

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Суханова Екатерина Андреевна

**НИЗКОЧАСТОТНАЯ ВИБРАЦИОННАЯ
АКТИВАЦИЯ РАСПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ
ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ
ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
МЕТОДАМИ НАПРАВЛЕННОЙ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников,
материалов и приборов электронной техники

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нучный руководитель
д.х.н., профессор
Аветисов И.Х.

Москва – 2014 год

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПРОЦЕССАМ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА (обзор литературы)	11
1.1 Современные представления о строении жидкости.....	11
1.2 Порядок в расплаве	13
1.3 Вязкости расплава неорганических веществ.....	14
1.4 Определение структуры расплава методами рентгеновской дифракции.....	17
1.5 Процессы плавления и кристаллизации в свете структурной теории .	23
1.6 Современные модели кристаллизации расплавов	25
1.7 Методы активации расплава при выращивании кристаллов.....	27
1.8 Выводы из обзора литературы.....	42
2. РАСЧЕТ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В ПРОЦЕССЕ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ НИТРАТА НАТРИЯ В КОНФИГУРАЦИИ МЕТОДА ЧОХРАЛЬСКОГО С АКТИВАЦИЕЙ РАСПЛАВА АКИСАЛЬНЫМИ НИЗКОЧАСТОТНЫМИ ВИБРАЦИЯМИ	44
2.1 Основные характеристики расчетной модели.....	44
2.2 Описание геометрии, сетки, материалов модели и условий расчета ..	51
2.3 Верификация расчетной модели.....	51
2.4 Результаты расчета процесса выращивания кристаллов NaNO_3 методом АНВ-Ч-Д.....	55
2.5 Энергетические особенности применения техники АНВ.....	59
2.6 Выводы по главе 2.....	63
3. АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА НИХ АКСИАЛЬНЫХ НИЗКОЧАСТОТНЫХ ВИБРАЦИЙ	65
3.1 Разработка методики измерений КРС-спектра расплава	65
3.2 Исследование структуры расплава NaNO_3 методом комбинационного рассеяния света.....	77

3.3	Структурные особенности расплавов органических соединений.....	90
3.4	Анализ кристаллов и расплава нитрата натрия методом рентгеновской дифракции.....	95
3.5	Анализ кристаллов нитрата натрия методом дифференциальной сканирующей калориметрии.....	102
3.6	Выводы по главе 3.....	105
4.	ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	106
5.	ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	112
6.	ЛИТЕРАТУРА.....	113
	ПРИЛОЖЕНИЕ I.....	129
	ПРИЛОЖЕНИЕ II	130
	ПРИЛОЖЕНИЕ III	137

ВВЕДЕНИЕ

Постоянно растущий спрос на монокристаллы с улучшенным структурным совершенством вынуждает исследователей разрабатывать новые высокопроизводительные способы выращивания. Методы направленной кристаллизации расплавов являются наиболее производительными, и основные усилия направлены именно на совершенствование этих методов [1]. Нестационарные процессы тепломассопереноса в расплаве приводят к формированию дефектов различной природы в выращиваемых кристаллах [2,3]. Создание условий для контролируемого тепломассопереноса в расплаве составляет одну из главных проблем, которую в этой связи пытались решить на протяжении последних 50 лет. Были разработаны пассивные и активные варианты воздействия на расплав. Последние заключались в приложении внешних полей: переменного теплового поля, ультразвука, электромагнитного поля, – и различных способов перемешивания, включая вибрационное перемешивание различной частоты и направленности.

Низкочастотные (НЧ) вибрации, приложенные к ростовой системе, при определенной интенсивности могут существенно улучшать качество выращиваемых кристаллов. Под действием низкочастотных вибраций в жидкой фазе формируются вынужденные течения – вынужденная вибрационная конвекция. В 1955 году Б. В. Витовский установил, что при организации вертикальных осцилляций кристалла с частотой 50 Гц и амплитудой 100-500 мкм весовая скорость выращивания кристаллов возрастает до четырех раз [4].

Приложение НЧ вибраций к ростовой ампуле [7-9] или погруженному в расплав инертному телу [10-12] в конфигурации метода Бриджмена позволили вырастить ряд практически важных кристаллов с улучшенными характеристиками. В работах Е.В. Жарикова [16-24] продемонстрированы возможности введения НЧ вертикальных вибраций через растущий кристалл при выращивании кристаллов в конфигурации метода Чохральского.

На кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева на протяжении последних 20 лет ведутся исследования по разработке новых высокопроизводительных методов выращивания кристаллов из расплавов с использованием аксиальных низкочастотных вибраций (АНВ). К моменту постановки настоящей работы было установлено, что организация контролируемых вибрационных потоков при выращивании кристаллов в конфигурациях Бриджмена и Чохральского позволяет существенно улучшить структурное качество кристаллов и повысить

скорость выращивания до 5 раз при сохранении высокого качества кристаллов [5]. Гипотеза о том, что в результате АНВ воздействия изменяется не только тепло-массоперенос в расплаве, но и термодинамическое состояние самого расплава получила первые прямые экспериментальные подтверждения [6].

Согласно современной парадигме роста кристаллов, сформулированной в [25], *«Рост любого кристалла идет присоединением к его поверхности новых строительных единиц – атомов, ионов, молекул или их комплексов из среды – раствора, расплава, пара или твердого тела»*. В последнее время все больше исследований подтверждают, что при выращивании кристаллов из расплавов формирование кристалла идет не за счет присоединения отдельных атомов, а за счет осаждения крупных блоков (ассоциатов, кластеров) предварительно сформированных в расплаве. Используя такой подход, была предложена новая модель корпоративного роста кристаллов [26-28], которая позволила разработать способ получения прозрачной керамики за счет кристаллизации при пластической деформации.

Обширный материал по кластерированию расплавов накоплен в результате исследований металлургических процессов отливки сталей и бронз различного химического состава [29-36]. Однако эффективных способов управления реакциями ассоциации/диссоциации в расплавах, применительно к процессам направленной кристаллизации расплавов сложного химического состава, до сих пор не найдено. Также не установлена взаимосвязь между структурным совершенством выращиваемых кристаллов и кластерной структурой расплава.

В связи с этим обстоятельством актуальность исследований в области термодинамических и структурных особенностей поведения расплава при воздействии на него низкочастотных осцилляций, составляющих основную часть диссертационной работы, не вызывает сомнений и подтверждается тем, что работа выполнялась при поддержке грантами РФФИ 13-02-12199 *«Исследование фундаментальных закономерностей направленной кристаллизации многокомпонентных расплавов, активированных вибрационным воздействием»* и ее результаты были использованы при выполнении темы: *«Высококачественные кристаллы и эпитаксиальные структуры полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$, синтезируемые с использованием контролируемых воздействий на примесно-дефектное состояние системы»* (шифр «2008-3-1.3-25-12-001»), финансируемой в рамках федеральной целевой программы *«Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы»*.

Целью диссертационной работы явилось решение актуальной задачи по проблеме управления структурными характеристиками расплавов сложного химического состава при выращивании кристаллов методами направленной кристаллизации расплавов за счет их активации аксиальными низкочастотными вибрациями (АНВ).

Для достижения указанной цели были решены следующие задачи:

– Разработана методика и создана верифицированная численная модель процесса выращивания кристаллов методами направленной кристаллизации расплавов при контроле тепломассопереноса за счет организации конвективных вибрационных потоков, формируемых путем низкочастотной осцилляции погруженного в расплав химически инертного тела заданной конфигурации.

– С использованием разработанной численной модели определены параметры процесса выращивания кристаллов в конфигурации метода Чохральского при активации расплава аксиальными низкочастотными вибрациями, обеспечивающие стабильные условия поддержания плоского фронта кристаллизации и выращивание кристаллов с повышенным структурным совершенством.

– Разработана аппаратура и методика исследования структурных характеристик расплавов химических соединений при их активации вибрационными конвективными потоками, формируемыми за счет гармонически осциллирующего твердого тела заданной конфигурации с аксиальной симметрией относительно объема расплава.

– Изучены закономерности изменения структуры расплава сложного химического соединения при воздействии температуры и конвективных вибрационных потоков, формируемых за счет низкочастотной осцилляции погруженного в расплав химически инертного тела заданной конфигурации.

– Исследованы термохимические характеристики кристаллов нитрата натрия, выращенных из неактивированного и АНВ-активированного расплавов.

Научная новизна результатов, полученных в диссертационной работе:

– Экспериментально установлено, что организация в расплавах на основе химических соединений конвективных вибрационных потоков, контролируемых посредством низкочастотной осцилляции погруженного в расплав химически инертного тела, приводит к структурным перестройкам в расплаве при этом изменения тем сильнее, чем ближе температура расплава к температуре кристаллизации.

– Установлены закономерности в изменении структуры расплава сложного химического соединения, на примере неорганических и органических химических соединений, в зависимости от температуры и интенсивности вибрационной активации расплава.

– Экспериментально установлено различие в характере плавления кристаллов, выращенных традиционным методом Чохральского и при АНВ активации расплава: показано, что тепловой эффект плавления различается на 3%; при этом плавление кристаллов, полученных при активации расплава АНВ, начинается при меньшей температуре, чем плавление кристаллов, выращенных из неактивированного расплава.

Объекты и методики исследований. Объектами исследования были расплавы и кристаллы высокочистого нитрата натрия, расплавы жирных кислот и смеси парафинов, состав и свойства которых исследовали современными методами комбинационного рассеяния света (QE65000, Ocean Optics), рентгеновской дифракции (D8 Advance Bruker с высокотемпературной приставкой HTC-1200 Anton Paar), дифференциальной сканирующей калориметрии (STA 449 F3 Jupiter, Netzsch-Gerätebau GmbH), рентгено-флуоресцентного зондового анализа (INCA ENERGY 3D MAX, Oxford Instruments), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (NexION 300D, Perkin Elmer). Численное моделирование выполняли с использованием пакетов прикладных программ ANSYS FLUENT (ver. 6.4-14.5) и Gambit.

Практическая значимость работы.

- Сконструирована и изготовлена установка и на ее основе разработана методика измерения спектров КРС расплава химических соединений в интервале температур от комнатной от 25°C до 370°C при изотермичности рабочего объема не хуже $\pm 1^\circ\text{C}$, в том числе при активации расплава аксиальными низкочастотными вибрациями с интегральной погрешностью измерения спектров не более 1 отн. %.
- Разработана методика и построена верифицированная численная модель процесса тепломассопереноса в конденсированных фазах при выращивании кристаллов в конфигурациях методов направленной кристаллизации при воздействии на расплав аксиальными низкочастотными колебаниями погруженного инертного тела заданой конфигурации.
- По результатам численного моделирования процесса выращивания монокристаллов нитрата натрия в конфигурации Чохральского установлено распределение температур и скоростей у фронта кристаллизации при различных виб-

рациональных режимах, обеспечивающих контроль за формой фронта кристаллизации от выпуклого, через плоский вплоть до вогнутого. По рекомендованным режимам выращены монокристаллы с повышенным структурным совершенством.

Надежность и достоверность результатов исследования основана на статистической значимости экспериментальных данных, полученных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных методов структурного анализа, подтвержденных результатами теоретических расчетов с применением высокопроизводительных вычислительных систем. Экспериментальные результаты получены на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования (спектроскопии комбинационного рассеяния света, высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии, сканирующей дифференциальной калориметрии, рентгено-флуоресцентного зондового анализа).

Личный вклад автора

В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором в течение 6 лет. Личный вклад в диссертационную работу заключается в участии в постановке задач исследований, в проведении численного моделирования, проведение экспериментов (по разработке и изготовлению лабораторных стендов-установок, проведении экспериментов по физическому моделированию и измерению спектров комбинационного рассеяния света в кристаллах и расплавах), в обсуждении, анализе и обработке результатов и формулировании основных выводов. Анализ и обобщение результатов рентгеновской дифрактометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгено-флуоресцентного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии выполнены в соавторстве.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались на: XIII и XIV Национальных конференциях по росту кристаллов (Москва, 17-21 ноября 2008, 12-18 декабря 2010), The 15-th International Conference on Crystal Growth (August 12-17, 2007, Salt Lake City, Utah, USA), The 17th American Conference on Crystals Growth and Epitaxy (9-4 August 2009, Wisconsin, USA), V Международный конгресс молодых учёных по химии и химической технологии МКХТ-2009 (10-15 ноября 2009, Москва), The 16-th International Conference on Growth (2-8 August 2010, Beijing, China), 5th International Workshop on Crystal Growth Technology (June 26-30, 2011, Berlin, Germany), The 17-th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (August

11-15, 2013, Warsaw, Poland), E-MRS Spring meeting (June 25-29, Lille, France), 6th International Workshop on Crystal Growth Technology (June 15-19, 2014, Berlin, Germany).

Автор выражает благодарность за неоценимую поддержку и помощь в работе над диссертацией своему научному руководителю профессору, д.х.н. Аветисову Игорю Христофоровичу. Особую признательность автор выражает заведующему кафедрой химии и технологии кристаллов РХТУ им Д.И. Менделеева, профессору, д.т.н. Жарикову Е.В. за научные консультации в области вибрационных технологий. Автор благодарит своих коллег: Садовского А.П., Костикова В.В., Хомякова А.В., Зиновьева А.Ю., Гришечкина М.Б., Белова С.Д., Зыкову М.Г., Можевитину Е.Н. за обсуждение результатов и помощь в технических вопросах.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

В соответствии с формулой специальности (фс.) **05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники»**, охватывающей проблемы создания новых и совершенствованием существующих технологий для изготовления и производства материалов электронной техники: полупроводников, диэлектриков, включающая проблемы и задачи, связанные с разработкой научных основ, физико-технологических и физико-химических принципов создания указанных материалов, научные и технические исследования и разработки в области технологии, моделирования, измерения характеристик указанных материалов и технологических сред, в диссертационной работе:

- разработана методика построения и верификации численной модели процесса тепломассопереноса в конденсированных фазах при выращивании кристаллов методами направленной кристаллизации расплавов, в том числе при их активации аксиальными низкочастотными вибрациями (оис. п. 5);
- разработаны аппаратура и методика исследования структурных характеристик расплавов методом комбинационного рассеяния света вблизи температуры кристаллизации при активации расплава аксиальными низкочастотными вибрациями (оис. п. 1.4);
- экспериментально установлены закономерности изменения структурных характеристик расплавов сложного химического состава под воздействием температуры и конвективных вибрационных потоков вблизи температуры кристалли-

зации и показана их взаимосвязь со структурным совершенством кристаллов, выращиваемых методами направленной кристаллизации расплавов (оис. п. 1).

1. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПРОЦЕССАМ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА (обзор литературы)

1.1 Современные представления о строении жидкости

Структура расплава простого вещества или химического соединения, как и структура любой жидкости, может изменяться в зависимости от температуры, давления и состава. Первые предположения о структуре жидкости были сделаны Ван-дер-Ваальсом, который описывал жидкость как совокупность жестких сфер, между которыми действует силы притяжения и отталкивания, подобно потенциалу межчастичного взаимодействия Леннарда-Джонсона [42,43]. Изначально это предположение было разработано Ван-дер-Ваальсом для описания перехода из жидкого в парообразное состояние для температур и давлений вблизи критической точки. Им были получены изотермы и изобары перехода между жидким и парообразным состоянием [40]. В начале XX века было высказано много гипотез, описывающих взаимодействие частиц жидкости и её структуру, в результате которых были получены уравнения, связывающие структуру жидкости и различные её свойства (вязкость, теплопроводность, характер течений, функцию массопереноса) [44,80]. В частности с применением методов статистической физики при описании ансамбля частиц удалось получить вид бинарной и радиальной функции распределения частиц. Выражения для этих функций были также получены Боголюбовым, Борном и Грином [80], Кирквудом, Перкусом и Йевином [45,80]. Во всех случаях вывод функций бинарного и радиального распределения проводили с использованием различных средних потенциалов взаимодействия между сферическими частицами, что уже само по себе несло некоторые допущения относительно природы взаимодействующих частиц. Подобного рода потенциалы взаимодействия не всегда могут использоваться при большой плотности частиц в объеме. Эта проблема была частично решена в уравнении Перкуса – Йевика, которое лучшим образом описывает экспериментальные данные, однако содержит несколько подгоночных коэффициентов, получаемых из эксперимента.

Что же касается самого взаимодействия между частицами жидкости, то и в этом случае существует ряд подходов. Наибольшее распространение получило при-

ближение жестких сфер (ПЖС), где важную роль играет упаковка сферических частиц жидкости, между которыми действуют силы отталкивания. Дальнейшее развитие модель ПЖС нашла при численном моделировании простых жидкостей, например металлических расплавов [39]. Используя подобное представление о строении жидкости, можно представить её как непрерывный континуум с монотонно изменяющимися от температуры свойствами. Тем не менее, относительно небольшое изменение плотности при плавлении и сравнительно невысокое значение энтропии плавления для большинства веществ указывают на сходство структуры жидкой и твердой фаз в окрестностях фазового перехода «жидкость-твердое» (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Изменение физико-химических свойств неорганических веществ при плавлении [44,83]

Вещество	Изменение плотности, %	Энтальпия плавления кДж/моль	Энтальпия испарения кДж/моль
Se	-15	5,4	26
Te	-5.3	17,5	48
PbTe	-3.1	41,4	183.0
CdTe	-7.7	50,28	250
K	-4	2,33	76,9
Si	10,23	50,2	359
Ge	5,41	31,8	334

Таким образом, можно предположить, что, по крайней мере, в интервале температур вблизи температуры фазового перехода «твердое - жидкость», по своей структуре жидкость ближе к твердому кристаллу, чем к конденсированному газу [40]. Исследование структурно-чувствительных свойств расплавов, таких как вязкость, плотность, адиабатическая сжимаемость, скорость звука, а также электропроводность и постоянная Холла для проводящих расплавов, показали, что для некоторых расплавов вблизи температуры плавления находятся области аномального поведения вышеописанных характеристик [44,80,83].

Мерой упорядоченности принято считать величину S , которая изменяется от 1 – для кристаллов – до 0 для полностью разупорядоченных жидкостей, которые имеют структуру «молекулярного газа». Жидкость считается структурированной в

интервале величин $0,3 < S < 0,9$.

Изменение структуры жидкости с изменением температуры в определенном температурном интервале хорошо известно для термотропных жидких кристаллов [81].



Рис. 1.1. Схема молекулярного порядка в кристаллической, нематической и изотропной фазах жидкого кристалла [81]

При нагревании (рис.1.1) происходит переход из твердой кристаллической фазы в нематическую (жидко-кристаллическая мезофаза), сопровождающийся разрушением трансляционного порядка в расположении молекул, но сохранением ориентационного порядка в расположении молекул относительно друг друга. При дальнейшем нагревании ориентационный порядок падает, затем наступает структурный переход «нематик – изотропная жидкость». Изменение энтропии и объема для этого перехода составляет лишь малую часть (2-4%) от изменения при переходе твердый кристалл-нематик. Методами рентгеновской дифракции установлено, что молекулы жидкого кристалла нематика образуют **кластеры** – области, которые включают в себя порядка 10^2 молекул, для которых прослеживается не только ориентационный, но и трансляционный порядок [81].

Упорядочивание с образованием кластеров известно в расплавах композитных материалов [69], расплавах металлов [30,66], и интерметаллидов [64,62]. Известно наличие структурных группировок в силикатных и боратных расплавах, где они могут принимать форму колец, цепочек и сеток [82].

