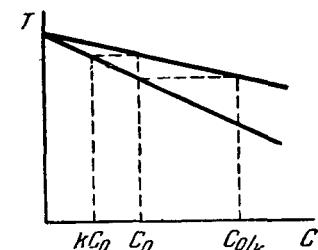


Рис. 4. Участок фазовой диаграммы бинарной системы,  $k < 1$ .

бой плоскость, перпендикулярную оси образца, и что градиент концентраций  $dC/dx$  одинаков в любой точке границы раздела. Так как рост кристалла происходит только в одном направлении, задачу можно рассматривать как одномерную.

Из рис. 5 видно, что количество примеси, диффундирующее в элемент объема через плоскость  $x$ , перпендикулярную  $Ox$ , равно  $D \left( \frac{dC}{dx} \right)_x$ , а количество примеси, диффундирующее из этого объема через плоскость  $x + dx$ , есть  $D \left( \frac{dC}{dx} \right)_{x+dx}$ . Результирующий поток в элемент объема равен  $D \left( \frac{d^2C}{dx^2} \right)$  на единицу объема. Если начало системы координат выбрать на границе раздела, то процесс кристаллизации можно представить как движение изображенного на рис. 5 распределения относительно начала координат со скоростью  $R$ . Обусловленный этим движением результирующий поток примеси из элемента объема будет равен  $R \frac{dC}{dx}$ . В стационарном состоянии, как уже отмечалось, оба потока должны быть равны, что приводит к уравнению:

$$D \frac{d^2C}{dx'^2} + R \frac{dC}{dx'} = 0, \quad (9)$$

где  $x'$  — расстояние от границы раздела кристалл — расплав.

Учитывая граничные условия

$$C_L = C_0 \quad \text{при} \quad x' = \infty \quad (10)$$

и

$$C_L = C_0 + C_a \quad \text{при} \quad x' = 0, \quad (11)$$

получаем решение уравнения (9) в виде

$$C_L = C_a \exp \left( -\frac{Rx'}{D} \right) + C_0, \quad (12)$$

где  $C_a$  — избыточная, по сравнению с начальной, концентрация примеси в расплаве при  $x' = 0$  (рис. 5).

Следствием установления стационарного состояния является то, что величина избытка примеси в расплаве вблизи границы раздела (где преобладает экспоненциальное распределение  $C_L$ ) должна быть постоянной. Поэтому количество примеси, входящее в эту область из остальной части расплава, должно быть равно количеству примеси, уходящему в кристалл. Это приводит для стационарного состояния к условию  $C_S = C_0$ , где  $C_S$  — концентрация примеси в кристалле. Таким образом, концентрация примеси в кристалле равна начальной концентрации примеси в расплаве.

Так как  $C_a = \frac{C_0}{k} - C_0$ , уравнение (12) дает

$$C_L = C_0 \left[ 1 + \frac{1-k}{k} \exp \left( -\frac{R}{D} x' \right) \right]. \quad (13)$$

Отсюда видно, что избыточная концентрация примеси в расплаве вблизи границы раздела уменьшается экспоненциально, начиная от величины  $C_a = C_0 \frac{1-k}{k}$  на границе раздела. Отсюда же следует, что каждая

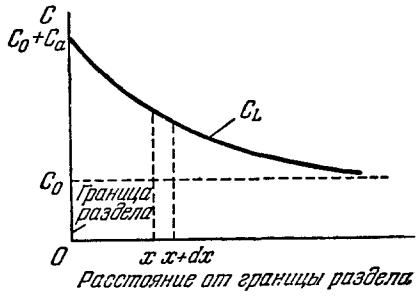


Рис. 5. Стационарное распределение примеси в расплаве перед движущейся границей раздела кристалл—расплав.

точка расплава перед границей раздела будет иметь свою определенную температуру ликвидуса в соответствии с фазовой диаграммой (рис. 6). В расплаве, как уже отмечалось выше, имеется температурный градиент, связанный с процессом роста кристалла. Если из-за наличия этого градиента температура в данной точке расплава будет ниже температуры ликвидуса в этой же точке, то расплав окажется переохлажденным. Переохлаждение будет иметь место несмотря на то, что температура расплава выше, чем температура границы раздела (рис. 7). На существование такого типа переохлаждения впервые указали Руттер и Чалмерс<sup>22</sup>, которые назвали его «концентрационным» (*constitutional supercooling*), желая подчеркнуть тот факт, что это переохлаждение возникает в результате изменения концентрации примеси в расплаве. Выражение для величины концентрационного переохлаждения может быть получено следующим образом. Распределение примеси в расплаве дается уравнением (13), а температура ликвидуса для любой концентрации определяется фазовой диаграммой:

$$T_L = T_0 - mC_L, \quad (14)$$

где  $T_0$  — температура плавления чистого вещества, а  $m$  — наклон линии ликвидуса ( $m$  есть постоянная величина ввиду сделанного допущения о постоянстве  $k$ ). Подставляя выражение для  $C_L$  из уравнения (13) в (14), имеем

$$T_L = T_0 - mC_0 \left[ 1 + \frac{1-k}{k} \exp \left( -\frac{R}{D} x' \right) \right]. \quad (15)$$

Температура как функция расстояния от границы раздела равна

$$T = T_0 - m \frac{C_0}{k} + Gx', \quad (16)$$

где  $T_0 - m \frac{C_0}{k}$  — температура на границе раздела, а  $G$  — градиент температуры в расплаве.

Из уравнений (15) и (16) может быть определена разность между  $T_L$  и действительной температурой  $T$  (т. е. величина концентрационного переохлаждения) в расплаве для любого  $x'$ . Расстояние от границы раздела, на которое распространяется концентрационное переохлаждение, может быть найдено из условия  $T_L = T$  (кроме  $x' = 0$ ). Из (15) и (16) при этом условии получаем

$$\exp \left( -\frac{R}{D} x' \right) = 1 - \frac{kG}{mC_0(1-k)} x'. \quad (17)$$

Зная величину коэффициента диффузии, можно с помощью уравнения (15) построить зависимость температуры ликвидуса от расстояния  $x'$

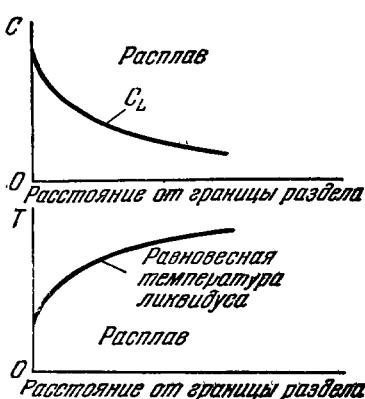


Рис. 7. Зона концентрационного переохлаждения в расплаве перед движущейся границей раздела кристалл — расплав.

при различных скоростях роста. Аналогичным образом можно получить температуру расплава как функцию  $x'$  при различной величине температурного градиента  $G$ . Эти две зависимости определяют протяженность зоны концентрационного переохлаждения. На рис. 8 приведены графики этих зависимостей, построенных в предположении, что  $D = 5 \text{ см}^2/\text{день}$ <sup>31</sup>. Указанное значение  $D$  является средним значением коэффициента диффузии многих жидкых металлов, для которых  $D$  вблизи температуры плавления лежит в пределах от 1 до  $10 \text{ см}^2/\text{день}$ <sup>33</sup>. Из рис. 8 видно, что в тех случаях,

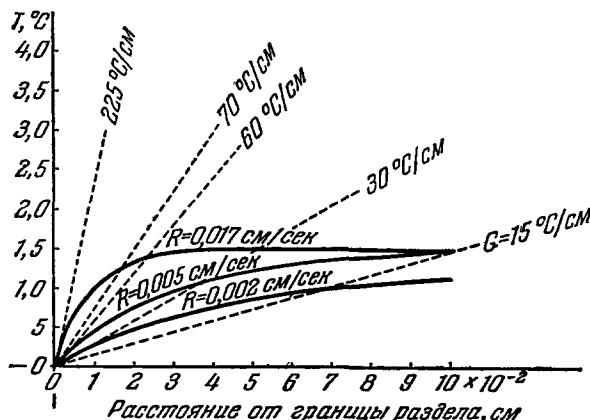


Рис. 8. Равновесная температура ликвидуса (сплошные линии) и действительная температура в расплаве (пунктирные линии) в функции от расстояния от границы раздела.

когда наклон зависимости температуры расплава  $T$  от  $x'$  равен или превышает наклон аналогичной зависимости для  $T_L$  в начале координат, концентрационное переохлаждение не возникает. Условие отсутствия концентрационного переохлаждения может быть поэтому выражено следующим образом:

$$\frac{dT}{dx'} \geq \left( \frac{dT_L}{dx'} \right)_{x'=0} \quad (18)$$

или, используя (15) и (16),

$$\frac{G}{R} \geq \frac{mC_0(1-k)}{kD}. \quad (19)$$

Температурный градиент в расплаве  $G$  обычно считается постоянным. Строго говоря, при конечных скоростях роста это не соответствует действительности, так как  $T$  не является линейной функцией  $x$ . Однако отклонения от линейности даже при наибольших встречающихся на практике скоростях роста малы, и  $G$  поэтому вполне можно считать постоянным.

Тиллер и др.<sup>31</sup> получили также приближенное выражение для распределения примеси в кристалле, сформировавшемся до установления стационарного состояния в системе кристалл — расплав. Как и прежде,  $k$  предполагается постоянным и меньшим 1.

Концентрация  $C_S$  должна удовлетворять следующим общим условиям: 1) возрастать от величины  $kC_0$  в начале кристалла, 2) асимптотически приближаться к величине  $C_0$  по мере удаления от начала кристалла, 3) возрастать непрерывно от  $kC_0$  до  $C_0$ , 4) ввиду сохранения полного

количества примеси вся примесь, не вошедшая в кристалл, должна находиться в расплаве. Графически (рис. 9) это означает, что площадь между  $C_0$  и  $C_S$  равна площади между  $C_L$  и  $C_0$ .

Если предположить далее, что скорость приближения  $C_S$  к  $C_0$  с расстоянием пропорциональна  $C_0 - C_S$  при любых  $x$ , измеренных от начала образца, то  $C_S$  как функция  $x$  должна быть экспонентой. Это предположение удовлетворяет приведенным выше условиям и представляется физически вероятным. Математически оно выражается следующим образом:

$$\frac{d(C_0 - C_S)}{dx} = -\alpha(C_0 - C_S), \quad (20)$$

где  $\alpha$  — постоянная. Общее решение этого уравнения есть

$$C_0 - C_S = A \exp(-\alpha x) + B. \quad (21)$$

Используя граничные условия

$$(C_0 - C_S) \rightarrow 0 \text{ при } x \rightarrow \infty, \quad (22)$$

$$C_S = kC_0 \text{ при } x = 0, \quad (23)$$

имеем

$$C_S = C_0 - C_0(1 - k) \exp(-\alpha x) = C_0[1 - (1 - k) \exp(-\alpha x)]. \quad (24)$$

Рис. 9. Распределение примеси в начальных участках кристалла.

Условие сохранения полного количества примеси в системе приближенно выражается (рис. 9) равенством площадей между  $C_0$  и  $C_S$  и между  $C_0$  и  $C_L$ . Это условие можно выразить, используя уравнения (13) и (24), следующим образом:

$$C_0 \frac{1-k}{k} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{R}{D}x'\right) dx' = C_0(1-k) \int_0^{\infty} \exp(-\alpha x) dx. \quad (25)$$

Отсюда  $\alpha = k \frac{R}{D}$ , и из выражения (24) получаем

$$C_S = C_0 \left[ 1 - (1 - k) \exp\left(-\frac{kR}{D}x\right) \right]. \quad (26)$$

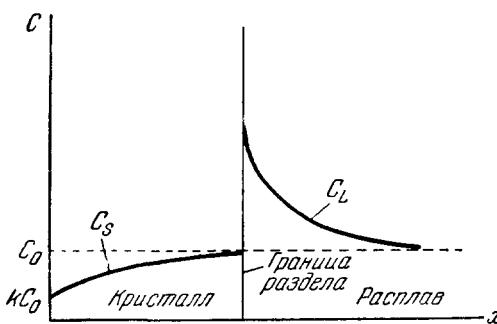
Распределение примеси в кристалле в конце процесса кристаллизации рассмотрено в следующем разделе.

Более строгое и общее решение задачи о распределении примеси в кристаллах, выращенных из расплава, было проведено Смитом, Тиллером и Руттером<sup>34</sup>.

Используя допущения, которые уже приводились выше, можно написать зависимое от времени диффузионное уравнение для расплава в координатной системе, связанной с границей раздела кристалл — расплав:

$$D \frac{\partial^2 C_L}{\partial x'^2} + R \frac{\partial C_L}{\partial x'} = \frac{\partial C_L}{\partial t}. \quad (27)$$

Решение этого уравнения, дающее распределение примеси как в расплаве, так и в кристалле, было получено Смитом и др.<sup>34</sup> для полубесконечного образца для следующих случаев: 1) начальный переходный процесс возрастания концентрации примеси в первых участках растущего кристалла, 2) стационарное состояние, 3) конечный переходный процесс изменения концентрации, происходящий при кристаллизации последних



порций расплава, 4) переходный процесс изменения концентрации, возникающий при изменении скорости кристаллизации.

Для стационарного состояния (случай 2) уравнение (27) становится не зависимым от времени и переходит в (9), решением которого является уравнение (13).

### НАЧАЛЬНАЯ ПЕРЕХОДНАЯ СТАДИЯ (СЛУЧАЙ 1)

Решение уравнения (27) было выполнено для полубесконечного образца, кристаллизация которого начинается с одного конца в момент времени  $t = 0$  и протекает с постоянной скоростью  $R$ . Границные условия задачи имеют следующий вид:

$$C_L = C_0 \quad \text{при } x' = \infty \quad \text{для всех } t, \quad (28)$$

$$C_L = C_0 \quad \text{при } t = 0 \quad \text{для всех } x' > 0, \quad (29)$$

$$\frac{\partial C_L}{\partial x'} + \frac{R}{D} (1 - k) C_L = 0 \quad \text{при } x' = 0 \quad \text{для всех } t. \quad (30)$$

Границное условие (30) выражает тот факт, что концентрация на границе раздела кристалла—расплав должна все время оставаться конечной.