1.2 Порядок в расплаве

Механизм и природа образования порядка в расплаве может быть различной, как различна природа веществ и соединений в расплаве. Упорядочивание в расплавах неорганических вещества вблизи температуры затвердевания (она может соответствовать температуре кристаллизации или стеклования в зависимости от режима проведения процесса охлаждения) может происходить и за счет образования межмолекулярных связей между отдельными атомами молекул, как, например, в

расплавах KBr, ZnBr₂ и их смесях [65]. Для стеклющихся расплавов оксидных соединений процессы образования структурных группировок за счет образования ковалентных связей между атомами (боратных колец в В₂О₃, цепочек, колец и сеток кремневых тетраэдров в силикатных расплавах) начинают протекать ещё до достижения температуры стеклования [69,82]. Отмечают наличие ковалентных связей в расплаве Si, Ge, и Si_xGe_{1-x} с координационным числом от 5-6 для Si_xGe_{1-x} и 8-9 для чистого Ge [63]. Оценка упорядоченности расплава (*S*) может осуществляться путем измерения его структурно-чувствительных характеристик (вязкость, плотность, электропроводность и т.п.). Прямые измерения структурного порядка в расплавах осуществляют методом рентгеноструктурного анализа. На практике эти измерения часто связаны с такими техническими сложностями, как летучесть и токсичность компонентов высокотемпературных расплавов, высокие температуры исследования и возможность термического разложения химических соединений. По этой причине измерения всех желаемых характеристик не всегда возможно и приходится использовать лишь некоторые из них.

1.3 Вязкости расплава неорганических веществ

Наиболее удобной для измерения в большинстве случаев, и весьма структурно-чувствительной физической величиной является вязкость расплава. В теории вязкости, которая непосредственно опирается на предположение о строении жидкости, наиболее часто используемым является приближение активированного комплекса Эйринга [44,80]. В соответствии с предположением Эйринга жидкость имеет квазикристаллическую структуру с большой долей вакансий, и переход молекулы жидкости из одного положения в другое в процессе её течения связан с образованием вакансии. Энергия, необходимая для её образования, определяет энергетический барьер, который должна преодолеть система при движении молекулы. По приближенной оценке её величина равна половине энергии испарения. Применение теории активированного комплекса в соответствии с теорией химических реакций дает следующее выражение для константы равновесия

$$\eta = \frac{hN_A}{V} \exp\left(\frac{\Delta G^a}{RT}\right), \quad (1.1)$$

где h – постоянная планка, N_A – число Авогадро, V – мольный объем, ΔG^a – стандартная свободная энергия активации вязкого течения.

Вычисление величины ΔG^a происходит по экспериментальным данным; причем сравнение её с величиной энергии испарения показывает, что она приблизительно равна её половине, как и предсказывал Эйринг, но лишь для некоторых

веществ (исключая металлы). Френкель [40] предлагал экспоненциальную форму зависимости вязкости от температуры (ур.1.2, 1.3), что в свою очередь связано со временем пребывания частиц в «узле» кристаллической решетки (насколько это понятие применимо к жидкости):

$$\eta = A \exp\left(\frac{W}{kT}\right) \quad (1.2)$$

$$A = \frac{kT\tau_0}{\pi a \delta^2}, \quad (1.3)$$

где η – динамическая вязкость, W – энергия «активации», необходимая для перехода частицы из положения равновесия в новое положение, τ_0 – период колебания частицы около положения равновесия, δ – пространственная величина перемещения частицы из положения равновесия в новое положение, a – условный радиус частицы.

Для практических расчетов обычно используют соотношение Бачинского для величины текучести жидкости

$$\frac{1}{\nu} = \frac{1}{c} + \frac{b}{c} \rho, \quad (1.4)$$

где ν – кинематическая вязкость, ρ – плотность, b, c – константы.

Уравнения (1.2) и (1.4), выраженные в логарифмических координатах, предполагают линейную зависимость вязкости и текучести. Для большинства веществ это условие реализуется при достаточно большом перегреве расплава. Однако при температурах, близких к температуре плавления, для ряда веществ наблюдается существенное отклонение характера зависимостей от линейного закона (рис. 1.2) [44,80].

Так, для Si, Ge, Se, Te, полупроводниковых соединений группы $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ и ряда других веществ, вблизи температуры плавления вязкость сильно возрастает при небольшом переохлаждении расплава. Это связано со структурными изменениями при плавлении и нагревании расплава. В частности, кремний и германий в кристаллической форме имеют структуру алмаза с координационным числом 4 координационного тетраэдра. При плавлении межатомное расстояние уменьшается, а координационное число становится близким к 8, что соответствует объемно-центрированной кристаллической ячейке, характерной для металлов. Для селена и теллура, которым соответствует гексагональная структура, изменение ближнего порядка при плавлении связано с разрушением объемной структуры и образованием цепочечных структур в расплаве, причем их длина больше у селена [83]. Для CdTe и ZnTe зависимости вязкости от температуры более плавные, что

отчасти связано с наследованием жидкостью структуры кристалла (существует предположение о цепочечных структурах типа А-В-А-В-) и медленной диссоциацией химического соединения при перегреве расплава [80,83]. Такие выводы о структурных изменениях расплава базируются не только на измерениях вязкости, но и электропроводности расплава, который для CdTe и ZnTe сохраняет свои полупроводниковые свойства и после плавления [80].

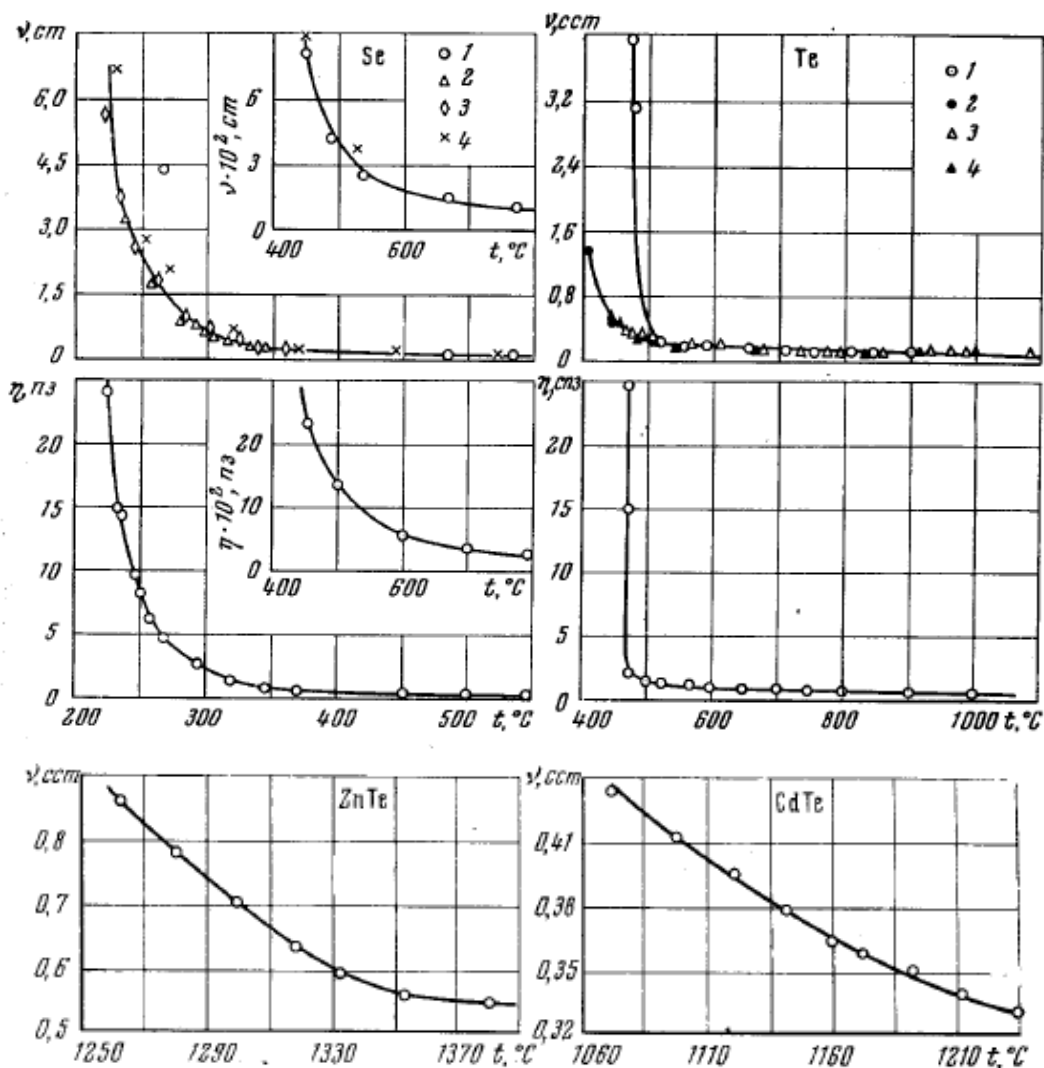


Рис. 1.2. Изменение с температурой динамической и кинетической вязкости Se и Te [80], ZnTe и CdTe [80].

Объяснение увеличения вязкости вблизи температуры плавления было предложено еще Эйнштейном с позиции образования в расплаве островков со структурой кристаллической фазы – кластеров. Если объемная доля кластеров ϕ не превышает 30%, то она может быть оценена по следующим уравнениям для значений кинетической и динамической вязкости:

$$\eta = \eta'(1 + 2,5\varphi + 7\varphi^2 + \dots) \quad (1.5)$$

$$\frac{\nu}{\nu'} = 1 + 2,5\varphi + 7\varphi^2 \quad (1.6)$$

Величины η' и ν' представляют вязкость безкластерного, «чистого», расплава при той же температуре. Результат оценки доли ассоциатов для некоторых веществ по уравнениям (1.5), (1.6) был выполнен Глазовым и Регелем [80] (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Вязкость расплавов неорганических веществ вблизи температуры плавления [80]

Вещество	$T_{пл}, K$	$\nu \times 10^6, m^2 \times c^{-1}$	$\nu' \times 10^6, m^2 \times c^{-1}$	$\varphi, \%$
Si	1693	0,365	0,279	9,8
Ge	1210	0,150	0,125	6,7
Sb	903	0,230	0,219	1,9
Bi	544	0,195	0,189	1,1
AlSb	1353	0,271	0,217	8,8
GaSb	985	0,430	0,342	8,4
InSb	809	0,371	0,256	1,5
GaAs	1511	0,392	0,375	16,4
InAs	1215	0,191	0,168	4,6
InP	1331	0,200	0,116	19,2
Mg ₂ Si	1375	0,363	0,300	7,0
Mg ₂ Ge	1388	0,347	0,326	2,6
Mg ₂ Sn	1051	0,537	0,482	3,9
Mg ₂ Pb	823	0,617	0,571	2,9

1.4 Определение структуры расплава методами рентгеновской дифракции

Схожесть строения микроструктуры твердой и жидкой фаз была впервые предположена и рассмотрена на основе рентгеноструктурного анализа органических жидкостей [72] и воды [37,38]. Первый эксперимент по рентгеноструктурному анализу воды, проведенный Стюартом [37], показал, что с уменьшением температуры её структура приближается к структуре твердого льда – тримидита. Для переохлажденной воды структура еще более упорядочивается [38]. В своих выводах он указывает на существование протяженных областей – сиботаксических групп – со структурой твердого льда, между которыми располагаются прослойки разупорядо-

ченных молекул. Количество молекул в сиботаксических группах согласно Стюарту изменяется от нескольких сотен до нескольких тысяч. Френкель [40] называл подобного рода группы областями, для которых существует ближний порядок η , а дальний порядок ξ постепенно размывается в связи с диссоциацией кристаллической решетки. Такое размытие дальнего порядка детально описано Принсом [79]. Оно согласуется с данными рентгеноструктурного анализа и отражено в функции радиального распределения атомов (ФРРА), используемой при анализе зависимости интенсивности рентгеновского излучения. В [40] ближний и дальний порядок связывают выражением $\eta = \xi^2$. Величины η принимает значения $0 \leq \eta \leq 1$, единице соответствует не нарушенный порядок (все атомы первой координационной сферы находятся в своих узлах), при этом величина ближнего порядка приближается к 0 лишь при температуре, стремящейся к бесконечности. Величина ξ принимает значения $-1 \leq \xi \leq 1$, где -1 и +1 характеризуют одинаковые степени дальнего порядка.

1.4.1 Основные сведения о рентгеноструктурном анализе расплавов

При исследовании строения жидкой фазы дифракционными методами применяется рассеяние рентгеновских лучей (X-ray diffraction, EDXD, ANXD) [62-78], электронов и нейтронов. Для получения более подробной информации о структуре жидкости дифракционный анализ проводят в комбинации с измерениями спектров комбинационного рассеяния света [65] и теоретическими расчетами связей между частицами в расплаве, произведенными с привлечением метода молекулярной динамики [65,72] и метода Монте-Карло [73,74].

Наиболее часто используют рентгеновское излучение, которое достаточно сильно поглощается веществом, что позволяет анализировать только отраженные лучи. Кроме того, так как рентгеновские лучи отражаются только от тонкого поверхностного слоя вещества, то необходимо, чтобы этот поверхностный слой хорошо передавал объемную структуру образца. Это не всегда возможно для жидкости. В частности, жидкость должна быть для этого нелетучей и химически инертной. Кроме того, интенсивность отраженных рентгеновских лучей достаточно сильно зависит от величины угла отражения, что создает сложности при анализе кривой интенсивности в области больших углов отражения. При использовании нейтронов (синхротронного излучения), которые рассеиваются на ядрах атомов, интенсивность отраженного потока не зависит от угла. Более того, использование нейтронов позволяет исследовать образец в проходящем излучении и анализировать доста-

точно толстый образец. Однако следует отметить, что для таких веществ как Hg, In, Cd материал образца сильно поглощает нейтроны, что делает их непригодными для структурного анализа. Использование электронов дает возможность исследовать тонкие образцы, толщиной 0,1-0,3 мкм. Кроме того, интенсивность отраженного излучения на несколько порядков выше, чем для рентгеновских лучей, хотя при этом сильнее зависит от угла рассеяния. Из всех перечисленных методов дифракционного исследования, рентгенография является наиболее доступным и широко применяемым.

В случае кристаллического вещества экспериментальная кривая интенсивности имеет характерные пики, соответствующие плоскостям отражения. С повышением температуры кристаллического образца пики уширяются, становятся менее интенсивными, либо исчезают совсем. При плавлении наблюдается резкое размытие пиков, исчезновение или снижение их интенсивности. Особенности изменений для каждого вещества индивидуальны.

Получаемые в результате дифракционного измерения расплава угловые функции зависимости интенсивности рассеянного излучения связаны с теоретическими функциями радиального распределения (ФРР) частиц жидкости, однако связь эта носит общий характер. Наиболее точно ФРР частиц описывают расположение атомов в сильно перегретых расплавах чистых металлов, которые ближе всего к моноатомной жидкости. Для расплава, состоящего из атомов разных сортов, кроме пространственного распределения атомов присутствует так же и сортовой порядок их расположения, задаваемый парциальными функциями распределения. В общем случае определение парциальных функций возможно при проведении нейтронографии, электронографии и рентгенографии образца, когда из изменения картины кривых интенсивностей для различного излучения можно найти значения каждой из парциальных функций. Парциальные функции часто находят из теоретического расчета, с более или менее точной степенью приближения.

Общий вид функции распределения интенсивности и функции радиального распределения схож для всех жидкостей (рис.1.3).

Основными получаемыми величинами являются координационные числа для первой и второй координационной сферы. В первых работах по оценке структуры расплавов металлов для калия [71] и натрия [66] по функции радиального распределения с использованием приближения ячеистой структуры жидкости Девоншайра и Ленарда-Джонсона [42] был найден свободный объем расплава и вычислены величины энтропий, энтальпий плавления и испарения.

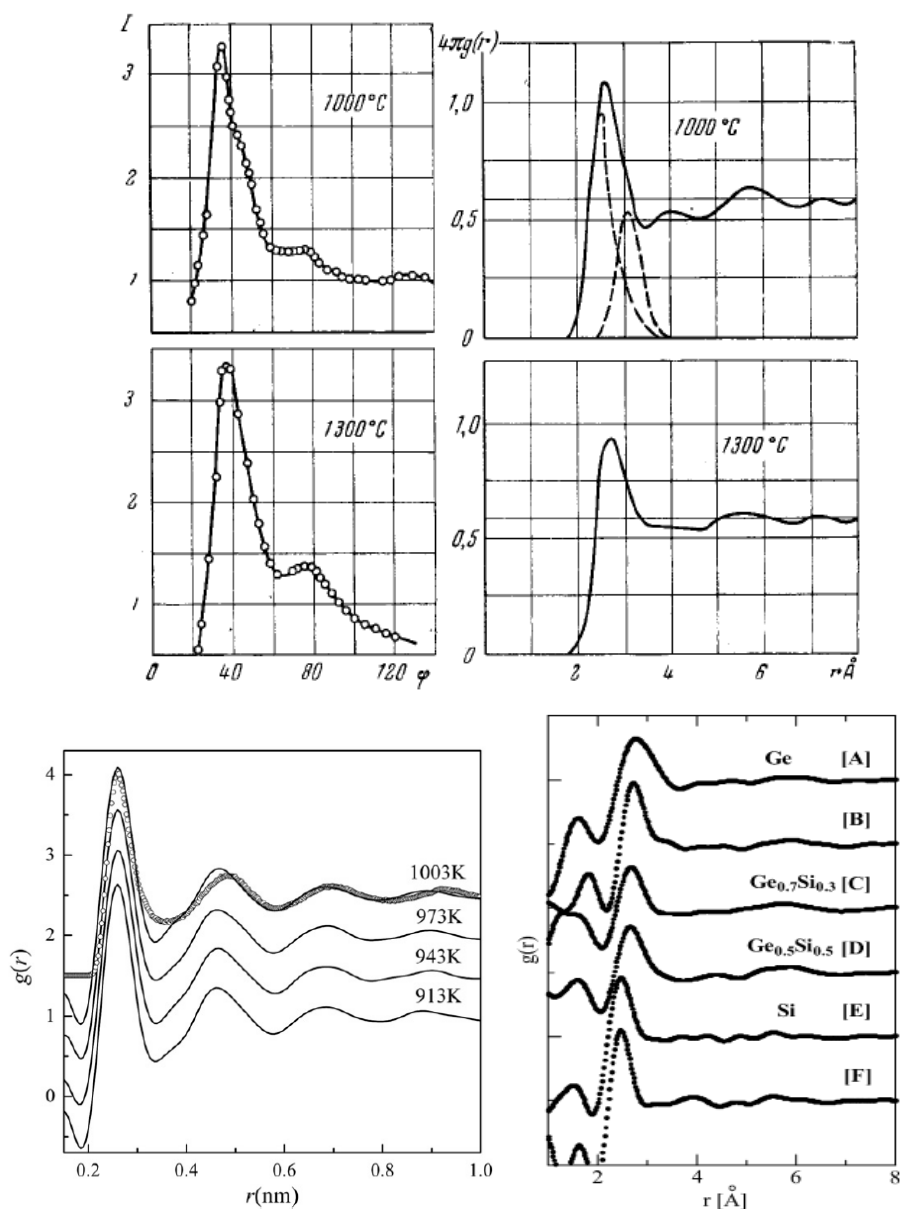


Рис. 1.3. Кривые интенсивности и функции радиального распределения (ФРР) для расплава Ge [80] (вверху), ФРР для расплава Cu-20%Sb (внизу слева) [110, 67], и для сплава Ge и Si [63] (внизу справа)

Стоит отметить, что для свободной энергии использовалось приближение моноатомной жидкости, которое может быть применено лишь в ограниченном ряде случаев. Для расплавов халькогенов (серы и теллура) [72] с помощью функции радиального распределения (ФРР) и полученной из нее формы структурного фактора $\alpha(K)$ и функции бинарного распределения $G(r)$ было рассчитано изменение координационного числа для окружения теллура при различном валовом составе расплава S-Te и температурах. На основании проведенных исследований было высказано предположение о природе фазового разделения в расплаве при больших кон-

центрациях теллура. Для сплавов интерметаллидов [67,75,76] рентгеноструктурный анализ позволяет оценить размер и структуру кластера в расплаве при различной концентрации компонентов, а также оценить температурный интервал их существования.

1.4.2 Численные выражения для анализа рентгенограммы расплава

В анализе рентгенограмм расплава используют следующие теоретические зависимости [62-67, 80, 82]. Амплитуда волны падающего излучения, рассеянного единичным атомом в точке r_j определяется выражением

$$A = f \exp(iKr_j) \quad (1.7)$$

$$f(K) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin Kr}{Kr} dr \quad (1.8)$$

$$K = (S - S_0) = 4\pi \sin(\theta/\lambda) \quad (1.9)$$

где K – разница волновых векторов падающей S_0 и отраженной S волны (θ – половина угла между падающей и рассеянной волной), $f(K)$ – атомный фактор рассеяния, индивидуальный для каждого сорта атомов; $\rho(r)$ – плотность электронов в точке r , $\frac{\sin Kr}{Kr}$ – интерференционная функция, равная 1 при $Kr = 0$, и уменьшающаяся до нуля при возрастании Kr .

Для системы из N частиц интенсивность рассеяния падающего излучения в направлении S опишется формулой (ур. 1.10)

$$I = \sum_i \sum_j f_i f_j \exp(iK(r_i - r_j)) \quad (1.10)$$

Для изотропной жидкости выражение можно усреднить по всем направлениям

$$I = \sum_i \sum_j f^2 \frac{\sin Kr_{ij}}{Kr_{ij}} = Nf^2 + f^2 \sum_{i \neq j} \frac{\sin Kr_{ij}}{Kr_{ij}} \quad (1.11)$$

Вводя радиальную функцию распределения для частиц жидкости $g(r)$, выражение (1.11) можно записать в виде

$$I(K) = Nf^2 \left[1 + 4\pi\rho_0 \int_0^\infty (g(r) - 1) \frac{\sin Kr}{Kr} r^2 dr \right] \quad (1.12)$$

где $\rho_0 = N/V$ есть средняя плотность частиц в объеме. Применив к выражению (1.12) преобразование Фурье, можно выразить $g(r)$ через интенсивность $I(K)$

$$g(r) = 1 + \frac{1}{\pi r^2} \rho_0 \int_0^\infty \left(\frac{I(K)}{Nf^2} - 1 \right) K \sin Kr \, dr \quad (1.13)$$

Заменив радиальную функцию распределения частиц на радиальную плотность распределения частиц $\rho(r)$, получим

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty \left(\frac{I(K)}{Nf^2} - 1 \right) K \sin Kr \, dr \quad (1.14)$$

В уравнении (1.12) для интенсивности рассеянного излучения выражение в скобках представляет собой структурный фактор жидкости

$$\alpha = [1 + 4\pi \rho_0 \int_0^\infty (g(r) - 1) \frac{\sin Kr}{Kr} r^2 dr] \quad (1.15)$$

Или

$$\alpha = [1 + 4\pi \int_0^\infty (\rho(r) - \rho_0) \frac{\sin Kr}{Kr} r^2 dr] \quad (1.16)$$

$$\alpha(0) = kT \rho_0 \chi_T \quad (1.17)$$

где χ_T – изотермическая сжимаемость, ρ_0 – средняя плотность жидкости при данной температуре, k – константа Больцмана.

При исследовании многокомпонентных расплавов вводят парциальные радиальные функции распределения частиц и плотности частиц, так что выражения для общей плотности распределения частиц записывается следующим образом

$$4\pi r^2 R(r) = 4\pi r^2 \sum_{i,j} c_i n_i n_j \rho_{ij}(r) \quad (1.18)$$

$$= 4\pi r^2 \left(\sum_i c_i n_i \right)^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int (\alpha(K) - 1) K \sin Kr \, dr$$

$$R(r) = \left(\sum_i c_i n_i \right)^2 \rho_0 + \frac{1}{2\pi^2 r} \int (\alpha(K) - 1) K \sin Kr \, dr \quad (1.19)$$

$$n_i^2 = \left\langle \frac{f_i^2}{\sum_i c_i f_i^2} \right\rangle \quad (1.20)$$

где c_i – концентрация атомов i -го сорта, $\alpha(K)$ – общий структурный фактор

$$\alpha(K) = 1 + \frac{I(K) - \sum_i c_i f_i^2}{\sum_i c_i f_i^2} = 1 + \int 4\pi r [R(r) - \left(\sum_i c_i n_i \right)^2 \rho_0] \frac{\sin Kr}{Kr} dr \quad (1.21)$$

Снимаемое в эксперименте рассеяние будет представлять собой среднюю величину рассеяния от всех атомов, равно как и получаемые из него величины радиальной функции распределения и плотности, и структурного фактора. Площади

под пиками не будут соответствовать реальным координационным числам, а сами пики будут смещены к положениям элементов с более высоким значением атомного фактора рассеяния. Это означает, что для сложных соединений анализ рентгенограммы расплава невозможно провести без привлечения дополнительных физико-химических данных и предположений о строении жидкой фазы.

1.5 Процессы плавления и кристаллизации в свете структурной теории

С точки зрения структурной теории, высказанной Френкелем [40], переход из твердого состояния в жидкое можно описать постепенным разупорядочением кристаллической решетки, увеличением концентрации вакансий и одновременно увеличением энергии самой решетки. Последнее снижает энергетический барьер для реакции образования вакансий. Энергия активации образования вакансии U' может быть принята постоянной величиной, не зависящей от температуры, а может быть принята линейно зависимой от температуры $U' = U_0 + \eta U_1$, где U_0 может быть произвольной. В этом случае η есть степень ближнего порядка, связанная с первой координационной сферой. Самим Френкелем была введена еще одна величина, характеризующая степень порядка, ξ , которая может быть выражена как

$$\xi = \frac{N}{N + N'} = 1 - \exp\left(\frac{-U'}{kT}\right), \quad (1.22)$$

где N – количество атомов в решетке, N' – количество вакансий.

Кристаллическая твердая фаза при температуре, близкой к температуре плавления обладает большой долей структурных дефектов [40]. Эта доля весьма сильно растет с температурой и приводит к полному разрушению кристаллической структуры. При переходе из твердого в жидкость концентрация вакансий резко увеличивается, что связано с критическим значением величины энергии решетки. На основе теории Френкеля, Ленардом-Джонсоном и Девоншайром [42] была высказана гипотеза о двух взаимопроникающих решетках: реальной кристаллической и междоузельной. При нагревании твердого в первой решетке возрастает количество вакантных узлов, а во второй – увеличивается количество междоузлий. В качестве величины, характеризующей упорядочение и разупорядочение, Френкель использовал зависимость энтропии системы от температуры (рис.1.4), где энтропия имела такую же зависимость, как и объем в уравнении Ван-дер-Ваальса при изобарном переходе «жидкость – пар» в критической точке.

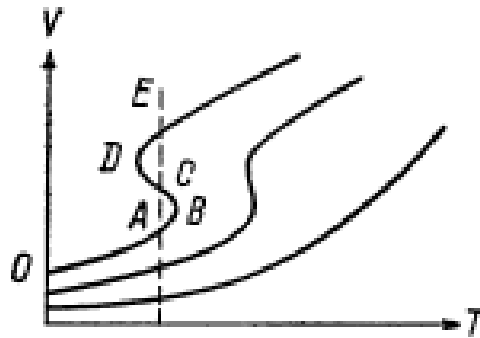


Рис. 1.4. Изобары перехода «жидкость – пар» для различных давлений выше и ниже критического [40]

На полученной им кривой при давлении ниже критического выделяются зоны метастабильного состояния фаз: зона перегретого твердого (AC) и переохлажденного жидкого (CE). При малом возмущении система перескакивает через метастабильные состояния, что проявляется скачком энтропии и равно величине энтропии плавления.

В данной теории сам Френкель усматривал несколько недостатков.

Во-первых, использование понятия кристаллическая решетка к жидкости противоречит представлению об отсутствии в ней таковой.

Во-вторых, само представление о вакансиях в кристаллической решетке связано с наличием дальнего порядка, который не может быть устранен лишь наличием вакансий.

В третьих, концентрация вакансий в кристалле вплоть до температуры плавления остается достаточно малой, примерно равной концентрации частиц в насыщенном паре кристалла.

В четвертых, увеличение объема при плавлении следовало бы связать с увеличением числа вакансий, в то время как он происходит за счет увеличения расстояния между атомами.

В пятых, при увеличении энергии решетки до критического возможно лишь в случае, если образующиеся вакансии имеют высокий шанс оказаться рядом.

Тем не менее, для описания таких явлений как послеплавление, характерных для веществ имеющих различную структуру расплава и твердой фазы, использование подобных рассуждений о сути процесса плавления и о строении жидкой фазы при температуре плавления или близких к ней, дает хорошую основу как для вывода уравнений, описывающих свойства расплава.

1.6 Современные модели кристаллизации расплавов

Можно выделить два подхода к моделированию процессов кристаллизации. Первый из них оперирует методами молекулярной динамики (MD), методом флуктуирующей плотности (DFT), а также использует классический метод флуктуирующей плотности (CFDM) [45]. Эти методы учитывают энергию и силу взаимодействия частиц, однако количество частиц при расчете не превышает обычно 10^4 , а время процесса 10^{-6} секунд. В связи с этим применимость данных методов к моделированию реальных ростовых процессов весьма ограничена; хотя стоит отметить, что они позволяют взглянуть на процессы зародышеобразования и роста фазы с микроскопической точки зрения.

Второй подход оперирует макровеличинами, такими как теплоперенос, диффузия, и плотность внутренней энергии, энтальпия, поверхностное натяжение и свободная поверхностная энергия, теплопроводность и теплоемкость фазы. К наиболее используемым подобным моделям можно отнести известную в математической физике задачу Стефана, энтальпийную модель [56], и модель фазового поля [46-55]. Также существует ряд моделей кристаллизации, не нашедших широкого применения [58-61].

В большинстве случаев основной задачей, которая ставится при моделировании фазового перехода, является нахождение зависимости структуры и свойств полученной твердой кристаллической фазы от параметров проведения процесса кристаллизации. Так как время проведения процесса роста монокристалла из расплава или кристаллизации сплава измеряется часами, а время изменения (флуктуаций) параметров процесса имеет порядок нескольких секунд и менее, то обычно применяется вторая группа методов. В ней наиболее комплексными и обоснованными с термодинамической точки зрения являются модели фазового поля (*phase field models*). Основной задачей этих моделей является отражение зависимости эволюции структуры и поверхности растущей твердой фазы (или нескольких фаз). Существует много модификаций модели фазового поля, которые по-разному учитывают температурные и концентрационные градиенты, кинетику изменения фронта кристаллизации, тепломассоперенос и другие факторы [46-55]. В одной из первых и основополагающих работ при расчете области фазового равновесия в жидкости основными уравнениями, согласно [55], являются

$$\dot{e}_L + p(\varphi)L(T) + [p(\varphi) - 1]\dot{L}(T) = -\nabla[M_T \nabla(\frac{1}{T})], \quad (1.23)$$

$$\tau\dot{\varphi} = Q(T)p'(\varphi) - G'(\varphi) + \varepsilon^2\nabla^2\varphi, \quad (1.24)$$

$$e = e_s(T) + p(\varphi)L(T) = e_L(T) + [p(\varphi) - 1]L(T), \quad (1.25)$$

где e – внутренняя энергия единицы объема, $L(T)$ – разница энергий твердой и жидкой фаз, равная скрытой теплоте плавления при $T=T_m$, φ – переменная фазового поля, $G(\varphi)$, $p(\varphi)$ – функции, вид которых определяется конкретными условиями задачи; ε – постоянная, $Q(T)$ – определяет изменение $L(T)$ с температурой и определяется через интеграл $Q(T) = \int_{T_M}^T \frac{L(\xi)}{\xi^2} d\xi$; τ и M_T – переменные модели, принимающие положительные значения.

Уравнение (1.23) выражает изменение плотности внутренней энергии единицы объема со временем, уравнение (1.24) – изменение переменной фазового поля для единицы объема, а уравнение (1.25) определяет вид функции плотности внутренней энергии единицы объема. Величина переменной фазового поля φ играет роль параметра упорядочения и принимает значение 1 для жидкой фазы и 0 для твердой фазы (в противоположность величинам ближнего η и дальнего порядка ζ , которые приближаются к 1 в кристалле и стремятся к 0 в жидкости), и варьируется от 0 до 1 для переходной области, соответствующей фронту кристаллизации.

Для расплава одного компонента плотность внутренней энергии единицы объема принимает вид линейной функции от температуры

$$e_L(T) = e_L(T_M) + c_p(T - T_M) \quad (1.26)$$

Таким образом, изменение величин плотности внутренней энергии и фазовой переменной в единице объема происходят лишь для узкой переходной зоны, толщина которой в модели отражена параметром

$$\delta = \sqrt{a\varepsilon}, \quad (1.27)$$

где a , ε константы модели, связанные с параметрами материала.

Параметр δ в свою очередь связан с одномерным решением уравнения (1.15) при равновесных условиях $T=T_M$ и выборе функции

$$G(\varphi) = \frac{1}{4a}g(\varphi) \quad \text{где} \quad g(\varphi) = \varphi^2(1 - \varphi)^2 \quad (1.28)$$

Таким образом, данная модель не рассматривает изменения свойств расплава с температурой и концентрацией компонентов, а относит их только к фазовому переходу.

В последние несколько лет модель фазового поля претерпела ряд существен-

ных изменений, в частности, был использован потенциал свободной энергии из классического метода флуктуирующей плотности (CDFM) [45]. Это позволило учесть пластические деформации в кристалле [46] и рост зерен разного кристаллографического направления, особенности конкретного материала [50, 52-54], несколько химических компонентов в системе [53,54] и образование кластеров в твердой фазе тройного сплава [54]. Использование кристаллической модели фазового поля позволяет получить картину зарождения кристаллической фазы в жидкости, в том числе обнаружить возникновение аморфной стеклообразной фазы как предвестника кристаллической фазы [47,48,51], получить закономерности выбора типа кристаллической решетки образующейся фазы [49,48,51], порядок их чередования и превращения между типами решетки [51]. Но следует заметить, что в этом случае моделирование проводится лишь для ограниченного количества атомов или молекул и для весьма малых времен, порядка 10^{-9} секунды.

1.7 Методы активации расплава при выращивании кристаллов

Одна из самых насущных задач современных технологий выращивания кристаллов заключается в повышении производительности процесса при улучшении структурного качества получаемых кристаллов. За последние годы было реализовано много технических решений, которые позволили улучшить технологии конкретных кристаллов. Наряду с этим предпринимались попытки разработать более или менее универсальные способы повышения производительности и улучшения качества выращиваемых кристаллов, однако радикальных изменений в этой области не произошло. В значительной степени это объясняется тем, что подавляющая часть разрабатываемых новаторских решений была посвящена проблеме организации контролируемого тепломассопереноса в ростовой установке, в то время как фундаментальным вопросам контроля над термодинамическими параметрами системы, его компонентному составу уделялось очень мало внимания.

За последние годы в этом направлении появилась лишь одна уникальная работа [169], в которой авторам удалось изменить характер плавления химического соединения с инконгруэнтного на конгруэнтный, приложив к ростовой системе постоянное электрическое поле.

Существует множество своевременных модификаций известных классических ростовых конфигураций кристаллов и расплава, цель которых оптимизировать процесс выращивания. Их можно разделить на группы, в зависимости от способа оптимизации. Так, например, в одной группе методов в расплав вводится инертное

тело: неподвижный диск [165] или фильеры [166], для изменения условий тепло-массопереноса в расплаве. Можно отнести эти методы к методам пассивной оптимизации. В другой группе методов на расплав оказывается динамическое воздействие магнитным [84-90], тепловым [92-102] или акустическим полем [103-110]; либо непосредственно механическим воздействием, например вращением [122-133] или вибрированием ростовой ампулы или тигля [149-152], погруженного в расплав инертного тела [91, 157-159] или растущего кристалла [4,21,150]. К промежуточному варианту можно отнести подачу тепла на находящееся в расплаве инертное тело [91,111 -121].

1.7.1 Активация переменным внешним магнитным полем

В последние 25 лет большое распространение получили методы, использующие различные варианты магнитного поля для организации контролируемого тепло-массопереноса в электропроводящих расплавах [84-90]. Поле может вращаться с постоянной частотой, или частота вращения может изменяться по определенному закону. Магнитное поле может активировать весь объем расплава, как, например, при росте кремния [90], германия [88,89] (рис. 1.5); или распространяться на ограниченную область (перемещающийся магнитный нагреватель), как при росте CdTe и CdZnTe [86,87], HgCdTe [84,85] (рис. 1.6). Применение магнитного поля возможно для конфигурации Бриджмена [87,88], Чохральского [89,90], метода зонной плавки [84-85].

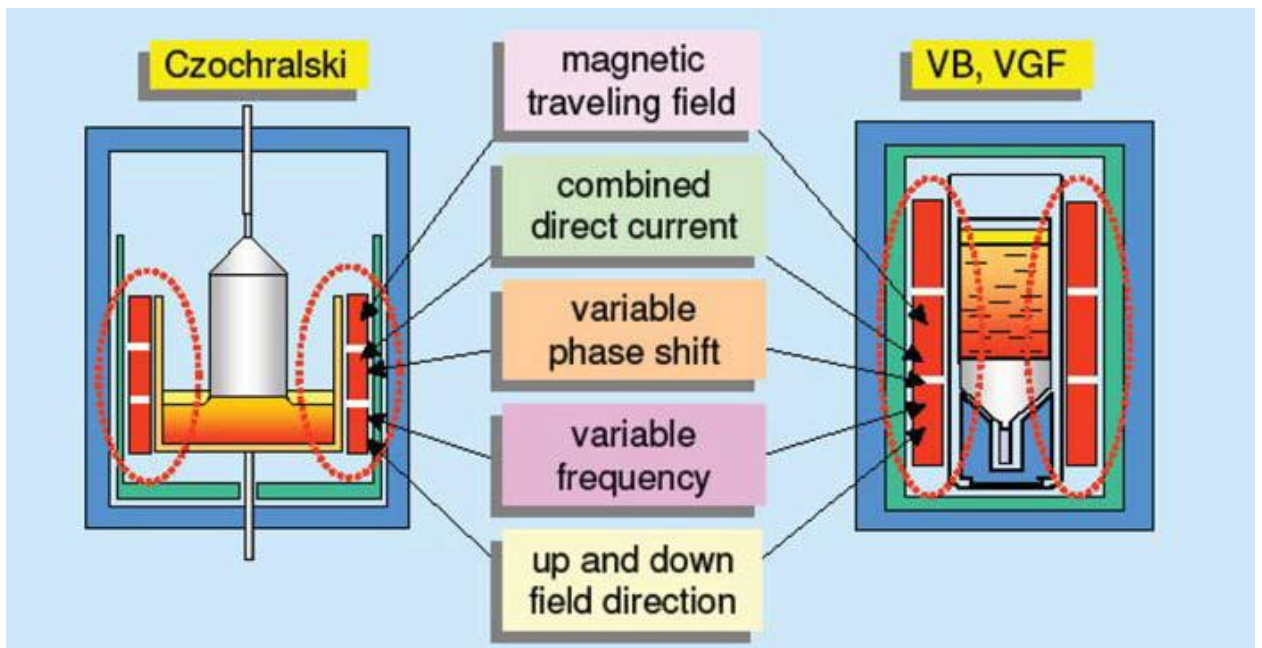


Рис. 1.5. Схема печи с индуктивными нагревателями для конфигурации Чохральского (слева) и вертикального Бриджмена (справа) [167].