Используя преобразования Лапласа

$$\bar{C} = \int_0^\infty C_L \exp(-St) dt, \quad (31)$$

можно свести уравнение (27) в частных производных по  $x'$  и  $t$  к обыкновенному дифференциальному уравнению по  $x'$ . Подстановка (31) в (27) дает

$$\frac{d^2 \bar{C}}{dx'^2} + \frac{R}{D} \frac{d\bar{C}}{dx'} = \frac{1}{D} \int_0^\infty \frac{\partial C_L}{\partial t} \exp(-St) dt. \quad (32)$$

Интегрируя по частям правую часть (32), имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} \int_0^\infty \frac{\partial C_L}{\partial t} \exp(-St) dt &= \\ &= \frac{1}{D} C_L \exp(-St) \Big|_0^\infty + \frac{S}{D} \int_0^\infty C_L \exp(-St) dt = -\frac{C_L}{D} + \frac{S}{D} \bar{C}, \end{aligned} \quad (33)$$

$$\frac{d^2 \bar{C}}{dx'^2} + \frac{R}{D} \frac{d\bar{C}}{dx'} - \frac{S}{D} \bar{C} = -\frac{C_L(x', 0)}{D} = -\frac{C_0}{D}. \quad (34)$$

Решая уравнение (34) с учетом преобразованных граничных условий и используя обратное преобразование Лапласа, получаем следующее выражение для концентрации примеси в любой точке расплава:

$$\begin{aligned} C_L &= C_0 \left\{ 1 + \frac{1-k}{2k} \exp\left(-\frac{R}{D} x'\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{Dt}} (x' - Rt)\right] - \right. \\ &\quad - \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{Dt}} (x' + Rt)\right] + \frac{1-k}{2} \left( \frac{1}{1-k} - \frac{1}{k} \right) \times \\ &\quad \times \exp\left[-(1-k) \frac{R}{D} (x' + kRt)\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{Dt}} (x' + (2k-1)Rt)\right] \right\}. \end{aligned} \quad (35)$$

Распределение примеси в кристалле,  $C_S = kC_L$ , на любом расстоянии от начала кристалла можно найти, полагая  $x' = 0$  в решении (35) и умножая

полученный результат на  $k$ . Новое уравнение должно быть отнесено к системе координат, неподвижной по отношению к образцу. Для этого положим  $x = Rt$ , где  $x$  — расстояние от начала кристалла. Тогда выражение для концентрации примеси в кристалле в функции расстояния от начала образца будет иметь вид

$$C_S(x) = \frac{C_0}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erfc} \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{R}{D}} x \right) + \right. \\ \left. + (2k - 1) \exp \left[ -k(1-k) \frac{R}{D} x \right] \operatorname{erfc} \left[ \frac{1}{2} (2k-1) \sqrt{\frac{R}{D}} x \right] \right\}. \quad (36)$$

Следует отметить, что выражение для  $C_S$ , полученное в результате точного решения уравнения (27), дает распределение примеси в кристалле, очень мало отличающееся от приближенного решения Тиллера и др.<sup>31</sup> (см. уравнение (26)); наибольшее различие составляет около 20%, а среднее

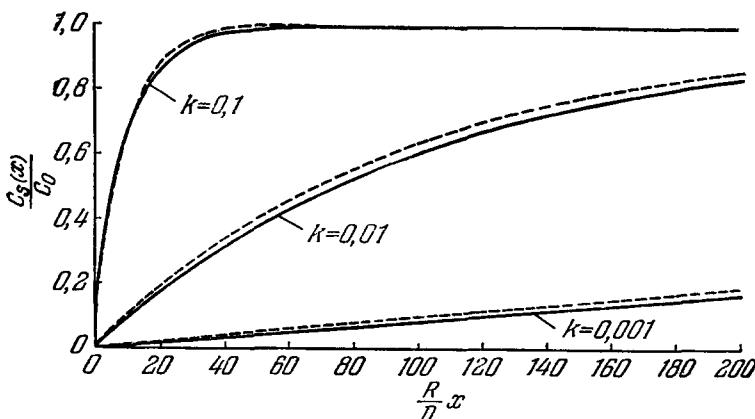


Рис. 10. Распределение примеси в начальных участках кристалла в функции расстояния от начала кристалла<sup>34</sup>.  
— Формула (36); — — формула (26).

различие — всего лишь несколько процентов. Поскольку, однако, выражение (36) очень громоздко и сложно, решение (26) представляется более подходящим для большинства проблем, где абсолютная точность не является существенной. В этом легко убедиться, рассматривая рис. 10, где графически представлены результаты обоих решений в форме  $\frac{C_S(x)}{C_0} = f\left(\frac{Rx}{D}\right)$ ;  $x$  на этом графике есть расстояние от начала образца.

#### ВНЕЗАПНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СКОРОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ (СЛУЧАЙ 4)

Эта задача была решена для случая внезапного изменения скорости кристаллизации от  $R$  до  $R_1 > R$  после того, как установилось стационарное состояние при росте со скоростью  $R$ . В стационарном состоянии количество примеси перед границей раздела меньше для  $R_1$ , чем для  $R$ . Поэтому при приближении системы к новому стационарному состоянию, соответствующему новому значению скорости кристаллизации  $R_1$ , будет иметь место переходный процесс роста концентрации примеси в расплаве вблизи границы раздела, а следовательно, и в кристалле. Если время отсчитывать

от момента, в который произошло изменение скорости, то концентрацию во время переходного процесса можно найти, решая уравнения (27) при

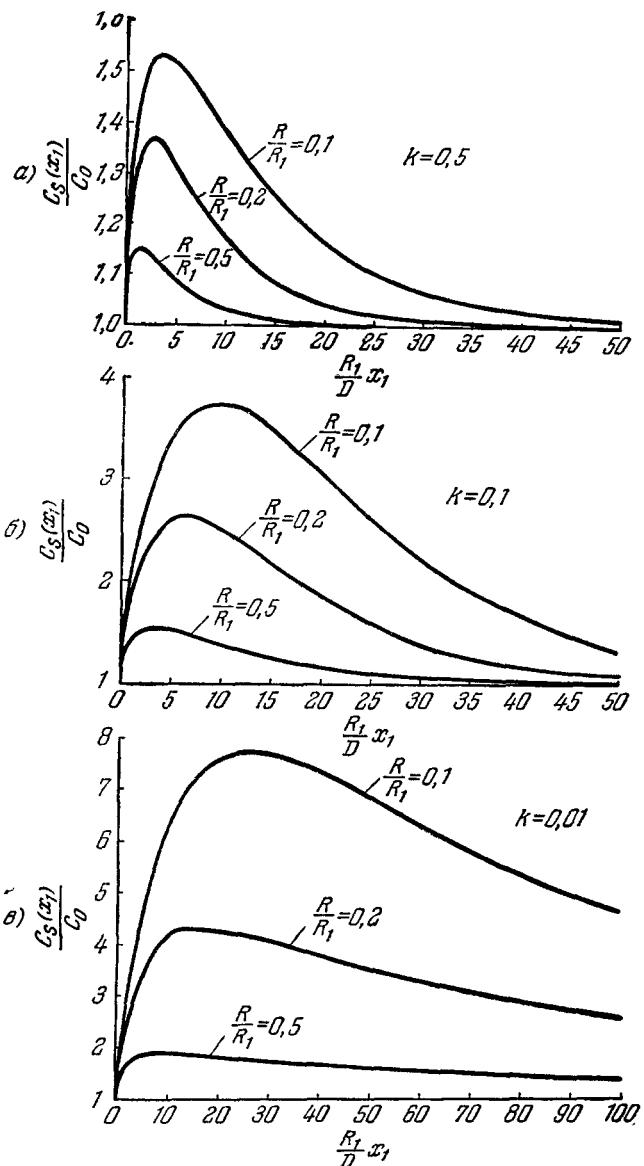


Рис. 11. Изменение распределения примеси в кристалле, вызванное изменением скорости кристаллизации<sup>34</sup>.

следующих граничных условиях:

$$C_L = C_0 \quad \text{при } x' = \infty \text{ для всех } t \geq 0, \quad (37)$$

$$C_L = C_0 \left[ 1 + \frac{1-k}{k} \exp \left( -\frac{R}{D} x' \right) \right] \quad \text{при } t = 0 \text{ для всех } x' \geq 0, \quad (38)$$

$$\frac{\partial C_L}{\partial x'} + \frac{R_1}{D} (1-k) C_L = 0 \quad \text{при } x' = 0 \text{ для всех } t \geq 0. \quad (39)$$

Как и раньше, решение для  $C_L$  находится с помощью преобразования Лапласа. Из этого решения получается следующая зависимость для  $C_S$ :

$$\begin{aligned} \frac{C_S(x_1)}{C_0} = & 1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{R_1}{D}} x_1 \right) + (1-k) \left( \frac{\frac{1}{2} - \frac{R}{R_1}}{k - \frac{R}{R_1}} \right) \times \\ & \times \exp \left[ -\frac{R}{R_1} \left( 1 - \frac{R}{R_1} \right) \frac{R_1}{D} x_1 \right] \operatorname{erfc} \left[ \left( \frac{R}{R_1} - \frac{1}{2} \right) \sqrt{\frac{R_1}{D}} x_1 \right] + \\ & + \frac{2k-1}{2} \left( \frac{1 - \frac{R}{R_1}}{k - \frac{R}{R_1}} \right) \exp \left[ -k(1-k) \frac{R_1}{D} x_1 \right] \operatorname{erfc} \left[ \left( k - \frac{1}{2} \right) \sqrt{\frac{R_1}{D}} x_1 \right], \quad (40) \end{aligned}$$

где  $x_1$  — расстояние от точки, в которой произошло изменение скорости кристаллизации. Так как третий и четвертый члены в правой части (40) превращаются в бесконечность, когда  $R/R_1$  становится равным  $k$ , Смит и др.<sup>34</sup> нашли предел, к которому стремится написанное выше выражение, когда  $R/R_1$  стремится к  $k$ . В этом случае выражение для  $C_S$  приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{C_S(x_1)}{C_0} = & 1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{R_1}{D}} x_1 \right) + \left\{ (1-k) \left[ \frac{1}{2}(1-2k)^2 \frac{R_1}{D} x_1 + 1 \right] - \right. \\ & \left. - \frac{1}{2}(1-2k) \right\} \exp \left[ -k(1-k) \frac{R_1}{D} x_1 \right] \operatorname{erfc} \left[ \left( k - \frac{1}{2} \right) \sqrt{\frac{R_1}{D}} x_1 \right] + \\ & + (1-k) \frac{1-2k}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{R_1}{D}} x_1 \cdot \exp \left[ -k(1-k) \frac{R_1}{D} x_1 \right] \exp \left[ -\left( k - \frac{1}{2} \right)^2 \frac{R_1}{D} x_1 \right]. \quad (41) \end{aligned}$$

Эти уравнения графически представлены на рис. 11 в форме  $\frac{C_S(x_1)}{C_0} = f \left( \frac{R_1}{D} x_1 \right)$  для различных значений независимых параметров  $k$  и  $R/R_1$ .

### КОНЕЧНАЯ ПЕРЕХОДНАЯ СТАДИЯ (СЛУЧАЙ 3)

Когда граница раздела кристалл—расплав приближается к концу образца с постоянной скоростью  $R$ , примесь, количество которой определяется площадью под кривой  $C_L$  в функции расстояния, должна перейти в последние участки растущего кристалла. В результате происходит рост концентрации примеси в кристалле. Смит и др.<sup>34</sup>, используя очень остроумный математический прием, получили выражение для концентрации  $C_S$  в последних участках кристаллизующегося образца в функции расстояния  $x_2$  от конца образца. Мы не будем приводить соответствующие расчеты, поскольку они довольно сложны, а дадим сразу конечный результат:

$$\begin{aligned} \frac{C_S(x_2)}{C_0} = & 1 + 3 \left( \frac{1-k}{1+k} \right) \exp \left( -2 \frac{R}{D} x_2 \right) + 5 \frac{(1-k)(2-k)}{(1+k)(2+k)} \exp \left( -6 \frac{R}{D} x_2 \right) + \dots \\ & \dots + (2n-1) \frac{(1-k)(2-k) \dots (n-k)}{(1+k)(2+k) \dots (n+k)} \exp \left[ -n(n+1) \frac{R}{D} x_2 \right] + \dots \quad (42) \end{aligned}$$

Для  $k < 1$  написанный ряд расходится при  $x_2 = 0$ . При всех других значениях  $x_2$  ряд является сходящимся. На рис. 12 приведен график зависимости  $\frac{C_S(x_2)}{C_0} = f \left( \frac{R}{D} x_2 \right)$  для трех различных значений  $k$ .

Уже отмечалось, что при выращивании кристаллов методом Чохральского часто вращают растущий кристалл. Такое вращение эквивалентно перемешиванию расплава и, вероятно, влияет на распределение примеси в кристалле.

Бартон, Прим и Слихтер<sup>35</sup> решили задачу о распределении примеси в кристалле в том случае, когда имеется частичное перемешивание расплава, обусловленное теми или иными причинами, кроме диффузии. Задача решалась главным образом применительно к тем условиям, которые имеют место при выращивании кристаллов методом Чохральского. Решение получено на основе допущения о том, что перемешивание создает потоки в расплаве ламинарного типа. Такой характер перемешивания приводит к образованию тонкого «границочного слоя» расплава в контакте

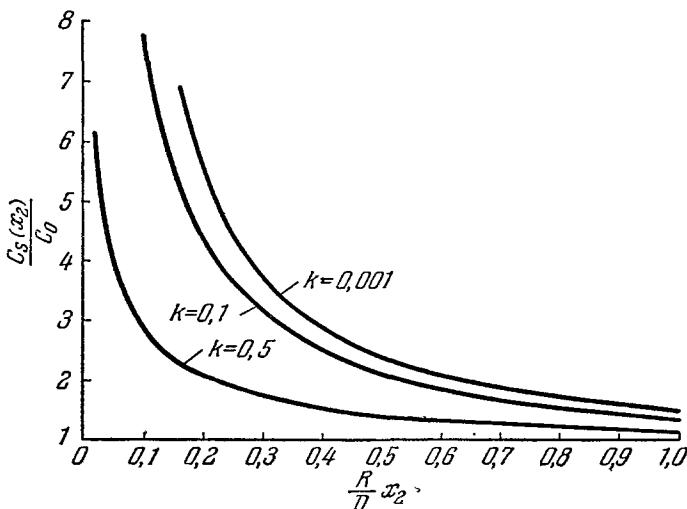


Рис. 12. Распределение примеси в кристалле в конце процесса кристаллизации в функции расстояния от конца кристалла<sup>34</sup>.