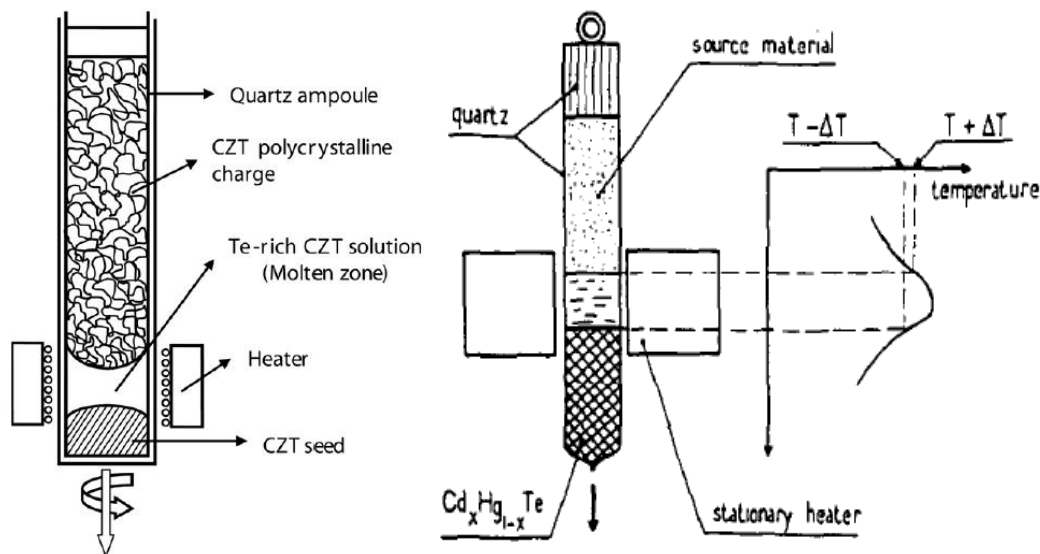


Рис. 1.6. Схема печи с перемещающимся магнитным нагревателем для роста CdZnTe [86] и CdHgTe [85].

Активация расплава магнитным полем позволяет получить в нем весьма интенсивные термоконвективные потоки (рис. 1.7), возникающие за счет перегрева расплава в отдельных областях.

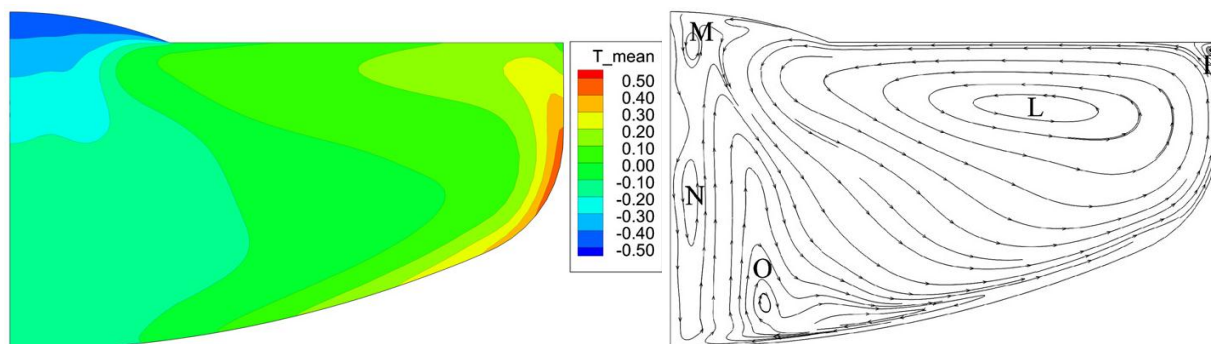


Рис. 1.7. Поле температуры при выращивании монокристаллов кремния с активацией пикообразным магнитным полем (слева), шкала температур приведена относительно температуры, равной полу-сумме максимальной температуры и температуры плавления, и соответствующее ему поле скоростей (справа) [90].

В результате конвективного переноса изменяется распределение примесей, и происходит изменение формы фронта кристаллизации [86-89]. Воздействие магнитного поля неоднозначно влияет на эти параметры, что делает необходимым подбор мощности и частоты поля для каждого конкретного случая. Так, для CdZnTe и CdTe рассматривается возможность роста кристаллов диаметром до 70-100 мм, при этом индукция магнитного поля составляет $\sim 5,5$ мТ [87].

1.7.2 Воздействие переменным тепловым полем

Широкое применение для выращивания некоторых нелинейных кристаллов ромбической, моноклинной и триклинной сингоний нашел метод переменного теплового поля. Этот метод был успешно применен для выращивания структурно-совершенных кристаллов α -BaB₂O₄ [101], β -BaB₂O₄ [100], CsLiB₆O₁₀ [94], AgGaS₂ [96], TeO₂ [97], LBO [98,99]. Его реализация как в конфигурации вертикального Бриджмена [96], так и в конфигурации Чохральского [97-102], осуществляется с помощью нескольких вертикальных нагревателей (рис. 1.8), которые либо переключаются в определенном режиме, заставляя температурное поле вращаться [94]; либо между ними имеются зазоры, которые позволяют создавать области с пониженной температуры [101].

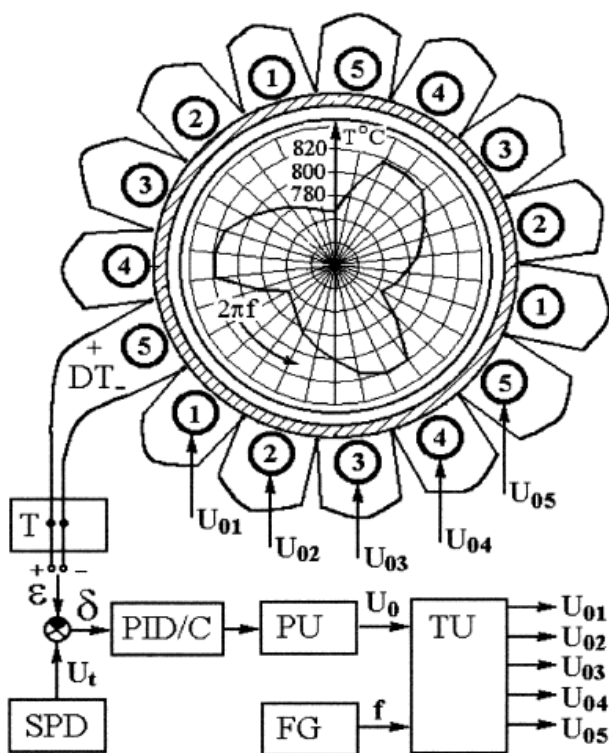


Рис. 1.8. Схема температурного контроля (трех ступенчатая): группы нагревателей (1-5); DT – дифференциальная термопара; Т-термостат; SPD – точка задания температуры; PID/C – ПИД контролер; PU – питающий элемент; TU – тиристор; FG – генератор частоты; В центре – схема тепловой волны. [94]

Подобная пространственно-временная конфигурация теплового поля позволяет добиться более стабильного температурного градиента на поверхности расплава, сместить холодную точку в центр ростового тигля (рис. 1.9). В частности для ромбического α -ВВО тепловое поле на поверхности расплава имело так же

ромбическую симметрию. Более того, в объеме расплава устанавливается весьма интенсивная термогравитационная конвекция, что особенно важно для вязких расплавов (коими являются расплавы выращенных кристаллов), в которых перемешивание в процессе роста затруднено. Показано, что полученные кристаллы обладают высоким структурным совершенством и хорошими оптическими свойствами.

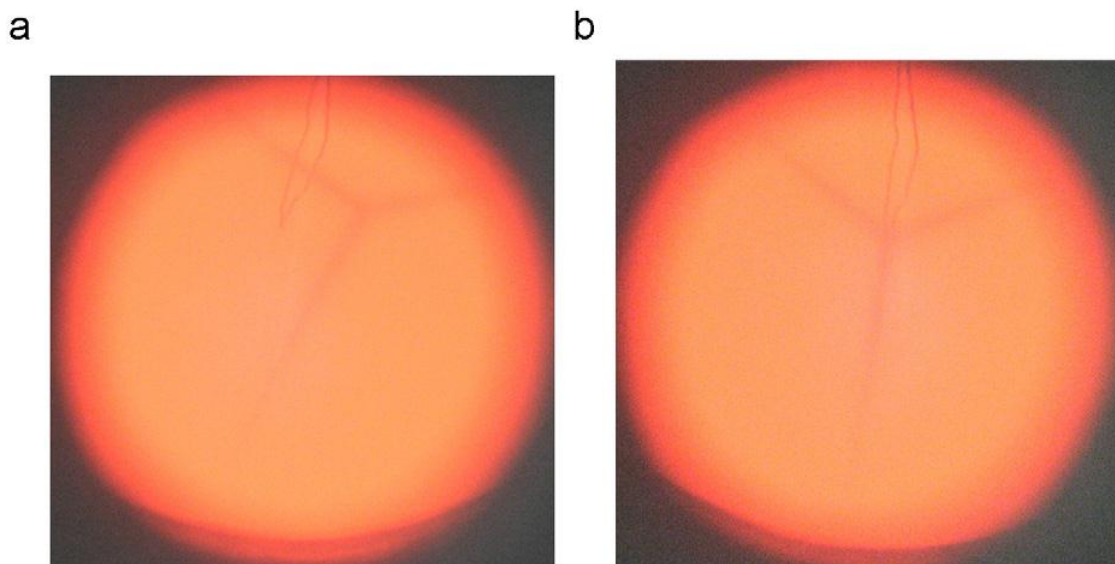


Рис. 1.9. (а) несимметричная позиция холодной точки на поверхности расплава, (б) смещение холодной точки к центру тигля при настройке режима нагревателей [100]

Математическое моделирование использовали для идентификации картины потоков, возникающих в расплаве под воздействием вращающегося температурного поля при различных частотах вращения. Моделирование проводили как для конфигурации Бриджмена [102], так и для конфигурации Чохральского [92,93].

1.7.3 Ультразвуковое воздействие на расплав

Целый ряд работ был выполнен по изучению возможности использования ультразвукового воздействия на расплав при выращивании кристаллов. При выращивании монокристаллов GaAs [103,110], Bi-Sb [109], InSb [107,108] и GaInSb [106] в конфигурации Чохральского применяли воздействие ультразвукового поля. Частота воздействия изменялась в пределах от 0.65 до 3 МГц, а подаваемая на генератор ультразвуковой волны мощность не превышала 30 Вт. В большинстве экспериментов направление ультразвуковой волны совпадало с направлением вытягивания кристалла, либо воздействие осуществлялось двумя волнами с отношением частот кратным двум, распространяющимися в перпендикулярных направлениях [108]. Высота расплава между фронтом и окном ввода ультразвука не превышала 40 мм (рис. 1.10). Между ними в жидкости возникает стоячая волна, подавляющая

термогравитационную конвекцию, которая возникает под действием температурного градиента на фронте кристаллизации и при вращении кристалла.

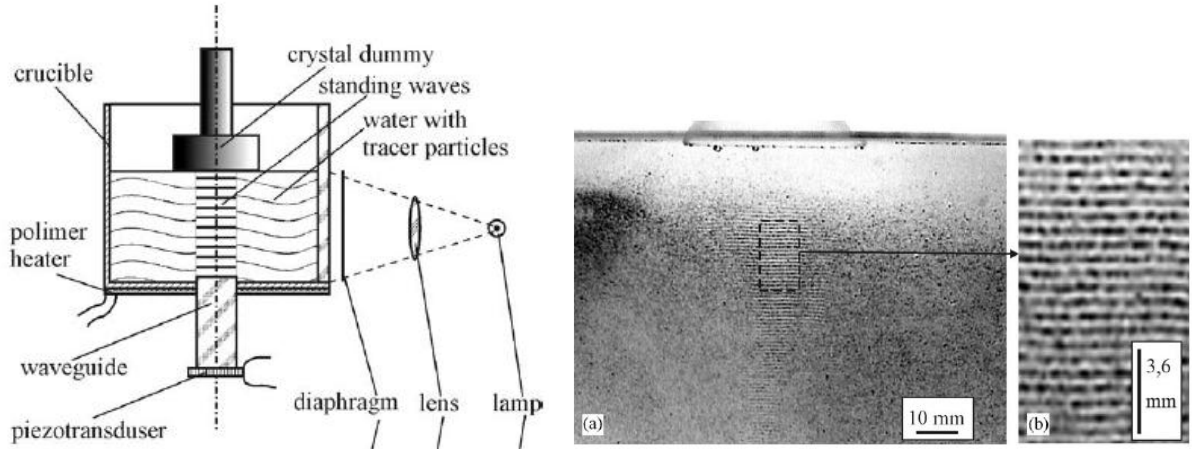


Рис. 1.10. Схема расположения фронта кристаллизации и источника ультразвукового колебания для конфигурации Чохоальского (физическое моделирование на воде) и распространяющееся в жидкости стоячей волны [104]

Конкуренция между потоками свободной конвекции в тигле и ультразвуковой волной описывается соотношением сил (1.29) - (1.31) [104], которые воздействуют на несжимаемую частицу в жидкости.

$$F_r = \frac{2}{9\pi R^2 (kR)^4 \rho v^2 \left(a_1^2 + a_1 a_2 + \frac{3}{4} a_2^2 \right)} \quad (1.29)$$

$$a_1 = 1 - \frac{\xi^2 \rho}{\xi_P^2 \rho_P}; \quad a_2 = 2 \left(\rho - \rho / 2\rho_P + \rho_P \right) \quad (1.30)$$

$$F_S = \pi R^2 (kR) \rho v^2 \times \left[\frac{\rho_P + \frac{2}{3}(\rho_P - \rho)}{2\rho_P + \rho} - \frac{\rho \xi^2}{3\rho_P \xi_P^2} \right], \quad (1.31)$$

где R – радиус частицы, k – волновое число, v – звуковая скорость частицы в ультразвуковой волне, ρ и ρ_P – плотность жидкости и частицы соответственно, ξ и ξ_P – скорость звука в жидкости и частице соответственно.

Если принять радиус частицы равным радиусу молекулы или атома, то $F_S \approx 10^4 \times F_r$. При этом условии стоячая волна легко подавляет конвекцию в тигле. В частности, под её действием в области фронта кристаллизации образуется застойная зона с минимальными флуктуациями температуры и состава.

Стабилизация температуры и концентрации растворенного компонента в расплаве отражается в увеличении расстояния между полосами роста и их полном исчезновении в центральной части кристалла [105, 106-110], а при добавлении перпендикулярной волны меньшей частоты, – их полном исчезновении [108]. Для ро-

ста GaAs в процессе жидкофазной эпитаксии было проведено прямое наблюдение уменьшения количества ступеней роста под воздействием ультразвука совместно с наблюдением потоков в жидкости [103] (рис. 1.11).

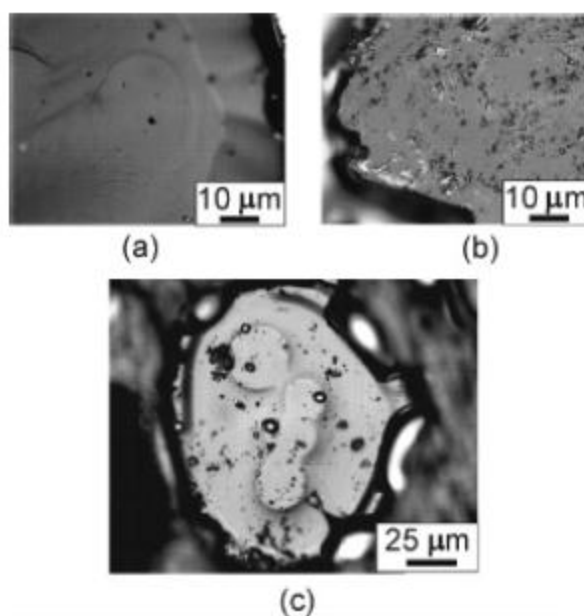


Рис. 1.11. Вид эпитаксиального слоя GaAs выращенного из раствора Ga под воздействием ультразвука: а – изогнутый фронт кристаллизации, б – плоский фронт кристаллизации, с – плоский фронт кристаллизации после выключения ультразвука [110].

1.7.4 Метод осциллирующего теплового фронта (ОТФ)

Одним из оригинальных методов воздействия на расплав является введение в зону фронта кристаллизации (на расстоянии 1–10 мм) подогреваемого диска, реализуемого в конфигурации с ростовым тиглем (диаметром на 0.5 мм меньше диаметра ростовой ампулы) [120], так и без него [121] (Рис. 1.12).

Размещение подогреваемого диска на расстоянии от 3 до 10 мм выше фронта кристаллизации ведет к подавлению интенсивных конвективных потоков в области фронта и созданию равномерных тепловых условий вдоль фронта кристаллизации. Регулируя температуру нижней части диска и величину теплоотвода от кристалла, можно задать желаемый температурный градиент у фронта кристаллизации. Оценка интенсивности потоков для варианта ОТФ с тиглем [120] дает следующее выражение для наведенной конвекции через скорость вытягивания кристалла r_c , радиус кристалла R , и высоту слоя расплава h между расплавом и кристаллом:

$$U_f = Rr_c/h \quad (1.32)$$

Величина свободной конвекции в слое расплава оценивалась авторами через критерий Грасгоффа

$$U_c \cong Gr = g\beta\Delta T h^3 / \nu^2, \quad (1.33)$$

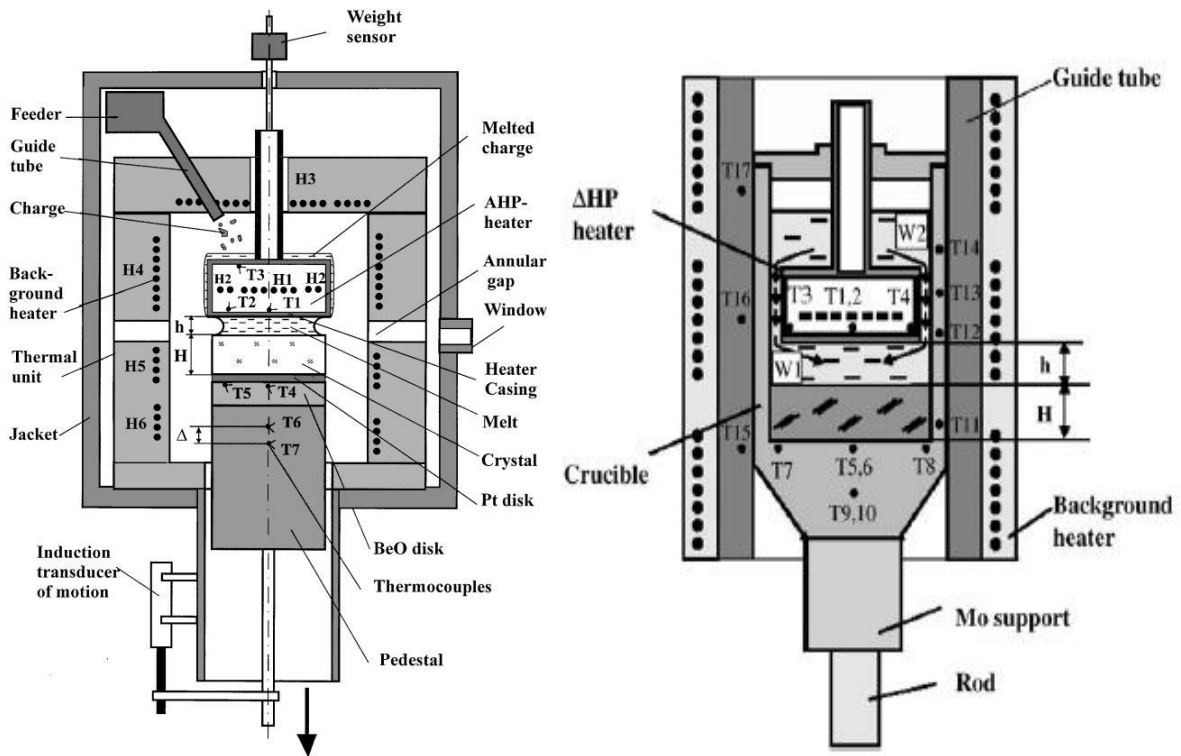


Рис. 1.12. Схема безтигельного (слева) метода ОТФ [112], и схема ОТФ метода с тиглем (справа) [115]

где g – ускорение свободного падения, β – коэффициент теплового расширения в жидкости, ΔT – разница температур между диском и фронтом кристаллизации, ν – кинематическая вязкость расплава.

Уменьшая расстояние между нагревателем и фронтом кристаллизации, мы приходим к условиям, когда $U_f \gg U_c$. Ограничение на минимальную высоту слоя расплава h составляет порядка 1–1.5 мм [121]. Тем не менее, экспериментально установлено, что для не сильно вязких расплавов, как в случае GaSb [114], при средних скоростях роста 5–10 мм/час в объеме слоя расплава возникает слабое несимметричное течение, которое ведет к асимметрии радиального распределения примеси.

Безтигельный вариант метода был реализован для $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) [111–113,118,119,121] и $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LBO) [121]. Изменение температуры нагревателя и величины теплоотвода позволили оценить величину температурного градиента для стабильной и поверхности кристаллизации BGO [118,119]. Совместно с исследованием физических свойств расплава и кристалла в области плавления [111], а так же уточнением граничных условий для теплообмена с учетом теплопроводности

сти и излучения [112], авторам удалось проанализировать кинетику роста поверхности «кристалл – расплав» как в эксперименте, так и при численном моделировании [115]. Корреляция между экспериментально наблюдаемыми изменениями формы и морфологии фронта кристаллизации и численным моделированием позволили перенести методику на GaSb.Te [114], Ge [115–117], провести для них оценку влияния флуктуаций температуры и температурных условий на морфологию растущей поверхности и распределение легирующего компонента. При выращивании кристаллов GaSb [114] была так же проведена оценка скорости роста и интенсивности конвективных течений в зависимости от морфологии растущего фронта при ячеистом и грубо-ячеистом росте.

1.7.5 Метод вращающейся ампулы

Метод переменного вращающегося тигля (Accelerated Crucible Rotation Technique, ACRT), или метод вращающейся ампулы, впервые был предложен Шее-лем в 1971 году [122] в применении к конфигурации Бриджмена и позже модифицирован Фейгельсоном в метод ортогонально совмещенных вибраций (CVS-coupled vibrational stirring) [147]. Главной задачей этого метода является интенсификация потоков в ростовой ампуле за счет ускорения, создаваемого при изменении и перемене частоты вращения. Гомогенизация температуры и концентрации компонентов в объеме расплава особенно важна при высокотемпературном и расплавленном росте и обычно ведет к улучшению качества растущих кристаллов и увеличению скорости, что и было продемонстрировано в первых ростовых экспериментах с использованием ACRT [122,123,128]. Потоки, возникающие в расплаве за счет центробежных сил, имеют форму сильно закрученной спирали, в которой скорость элемента объема расплава зависит от его радиального положения относительно оси ампулы. Изучению потоков во вращающейся ампуле посвящено достаточно много исследований [122,128,129,131,132,141-146], что в частности связано с наличием граничных условий для потоков, сильно влияющих на их структуру, таких как стенки ампулы и фронт растущего кристалла. Весьма сильное влияние на форму и структуру потоков оказывает частота вращения, а также временная форма зависимости направления и частоты вращения ампулы (рис. 1.13). Подбор оптимальной формы такой кривой при заданных параметрах ампулы индивидуален для каждого конкретного материала, и осуществляется как с использованием математического и физического моделирования, так и путем пробных ростовых экспериментов. В последнем случае оценивается продольное и радиальное

распределение примеси, а также наличие и распределение структурных дефектов.

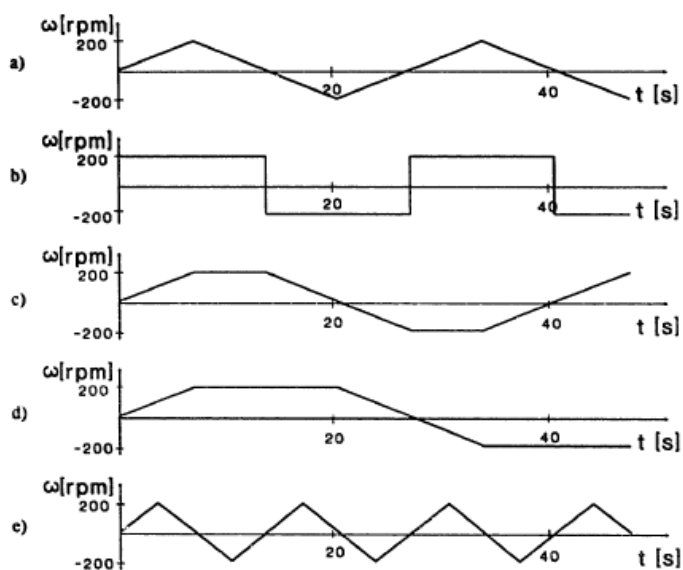


Рис. 1.13. Изменение скорости и направления вращения ампулы со временем [129]

Характеристическими величинами ACRT потоков являются несколько величин [123]. Во-первых, число Экмана (ур.1.34), характеризующее отклонение потоков от теоремы Тейлора-Прудмана, которая в свою очередь описывает идеальные потоки во вращающейся ампуле.

$$E = \eta / (\rho \Omega_0 R^2) \quad (1.34)$$

Во-вторых, число Релея (ур.1.35), которое характеризует тепломассоперенос в тигле в отсутствии вращения.

$$Ra = \rho^2 C_p \alpha g \Delta T d^3 / \eta k \quad (1.35)$$

В-третьих, количество витков N (ур.1.36) и ширина витка Δr (ур.1.37) пространственной спирали (рис. 1.14), которая возникает в центральной части ампулы за счет разницы скоростей жидкости на разном удалении стенки ампулы.

$$N = (16\pi E)^{-1} \quad (1.36)$$

$$\Delta r = 4\pi R^2 E / r \quad (1.37)$$

Еще одной важной характеристикой потоков в ампуле является толщина слоя Экмана (ур.1.35) (рис. 1.14), возникновение которого связано с наличием фронта кристаллизации, перпендикулярного оси вращения ампулы (или самого кристалла в конфигурации Чохральского). Потоки Экмана существуют до тех пор, пока вращение жидкости носит неустановившийся характер, то есть пока ампула вращается либо с ускорением, либо с замедлением. Порядок вертикальной и радиальной скоростей Экман-слоя оценивается по выражениям (ур.1.39) и (ур.1.40) соответствен-

но, а время существования слоя выражением (1.41)

$$d = RE^{1/2} = \left(\frac{\eta}{\rho\Omega_0}\right)^{1/2} \quad (1.38)$$

$$v_h = E^{1/2}\Omega_0 R \quad (1.39)$$

$$v_r = \Omega_0 R \quad (1.40)$$

$$t = 1/\sqrt{E}\Omega_0 \quad (1.41)$$

Кроме упомянутых потоков, в ампуле при изменении направления её вращения возникает поток Коэта (рис. 1.14), связанный с тем, что при замедлении внешние слои жидкости замедляются (и убыстряются) раньше центральных, и центральные слои под действием сил центробежного ускорения оттесняются к стенке ампулы, создавая вихревые потоки у стеки. При ускорении и замедлении ампулы изменяются направления и скорости упомянутых выше потоков (рис. 1.14).

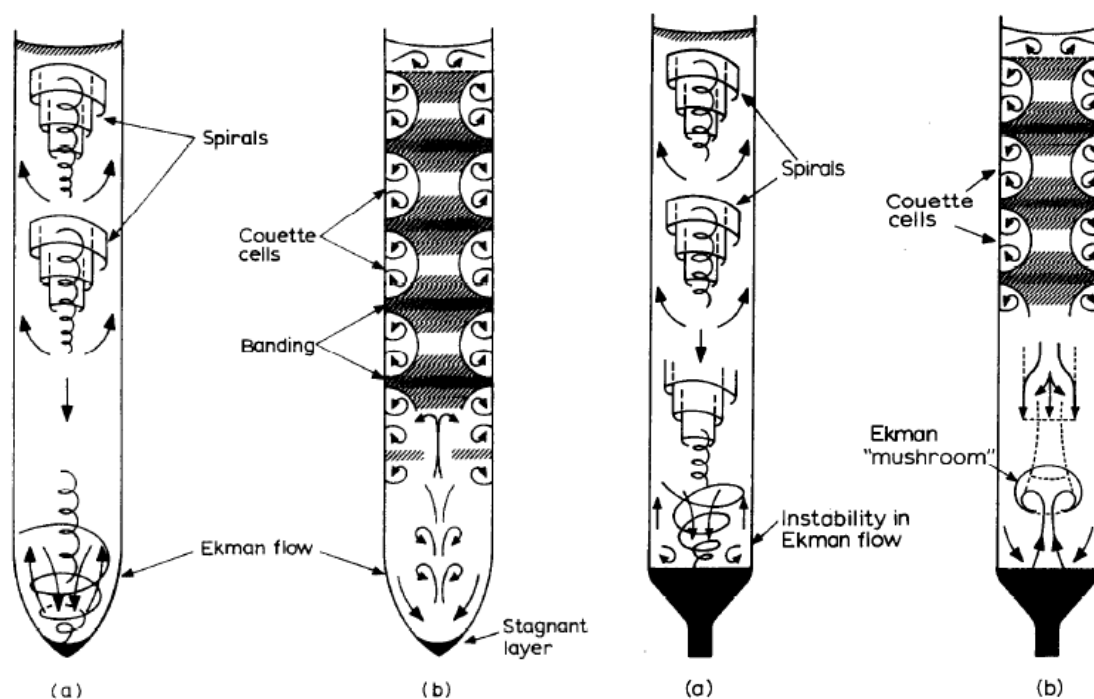


Рис. 1.14. Картина потоков в расплаве, возникающих при вращении с ускорением (а) и замедлением (б) ампулы с коническим дном (слева) и плоским дном (справа) [125]

Из всего вышесказанного можно заметить, что подбор скорости вращения и изменения вращения со временем должен осуществляться для каждого отдельного процесса роста. При подборе необходимо учитывать внутренние размеры ампулы, изменение высоты слоя расплава в процессе роста. Изменения структуры и скоростей потоков во времени носят непростой характер и меняются по мере уменьшения слоя расплава. Более того, изменение в Экман-слое могут приводить к плавл-

нию уже образовавшегося кристалла за счет притока более горячего расплава из верхней части тигля к фронту кристаллизации в момент ускорения ампулы [134] или к концентрационному переохлаждению из-за резкого изменения состава расплава [137,142]. Флуктуации температуры и состава, связанные с переменным характером потоков, могут вести к образованию полос роста, как при росте кристаллического кремния [134,142], или к неравномерности микроструктуры, как при росте эвтектики [137], или сплава [140].

Несмотря на сложности, связанные с использованием метода ACRT, он с успехом применялся для роста как в конфигурации Бриджмена, так и в конфигурации Чохральского. С его помощью удалось повысить скорость роста до нескольких раз и сохранить структурное совершенство для таких соединений, как Rb_2MnCl_4 [124], иттриевого граната YIG [126], BP [127], LBO [131], HgCdTe [125,130,139,141] и HgMnTe [133], CdTe [125, 136] и [125,144], ZnTe [138]. Во всех случаях диаметр образцов варьировался от 8 мм (BP) до 40 мм (HgCdTe, CdZnTe), а длина кристалла или слитка от 15 мм (BP) до 160-180 мм (HgCdTe, CdZnTe). В случае отдельных кристаллов, как для BP, Rb_2MnCl_4 , YIG, когда объем раствора остается довольно большим на протяжении всего процесса, было достигнуто значительное структурное совершенство по сравнению с кристаллами, выращенными без вращения, а также увеличена скорость роста вплоть до нескольких раз. Для слитков полупроводниковых соединений, таких как HgCdTe, CdZnTe, так же наблюдали увеличение скорости роста, однако структурное совершенство сильно варьировалось по длине слитка. Наиболее структурно совершенным частям соответствовала первая треть цилиндрической части слитка. Наиболее дефектными являлись кончик слитка, соответствовавший началу роста в конической части ампулы, и верхняя часть, соответствующая окончанию роста с малым остаточным объемом расплава [125,133]. Радиальное распределение примеси весьма сильно подвержено влиянию наведенных потоков и с увеличением диаметра слитка все более отклоняется от равномерного [144]. Фронт кристаллизации обычно принимает вогнутую в кристалл форму [138].

1.7.6 Метод аксиальных низкочастотных вибраций

В первых экспериментах по использованию аксиальных вибраций низкой частоты (до 100 Гц) к росту кристаллов было установлено, что их применение позволяет увеличить весовую скорость роста до нескольких раз [4], интенсифицировать процесс синтеза твердых растворов [149], оптимизировать условия роста из рас-

плава, приблизив их к равновесным. Последнее проявлялось в огранке кристаллов Ge, KCl и NaCl, выращенных по методу Чохральского [150]. В работах по вибрационному росту осцилляции подавались на кристалл в конфигурации Чохральского [4,150] и на ростовую ампулу в конфигурации вертикального Бриджмена [149]. Численное же моделирование говорит о возможности применения аксиальных низкочастотных вибраций и в методе зонной плавки [162].

При вибрировании вокруг осциллирующего тела (которым является растущий кристалл) создается пограничный гидродинамический слой, в котором потоки носят не ламинарный характер и толщина которого оценивается выражением (ур.1.42):

$$\delta = \sqrt{\frac{2\nu}{\omega}}, \quad (1.42)$$

где δ – толщина слоя, ω – круговая частота вибраций, ν – кинематическая вязкость жидкости.

Направление и форму ламинарных потоков, возникающих вокруг сферического тела, впервые описал Шлихтинг [17]. Позже, для тела с острым углом, образующиеся потоки (рис. 1.15) были детально описаны как в экспериментах по физическому, так и по численному моделированию [16-22,153,164].

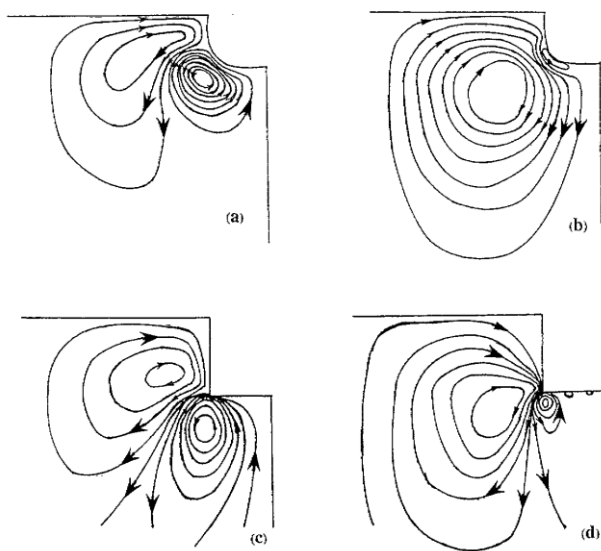


Рис. 1.15. Функции тока для среднего течения, полученные осреднением по времени решений полной системы уравнений Навье - Стокса для движения жидкости при вибрациях тела с разной остротой кромки и при различной частоте вибраций: $\omega=62,5$ (а,с) и $\omega=2000$ Гц (b,d) [164]

Форма и структура потоков для различных режимов вибраций была изучена для модельных жидкостей различной вязкости (рис.1.16) [20]. Основным критери-

ем, связывающим эти параметры, является вибрационный критерий Рейнольдса

$$Re_v = \frac{\omega Ar}{\nu}, \quad (1.43)$$

где ω и A – круговая частота и амплитуда, r – радиус вибрирующего тела (кристалла), ν – кинематическая вязкость жидкости.

Влияние потоков при вибрировании кристалла на форму поверхности фронта кристаллизации и структурное совершенство полученного кристалла связано с интенсификацией тепломассопереноса и подавлением флуктуации температуры и состава расплава у фронта кристаллизации [186]. Анализ выращенных подобным образом кристаллов ИСГГ [21] показал, что вибрационные параметры хотя и оказывают положительное влияние на распределение примеси и структурное совершенство образцов, оказывают разный эффект при различных частотах. В частности, увеличение частоты вибраций вело к увеличению полосчатости образца. Интенсификация тепломассопереноса хорошо проявляется и при вибрировании ампулы целиком, как в случае роста кристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$ [152] и кристаллов эвтектического состава Pb-Sn [151], и оказывает положительный эффект на конечные структурные и физические свойства слитка.

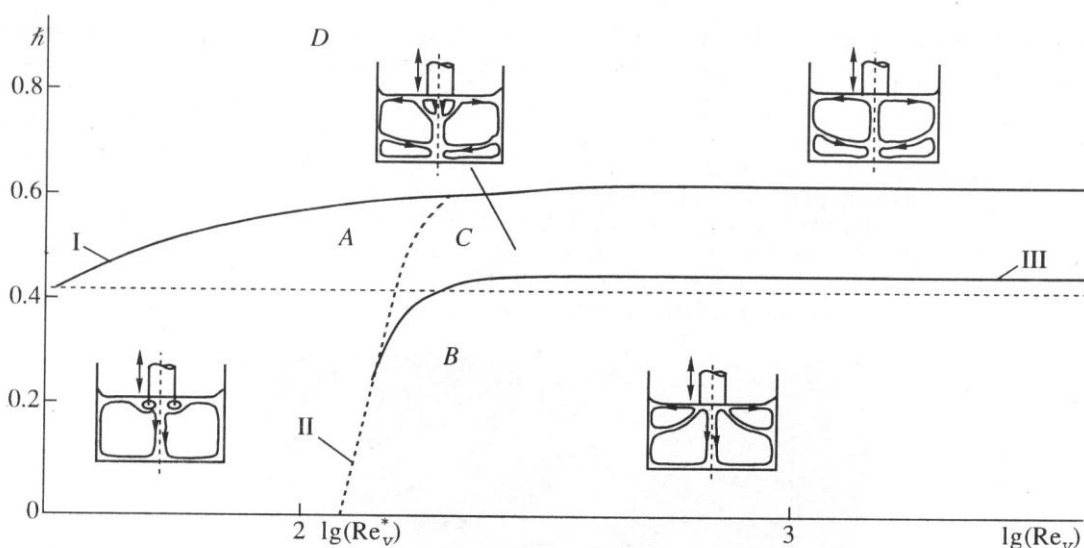


Рис. 1.16. Диаграмма режимов течения при различной глубине погружения h вибрирующего кристалла в расплав. Пунктирная линия соответствует $h=0$. [20]

Другим вариантом ввода вибраций, как в конфигурации Бриджмена, так и в конфигурации Чохральского, является вибрирование введенного в расплав инертного тела, которое обычно имеет форму диска (рис. 1.17) [11,159-161].

Изучение потоков для подобной конфигурации [186] показало, что они ока-

зывают влияние на большой объем расплава, нежели вибрирование кристалла или ампулы целиком. Такими потоками легче управлять, так как они не связаны напрямую с геометрическими параметрами ампулы, как в случае вибрирования ампулы целиком, и с массой растущего осциллирующего кристалла. Диаметр диска и его расположение относительно фронта кристаллизации легко могут варьироваться. Численное моделирование показало, что вибрационные потоки, создаваемые диском, приводят к гомогенизации температуры в объеме расплава [154-156,159] и позволяют создавать на фронте кристаллизации достаточно большой температурный градиент [159], а также непосредственно управлять формой фронта [156]. Ростовые эксперименты показали, что скорость роста так же можно увеличить до нескольких раз при неизменном качестве полученных образцов [158,159].