с кристаллом, концентрация примеси в котором определяется только диффузией. Предполагается, что за пределами этого слоя в результате перемешивания поддерживается однородная концентрация, равная начальной концентрации  $C_0$ . Если использовать те же обозначения, что и раньше, а толщину границочного слоя обозначить через  $\delta$ , то стационарное решение для концентрации примеси на границе раздела кристалл — расплав, полученное Бартоном и др., будет иметь следующий вид:

$$\frac{C_0 - C_S}{(C_0 + C_a) - C_S} = \exp \left( -\frac{R}{D} \delta \right). \quad (43)$$

Для малых скоростей роста величина  $\delta$  может быть получена из работы Кокрана<sup>36</sup>, который рассчитал картину потоков в полубесконечной жидкости при вращении в ней бесконечного диска. Поскольку размеры тигля и кристалла обычно порядка сантиметров, а величина  $\delta$  порядка  $10^{-2}$  см, можно ожидать, что результаты Кокрана явятся достаточно хорошим приближением к условиям, имеющим место в расплаве.

Формула для  $\delta$  по Кокрану имеет следующий вид:

$$\delta = 1,6 D^{1/3} v^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (44)$$

где  $v$  — кинематическая вязкость жидкости, а  $\omega$  — в нашем случае угловая скорость вращения кристалла.

Таким образом, можно видеть, что при не очень больших значениях скорости роста и угловой скорости вращения распределение примеси в кристалле получается аналогичным тем, которые были выведены Тиллером и др.<sup>31</sup> и Смитом и др.<sup>34</sup> Однако при частичном перемешивании и конечном количестве расплава на начальной стадии роста имеет место более медленное возрастание концентрации примеси перед границей раздела кристалл—расплав. Кроме того, увеличение концентрации в конце процесса кристаллизации начинается ранее, чем в случае отсутствия перемешивания. На рис. 13 показано ожидаемое качественное распределение примеси вдоль оси роста кристалла для трех, описанных выше, типов условий кристаллизации ( $k < 1$ ).

Следует подчеркнуть, что когда  $k$  уменьшается, длина участков кристалла, соответствующих начальной переходной стадии на кривых *a* и *b*

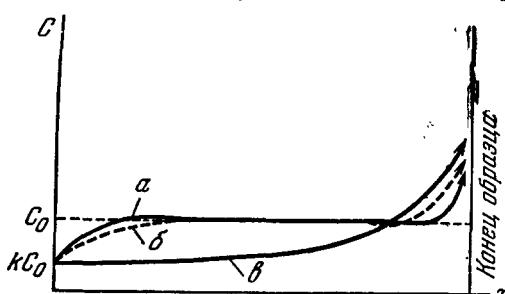


Рис. 13. Качественный ход распределения примеси вдоль оси кристалла.

а) Перемешивание только за счет диффузии; б) частичное перемешивание; в) полное перемешивание в расплаве.

на рис. 13, увеличивается. Из уравнения (26) следует, что «характеристическая длина» экспоненциальной функции  $C_S$ , т. е. расстояние  $x$  от начала кристалла, на котором  $C_S$  достигает значения

$$C_S = C_0 - \frac{C_0(1-k)}{e}, \quad (45)$$

равна  $x = \frac{D}{kR}$ . Если  $k$  очень мало, скажем,  $k = 10^{-3}$ , то при  $R = 10^{-3}$  см/сек и  $D = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек  $x$  будет равно 10 см, что по порядку величины соответствует

размерам обычно выращиваемых кристаллов. Начальный переходный процесс может, таким образом, распространиться на большую часть кристалла. При таких условиях стационарное состояние вообще не будет достигнуто, что соответствует отсутствию горизонтального участка на кривых распределения.

В процессах распределения примеси при кристаллизации часто наблюдаются периодические или случайные флюктуации состава<sup>37, 38</sup>. Эти явления могут быть объяснены флюктуациями скорости роста, как это было показано Тиллером и др.<sup>31</sup> и Смитом и др.<sup>34</sup>.

Неоднородность распределения примеси существенна сама по себе, так как она определяет многие физические свойства кристаллов, но, кроме того, она влияет также на образование различных субструктур в кристаллах. Эти субструктуры будут обсуждаться в следующих разделах.

Процессы очистки и перераспределения примеси, происходящие при использовании метода зонной плавки, рассматриваться здесь не будут. Подробное обсуждение этих вопросов дается в работе<sup>39</sup>.

#### ПРИМЕСНЫЕ СУБСТРУКТУРЫ

Важный тип субструктуры, образующийся при росте кристалла из расплава, связан с сегрегацией примеси. Этот тип субструктуры впервые наблюдал Бюргер<sup>10</sup>, однако первый указал на ее связь с сегрегацией примеси Смайлоский<sup>40</sup>.

Руттер и Чалмерс<sup>22</sup> провели систематическое изучение этого типа субструктуры и объяснили качественно механизм ее образования. Условия,

необходимые для образования и существования такой субструктурь, теоретически рассмотрены Чалмерсом и его сотрудниками Тиллером, Джексоном и Руттером (см. предыдущий раздел). Их расчеты были экспериментально проверены в ряде работ<sup>41, 42</sup>.

Руттер и Чалмерс большую часть своих экспериментов провели на олове чистоты 99,986%. Использовались образцы известной ориентации, выращенные из расплава методом Чалмерса. Для исследования границы раздела кристалл — расплав производилось быстрое выливание расплава из контейнера на нужной стадии роста. Скорость кристаллизации менялась от менее чем 1 мм/мин до примерно 50 мм/мин.

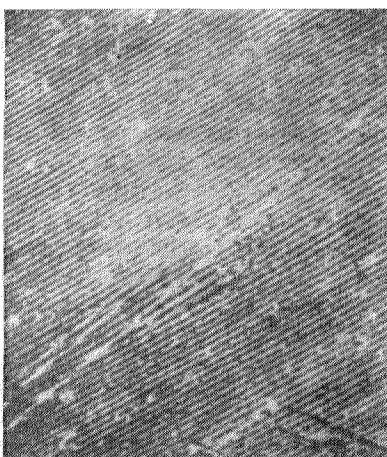


Рис. 14. Верхняя, свободная поверхность кристалла олова со складками волокнистой структуры ( $\times 20$ )<sup>22</sup>.

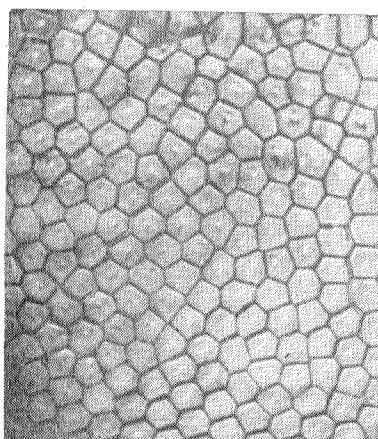


Рис. 15. Ячеистая структура границы раздела кристалла олова ( $\times 75$ )<sup>22</sup>.

В исследованных кристаллах наблюдались следующие характерные особенности:

1) При скоростях роста, превышающих примерно 1 мм/мин, граница раздела кристалл — расплав и верхняя свободная поверхность кристалла обнаруживают волокнистую структуру. Эта структура проявляется в виде параллельных складок (corrugations) на свободной поверхности (рис. 14) и в виде ячеек приблизительно гексагональной формы (рис. 15) на границе раздела кристалл — расплав. Центр каждой ячейки выступает в сторону расплава сильнее, чем границы ячейки.

2) Примеси с коэффициентом распределения  $k$ , меньшим 1, выделяются на границах ячеек. Это было проверено добавлением малых количеств радиоактивной сурьмы к очень чистому свинцу.

3) Диаметр ячеек и расстояние между складками равны примерно 0,05 мм. Эта величина уменьшается при увеличении скорости роста.

4) Если рост происходит при достаточно большой величине температурного градиента вдоль оси образца, ячейки и складки не наблюдаются.

5) Границные плоскости структуры ориентированы случайно по отношению к кристаллографическим осям образца.

6) Существуют малые различия ориентаций между складками, случайные по своей природе и достигающие максимальной величины около 15'.

7) Для развития структуры не требуется большого инкубационного периода. Максимальная инкубационная «длина», т. е. длина, соответствующая инкубационному периоду, составляет  $\sim 1-2$  мм.

8) Ориентация структуры зависит от кристаллографической ориентации образца и скорости роста. При малых скоростях роста структура стремится оставаться параллельной направлению роста. Когда скорость роста увеличивается, ориентация структуры приближается к определенным направлениям в кристалле. В случае олова таким направлением является [110]. Температурный градиент, по-видимому, на ориентацию структуры не влияет.

9) Рассматриваемая структура наблюдалась в олове, свинце, цинке, алюминии, никеле, серебре и меди.

10) Примесь, выделившаяся на границах структуры, может диффундировать при продолжительном отжиге кристалла при повышенных температурах.

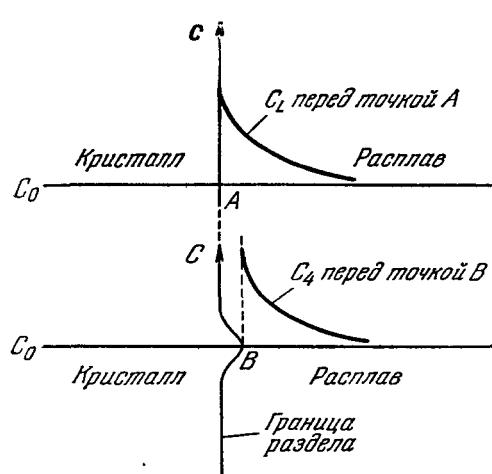
Перечисленные выше факты могут быть объяснены следующим образом. При образовании зоны концентрационного переохлаждения перед границей раздела кристалл — расплав гладкая поверхность границы раздела перестает быть стабильной. Любое продвижение участка границы раздела

Рис. 16. Движущаяся граница раздела кристалл — расплав с выступом.

в расплав, вызванное случайными флуктуациями, будет распространяться в область переохлажденной зоны. Образовавшийся таким образом выступ будет отталкивать примесь в расплав и создавать распределение примеси перед собой, аналогичное тому, которое имеет место в других точках границы раздела (рис. 16). Это приведет к установлению градиента концентраций между концом выступа и областью около его основания. В результате в направлении от конца выступа (область более высокой концентрации) возникнет поток примеси, приводящий к понижению концентрации вблизи точки  $B$  (рис. 16) и соответственно к возможности роста кристалла в этой точке. В то же самое время концентрация примеси вблизи основания выступа будет повышаться, а температура плавления падать. В результате различия концентраций перед точками  $A$  и  $B$  кристалл в этих точках будет расти с одной и той же скоростью, несмотря на то что температура в  $B$  выше, чем в  $A$ . Таким образом, выступ на границе раздела, образовавшийся в результате случайных флуктуаций, становится стабильным.

Протяженность растущего описанным образом кристаллического выступа определяется тем, что он растет в направлении повышения температуры. Выступ не может распространяться за пределы области, определяемой равновесной температурой плавления чистого вещества. Другое ограничение длины выступа обусловлено скоростью диффузии примеси из области расплава вблизи конца растущего выступа. Диффузией примеси определяется также понижение температуры плавления у основания выступа.

На некотором расстоянии от выступа условия на границе раздела кристалл — расплав практически уже не зависят от наличия выступа.



Последний, таким образом, имеет некоторую область (круг) влияния на границе раздела. За пределами такого «круга влияния» преобладают условия, благоприятствующие образованию новых стабильных выступов. Таким образом, в тех случаях, когда в расплаве во время кристаллизации возникает зона концентрационного переохлаждения, на первоначально гладкой границе раздела кристалл — расплав образуется целый ряд выступов, каждый со своим собственным «кругом влияния».

Первоначально возникающие выступы располагаются на границе раздела случайным образом. Однако по мере того, как круги влияния отдельных выступов начинают перекрываться друг с другом, выступы приобретают тенденцию располагаться на границе раздела так, чтобы круги их влияния образовывали плотно упакованную гексагональную структуру. Экспериментально наблюдаемая на поверхности границы раздела ячеистая структура с ячейками гексагональной формы и является результатом описанного выше процесса. Теоретические расчеты размеров таких ячеек не проводились.

До тех пор, пока условия роста остаются неизменными и существует концентрационное переохлаждение, характерной чертой процесса роста является образование ячеистой структуры границы раздела. Образование ячеек уменьшает нестабильность, вызванную существованием концентрационного переохлаждения перед границей раздела, но не уничтожает ее полностью; ячейки просто обеспечивают более эффективный способ распределения примеси, уменьшая как размеры нестабильной зоны концентрационного переохлаждения, так и величину переохлаждения.

Прямыми следствием сегрегации примеси у основания выступов является возрастание концентрации примеси на границах ячеек. Так как ячеистая структура сохраняется на продвигающейся в расплав границе раздела, стеки ячеек будут по мере продолжения процесса кристаллизации проникать в кристалл. Наблюдаемые на свободной поверхности кристалла складки, в которых имеет место повышенная концентрация примеси и расстояние между которыми равно диаметру ячеек, следуют, таким образом, рассматривать как прямое следствие ячеистой структуры границы раздела.

До сих пор мы ограничивались случаем, когда коэффициент распределения  $k < 1$ . Полученные результаты могут быть применены и для  $k > 1$ . В обоих случаях та или иная компонента системы отталкивается от границы раздела (примесь при  $k < 1$  и основное вещество при  $k > 1$ ), дифундирует от конца выступа и скапливается в пространстве между выступами. При  $k > 1$ , таким образом, примесь будет выделяться преимущественно в центре ячейки, а не на ее границах.

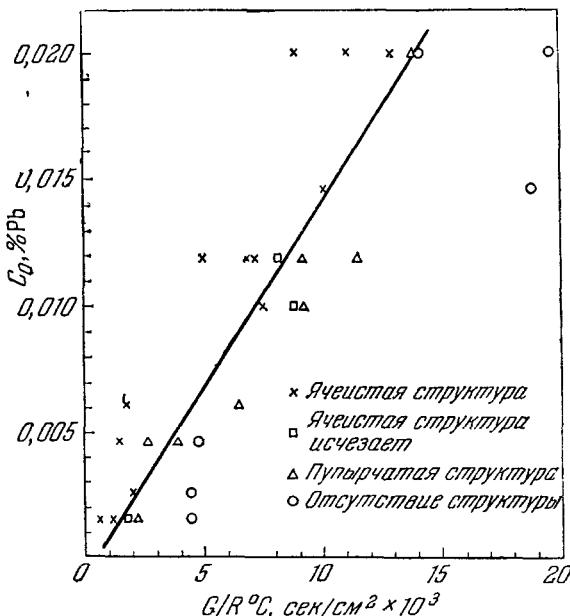


Рис. 17. Зависимость концентрации примеси от условий роста при переходе от гладкой к ячеистой структуре границы раздела <sup>41</sup>.

Количественно выводы теории образования ячеистой структуры были проверены в ряде работ<sup>41, 42</sup>. Уолтон и др.<sup>41</sup> изучали переход от гладкой к ячеистой структуре границы раздела для очищенного методом зонной плавки олова, содержащего известные количества примеси свинца. Полученные результаты подтвердили выводы теории (см. (18)) о линейной зависимости величины  $G/R$ , определяющей образование ячеистой структуры, от  $C_0$  (рис. 17). В этой работе было также обнаружено, что при приближении к критическим, в смысле образования ячеистой структуры, условиям роста начинается образование «пузырчатой» («rosh-like») структуры, показанной на рис. 18. Эта структура является, вероятно, отражением начидающегося процесса перераспределения примеси на границе раздела.

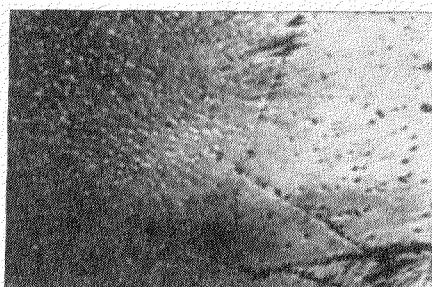


Рис. 18. «Пузырчатая» структура границы раздела ( $\times 140$ )<sup>41</sup>.

Упомянутые авторы показали также, что зависимость перехода от гладкой к ячеистой структуре границы раздела от концентрации примеси  $C_0$  может быть использована для оценки чистоты любого вещества. Как видно из рис. 17, для каждого значения  $C_0$  существует определенное критическое значение  $G/R$ , выше которого прекращается образование ячеистой структуры. Зная зависимость, подобную изображенной на рис. 17, можно определить состав любой бинарной системы, если найти экспериментально

величину  $G/R$ , при которой гладкая поверхность границы раздела становится нестабильной. Кроме того, если уравнение (18) количественно правильно описывает явление, указанные зависимости могут быть построены для любых значений  $D$ ,  $k$  и  $t$ . С другой стороны, если такая зависимость известна из эксперимента, можно оценить коэффициент диффузии  $D$  для примеси в расплаве.

Тиллер и Руттер<sup>42</sup> изучали кристаллизацию очищенного зонной плавкой свинца с известным количеством примесей олова, серебра и золота. Авторы обнаружили, что при одной и той же начальной концентрации примеси  $C_0$  переход от гладкой к ячеистой структуре границы раздела слегка зависит от кристаллографической ориентации последней, однако количественно этот вопрос не был изучен. Авторы показали, меняя независимо друг от друга  $R$  и  $G$ , что при данной кристаллографической ориентации переход определяется только отношением этих величин, но не каждой из них в отдельности. Было также обнаружено, что величина и расположение ячеек зависят от кристаллографической ориентации границы раздела (рис. 19). Наибольшие по размерам ячейки получаются на высокоиндицированных границах раздела. Для свинца наименьшие по величине и наиболее регулярно расположенные ячейки образуются на границах раздела, совпадающих с  $\{001\}$ .

Это показывает, что для количественных оценок степени чистоты вещества, основанных на переходе от гладкой к ячеистой структуре границы раздела, все эксперименты должны проводиться на образцах с одинаковой ориентацией.

В работе<sup>42</sup> исследовалось также влияние условий роста на величину ячеек. Рис. 20 показывает зависимость размеров ячеек от величины  $1/RG$  для свинца с примесью 0,15% олова для случая границы раздела, почти совпадающей с  $\{001\}$ . Качественно было показано, что величина ячеек увеличивается с увеличением концентрации  $C_0$ .

Когда величина  $G/R$  приближается к значению, соответствующему переходу от гладкой к ячеистой структуре, наблюдается очень резкая зависимость формы ячеек от кристаллографической ориентации. При таких условиях роста ячейки оказываются вытянутыми в направлении, параллельном следу плоскости  $\{111\}$  на границе раздела.

Еще более резкая зависимость формы ячеек от ориентации обнаружена в плотно упакованных гексагональных металлах. В работах<sup>43, 44</sup> показано, что в цинке ячейки всегда вытянуты в направлении, параллельном плоскости базиса.

Характерные черты роста ковалентных кристаллов со структурой алмаза вследствие малой величины переохлаждения, как теплового, так и концентрационного, отличаются от металлов. Одной из особенностей их роста является частое образование двойников.

Боллинг, Тиллер и Руттер<sup>45</sup> изучали кристаллизацию очень чистого германия и германия с малым содержанием галлия и сурьмы. Кристаллы германия с заданной ориентацией выращивались в горизонтальном графитовом контейнере по методу Чалмерса. Авторы исследовали конфигурацию границы раздела кристалл — расплав при различных условиях роста и при различном содержании примеси. Для исследования границы раздела растущий кристалл отделялся от расплава; при этом использовалась техника разливки, описанная Эльбаумом и Чалмерсом<sup>46</sup>.

Боллинг и др.<sup>45</sup> показали, что кристаллы германия проявляют сильную тенденцию расти вдоль направления  $\langle h, h-l, l \rangle$ , параллельного направлению теплового потока. Это эквивалентно тому, что плоскость типа  $\{h, h-l, l\}$  стремится быть касательной плоскостью по отношению к изотермической поверхности

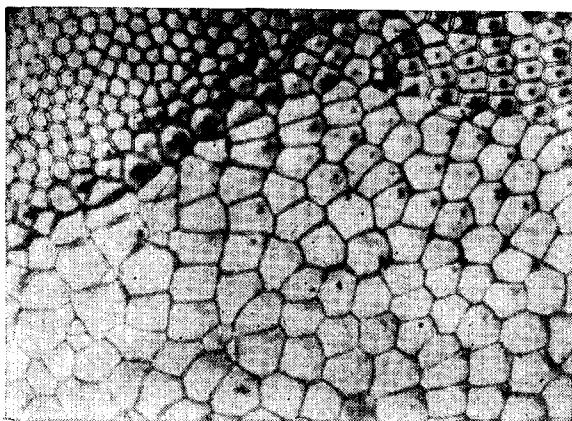


Рис. 19. Влияние кристаллографической ориентации на величину и форму ячеек ( $\times 50$ )<sup>42</sup>.

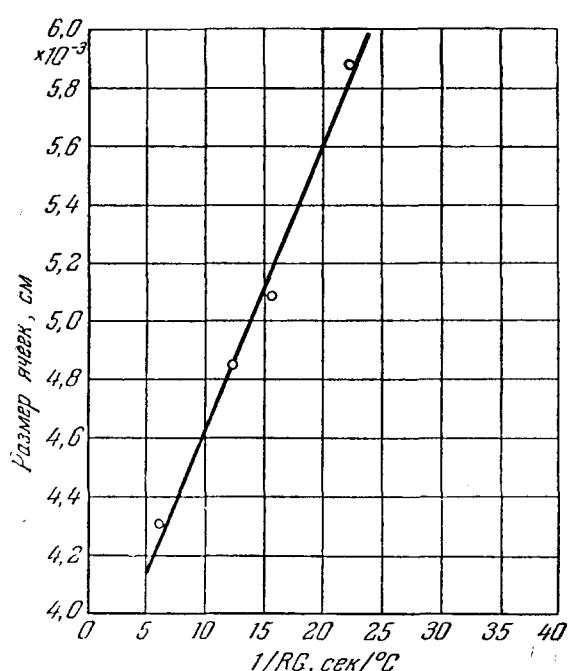


Рис. 20. Зависимость размеров ячеек от условий роста<sup>42</sup>.

Ячейки, выращенные из расплава, имеют форму, соответствующую условиям роста. Влияние кристаллографической ориентации на величину и форму ячеек можно наблюдать на микрографии (рис. 19).

(т. е. поверхности границы раздела). Поскольку плоскость  $\{h, h-l, l\}$  перпендикулярна к плоскости  $\{111\}$ , указанный вывод подтверждает обнаруженную Биллихом<sup>47</sup> тенденцию кристаллов германия расти таким образом, чтобы плоскость  $\{111\}$  как можно лучше совпадала с максимальным температурным градиентом.

Такой характер роста кристаллов германия позволяет объяснить явление частого образования двойников роста в германии. Если кристалл кристаллизуется при таких условиях, что имеют место радиальные (перпендикулярные к направлению роста) потоки тепла, то изотермические поверхности становятся изогнутыми. Рассмотрим рис. 21. Границей раздела является здесь  $AA'$ , параллельное плоскости  $\{h, h-l, l\}$ . Изотерма, соответствующая точке плавления, есть  $BB''B'$ . Так как граница раздела стремится оставаться параллельной плоскости  $\{h, h-l, l\}$ , на краях  $AB$

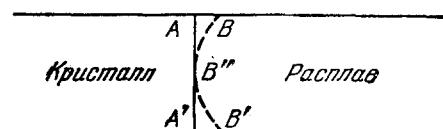


Рис. 21. Относительное положение границы раздела ( $AA'$ ) и изотермы ( $BB''B'$ ) в расплаве.

и  $A'B'$  образуется небольшая зона переохлажденного расплава. Возникшая таким образом нестабильность может быть снята, если граница раздела примет форму изотермы, что и происходит за счет образования двойников роста. Грань двойника может оказаться плоскостью типа  $\{h, h-l, l\}$ , но под углом к плоскости  $AA'$ . Тот же механизм стабилизации границы раздела будет действовать в случае любого кристаллографического направления. Отсюда, таким образом, видно, что монокристалл

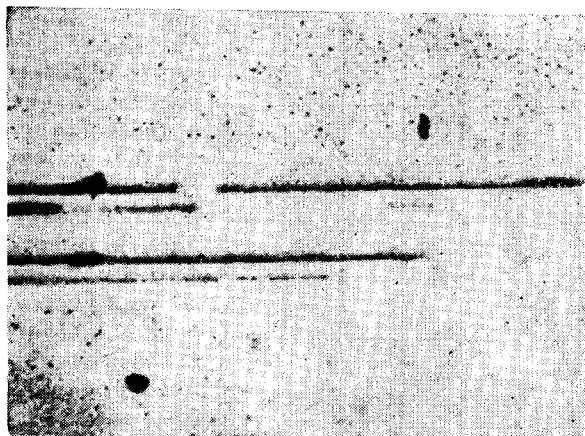


Рис. 22. «Пупырчатая» структура и двойники на границе раздела кристалл — расплав в германии с малой добавкой галлия ( $\times 300$ )<sup>48</sup>.

без двойников роста может быть выращен только при отсутствии критического переохлаждения, необходимого для образования двойников. Последнее достигается соответствующим подбором характера тепловых потоков в системе.

Боллинг и др.<sup>45</sup> показали также на основе своих наблюдений, что энергия границы раздела между твердым и жидким германием выше, чем для металлов, и сильно зависит от ориентации. Этот факт позволил объяснить особенности кристаллизации германия с примесями. Авторы выращивали кристаллы германия с направлением [321], параллельным направ-

лению роста, и с содержанием примеси галлия от 0,014 до 0,75 ат.%. Кристаллы выращивались при таких тепловых условиях, при которых в чистом германии не возникают двойники роста. При содержании галлия выше 0,043 ат.% в кристаллах были обнаружены двойники. Плотность двойников увеличивалась с увеличением содержания галлия. Что касается ячеистой структуры, то при тех условиях роста и концентрациях примеси, которые приводят к образованию ее в металлах, в германии такая структура не возникала. На границе раздела наблюдалась только «пузырчатая» структура (рис. 22), подобная той, которую наблюдали Уолтон<sup>41</sup> и др.<sup>41</sup>. При содержании галлия около 0,2 ат.% появлялась ячеистая структура пирамидального типа, показанная на рис. 23. Количественная связь между содержанием примеси и условиями роста и переходом от гладкой к ячеистой структуре границы раздела не изучалась.

Исходя из теоретических выводов, полученных в предыдущем разделе, следовало бы ожидать, при использованных в работе условиях роста,

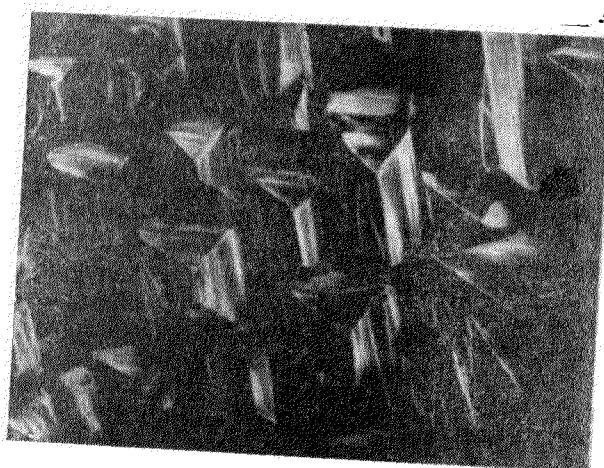


Рис. 23. Пирамидальные ячейки на границе раздела кристалл — расплав в германии с 0,2 ат. % галлия в расплаве ( $\times 150$ )<sup>45</sup>.

образования зоны концентрационного переохлаждения перед границей раздела при содержании галлия порядка 0,01 ат.%. Поскольку ячеистая структура не возникает при содержании галлия меньше 0,2 ат.%, можно сделать вывод о том, что формирование выступов на границе раздела в случае германия затруднено. Это может быть вызвано как различием в механизмах роста между большинством металлов и германием, так и значительным увеличением в случае германия энергии границы раздела при формировании выступов; указанные причины могут, конечно, оказаться эквивалентными.