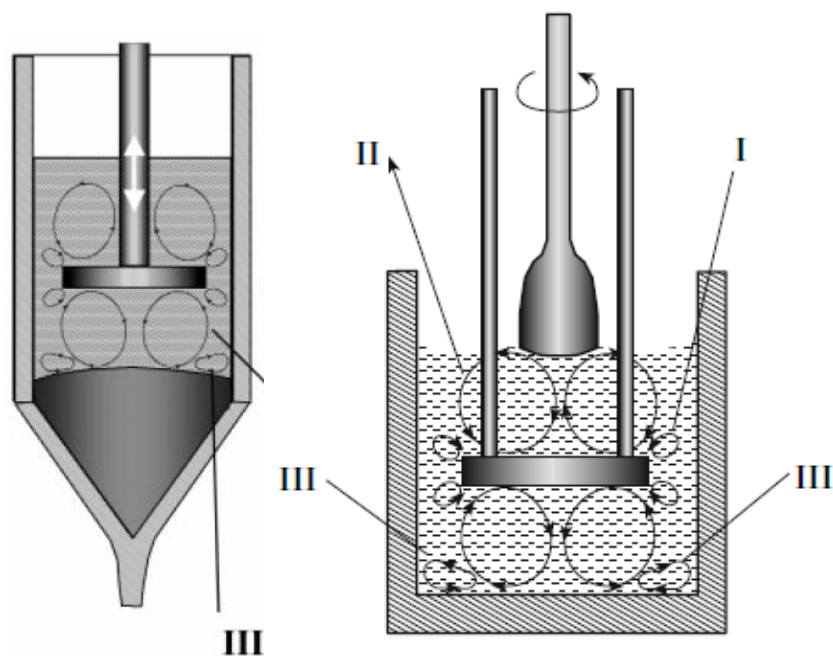


Рис. 1.17. Схема ввода вибраций в конфигурации Бриджмена (слева) [157] и Чохральского [159] (справа) при помощи погруженного в расплав вибрирующего диска

Кроме указанного выше эффекта – оптимизации тепломассопереноса в расплаве, – подаваемые на диск колебания способны более глубоким образом влиять на термодинамические свойства расплава [6,186]. Подтверждение этого эффекта было найдено при экспериментальном ДТА анализе АНВ активированного и неактивированного расплавов нитрата натрия. Было установлено, что введение АНВ активация с частотой 25 Гц и амплитудой 0,3 мм, позволяет увеличить теплоту кристаллизации расплава NaNO_3 на 25 %. Высказанная авторами идея о разрушении ассоциированных областей расплава под действием вибрирующего в расплаве химически инертного тела и изменении компонентного состава расплава была кос-

венно подтверждена теоретическими расчетами процессов ассоциации-диссоциации в расплавах полупроводников (PbTe, CdTe), однако энергетическая оценка АНВ процесса не была проведена.

1.8 Выводы из обзора литературы

Одной из основных задач при выращивании кристаллов является получение наиболее однородного и структурно-совершенного образца. При выращивании методами направленной кристаллизации расплавов термоконвективные потоки, возникающие в объеме расплава за счет неравномерных температурных условий, зачастую оказывает негативное влияние из-за слабости и неравномерности их распределения по объему тигля. В свою очередь это приводит к неравномерному распределению концентрации компонентов по объему многокомпонентного расплава, а также к флуктуациям температуры и состава в области фронта кристаллизации. Теоретические исследования влияния возникающих в расплаве градиентов температуры и концентрации на морфологию фронта кристаллизации [55] показали важность равномерности их величин вдоль всей поверхности фронта, а также позволили оценить дестабилизирующее влияние величины переохлаждения у растущей поверхности кристалла.

Изменение картины естественной конвекции (термоконвекции) и, в частности, подавление флуктуаций у фронта кристаллизации различными методами позволяет оптимизировать условия тепломассопереноса в тигле, однако и здесь возникают различного рода сложности. Так, например, при использовании магнитного поля расплав должен быть электропроводящим; в случае использования ультразвукового воздействия толщина расплава не должна превышать величины около 40 мм; применение метода ACRT и CVS так же весьма чувствительны к размерам ампулы и высоте расплава в ней.

Наиболее универсальные с точки зрения свойств расплава методы, к которым можно отнести метод вращающегося теплового поля и низкочастотных вибраций, вводимых погруженным в расплав инертным телом, позволяют относительно легко осуществлять контроль над тепломассопереносом при варьировании размеров тигля и свойств расплавов. Однако техническая реализация данных методов весьма сильно отличается, что разграничивает области их применения.

Введение инертного тела технически более сложно реализуемо, но при этом данный метод позволяет весьма легко управлять потоками в тигле практически вне зависимости от прикладываемых температурных градиентов на стенках тигля.

Стоит так же отметить, что практически во всех методах контроля над тепломассопереносом в расплаве при выращивании кристаллов направленной кристаллизацией, скорости потоков в жидкой фазе соответствуют ламинарному режиму течения расплава. И их роль заключается исключительно в выравнивании концентрационных и температурных полей в процессе роста и подавлении флуктуаций на фронте кристаллизации.

С позиции структурных изменений в расплаве влияние конвективных потоков в тигле может быть оценено с точки зрения времени реакции, которое необходимо для релаксации структуры расплава к равновесному состоянию при заданной температуре. При относительно слабых потоках в расплаве, более горячие области могут обладать температурой на 40-50 градусов выше температуры плавления, что зачастую вполне достаточно для того, что бы в расплаве произошли заметные структурные изменения. При массопереносе вещества из более горячей области в область с пониженной температурой или в область, где присутствует заметный теплоотвод (например, у фронта кристаллизации), структура расплава будет изменяться к своей низкотемпературной модификации. Эти изменения будут происходить в соответствии со значением констант скоростей реакции. Если константы не слишком велики, то можно сказать, что в течение времени прохождения реакции расплав будет находиться в переохлажденном состоянии. Так как объем переохлажденного расплава весьма велик, то в нем всегда будут происходить флуктуации плотности и присутствовать примеси, которые будут снижать величину возможного переохлаждения. В случае, когда расплав будет непосредственно взаимодействовать с фронтом кристаллизации, сам фронт будет являться «зародышем» структуры с кристаллическим порядком. Так как процесс роста – процесс динамический, то скорость притока высокотемпературного расплава должна быть такой, что бы она превышала скорость превращения в переохлажденном расплаве вместе со скоростью роста кристалла. Кроме перегрева областей расплава, источником высокотемпературного расплава может являться область, в которой организован подвод тепла либо за счет теплообмена извне, либо за счет внутренних источников. В любом случае, оценка доли переохлажденного расплава, необходимого для создания оптимального градиента химического потенциала у фронта при заданной скорости роста кристалла, требует знания констант скоростей реакции в расплаве.

2. РАСЧЕТ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В ПРОЦЕССЕ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ НИТРАТА НАТРИЯ В КОНФИГУРАЦИИ МЕТОДА ЧОХРАЛЬСКОГО С АКТИВАЦИЕЙ РАСПЛАВА АКИСАЛЬНЫМИ НИЗКОЧАСТОТНЫМИ ВИБРАЦИЯМИ

С целью определения характеристик потоков расплава у фронта кристаллизации и в объеме ростового контейнера, а также распределения температур при росте образцов монокристаллов NaNO_3 , исследованных методами РФА и ДСК/ТГ, было проведено численное моделирование двумерной модели ростового тигля с расплавом. Уравнения, использованные при расчете, описаны в пунктах 2.1.1.-2.1.8. Расчет проводился с использованием пакета прикладных программ ANSYS FLUENT 14.5 (ANSYS Corp.).

2.1 Основные характеристики расчетной модели

2.1.1 Уравнения состояния несжимаемой жидкости

В расчете жидкость была принята несжимаемой и подчиняющейся системе уравнений, содержащей уравнение непрерывности (2.1), уравнение Навье-Стокса в приближении Буссинеска (2.2), и уравнение теплопроводности (2.3)

$$\text{div } \mathbf{v} = 0 \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v}\nabla)\vec{v} = -\frac{\nabla P'}{\rho} + \nu \Delta \vec{v} - \mathbf{g}\beta T' \quad (2.2)$$

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v}\nabla T \right) = \text{div} (\lambda \nabla T) + \sigma'_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial x_k} \quad (2.3)$$

Во FLUENT эти уравнения записаны для общего случая следующим образом, где некоторые слагаемые, как например зависимость плотности от времени и величины источника, могут быть приравнены нулю в соответствии с допущениями модели, как, например, в нашем случае

$$\frac{d\rho}{d\tau} + \nabla(\rho\vec{v}) = S_m \quad (2.4)$$

$$\frac{d\rho\vec{v}}{d\tau} + \nabla(\rho\vec{v}\vec{v}) = -\nabla p + \nabla(\bar{\tau}) + \rho g + F \quad (2.5)$$

$$\bar{\tau} = \mu [(\nabla\vec{v} + \nabla\vec{v}^T) - \frac{2}{3}\nabla\vec{v}I] \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \nabla(\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla(k_{eff}\nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + (\bar{\tau}\vec{v})), \quad (2.7)$$

где $\bar{\tau}$ определяется уравнением (2.6), а E уравнением (2.8)

$$E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \quad (2.8)$$

Для случая, когда модель является аксиально-симметричной, уравнения для движения жидкости записываются в цилиндрической системе координат, где x – осевая координата, r – радиальная координата, v_z – скорость вихря

$$\frac{d\rho}{dt} + \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_r)}{\partial r} + \frac{\rho v_r}{r} = S_m$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} (r \rho v_x v_x) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_x v_r) \\ &= -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left[r \mu \left(2 \frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{2}{3} (\nabla \vec{v}) \right) \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \right] \\ &+ F_x \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(\rho v_r)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} (r \rho v_r v_x) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r v_r) \\ &= -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mu \left(2 \frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{2}{3} (\nabla \vec{v}) \right) \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left[r \mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \right] \\ &- 2\mu \frac{v_r}{r^2} + \frac{2\mu}{3r} (\nabla \vec{v}) + \rho \frac{v_z^2}{r} + F_r \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\nabla \vec{v} = \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_r)}{\partial r} + \frac{\rho v_r}{r} \quad (2.12)$$

2.1.2 Перенос тепла в твердом теле

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} H) = \nabla(k \nabla T) + S_h \quad (2.13)$$

Второй член в левой части (2.13) обуславливает конвективный теплообмен твердого тела, связанный с его перемещением или вращением. Второй член справа определяет вклад дополнительных источников тепла в объеме.

2.1.3 Кристаллизация

Для моделирования кристаллизации используется энтальпийная модель, в которой для зоны расплава решается уравнение (2.13), где величины определены следующим образом

$$S = \frac{(1 - \beta)^2}{(\beta^3 + \varepsilon)} A_{mush} (\vec{v} - \vec{v}_p) \quad (2.14)$$

ε фактор равный 0,001, введенный для предотвращения деления на ноль, \vec{v}_p скорость вытягивания кристалла.

$$\beta = \frac{T - T_{solidus}}{T_{liquidus} - T_{solidus}} \quad (2.15)$$

если $T_{solidus} < T < T_{liquidus}$

Если $T < T_{solidus}$ то $\beta = 0$, если $T_{liquidus} < T$ то $\beta = 1$

β есть доля жидкой фазы

$$H = h + \Delta H \quad (2.16)$$

$$h = h_{ref} + \int_{T_{ref}}^T C_p dT \quad (2.17)$$

$$\Delta H = \beta H_{melt} \quad (2.18)$$

Фронт кристаллизации для данной модели определяется переходной зоной, в которой доля жидкой фазы находится между нулем и единицей. Границы данной области определяются по решению уравнений (2.13) и (2.15). В уравнении Навье-Стокса для течения жидкости появляется фактор затухания скорости (2.14), определяющий исчезновение скорости с уменьшением доли жидкой фазы.

2.1.4 Граничные условия

2.1.4.1 Граничные условия на стенке

Для поверхностей модели, представляющих стенки, задавались граничные условия по температуре и, если необходимо, скорости.

Для скорости на стенке использовали условия прилипания или равенство нулю всех компонент скорости на стенке.

Для граничных условий по температуре использовали условия адиабатической стенки (или равенства нулю потока тепла сквозь неё), условия конвективного теплообмена с окружающей средой, или условия постоянной температуры.

2.1.4.2 Граничные условия симметрии модели

В модели использовалось условие осевой симметрии, предполагающее, что все элементы модели можно получить вращением их образующих вокруг центральной оси модели.

2.1.4.3 Условия жидкой и твердой зоны

Для каждой зоны модели, представляющей собой отдельный её элемент, создавалась зона, обладающая свойствами жидкости или твердого тела, и заданным для неё материалом.

Для твердой зоны решалась задача теплопередачи теплопроводностью.

Для жидкой зоны, будь то газ или жидкость, решаются уравнения непрерывности и Навье-Стокса, а так же переноса тепла конвекцией, теплопроводностью.

2.1.5 Линеаризация и дискретизация основных уравнений

Для решения конечной системы уравнений использовался метод конечных объемов (МКО). Дискретизация уравнения транспорта скалярной переменной (2.19) можно представить следующим образом

$$\int_V \frac{\partial \rho \phi}{\partial \tau} dV + \oint \rho \phi \omega dA = \oint \Gamma_\phi \nabla \phi dA + \int_V S_m dV \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial \tau} V + \sum_f^{N_{гран}} \rho_f v_f \phi_f * A_f = \sum_f^{N_{гран}} \Gamma_\phi \nabla \phi_f * A_f + S_f V \quad (2.20)$$

Уравнение (2.20) есть результат дискретизации для отдельного контрольного объема-ячейки. $N_{гран}$ – количество граней ячейки. Однако дискретные значения переменных сохраняются для центров ячеек. Индекс f означает, что величина определена для грани ячейки.

Линеаризация уравнения приводит его к виду

$$a_p \phi = \sum_{nb} a_{nb} \phi_{nb} + b, \quad (2.21)$$

a_p и a_{nb} – коэффициенты линейного уравнения для переменной ϕ в данной и соседних ячейках, ϕ и ϕ_{nb} – значения переменной в данной и соседних ячейках. Получившаяся в результате система линейных уравнений с матрицей коэффициентов a решается методом Гауса в соединении с методом AMG (algebraic multigrid method).

Для уравнения движения жидкости в уравнении (2.21) добавляется еще один

член, содержащий давление

$$a_p u = \sum_{nb} a_{nb} u_{nb} + \sum p_f A \vec{i} + S \quad (2.22)$$

Давление на границе ячейки вычислялось по уравнению

$$P_f = \frac{\frac{P_{c0}}{a_{p,c0}} + \frac{P_{c1}}{a_{p,c1}}}{\frac{1}{a_{p,c0}} + \frac{1}{a_{p,c1}}} \quad (2.23)$$

Использование этой схемы предполагает плавное, линейное изменение давлений между центрами соседних ячеек, что вполне подходит для нашего случая.

Для уравнения непрерывности можно записать уравнение в следующей форме

$$\sum_{j=f}^{N_{faces}} J_f A_f = 0 \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} J_f &= p_f \frac{a_{p,c0} u_{c0} + a_{p,c1} u_{c1}}{a_{p,c0} + a_{p,c1}} + d_f ((p_{c0} + (\nabla p_{c0}) \vec{r}_0) - (p_{c1} + (\nabla p_{c1}) \vec{r}_1)) \\ &= \hat{J}_f + d_f (p_{c0} - p_{c1}) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Последние уравнение устанавливает взаимосвязь между полем давлений и скоростей и может решаться несколькими методами; часть из них решают уравнения непрерывности и движения жидкости последовательно, а часть совместно. В нашем случае использовался последовательный алгоритм с применением метода SIMPLE для нахождения поля давления с использованием начального приближения. Решая уравнение движения жидкости с использованием начального приближения p^* для значения поля давления, получают начальные значения скоростей и поток массы

$$J_f^* = \hat{J}_f^* + d_f (p_{c0}^* - p_{c1}^*) \quad (2.26)$$

Корректировочное значение для величины потока массы получают с использованием следующего выражения:

$$J_f' = d_f (p_{c0}' - p_{c1}') \quad (2.27)$$

Выражение для конечного значения искомого потока и самого давления получают из следующих выражений:

$$J_f = J_f^* + J_f' \quad (2.28)$$

$$p = p^* + \alpha_p p', \quad (2.29)$$

где α_p – параметр релаксации, значение которого зависит от используемого метода для нахождения поля давления и скоростей.

Пространственная дискретизация используемых уравнений осуществлялась неявной схемой второго порядка Second Order Up-wind Scheme. В этом случае значение переменной ϕ_f для грани ячейки определяется следующим выражением.

$$\phi_f = \phi + \nabla\phi\vec{r} \quad (2.30)$$

В этом случае необходимо определить градиент $\nabla\phi$ искомой переменной по ячейки.

Величина градиента скалярной величины вычислялась с использованием метода наименьших квадратов по прилегающим ячейкам. В этом случае принимается допущение, что величина переменной изменяется линейно между центрами соседних ячеек

$$\nabla\phi_{c0}\Delta\vec{r}_i = (\phi_{ci} - \phi_{c0}) \quad (2.31)$$

В компактной форме это уравнение может быть записано следующим образом, $[J]$ есть матрица коэффициентов, зависящая только от геометрии сетки.

$$[J] \nabla\phi_{c0} = \nabla\phi \quad (2.32)$$

Задача метода состоит в том, что бы найти функцию градиента в виде

$$\nabla\phi_{c0} = \phi_x\vec{i} + \phi_y\vec{j} + \phi_z\vec{k} \quad (2.33)$$

Путем нахождения минимума значений для системы уравнений с не квадратной матрицей коэффициентов методом наименьших квадратов. Приведенная выше система уравнений является переопределенной, и её решение сводится к выделению матрицы коэффициентов методом Грамма-Шмидта. Этот процесс требует составления матрицы весовых коэффициентов для каждой грани ячейки. Величина компонентов вектора градиента находится по следующей схеме

$$(\phi_x)_{c0} = \sum_{i=1}^n W_{io}^x (\phi_{ci} - \phi_{c0}) \quad (2.34)$$

$$(\phi_y)_{c0} = \sum_{i=1}^n W_{io}^y (\phi_{ci} - \phi_{c0}) \quad (2.35)$$

$$(\phi_z)_{c0} = \sum_{i=1}^n W_{i0}^z (\phi_{ci} - \phi_{c0}) \quad (2.36)$$

Временная дискретизация осуществлялась с использованием неявной схемы первого порядка.

$$\frac{\phi^{n+1} - \phi^n}{\Delta\tau} = F(\phi^{n+1}) \quad (2.37)$$

2.1.6 Слежение за процессом решения

Для оценки величины невязки полученного решения для переменной ϕ использовали следующие выражения, где в числителе стоит расхождение в значении величины между предыдущим и последующим решением. В знаменателе стоит нормировочный фактор, позволяющий удобно оценивать невязку в масштабе искомой величины.

$$R_{\text{норм}}^{\phi} = \frac{\sum_P |\sum_{\text{сосед}} a_{\text{сосед}} \phi_{\text{сосед}} + b - a_p \phi_p|}{\sum_P a_p \phi_p} \quad (2.38)$$

Если необходимо знать, как изменяется величина невязки в процессе итерирования, то вычисляют отношение невязки на данной итерации к её величине на предыдущей.

$$\bar{R}^{\phi} = \frac{R^{\phi}_{N \text{ iterations}}}{R^{\phi}_{M \text{ iterations}}} \quad (2.39)$$

2.1.7 Решение полученной системы уравнений

При решении полученной системы уравнений для заданной модели используется вариационный сеточный подход для увеличения скорости счета. Он заключается в уточнении решения на огрубленных сетках. Так, решение на сетке с большим количеством ячеек создает большое количество ошибок округления – глобальных погрешностей, которые не могут быть устранены в ходе решения. Для их устранения сетка «огрубляется» таким образом, что глобальные погрешности превращаются в локальные, которые можно устранить путем стандартного хода решения. Таким образом, решение, полученное для частой сетки, передается на грубую сетку, где уточняется и передается обратно на частую сетку.

На первом этапе происходит использование метода Гаусса-Сейделя в прямом и обратном направлении на частой сетке.