Небольшое концентрационное переохлаждение в случае германия, очевидно, приводит к образованию двойников роста, а не ячеистой структуры. Боллинг и др.<sup>45</sup> предположили, что, когда переохлаждение (тепловое или концентрационное) достаточно велико, возникшая нестабильность может привести к образованию даже менее выгодно ориентированных двойников. Поскольку концентрационное переохлаждение постоянно вдоль границы раздела, двойники могут возникать в любой точке, исключая края кристаллов, как это и наблюдается в эксперименте.

Увеличение содержания галлия или сурьмы, вероятно, ведет к уменьшению энергии границы раздела кристалл — расплав; при этом начинают

преобладать те же условия, которые встречаются в случае металлов. Действительно, при достаточно большой концентрации примеси в германии возникает ячеистая структура.

Следует указать, что кристаллы германия со слегка изогнутой поверхностью границы раздела, но без двойников роста могут быть выращены методом Чохральского. Очевидно, для возникновения двойников требуется очень значительный изгиб изотермической поверхности.

### ПРОИСХОЖДЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА

Как уже отмечалось, субграницы между соседними, слегка разориентированными по отношению друг к другу участками кристалла могут быть объяснены с помощью понятия о сетке дислокаций. Последующие разделы посвящены рассмотрению субструктур, состоящих из таких разориентированных областей. Предварительно будет обсуждено происхождение дислокаций в кристаллах, выращенных из расплава.

Предложено пять четких механизмов образования дислокаций в кристаллах, выращенных из расплава: 1) распространение дислокаций из затравки в растущий кристалл, 2) распад скоплений вакансий, 3) деформации сдвига, обусловленные тепловыми эффектами или внешними механическими воздействиями, 4) деформации сдвига, вызванные изменениями параметра решетки из-за резких изменений состава, 5) дендритный рост.

Рассмотрим детально каждый из этих механизмов.

1) Если затравочный кристалл содержит дислокации, которые пересекают границу раздела кристалл—расплав, то эти дислокации будут проникать в растущий кристалл. Это является следствием того, что дислокации могут оканчиваться только на свободной поверхности кристалла или на других дислокациях с другой ориентацией. Если бы, однако, не образовалось новых дислокаций, плотность дислокаций уменьшалась бы по мере увеличения длины кристалла, так как дислокации, не параллельные направлению роста, в конце концов оканчиваются на поверхности кристалла. Часть дислокаций, из тех, которые распространяются в направлении роста, также выйдет из игры из-за взаимной аннигиляции дислокаций противоположных знаков.

Таким образом, из расплава в принципе можно вырастить бездислокационные кристаллы, если помешать образованию новых дислокаций во время и после роста. Дэшу<sup>48</sup> действительно удалось получить таким путем бездислокационные кристаллы кремния.

Вырастить бездислокационные металлические и ионные кристаллы, по-видимому, до сих пор не удалось. Очевидно, за исключением кремния и, возможно, других ковалентных кристаллов со структурой алмаза, в настоящее время не представляется возможным исключить образование новых дислокаций во время и (или) после роста.

2) Обычные методы выращивания кристаллов из расплава связаны с наличием температурного градиента в кристалле. Кристалл в контакте с расплавом находится при температуре, близкой к температуре плавления, по мере же удаления от расплава температура кристалла понижается; градиент температур обычно параллелен направлению роста. Так как концентрация вакансий в кристалле является функцией температуры и достигает наибольшей величины при температуре плавления, в участках кристалла вблизи границы раздела будет существовать избыток вакансий. Для установления равновесной концентрации вакансий при снижении температуры требуется уничтожение этого избытка. Предложено несколько механизмов аннигиляции избыточных вакансий. Набарро<sup>49</sup>

предположил, что вакансии мигрируют к поверхности кристалла и там аннигилируют. Расстояние, на которое может переместиться вакансия, легко оценить, если известен коэффициент диффузии для миграции вакансий. Согласно Франку<sup>50</sup> коэффициент диффузии при температуре плавления составляет около  $10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$  или менее для большинства твердых тел. При обычных значениях температурного градиента и скорости роста время, в течение которого кристалл находится при температурах вблизи точки плавления, составляет около  $10^2 \text{ сек}$ . Расстояние, которое может пройти вакансия за данное время, приблизительно равно

$$x \cong \sqrt{D_v t}, \quad (46)$$

где  $x$  — расстояние,  $D_v$  — коэффициент диффузии и  $t$  — время. Подставляя  $D_v = 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$  и  $t = 10^2 \text{ сек}$ , имеем  $x \cong 10^{-2} \text{ см}$ . Так как  $D_v$  уменьшается экспоненциально с уменьшением температуры, расстояние, на которое может мигрировать вакансия, оказывается пренебрежимо малым по сравнению с обычными размерами кристалла при температурах ниже температуры плавления. Таким образом, механизм, предложенный Набарро, не может объяснить аннигиляцию избытка вакансий в кристаллах с размерами порядка нескольких миллиметров и более.

Леклер<sup>51</sup> указал, что имеется также тепловая диффузия вакансий, вызванная наличием температурного градиента. Скорость дрейфа вакансий при этом равна

$$\frac{D_v Q'}{RT^2} \left( \frac{dT}{dx} \right), \quad (47)$$

где  $Q'$  — так называемое тепло переноса, приблизительно равное энергии активации для диффузии вакансий  $Q$ , а  $R$  — газовая постоянная. Если принять, что градиент равен  $\frac{dT}{dx} = 10 \text{ град/см}$ , температура плавления  $1000^\circ \text{ К}$ , энергия активации  $Q = 20\,000 \text{ кал/моль}$  и  $D_v = 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ , то скорость дрейфа будет равна  $1 \cdot 10^{-7} \text{ см/сек}$ . Эта скорость пренебрежима по сравнению с обычными скоростями роста кристаллов, которые составляют примерно  $10^{-3} \text{ см/сек}$ .

Более удачный механизм был предложен Франком<sup>52</sup> и Зейтцем<sup>53</sup>. Они предположили, что при понижении температуры ниже точки плавления избыточные вакансии выпадают в виде скоплений. По Франку<sup>52</sup> и Круссарду<sup>54</sup> наиболее стабильной формой этих скоплений является форма плоского диска. После того как такой диск образовался, он будет служить стоком для других вакансий. Следовательно, при понижении температуры размеры диска будут увеличиваться. По достижении некоторых критических размеров произойдет распад диска с образованием кольца дислокаций, которое может расти дальше посредством механизма переползания дислокаций<sup>55, 56</sup>.

Полученные таким образом кольца могут лежать в различных плоскостях. Рост тех из них, которые лежат в плоскостях, расположенных под углом к направлению роста, в конце концов прекратится. Это произойдет, когда температура снизится настолько, что вакансии уже не смогут из-за уменьшения своей подвижности достигать колец. Те же кольца, которые лежат в плоскостях, параллельных или почти параллельных направлению роста, будут способны расти вдоль кристалла, следуя за границей раздела кристалл — расплав. Этот механизм приведет к образованию дислокационных петель, вытянутых в направлении роста. Длинные стороны такой петли будут проникать в кристалл в форме двух краевых дислокаций.

Указанные идеи были в дальнейшем развиты Чалмерсом<sup>57</sup>, который предложил следующий дополнительный механизм. На рис. 24 изображено сечение растущего кристалла, а  $X$  представляет собой узел решетки на

границе раздела кристалл — расплав. Этот узел может быть занят атомом из расплава или атомом из следующего слоя кристалла. В последнем случае образуется вакансия  $A$ , которая может перейти в расплав, но для которой имеется также вероятность оставаться в кристалле. Вероятность образования вакансии с помощью такого механизма определяется по порядку величины выражением

$$\exp \left( -\frac{Q_D - Q_F}{RT} \right), \quad (48)$$

где  $Q_D$  — энергия активации движения вакансии,  $Q_F$  — энергия активации кристаллизации (более точное определение  $Q_F$  дается в работе <sup>25</sup>). Таким образом, если граница раздела является стационарной и  $Q_D - Q_F < U$  (условие, которое обычно выполняется), где  $U$  — энергия активации образования вакансии, то концентрация вакансий на границе раздела будет превышать равновесную их концентрацию, соответствующую температуре плавления.

При движении границы раздела, т. е. при кристаллизации, кристалл будет захватывать большее число вакансий, так как из-за движения границы раздела число вакансий, уходящих в расплав, будет уменьшаться. Чалмерс предположил далее, что образовавшиеся таким путем вакансии дают скопления в форме «полудисков», ограниченных с одной стороны границей раздела. Такой «полудиск» может распасться с образованием дислокационной «полупетли», как

это показано на рис. 25. По мере продвижения границы раздела два конца этой полупетли будут распространяться в кристалле как две краевые дислокации.

3) Если не ограниченный внешне кристалл находится в области с аксиальным температурным градиентом постоянной величины, то изотермические поверхности в кристалле будут представлять собой участки концентрических сфер. В таком случае, если пренебречь смещениями второго порядка, тепловое расширение не вызовет никаких сдвиговых деформаций в кристалле.

Если температурный градиент в кристалле неоднороден, что обычно имеет место во время и после роста кристалла, изотермические поверхности уже не будут представлять собой участки концентрических сфер. При таких условиях из-за различной величины теплового расширения соседних участков кристалла в решетке возникнут сдвиговые деформации. Смещение любой точки в решетке можно в этом случае считать состоящим из двух частей. Одна часть вызвана тепловым расширением, другая представляет собой так называемую «тепловую деформацию». Последняя может быть интерпретирована следующим образом. Если соседние части кристалла расширяются неодинаково из-за неоднородного распределения температуры, в решетке должны возникнуть разрывы непрерывности. Для сохранения непрерывности необходима, очевидно, дополнительная деформация, в результате которой будет достигнуто совмещение соседних, претерпевших различное расширение участков кристалла. Эта дополнительная деформация и называется «тепловой деформацией».

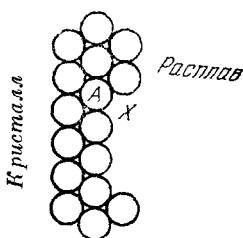


Рис. 24. Образование вакансий на границе раздела кристалл — расплав <sup>57</sup>.

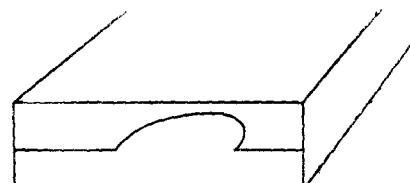


Рис. 25. Образование дислокационной «полупетли».

Если тепловая деформация очень мала, она может быть целиком упругой, т. е. не будет создавать остаточных смещений атомов. За пределами некоторой критической величины, которая зависит от кристалла и температуры, тепловая деформация уже не является упругой и приводит к пластическому течению с образованием новых дислокаций. Кроме того, если пластическая деформация происходит из-за неоднородного теплового расширения кристалла, то обратный процесс будет иметь место, когда кристалл окажется в области с однородным распределением температуры, например при комнатной температуре. При этом вновь произойдет пластическая деформация, и число дислокаций увеличится. В общем, однако, увеличение числа дислокаций при комнатной температуре будет меньшим, чем при повышенных температурах, так как напряжение, необходимое для генерации дислокаций, увеличивается с уменьшением температуры. Особенно это относится к кристаллам кремния и германия, которые не деформируются пластически при температурах ниже 900 и 400° С соответственно.

Исходя из вышеизложенного, можно ожидать, что в общем случае величина тепловой деформации возрастает с увеличением температуры плавления и коэффициента теплового расширения кристалла и с уменьшением его теплопроводности.

Исследования влияния тепловой деформации на образование дислокаций были проведены для кристаллов кремния и германия<sup>58-60</sup>. Эти исследования подтвердили гипотезу о генерации дислокаций из-за наличия тепловой деформации и показали, что в зависимости от степени неоднородности температурного распределения плотность дислокаций в кристалле может быть увеличена в тысячу раз.

Биллих<sup>58</sup> обнаружил, что в кристаллах германия и кремния, выращенных методом Чохральского, плотность дислокаций может быть увеличена при увеличении температурного градиента в кристалле во время роста. С другой стороны, Вагнер<sup>60</sup> показал, что при выращивании кристаллов германия методом Чохральского трудно создать неоднородные температурные градиенты, достаточные для генерации дополнительных дислокаций. Однако быстрое охлаждение кристалла, когда кристалл выводится из контакта с расплавом и помещается в более холодную часть установки для роста, приводило в опытах Вагнера к увеличению плотности дислокаций примерно в 100 раз. Поскольку быстрое охлаждение означает создание больших и обычно неоднородных температурных градиентов, этот экспериментальный факт показывает, что тепловые деформации достаточной величины приводят к образованию дислокаций.

Расхождение в результатах, полученных Вагнером и Биллихом, вызвано, вероятно, различными условиями роста.

В металлах напряжения, вызывающие пластическое течение, обычно много ниже, чем в кремнии и германии. Можно поэтому ожидать, что плотность дислокаций, создаваемых в результате тепловых деформаций, в металлах будет выше, чем в кремнии и германии. Этот вопрос, однако, экспериментально еще не исследован.

Когда кристаллизация происходит в контейнере, как это имеет место в методах Бриджмена и Чалмерса, различие в коэффициентах теплового расширения кристалла и контейнера может вызвать очень сильные напряжения при охлаждении. Такие напряжения могут в свою очередь привести к пластическому течению кристалла и тем самым к увеличению плотности дислокаций.

4) Уже давно существовало предположение, что наличие примеси, создающей сдвиговые деформации в кристалле, может вызвать генерацию дислокаций. Действительно, Госс, Бенсон и Пфайн<sup>61</sup>, исследуя кристаллы

германия, выращенные из расплава, обнаружили ряды дислокаций в участках кристалла с резкими изменениями концентрации примеси. На рис. 26 показана поверхность кристалла германия с 6 ат. % кремния в плоскости, перпендикулярной к границе раздела. Поверхность подвергалась полировка и последующему травлению, которое выявило не только дислокации, но также и флуктуации концентрации примеси, поскольку скорость травления зависит от содержания примеси в кристалле. Горизонтальные линии на рис. 26 параллельны границе раздела и представляют собой участки кристалла с высокой концентрацией кремния. Вдоль некоторых из этих линий видны ряды ямок травления. Отсутствие ямок травления вдоль большей части линий можно объяснить тем, что дислокации образуются лишь после того, как деформация, обусловленная примесями, превысит некоторую критическую величину.

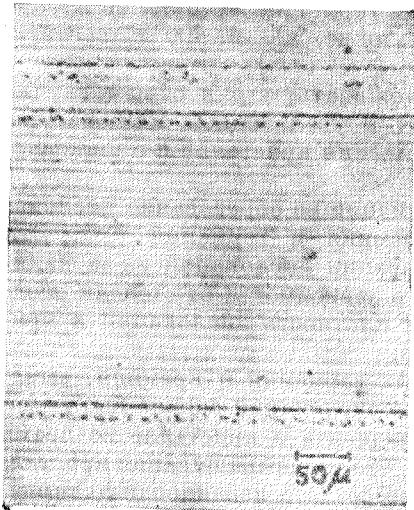


Рис. 26. Поверхность кристалла германия с 6 ат. % кремния в плоскости, перпендикулярной к границе раздела<sup>61</sup>.

Экспериментально определенная плотность дислокаций оказалась равной около 1400 см<sup>-1</sup>. Это является убедительным, поскольку в основу расчета положено допущение о том, что вся упругая деформация снимается путем образования дислокаций. Отсутствие ямок травления вдоль большей части горизонтальных линий на рис. 26 показывает, что это допущение не оправдывается.

Тиллером<sup>62</sup> также была предпринята попытка оценить плотность дислокаций, возникающих при изменении концентрации примеси. Его расчеты, однако, основаны на тех же допущениях.

Отсутствие точных расчетов тем не менее не ставит под сомнение тот факт, что резкие изменения концентрации примеси могут создавать сдвиговые деформации такой величины, которая достаточна для генерации дислокаций.

При некоторых условиях, вероятно, этот механизм может дать существенный вклад в общее число дислокаций, существующих в кристалле, выращенном из расплава. В частности, слабые разориентации между складками волокнистой структуры, которая рассматривалась в предыду-

В работе<sup>61</sup> была сделана попытка оценить плотность дислокаций, образующихся при резком изменении концентрации примеси, в предположении, что вся макроскопическая упругая деформация приводит к образованию дислокаций. Плотность дислокаций определяется полной величиной сдвига, обусловленного наличием атома примеси, делимой на вектор Бюргерса:

$$\delta = \Delta C \left( \frac{da_0}{dC} \right) \frac{1}{a_0 b}, \quad (49)$$

где  $\delta$  — плотность дислокаций,  $\Delta C$  — изменение концентрации примеси,  $da_0/dC$  — изменение параметра решетки при изменении концентрации примеси на единицу,  $a_0$  — параметр решетки и  $b$  — вектор Бюргерса.

Полагая  $\Delta C = 0,1$  ат. % и подставляя в (49) величины, соответствующие примеси кремния в германии, получаем плотность дислокаций около 1200 см<sup>-1</sup>.

Госсом и др.<sup>61</sup> плотность дислокаций оказалась равной около 1400 см<sup>-1</sup>. Это соответствие тем не менее не является убедительным, поскольку в основу расчета положено допущение о том, что вся упругая деформация снимается путем образования дислокаций. Отсутствие ямок травления вдоль большей части горизонтальных линий на рис. 26 показывает, что это допущение не оправдывается.

щем разделе, могут быть вызваны рядами дислокаций, возникших в результате изменения концентрации примеси на складках структуры.

5) При определенных, уже описанных выше, условиях происходит дендритный рост кристаллов. Раствущие дендриты часто оказываются слабо разориентированными по отношению друг к другу. Наряду с другими возможными причинами такие разориентации могут быть вызваны механическим изгибом тонкого кончика дендрита из-за конвекционных токов или механических вибраций.

Какой-либо особый механизм возникновения этих разориентаций неизвестен. Разориентация отдельных дендритов приводит к образованию краевых, винтовых или смешанных дислокаций, когда соседние разориентированные дендриты приходят в контакт друг с другом.

В ряде работ<sup>26, 63</sup> был подтвержден такой механизм образования дислокаций. Особое проявление этого механизма было обнаружено Форти и Гибсоном<sup>64</sup>. Авторы исследовали дендритный рост кристаллов хлористого натрия, хлористого калия и смешанных кристаллов этих солей. На рис. 27 показана типичная картина дендритно-закристаллизованного расплава для случая смешанного кристалла. Вдоль поверхности контакта между соседними дендритами заметно большое число прямоугольных ямок травления. Рис. 28 показывает ту же поверхность при большем увеличении. Специальное травление кристаллов в этой работе не проводилось. Предполагается, что эффект травления вызван просто влажным воздухом. Ряды ямок представляют собой, вероятно, ряды дислокаций, образующих субграницы. Природа этих субграниц не изучалась.

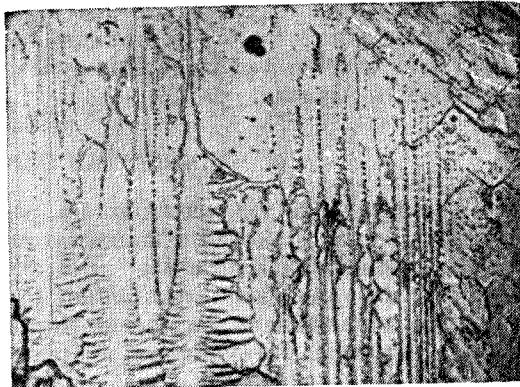


Рис. 27. Общий вид дендритно-закристаллизованного расплава  $\text{NaCl} - \text{KCl}$  ( $\times 50$ )<sup>64</sup>.

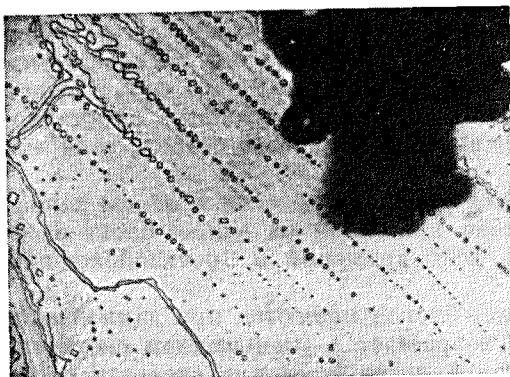


Рис. 28. Ямки травления вдоль границ между дендритами в кристалле  $\text{NaCl} - \text{KCl}$  ( $\times 150$ )<sup>64</sup>.

ная величина переохлаждения<sup>23</sup>. Это означает, что зародыш будет окружен переохлажденным расплавом, т. е. будет иметь место дендритный рост зародыша, приводящий к образованию дислокаций. Таким образом, наличие дислокаций оказывается, по-видимому, внутренне присущим любому зародышу кристаллизации. Поэтому бездислокационный кристалл может быть получен только при условии, если помешать последующему образованию дислокаций и постепенно уничтожить дислокации в зародыше.

## ПЛОТНОСТЬ ДИСЛОКАЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ

Плотность дислокаций в кристаллах можно оценить из опытов по дифракции рентгеновских лучей и из металлографических данных<sup>73</sup>. Для металлических кристаллов, выращенных из расплава, эти оценки дают величину в пределах от  $10^6$  до  $10^8 \text{ см}^{-2}$ . В ионных кристаллах плотность дислокаций находится в пределах от  $10^4$  до  $10^8 \text{ см}^{-2}$ . Как уже упоминалось, могут быть выращены бездислокационные кристаллы кремния и германия.

Существенная доля дислокаций, обнаруживаемых в кристаллах, содержится обычно в субграницах субструктур, которые рассматриваются в следующем разделе.

## СТОЛБЧАТАЯ СУБСТРУКТУРА

В кристаллах, выращенных из расплава, часто наблюдается субструктура, очень близкая к линейчатому типу структуры (lineage structure), предложенной Бюргером<sup>10</sup>. Эта субструктура образована участками кристалла в форме вытянутых блоков (столбиков), разделенных субграницами. Она наблюдалась во многих металлах и других кристаллах и была детально изучена Тегсунианом и Чалмерсом<sup>20</sup>. Авторы назвали такую структуру «полосчатой»\*) («striations») и предложили механизм ее образования. Исследования в указанной работе проводились на кристаллах олова чистоты 99,987% с заданной ориентацией.

Рассмотрим прежде всего характерные особенности столбчатой субструктуры, которую наблюдали Тегсуниан и Чалмерс.

1) Блоки столбчатой структуры имеют примерно квадратное сечение со стороной порядка 1 мм.

2) Разориентация между соседними блоками всегда представляет собой поворот на угол в пределах от 0,25 до 5° вокруг оси, приблизительно параллельной оси образца.

3) При малых скоростях роста блоки стремятся расположиться в направлении, параллельном направлению теплового потока, независимо от ориентации кристалла. При больших скоростях они располагаются преимущественно в направлении [110] в случае кристаллов олова. В общем случае их направление всегда заключено между определенным металлографическим направлением и направлением теплового потока, если эти направления не совпадают.

4) В данном кристалле сумма всех вращений решетки в одном направлении, при последовательном обходе кристалла от одного блока к соседнему, почти точно равна сумме всех вращений в противоположном направлении.

5) Поперечные размеры (ширина) блоков меняются при данной скорости роста, но в среднем ширина возрастает с уменьшением скорости. Практически ширина изменяется примерно от 1 мм при скорости роста 1 мм/мин до примерно 0,25 мм при скорости 10 мм/мин.

6) Средняя разориентация между соседними блоками увеличивается с уменьшением скорости роста.

7) Блоки столбчатой структуры термически стабильны. Их стабильность была проверена отжигом кристаллов олова в течение 120 и 240 часов при 227° С (температура плавления олова 232° С). Визуальные исследования отожженных кристаллов, так же как и лауэграммы на отражение,

\*) В русской литературе существует более удачный термин: «столбчатая» структура, которым мы и будем пользоваться в дальнейшем.

показали, что отжиг не приводит к каким-либо изменениям положения границ блоков или их разориентации.

8) Образование новых блоков требует инкубационного периода, тем более длительного, чем меньше скорость роста кристалла. Например, в кристаллах, выращенных со скоростью 2,5 и 7 мм/мин, инкубационная длина составляла около 30 и 10 мм соответственно.

9) Разориентация пары блоков, возникших после инкубационного периода, увеличивается от нуля до некоторой постоянной величины на расстоянии порядка 10 мм.

10) Более медленные скорости роста дают более быстрое увеличение разориентации между парой таких блоков.

На рис. 29 представлен схематический вид поперечного сечения кристалла со столбчатой структурой. На рис. 30 видны блоки столбчатой структуры на верхней поверхности монокристалла олова, выращенного из расплава. Затравка находилась в верхней правой части образца. Блоки столбчатой структуры не могли поэтому проникнуть из затравки в нижнюю правую часть образца, и в этой части можно видеть свободную от блоков область, соответствующую инкубационному периоду.

Изложенные результаты были объяснены Тегсунианом и Чалмерсом на основе механизма генерации дислокаций, связанного с распадом дисков

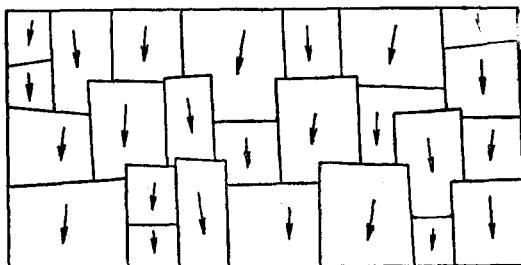


Рис. 29. Схематический вид поперечного сечения кристалла со столбчатой структурой<sup>20</sup>.



Рис. 30. Блоки столбчатой структуры на верхней поверхности кристалла олова<sup>20</sup>.

вакансий. При относительно высоких температурах вблизи границы раздела кристалл — расплав, где образуются дислокации, подвижность их должна быть довольно высокой. Как указал Коттрелл<sup>65</sup>, эти дислокации имеют тенденцию объединяться в ряды дислокаций одинакового знака, причем так, что отдельные дислокации лежат в разных плоскостях. Такое объединение дислокаций должно приводить к образованию малоугольных субграниц, которые действительно наблюдаются в эксперименте. Так как каждый диск вакансий дает при распаде пару дислокаций противоположного знака, следует ожидать образования равного числа рядов дислокаций с противоположными знаками, которые приведут к равным поворотам блоков в противоположных направлениях.

При данной величине температурного градиента в кристалле время, в течение которого дислокации обладают подвижностью, достаточной для объединения в ряды, будет уменьшаться с увеличением скорости роста. Расстояние между рядами дислокаций и, следовательно, ширина блоков должны поэтому также уменьшаться с увеличением скорости роста, что и наблюдается на опыте.

Тегсуниан и Чалмерс оценили плотность дислокаций, содержащихся в субграницах столбчатой структуры. Их оценка основывалась на простом предположении, что наличие ряда дислокаций приводит к разориентации

$$\theta \approx \frac{b}{h}, \quad (50)$$

где  $\theta$  — угол разориентации,  $b$  — вектор Бюргерса и  $h$  — расстояние между дислокациями одного ряда.

Оказалось, что число дислокаций на квадратный сантиметр поперечного сечения кристалла порядка  $10^7$ . Таким образом, если бы полная плотность дислокаций в исследованных кристаллах составляла  $10^8 \text{ см}^{-2}$ , то около 10% всех дислокаций содержалось бы в субграницах столб-

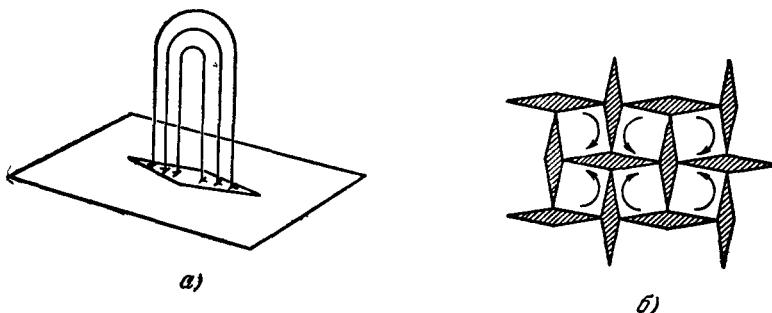


Рис. 31. Система дислокационных петель в кристалле <sup>65</sup>.

а) Удаленный ромбический участок кристаллической плоскости; б) повороты в решетке, вызванные системами дислокационных петель.

чатой структуры. Ноггл и Келер <sup>69</sup>, более детально исследуя плотность дислокаций в кристаллах, также нашли, что около 10% дислокаций, имеющихся в кристалле, содержится в таких субграницах.