2.2 Описание геометрии, сетки, материалов модели и условий расчета

Все внутреннее пространство модели для численного моделирования АНВ процесса выращивания кристаллов в конфигурации Чохральского было покрыто четырехугольной сеткой с основным размером ячейки 0,6 мм. В области диска сетка сгущалась. Геометрия расчетной сетки приведена на рис.2.1. Она состоит из верхней и нижней неподвижных зон (1,5), двух деформируемых зон (2,4) и одной движущейся зоны вокруг осциллирующей диска (3). Оптимизация размерных параметров сетки заключалась в получении сходимости решения уравнений в наиболее сложных участках: кромках осциллирующего диска, зон скругления тигля, фронта кристаллизации. Были установлены параметры, которые, как показала верификация модели (см раздел 2.3) адекватно описывают физический эксперимент. В среднем на половину расчетной модели приходилось от 36 000 до 60 000 ячеек сетки.

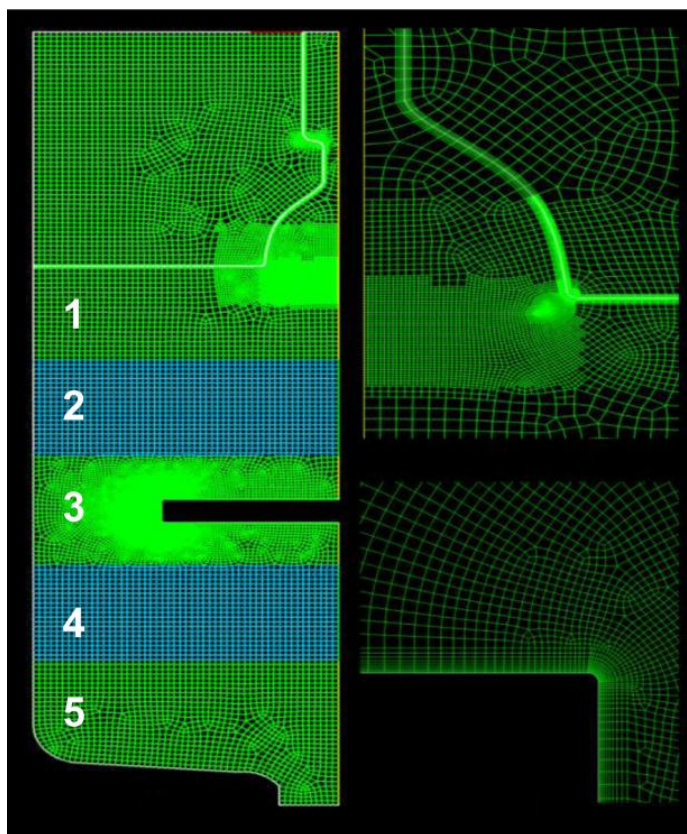


Рис. 2.1. Схема расчетной сетки для 2D численного моделирования процесса выращивания кристаллов NaNO_3 методом Чохральского при введении АНВ в расплав.

2.3 Верификация расчетной модели

В первой части работ проводилось моделирование потоков при вводе аксиальных низкочастотных вибраций в модельную жидкость. Расчетная модель была

сделана по образу экспериментальной установки (рис.2.2)¹ и включала в себя стакан с модельной жидкостью, погруженное в жидкость вибрирующее тело, и модель охлаждаемой затравки.

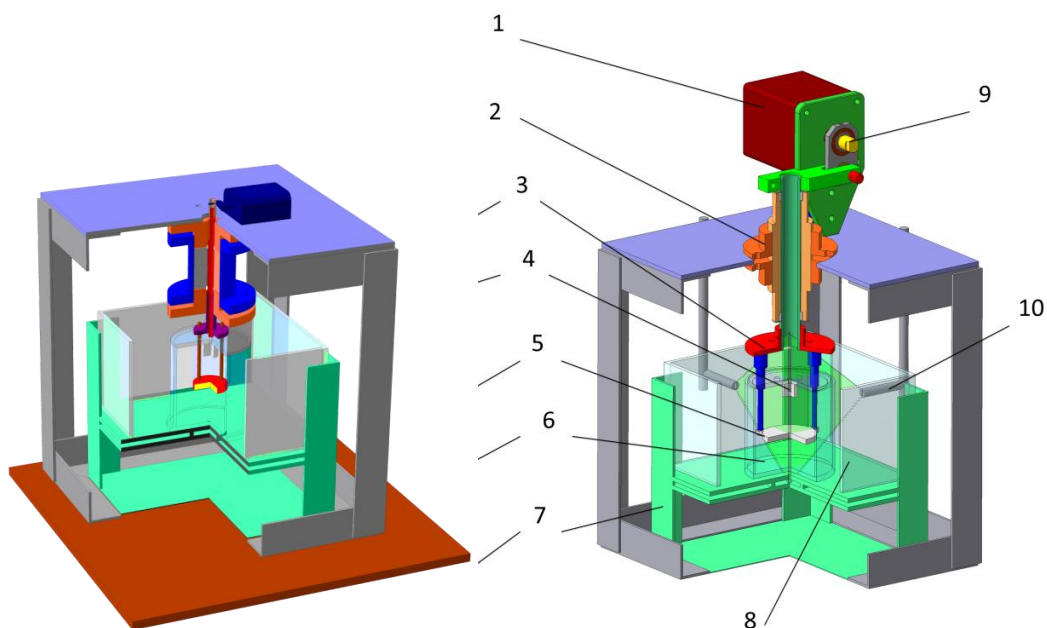


Рис. 2.2 Принципиальная схема 3D модели лабораторной установки для исследования процессов ТМП в конфигурации метода АНВ-Ч-Д. 1 – источник НЧ вибраций (безколлекторный двигатель с эксцентриком); 2 – система гашения случайных боковых биений; 3 – ось, муфта и направляющие для передачи аксиальных вибраций; 4 – водоохлаждаемая модель растущего кристалла с механизмом вертикального перемещения; 5 – аксиально вибрирующее тело – диск; 6 – тигель с модельным водно-глицериновым раствором; 7 – механизм вертикального перемещения тигля; 8 – термостатируемая прозрачная ёмкость; 9 – эксцентрик; 10 – лазерный модуль «световой нож» [186]

Стенд был снабжен системой визуализации потоков с помощью щелевого лазерного модуля S-11 с длиной волны света 532 нм и их фото- и видеофиксации с помощью цифрового фотоаппарата Canon EOS350D и цифровой видеокамеры Panasonic NV-GS 400. Кроме того с помощью оптоволоконного термометра МТ04 (диаметр активного щупа 0,5 мм, точность измерения $\pm 0,01$ К, с частотой измерений 10 раз/с) и системы его 3D позиционирования были проведены измерения температуры в различных точках жидкости. Скорости потоков рассчитывали из анализа данных видео- и фотосъемки с использованием программного пакета Adobe Premier и информации о скорости кадра и времени экспозиции. Сопоставле-

¹ Установка для физического моделирования была разработана к.х.н. Садовским А.П.

ние результатов физических измерений характеристик потоков водно-глицериновой смеси с результатами численного моделирования (рис.2.3- 2.6) показало, что распределения конфигурации и скорости потоков по объему тигля согласуются пределах 20 отн.% и 1-2 К по температуре.

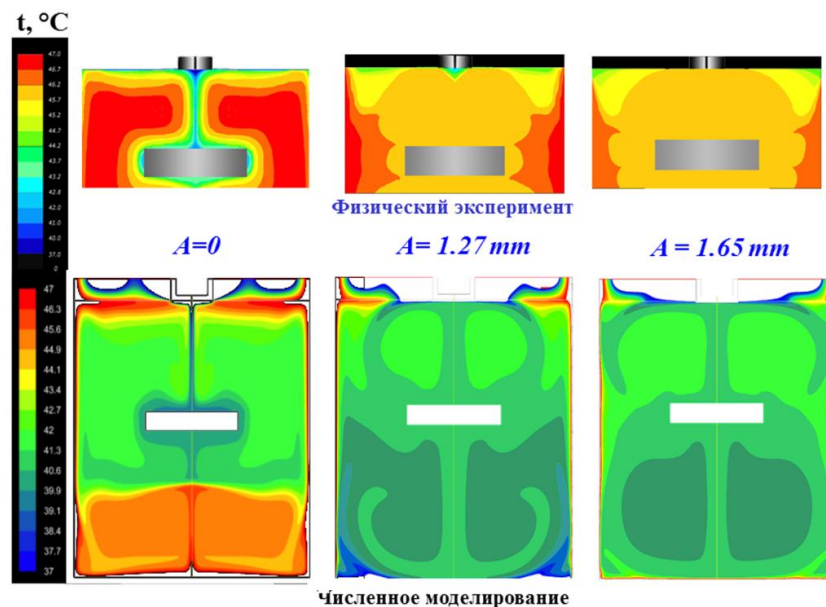


Рис. 2.3. Экспериментальный (верхний ряд) и расчетный (нижний ряд) профиль распределения температуры (1С) в водно-глицериновом растворе (86 об.%) в конфигурации метода Чохральского с АНВ активацией при частоте 25 Гц и различных амплитудах

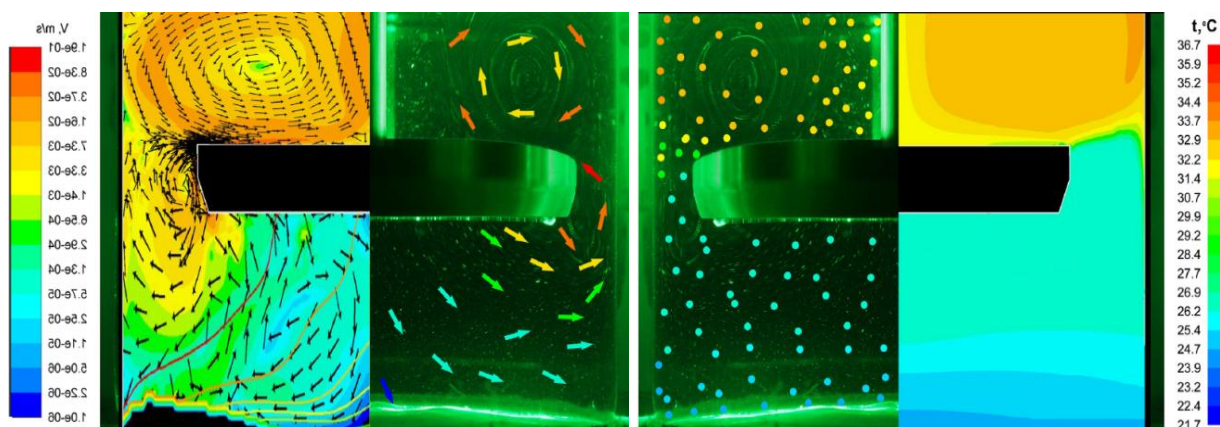


Рис. 2.4. Результаты численного и физического моделирования воздействия АНВ на водно-глицериновый раствор ($\nu=10$ сПз) при $A=0,3$ мм и $f=25$ Гц²

² Результаты расчета в статье Avetissov I., Kostikov V., Meshkov V., Sukhanova E., Grishchkin M., Belov S., Sadovskiy A. Modeling of axial vibrational control technique for CdTe VGF crystal growth under controlled cadmium partial pressure // J.

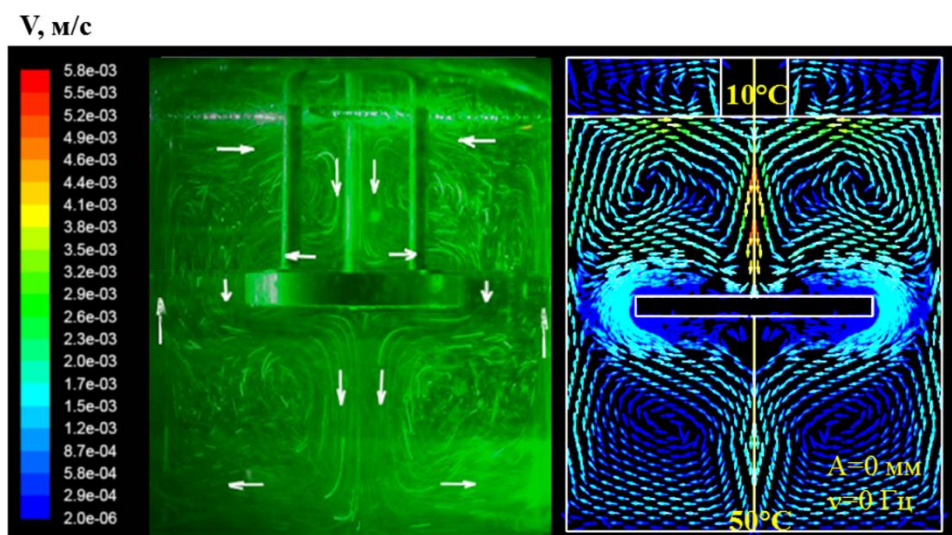


Рис. 2.5. Картина термоконвективных потоков (слева) и расчетные значения поля скоростей при градиенте на фронте кристаллизации $10^\circ\text{C}/\text{cm}$

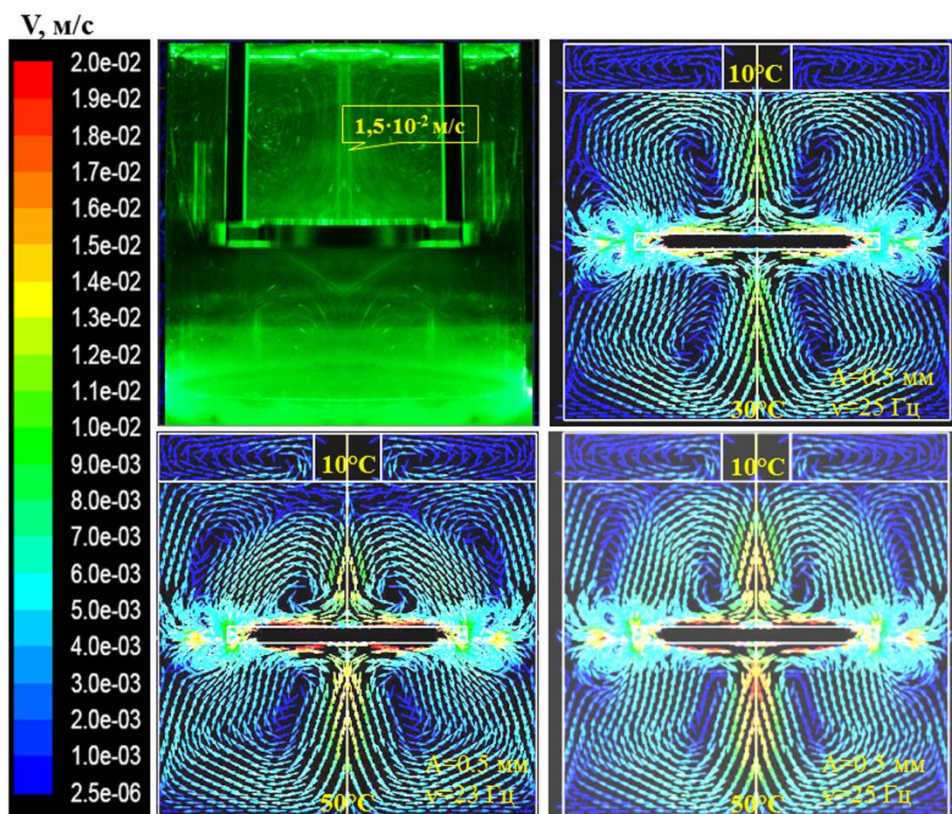


Рис. 2.6. Картина вибрационных (слева) и расчетные значения поля скоростей при градиенте на фронте кристаллизации $10^\circ\text{C}/\text{cm}$ и различных параметрах режимов АНВ

2.4 Результаты расчета процесса выращивания кристаллов NaNO_3 методом АНВ-Ч-Д

Разработанная верифицированная модель была использована для численного моделирования процесса выращивания кристаллов нитрата натрия в конфигурации метода Чохральского с введением АНВ в расплав посредством осцилляции цилиндрического диска³. Целью данного моделирования являлось определение режимов вибрационного воздействия, при которых возможно получение кристаллов с плоским фронтом кристаллизации.

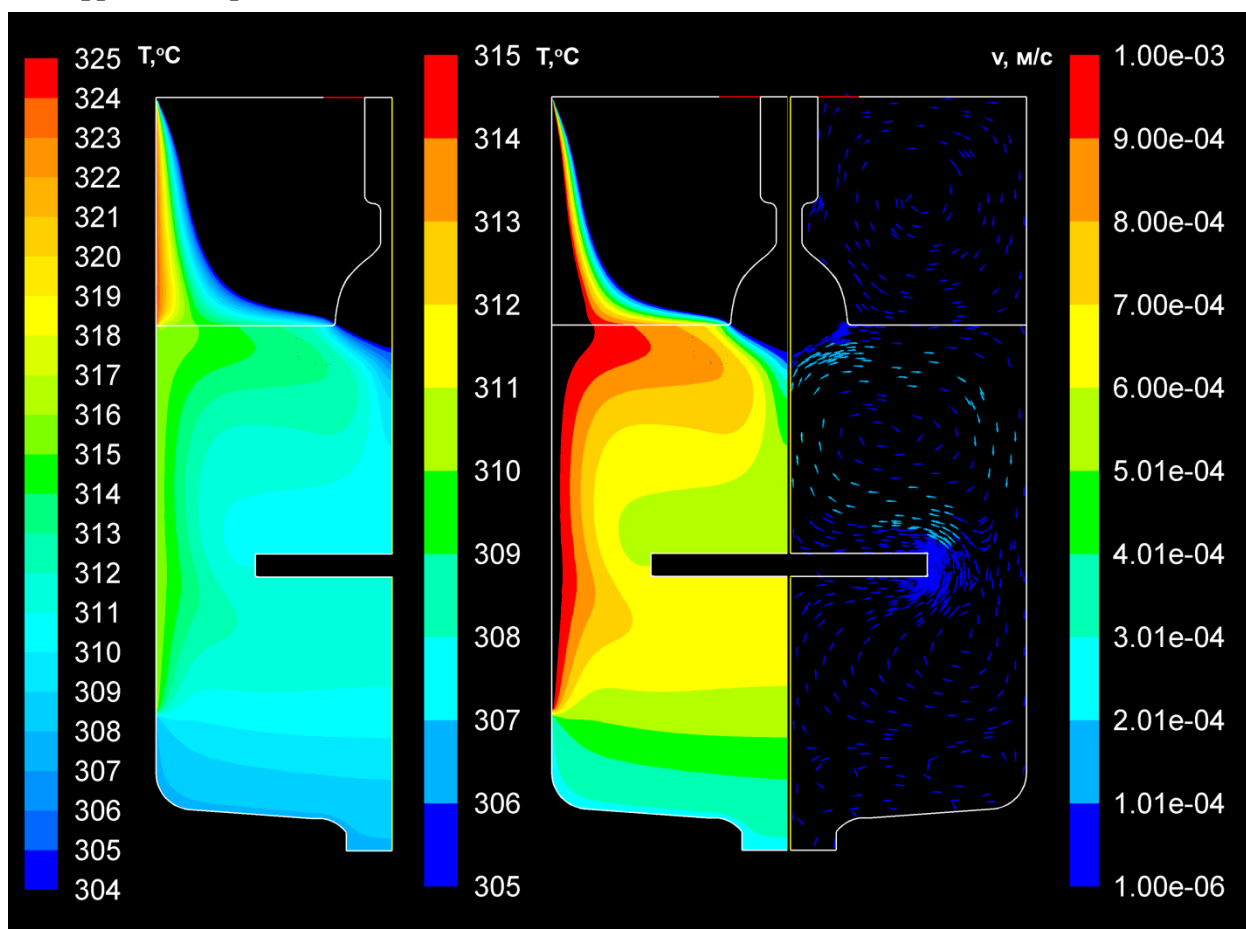


Рис. 2.7. Распределение температур (слева) и векторов осреденных скоростей термоконвективных потоков (справа) в расплаве при выращивании кристаллов NaNO_3 с погруженным под кристалл покоящимся диском.

На первой стадии был рассчитан режим, соответствующий устойчивому ро-

³ Результаты расчета в статье Avetissov I.Ch., Sukhanova E.A., Sadovskii A.P., Kostikov V.A., Zharikov E.V. Experimental and numerical modeling of Czochralski crystal growth under axial vibrational control of the melt // J. Crystal Growth. 2010. V. 312. № 8. P. 1429-1433 получены автором - Е.А.Сухановой.