Изложенные выше идеи были развиты в дальнейшем Франком <sup>66</sup>. Франк показал, что наличие системы дислокационных петель эквивалентно удалению из каждой кристаллической плоскости узкого ромба (рис. 31, а). Франк также предположил, что расположение систем дислокационных петель должно быть таким, как это показано на рис. 31, б. Такое расположение соответствует созданию наименьших напряжений в решетке. Удаление из кристалла части вещества в форме ромбических призм приведет к повороту отдельных участков кристалла, расположенных между этими призмами, причем, как это видно из рис. 31, б, поворот соседних участков будет происходить в противоположных направлениях.

Такой механизм должен приводить к углам поворота, равным доле удаленного вещества. Эксперимент, однако, показывает, что угол разориентации сначала увеличивается с расстоянием вдоль кристалла, а затем достигает некоторой постоянной величины, много большей, чем доля удаленного вещества. Чтобы объяснить этот факт, Франк предположил, что дислокационные петли притягиваются к границе раздела кристалл — расплав так, что при образовании достаточно большого числа петель наружные петли смогут достичь границы раздела (рис. 32). При этом они

перестают быть эффективными в удалении избыточных вакансий за счет своего удлинения и начинают раздвигаться в стороны посредством механизма переползания. В области между этими петлями может возникнуть тогда новая дислокационная петля (рис. 32, *в*), так что число дислокаций и разориентация границ будут увеличиваться, пока скорость образования

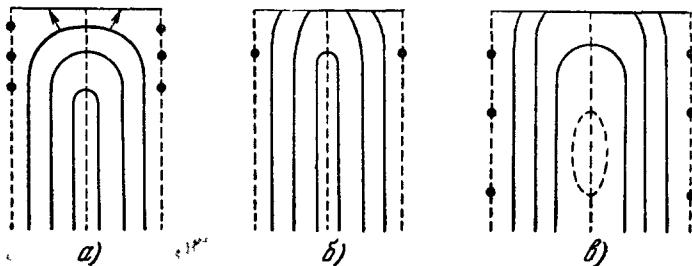


Рис. 32. Последовательные положения дислокационных петель, притягиваемых к границе раздела.

новых петель не окажется скомпенсированной скоростью аннигиляции дислокаций противоположных знаков.

Исходя из такого механизма, можно рассчитать примерную ширину блоков столбчатой структуры. Равновесное число вакансий в кристалле при температуре плавления  $T_M$  равно

$$N_M \cong \exp\left(-\frac{u}{kT_M}\right), \quad (51)$$

где  $u$  — энергия образования вакансий и  $k$  — постоянная Больцмана. Если  $dT/dx$  — температурный градиент в кристалле, то температура в кристалле на расстоянии  $x$  от границы раздела есть

$$T = T_M - x \frac{dT}{dx}. \quad (52)$$

Равновесное число вакансий при температуре  $T$  равно

$$N \cong \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) = \exp\left\{-\frac{u}{k\left[T_M - x\left(\frac{dT}{dx}\right)\right]}\right\}, \quad (53)$$

или

$$N \cong \exp\left\{-\frac{u}{kT_M\left[1 - \frac{x}{T_M}\left(\frac{dT}{dx}\right)\right]}\right\}. \quad (54)$$

Разлагая в ряд  $\left(1 - \frac{x}{T_M} \frac{dT}{dx}\right)^{-1}$  и ограничиваясь первыми двумя членами разложения, имеем

$$N \cong \exp\left(-\frac{u}{kT_M}\right) \exp\left(-\frac{ux}{kT_M^2} \frac{dT}{dx}\right) \cong N_M \exp\left(-\frac{ux}{kT_M^2} \frac{dT}{dx}\right). \quad (55)$$

Число вакансий  $N_M$  уменьшится в  $e$  раз на расстоянии  $x$  от границы раздела, которое можно определить из условия

$$\frac{ux}{kT_M^2} \frac{dT}{dx} = 1. \quad (56)$$

Отсюда

$$x = \frac{kT_M^2}{u\left(\frac{dT}{dx}\right)}. \quad (57)$$

Такое уменьшение числа вакансий произойдет за время

$$t = \frac{kT_M^2}{Ru \left( \frac{dT}{dx} \right)}, \quad (58)$$

где  $R$  — скорость роста.

Расстояние  $l$ , на которое смогут за это время продиффундировать ваканси, равно

$$l \cong \left[ \frac{D_v k T_M^2}{Ru \left( \frac{dT}{dx} \right)} \right]^{1/2}. \quad (59)$$

Подставим в (59) значения:  $D_v = 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек,  $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/град,  $T_M = 1000^\circ$  К,  $u = 2 \cdot 10^{-12}$  эрг,  $\frac{dT}{dx} = 10$  град/см,  $R = 10^{-3}$  см/сек. Тогда для  $l$  получается значение  $l \cong 0,8$  мм, что хорошо согласуется со средней величиной ширины блоков, которые наблюдали Тегсунян и Чалмерс. Полученные ими результаты сведены в таблицу, из которой следует, что если считать температурный градиент одинаковым при всех использованных скоростях роста, то ширина блоков  $l$  оказывается примерно пропорциональной  $R^{-1/2}$ , как это и должно быть согласно формуле (59).

Скорость роста $R$ , мм/мин	Средняя ширина блоков $l$ , мм	$lR^{1/2}$	Скорость роста $R$ , мм/мин	Средняя ширина блоков $l$ , мм	$lR^{1/2}$
0 — 1,0	1,20	0,85	2,5—3,5	0,50	0,87
0,5—1,5	1,05	1,05	3,0—4,0	0,45	0,84
1,0—2,0	0,85	1,04	3,5—4,5	0,40	0,80
1,5—2,5	0,75	1,06	5,5—6,5	0,35	0,86
2,0—3,0	0,60	0,95	9,0—10,0	0,25	0,77

Формула (59) показывает, что  $l$  пропорционально  $R^{-1/2}$  и  $(dT/dx)^{-1/2}$ . Поэтому при достаточно малых скоростях роста и температурных градиентах ширина блоков будет сравнимой с поперечными размерами кристалла. При таких условиях должны расти кристаллы без столбчатой структуры. Действительно, использование малых скоростей роста и малых градиентов дает возможность получать кристаллы, полностью или частично свободные от такой структуры.

Необходимость инкубационного периода при формировании блоков столбчатой структуры качественно можно объяснить следующим образом. Когда пересыщение вакансиями в кристалле достигнет определенной величины, начинается образование дисков вакансий. При данной величине температурного градиента это пересыщение устанавливается на вполне определенном расстоянии от границы раздела. Начиная с этого расстояния, происходит генерация дислокаций со скоростью, пропорциональной скорости роста, и объединение их в ряды. Плотность дислокаций в рядах должна, однако, достичь определенной величины, прежде чем обусловленная рядами дислокаций разориентация станет измеримой. Такое объяснение, действительно, приводит к тому, что инкубационная длина должна увеличиваться с уменьшением скорости роста.

Таким образом, большая часть экспериментально наблюдаемых особенностей столбчатой структуры может быть объяснена по крайней мере качественно.

Ост и Чалмерс<sup>67</sup>, исследуя монокристаллы алюминия, выращенные методом Чалмерса, описали еще один способ получения кристаллов без

столбчатой структуры. Этот способ основан на двух свойствах структуры: 1) зависимости направления блоков от ориентации и скорости роста кристалла и 2) необходимости инкубационного периода для образования блоков в любом участке кристалла, в который не проникли блоки, образовавшиеся ранее.

Уже отмечалось, что блоки столбчатой структуры имеют тенденцию ориентироваться в направлении теплового потока при малых скоростях роста и в направлении, совпадающем с одним из главных кристаллографических направлений, при больших скоростях. В алюминии (и вообще во всех гранецентрированных кубических металлах) этим направлением является  $\langle 100 \rangle$ . Что касается инкубационной длины, то она, как уже указывалось, уменьшается с увеличением скорости роста и для того диапазона скоростей, которые обычно встречаются в лабораторной практике, лежит в пределах примерно от одного до нескольких сантиметров.

Ост и Чалмерс выращивали свои кристаллы, используя два различных типа условий роста. В первом случае кристаллы росли преимущественно при аксиальном тепловом потоке, но с небольшой подачей тепла в растущий кристалл в радиальном направлении. При таких условиях граница раздела кристалл — расплав оказывается выпуклой по отношению к расплаву, как это показано на рис. 33, а. Во втором случае создавался такой тепловой поток, который обеспечивал наклоненную к оси образца границу раздела (рис. 33, б).

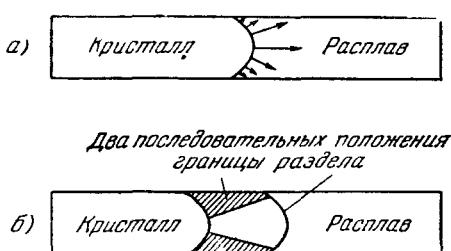
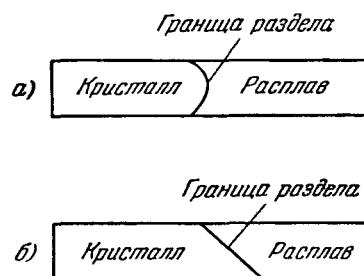


Рис. 34. а) Направление блоков столбчатой структуры при малых скоростях роста; б) участки кристалла без столбчатой структуры.

инкубационная длина может оказаться меньше, чем расстояние по нормали от границы раздела до внешней поверхности кристалла; в таком случае края кристалла не должны иметь столбчатой структуры.

Кривизну границы раздела можно увеличить, увеличивая температурный градиент в кристалле. Если уменьшать поперечные размеры кристалла и увеличивать температурный градиент, то центральная часть кристалла, в которой происходит образование блоков, может быть сделана меньшей, чем средняя их ширина. При таких условиях должны расти кристаллы, полностью свободные от столбчатой структуры.

При выращивании кристалла в направлении, которое образует большой угол со всеми направлениями  $\langle 100 \rangle$ , блоки столбчатой структуры будут располагаться при высоких скоростях роста вдоль ближайшего

направления  $\langle 100 \rangle$ . Если кратчайшее расстояние от границы раздела до внешней поверхности кристалла вдоль этого направления будет меньше инкубационной длины, то также должны получаться кристаллы без столбчатой структуры.

При использовании условий второго типа (рис. 33, б) получаем аналогичным образом, что при малых скоростях роста и для кристаллов любой ориентации столбчатая структура не будет образовываться, если максимальное расстояние вдоль нормали от границы раздела до внешней поверхности кристалла превышает инкубационную длину.

Если кристалл растет так, что направление его роста образует большой угол с одним из направлений  $\langle 100 \rangle$ , а граница раздела примерно перпендикулярна к нему, то блоки столбчатой структуры будут располагаться вдоль этого же направления (последнее приблизительно совпадает с направлением теплового потока). В этом случае можно получить кристаллы без столбчатой структуры, даже при более высоких скоростях роста, при условии, что инкубационная длина не будет меньше максимального расстояния по нормали от границы раздела до внешней поверхности кристалла. Все перечисленные выше выводы были подтверждены Остом и Чалмерсом<sup>67</sup>.

С точки зрения исследования столбчатой структуры очень интересной представляется работа Ноггla и Келера<sup>68</sup>. Ноггл выращивал монокристаллы алюминия методом Бриджмена, используя так называемую «мягкую форму». Образец алюминия, имеющий форму стержня, помещался в алюндовый тигель с размерами, большими чем размеры образца, и засыпался мелким порошком окиси алюминия. Таким образом, получалась мягкая форма с очень малой теплопроводностью. Выращивание кристаллов в этой форме производилось обычным способом.

Большая часть кристаллов, выращенных таким методом, имела малое число блоков столбчатой структуры с малыми угловыми разориентациями. Ноггл и Келер исследовали степень совершенства этих кристаллов, используя рентгеновский метод, развитый Ламбб и др.<sup>70</sup>. Было обнаружено, что примерно для 50% образцов плотность дислокаций в субграницах столбчатой структуры составляла около  $10^5 \text{ см}^{-2}$ , т. е. на два порядка меньше, чем в опытах Тегсунiana и Чалмерса. Полная плотность дислокаций в этих же кристаллах имела величину порядка  $10^6 \text{ см}^{-2}$ . Для остальных образцов разориентация блоков достигала  $0,5^\circ$  и более; плотность дислокаций в этих образцах не определялась.

Ноггл и Келер объяснили совершенство своих кристаллов тем, что рост их происходил в мягкой форме, имеющей малую теплопроводность. Мягкая форма уменьшает напряжения, обусловленные различием коэффициентов теплового расширения кристалла и контейнера, а малая теплопроводность, уменьшая радиальный поток тепла из кристалла, способствует созданию строго аксиального теплового потока. Последнее обстоятельство в свою очередь уменьшает тепловые деформации во время роста.

Келли и Вей<sup>71</sup> также исследовали совершенство кристаллов алюминия, выращенных методом Ноггла, используя для этого методику узкого рентгеновского пучка<sup>72</sup>. Их кристаллы оказались очень совершенными в областях, заключенных между соседними субграницами столбчатой структуры. Разориентация этих субграниц менялась от 1 до  $20'$ , что значительно меньше обычно встречающихся величин.

Чтобы различить эффекты мягкости формы и ее низкой теплопроводности, Келли и Вей вырастили один кристалл алюминия в жесткой глиняной форме, теплопроводность которой была близка к теплопроводности окиси алюминия. Степень совершенства этого кристалла оказалась такой же, как и у кристаллов, выращенных в мягкой форме. На основании этого

был сделан вывод, что совершенство кристаллов, выращенных методом Ноггla, обусловлено малой теплопроводностью формы, а не ее мягкостью.

Описанный выше механизм образования столбчатой структуры в металлических кристаллах, по-видимому, неприменим к кристаллам кремния и германия. Это подтверждается тем фактом, что из расплава могут быть выращены большие (несколько сантиметров в поперечнике) бездислокационные кристаллы кремния и германия. Металлические кристаллы, выращенные при аналогичных условиях, содержат большое число дислокаций и обладают столбчатой структурой.

Для ионных кристаллов не существует достаточно систематических экспериментальных данных в этой области. Тем не менее некоторые выводы могут быть сделаны на основании исследований степени совершенства кристаллов фтористого лития, проведенных Уошберном и Надб<sup>74</sup>. Кристаллы фтористого лития диаметром около 5 мм выращивались из расплава с помощью модифицированного метода Чохральского. Для одной серии кристаллов скорость роста составляла 1 мм/мин, а температурный градиент 3 град/мм, для другой — соответственно 10 мм/мин и 17 град/мм. В кристаллах обеих серий как плотность дислокаций ( $10^4$ — $10^5$  см<sup>-2</sup>), так и разорIENTATION субграниц и их расположение оказались очень близкими. Однако случайное прилипание кристалла к графитовой поверхности во время роста или умышленное создание значительных тепловых напряжений в кристалле приводили к значительному увеличению плотности дислокаций. Таким образом, эти результаты показывают, что сильные изменения скорости роста и температурного градиента не вызывают заметных изменений плотности дислокаций. На основании этого Уошберн и Надб заключили, что механизм генерации дислокаций, связанный с распадом скоплений вакансий, не является в данном случае существенным. Авторы высказали предположение, что все дислокации в исследованных ими кристаллах обусловлены напряжениями, по тем или иным причинам возникающими в кристаллах во время роста.

Результаты, полученные при изучении кристаллов фтористого лития, качественно похожи на результаты Вагнера<sup>60</sup> для случая кристаллов германия. Это позволяет предположить, что в кристаллах фтористого лития, а может быть, и во всех щелочно-галоидных кристаллах имеют место же механизмы генерации дислокаций, что и в кристаллах кремния и германия.

В заключение следует отметить, что возникновение субграниц столбчатой структуры нельзя объяснить полигонизацией<sup>65</sup>, которая происходит при нагревании пластически деформированных кристаллов или следует за пластической деформацией при повышенных температурах.

#### СВЯЗЬ МЕЖДУ СТОЛБЧАТОЙ И ПРИМЕСНОЙ СУБСТРУКТУРАМИ

В разделе, посвященном примесной субструктуре, уже отмечалось, что при высоких скоростях роста складки волокнистой структуры стремятся приблизиться к определенным кристаллографическим направлениям, а при малых скоростях они имеют тенденцию располагаться параллельно направлению теплового потока. Зависимость направления складок от ориентации кристалла и скорости роста оказывается, таким образом, аналогичной той же зависимости для блоков столбчатой структуры. При увеличении скорости роста кристалла как складки, так и блоки столбчатой структуры стремятся расположиться вдоль одного и того же кристаллографического направления.

Связь между волокнистой и столбчатой субструктурами исследовалась в работе<sup>75</sup>. Авторы обнаружили, что складки обычно сопровож-

даются субграницами столбчатой структуры, по крайней мере на свободных поверхностях кристалла. Аналогичный результат был получен Этутером и Чалмерсом <sup>76</sup>, которые исследовали влияние примеси на образование столбчатой структуры в кристаллах олова и свинца, выращенных методом Чалмерса. Авторы нашли, что в кристаллах олова (чистоты 99,998%) и свинца (чистоты 99,999%) блоки столбчатой структуры имеют непрямые, прерывистые границы (рис. 35). В работе ничего не говорится о складках в этих кристаллах, однако при такой чистоте вещества и при использованных в работе скоростях роста образование складок представляется маловероятным <sup>41</sup>. Малые добавки (порядка 0,01%) различных примесей приводили к спрямлению субграниц блоков и к образованию складок, субграницы которых совпадали с субграницами блоков. Опыт показал, что концентрация примеси, при которой происходит спрямление субграниц, связана с коэффициентом распределения примеси в кристалле. Эта связь оказалась аналогичной связи между коэффициентом распределения примеси и образованием в кристалле волокнистой структуры. На основании

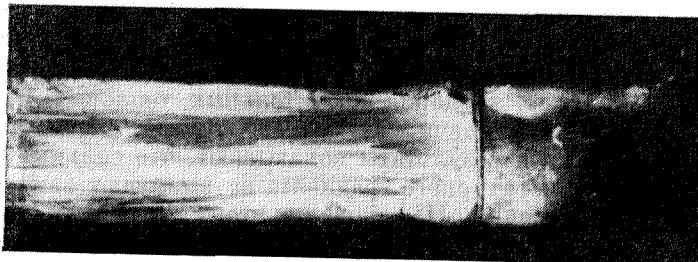


Рис. 35. Блоки столбчатой структуры на верхней поверхности очень чистого кристалла олова <sup>76</sup>.

этого можно, очевидно, предположить, что ориентация субграниц столбчатой структуры определяется направлением складок волокнистой структуры. Когда последняя отсутствует, субграницы столбчатой структуры имеют нерегулярный, прерывистый характер.

Описанные выше факты можно объяснить следующим образом. При высоких температурах, при которых происходит образование столбчатой структуры, субграницы ее довольно подвижны и могут мигрировать в кристалле. Если во время своего движения субграница попадет в «выемку», неизбежно возникающую в процессе образования складок, она может оказаться закрепленной и будет следовать за формирующейся складкой. Любое последующее смещение субграницы приводит к увеличению ее поверхности, а следовательно, и ее энергии. Этутером и Чалмерсом был предложен также другой механизм. Упругая энергия краевых дислокаций может быть уменьшена в результате сегрегации на них примесных атомов. То же самое относится и к рядам краевых дислокаций, из которых, как принято считать, состоят субграницы столбчатой структуры. Эти субграницы поэтому будут иметь тенденцию располагаться вдоль областей с высокой концентрацией примеси, так как при этом может быть уменьшена их упругая энергия. Области же высокой концентрации примеси совпадают со складками волокнистой структуры.

Причины зависимости направления складок от кристаллографической ориентации в настоящее время неясны, тем не менее можно предложить следующее объяснение. Представляется вероятным, что направление складок определяется ступенчатой структурой границы раздела кристалл—расплав, описанной Эльбаумом и Чалмерсом <sup>46</sup>. Ступеньки границы разде-

ла имеют значительно меньшие по сравнению со складками размеры. Процесс кристаллизации, по-видимому, происходит путем радиального распространения таких ступенек.

Как уже отмечалось выше, волокнистая структура кристалла проявляется в виде ячеек на поверхности границы раздела кристалл — расплав. Выпуклая часть ячеек состоит из многих ступенек, как это показано на рис. 36. Если направление роста кристалла совпадает с определенным кристаллографическим направлением, ступенчатая структура ячеек может оказаться симметричной по отношению к направлению роста. В других случаях ступеньки будут наклонены к оси роста (см. рис. 36). Возможно, что такая асимметрия приводит к наложению ступенек одной ячейки на ступеньки другой, что должно изменять направление складок, которые, как уже было показано, являются отражением ячеистой структуры границы раздела.

Когда направление складок приблизится к направлению, для которого ступенчатая структура ячейки окажется симметричной, процесс наложения прекратится и рост кристалла будет продолжаться без дальнейших изменений. Детали этого механизма до сих пор не исследованы.



Рис. 36. Ступенчатая структура границы раздела кристалла свинца ( $\times 176$ )<sup>46</sup>.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. Friedrich, P. Knipping und M. von Laue, Sitzber. math. physikal. Klasse Bayer. Akad. Wiss., München (1912), стр. 303.
2. W. Friedrich, P. Knipping und M. von Laue, Ann. d. Phys. (Lpz.) 41, 971 (1913).
3. M. von Laue and F. Tank, Ann. d. Phys. (Lpz.) 41, 1003 (1913).
4. C. G. Darwin, Phil. Mag. 27, 315 (1914).
5. C. G. Darwin, Phil. Mag. 27, 685 (1914).
6. A. H. Compton, Phys. Rev. 9, 29 (1917).
7. C. G. Darwin, Phil. Mag. 43, 800 (1922).
8. P. P. Ewald, Phys. Z. 26, 29 (1925).
9. W. L. Bragg, C. G. Darwin and R. W. James, Phil. Mag. 1, 897 (1926).
10. M. J. Bürger, Z. Kristallogr. 89, 195, 242 (1934).
11. M. Renninger, Z. Kristallogr. 89, 344 (1934).
12. A. B. Greninger, Trans. Amer. Inst. Min. (Metal.) Engrs. 117, 61, 75 (1935).
13. G. L. Taylor, Proc. Roy. Soc. A145, 362 (1934).
14. E. Orowan, Z. Phys. 89, 634 (1934).
15. J. M. Bürgers, Proc. Kon. Akad. Wet. Amst. 42, 293 (1939).
16. J. M. Bürgers, Proc. Phys. Soc. Lond. 52, 23 (1940).
17. W. L. Bragg, Proc. Phys. Soc. Lond. 52, 54, 1940.
18. F. C. Frank, Symposium on the Plastic Deformation of Crystalline Solids, Mellon Institute, Pittsburgh, 1950, стр. 150.
19. L. Graf, Z. Phys. 121, 73 (1943).
20. E. Teightsoonian and B. Chalmers, Canad. J. Phys. 29, 370 (1951); 30, 388 (1952).
21. R. B. Pond and S. W. Kessler, J. Metals (N. Y.) 3, 1156 (1951).
22. J. W. Rutter and B. Chalmers, Canad. J. Phys. 31, 15 (1953).
23. J. H. Hollomon and D. Turnbull, Progr. Metal. Phys. 4, 333 (1953).
24. B. Chalmers, A. S. M. Seminar on Impurities and Imperfections, 1955, стр. 84.
25. K. A. Jackson and B. Chalmers, Canad. J. Phys. 34, 473 (1956).

26. F. Weinberg and B. Chalmers, *Canad. J. Phys.* **29**, 382 (1951); **30**, 488 (1952).
27. J. V. Czochralski, *Z. phys. Chem.* **92**, 219 (1918).
28. P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad. Sci.* **58**, 165 (1923); **60**, 305 (1925).
29. B. Chalmers, *Proc. Roy. Soc. A175*, 100 (1940); *Canad. J. Phys.* **31**, 132 (1953).
30. W. G. Pfann, *J. Metals (N. Y.)* **4**, 747, 1952.
31. W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers, *Acta Metallurgica* **1**, 428 (1953).
32. C. Wagner, *J. Metals (N. Y.)* **6**, 154 (1954).
33. J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford University Press, 1946, стр. 201.
34. V. G. Smith, W. A. Tiller and J. W. Rutter, *Canad. J. Phys.* **33**, 723 (1955).
35. J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **21**, 1987 (1953).
36. W. G. Cochran, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **30**, 365 (1934).
37. M. T. Stewart, R. W. Thomas, K. Waughope, W. C. Winegard and B. Chalmers, *Phys. Rev.* **83**, 657 (1951).
38. P. R. Camp, *J. Appl. Phys.* **25**, 459 (1954).
39. W. G. Pfann, *Zone Melting*, J. Wiley and Sons, New York, 1957.
40. M. Smialowski, *Z. Metallkunde* **29**, 133 (1937).
41. D. Walton, W. A. Tiller, J. W. Rutter and W. C. Winegard, *J. Metals (N. Y.)* **7**, 1023 (1955).
42. W. A. Tiller and J. W. Rutter, *Canad. J. Phys.* **34**, 96 (1956).
43. K. F. Hulme, *Acta Metallurgica* **2**, 810 (1954).
44. V. Damiano and M. Hermann, *Trans. Amer. Inst. Min. (Metal.) Engrs.* **215**, 136 (1959).
45. G. F. Bolling, W. A. Tiller and J. W. Rutter, *Canad. J. Phys.* **34**, 234 (1956).
46. C. Elbaum and B. Chalmers, *Canad. J. Phys.* **33**, 196 (1955).
47. E. Billing, *J. Inst. Met.* **83**, 53 (1954/55); *Proc. Roy. Soc. A229*, 346 (1955).
48. W. C. Dash, *J. Appl. Phys.* **29**, 736 (1958); **30**, 459 (1959).
49. F. R. N. Nabarro, *Rep. Conf. on Strength of Solids*, *Phys. Soc. London* (1948), стр. 75.
50. F. C. Frank, *Deformation and Flow of Solids*, UITAM Colloquium, Madrid, 1955, стр. 73.
51. A. D. Le Claire, *Phys. Rev.* **93**, 344 (1954).
52. F. C. Frank, *Symposium on Plastic Deformation of Crystalline Solids*, Mellon Inst. Pittsburgh, 1950, стр. 89.
53. F. Seitz, *Phys. Rev.* **79**, 890 (1950).
54. C. Crussard, *Métaux et corros.* **25**, 203 (1950).
55. N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc. London* **B64**, 729 (1951).
56. A. H. Cottrell, *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1953, стр. 182.
57. B. Chalmers, *J. Metals (N. Y.)* **6**, 519 (1954).
58. E. Billing, *Proc. Roy. Soc. A235*, 37 (1956).
59. P. Penning, *Philips Res. Repts.* **13**, 79 (1958).
60. R. S. Wagner, *J. Appl. Phys.* (в печати).
61. A. J. Goss, K. E. Benson and W. G. Pfann, *Acta Metallurgica* **4**, 332 (1956).
62. W. A. Tiller, *J. Appl. Phys.* **29**, 611 (1958).
63. A. J. Forty and F. C. Frank, *J. Phys. Soc. Japan* **10**, 656 (1955).
64. A. J. Forty and J. G. Gibson, *Acta Metallurgica* **6**, 137 (1958).
65. A. H. Cottrell, *Progr. Metal. Phys.* **1**, 77 (1949).
66. F. C. Frank, *Deformation and Flow of Solids*, UITAM Colloquium, Madrid, 1955, стр. 73.
67. K. T. Aust and B. Chalmers, *Canad. J. Phys.* **36**, 977 (1958).
68. T. S. Noggle, *Rev. Sci. Instr.* **24**, 184 (1953).
69. T. S. Noggle and J. S. Koehler, *Acta Metallurgica* **3**, 260 (1955).
70. H. Lambot, L. Vassamillet and L. Dejace, *Acta Metallurgica* **1**, 711 (1953).
71. A. Kelly and C. T. Wei, *J. Metals (N. Y.)* **7**, 1041 (1955).
72. L. G. Schultz, *Trans. Amer. Inst. Min. (Metal.) Engrs.* **200**, 1082 (1954).
73. P. B. Hirsch, *Progr. Metal Phys.* **6**, 260, 285 (1956).
74. J. Washburn and J. Nadeau, *Acta Metallurgica* **6**, 665 (1958).
75. H. Takaki, M. Koyama and H. Fujihira, *Bull. Inst. for Chemical Research (Kyoto University)* **33**, 177 (1955).
76. H. A. Atwater and B. Chalmers, *Canad. J. Phys.* **35**, 208 (1957).
77. A. H. Cottrell, *Rep. Conf. on Strength of Solids*, *Phys. Soc. London* (1948), стр. 30.