сту кристаллов в конфигурации метода Чохральского с выпуклым (относительно кристалла) фронтом кристаллизации (рис.2.7). Был подобран соответствующий профиль температур на внешней стенке ростового тигля, обеспечивающий градиент температур на фронте кристаллизации, при котором фронт растущего кристалла оказывается выгнутым. При этом скорости термоконвективных потоков у фронта кристаллизации составляют порядка 2×10^{-4} м/с.

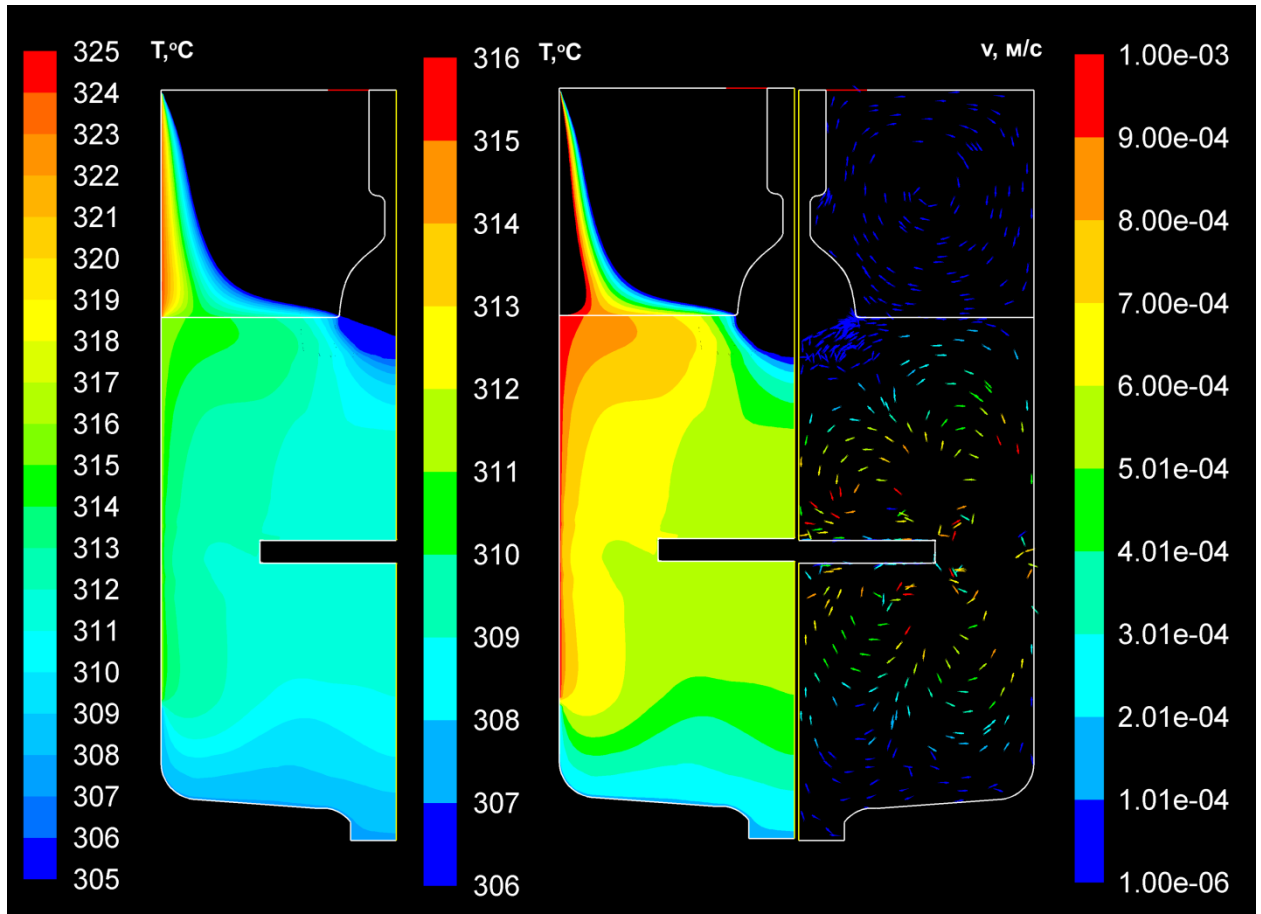


Рис. 2.8. Распределение температур (слева) и векторов осредненных скоростей вибрационных потоков (справа) в расплаве при выращивании кристаллов NaNO_3 с погруженным под кристалл диском, гармонически осциллирующим с частотой 10 Гц и амплитудой 0,5 мм

При включении гармонической осцилляции диска с частотой 10 Гц и амплитудой 0,5 мм произошло инвертирование направления центрального потока под кристаллом: из нисходящего он стал восходящим (рис.2.8). В центральной струе скорость потока возросла до 6×10^{-4} м/с, но непосредственно у фронта кристаллизации ее скорость падала до 2×10^{-4} м/с. Этой скорости было недостаточно для существенного изменения формы фронта кристаллизации, поэтому кристалл по-прежнему рос с выпуклым фронтом.

Увеличение интенсивности АНВ за счет роста частоты с 10 до 17 Гц при сохранении фиксированной амплитуды (0.5 мм) приводило к возрастанию скорости центрального вибрационного потока под кристаллом на порядок до 6×10^{-3} м/с (рис.2.9). При этом существенно выравнивалась температура по всему объему расплава, и начиналось заметное размытие фронта кристаллизации. Спустя несколько минут ростового процесса (15 минут) фронт становился практически плоским.

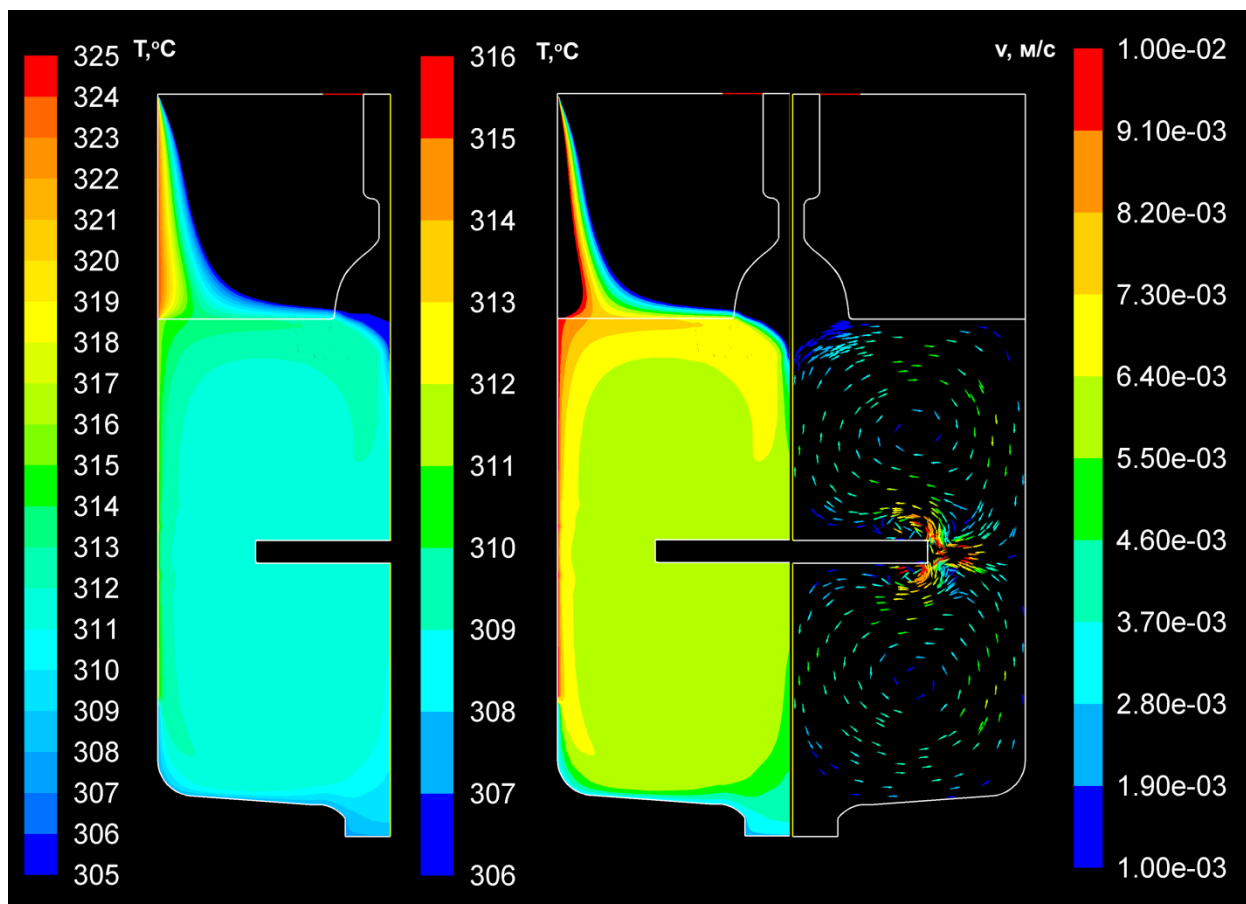


Рис. 2.9. Распределение температур (слева) и векторов осреденных скоростей вибрационных потоков (справа) в расплаве при выращивании кристаллов NaNO_3 с погруженным под кристалл диском, гармонически осциллирующим с частотой 17 Гц и амплитудой 0,5 мм

Дальнейшее увеличение интенсивности АНВ (25 Гц) приводило к еще большему выравниванию температуры по объему тигля и существенному увеличению градиента температуры на фронте кристаллизации. Скорость центрального потока хоть и роста, но не очень сильно (до $7-8 \times 10^{-3}$ м/с), но за счет роста интенсивности потока (Stream function) происходило существенное размытие фронта кристаллиза-

ции: из плоского он становился вогнутым. Как наблюдали в реальном ростовом эксперименте⁴, действительно вибрационные потоки приподнимали фронт кристаллизации над зеркалом расплава. При этом кристалл продолжал расти и вырос до длины 30-40 мм при диаметре 35-40 мм.

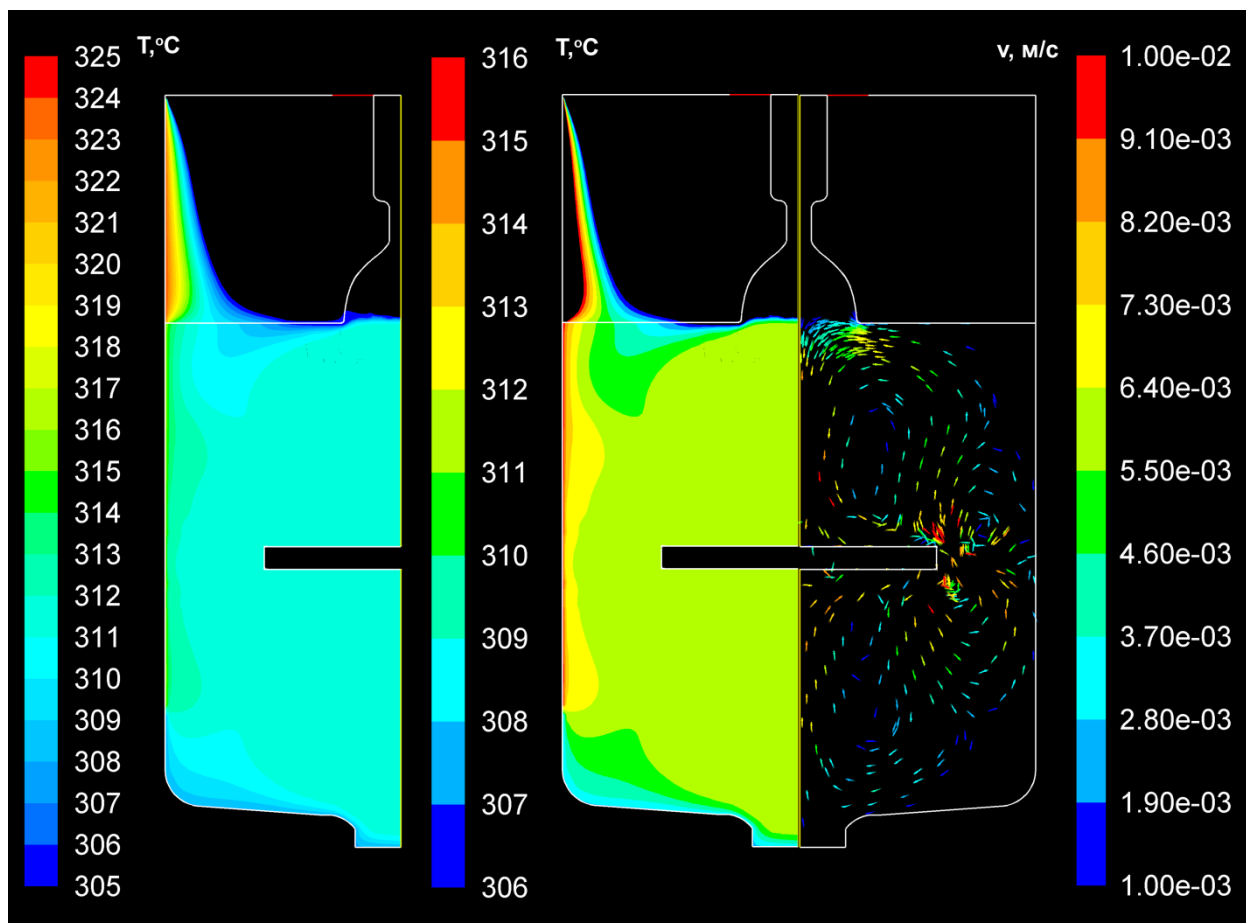


Рис. 2.10. Распределение температур (слева) и векторов осреденных скоростей вибрационных потоков (справа) в расплаве при выращивании кристаллов NaNO_3 с погруженным под кристалл диском, гармонически осциллирующим с частотой 25 Гц и амплитудой 0,5 мм

В процессе расчета фиксировали изменение положения фронта кристаллизации за счет размывания фронта вибрационными потоками. При этом увеличение длительности процесса до 30 минут реального процесса (свыше 60 дней машинного счета) позволило получить картину фронтов кристаллизации (рис.2.11) для всех режимов, которая при дальнейшем увеличении времени оставалась неизменной.

⁴ Выращивание кристаллов и исследование их структурных характеристик выполнено в рамках диссертационной работы А.П.Садовского (к.х.н. 2011 год)

Эти режимы были рекомендованы для проведения процессов выращивания.

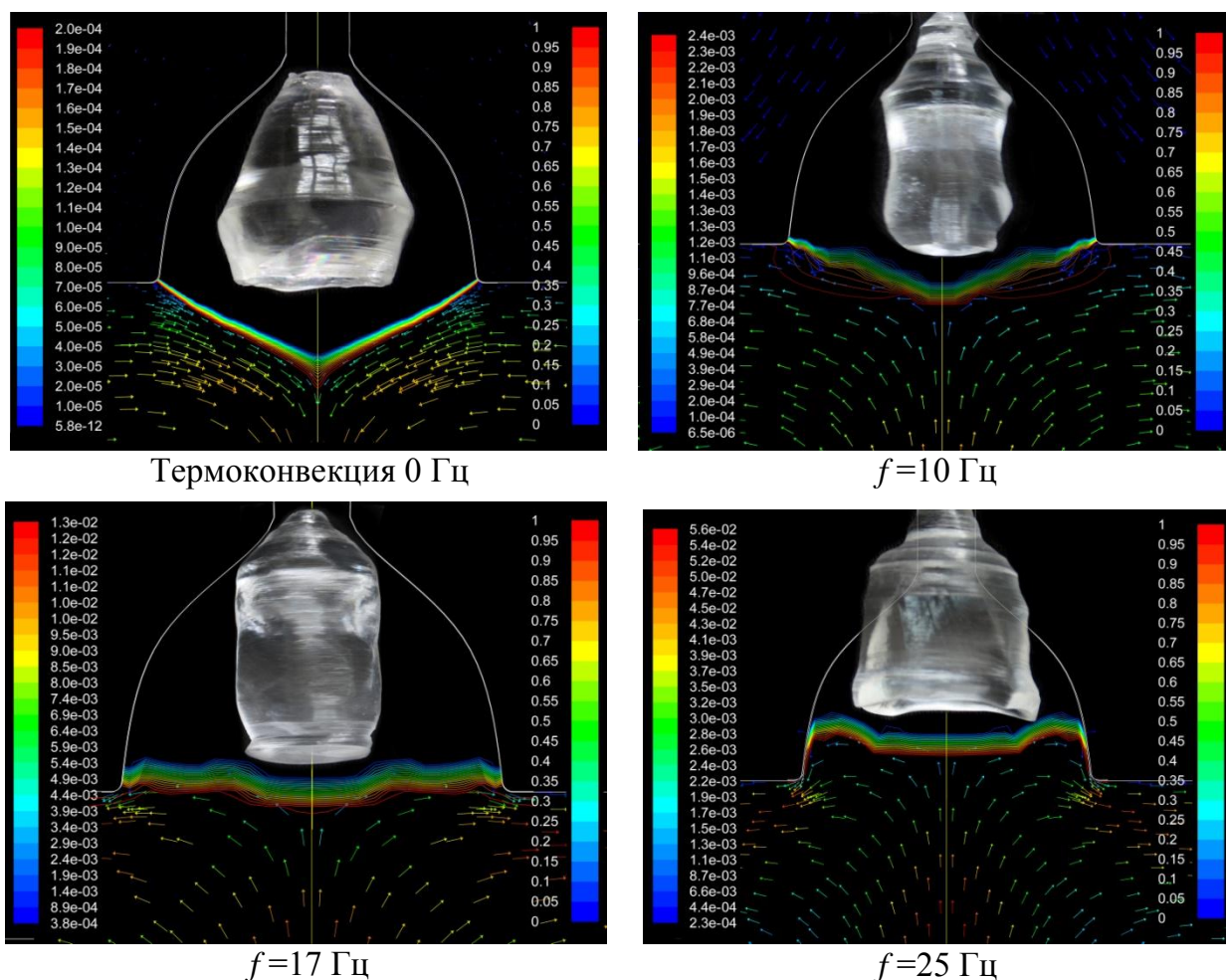


Рис. 2.11. Скорость потоков (левая шкала) в расплаве NaNO_3 и контуры жидкой фазы (правая шкала) в зависимости от вибрационных условий ($A=0,5$ мм, $d_{\text{диска}}=60$ мм) характерные для метода выращивания кристаллов АНВ-Ч-Д

Как показали исследования структурных характеристик кристаллов [181], в результате применения техники АНВ удалось вырастить кристаллы с «нулевой» плотностью дислокаций, увеличенной в 2 раза микротвердостью и уменьшенной в 5 раз полушириной кривой качания.

2.5 Энергетические особенности применения техники АНВ

Анализируя результаты практического применения АНВ в процессах выращивания кристаллов, была высказана гипотеза о том, что улучшение структурного совершенства кристаллов достигается за счет изменения в структурных свойствах расплава, из которых выращивают кристалл. Данная гипотеза не является новой. Подобные предположение высказывались в различных областях техники и технологии, связанных с процессами кристаллизации расплавов. Однако в нашем случае

мы попытались дать количественную оценку и определить энергетическую возможность реализации процесса изменения структуры расплава при введении АНВ⁵.

Допустим, что при осцилляции твердого диска происходит разрушение ассоциатов (кластеров) в расплаве. Как это может происходить? По результатам физического и численного моделирования стало очевидно, что первичные потоки зарождаются на острой кромке диска [11]. Численное моделирование процесса активации расплава NaNO₃ в конфигурации Бриджмена с АНВ активацией (см. раздел.2.4) ($A=0.7$ мм, $f=25$ Гц, $I_{vib}=0.4375$ м/с²) показало, что остаточная деформация (скорость сдвига) стремительно возрастает при приближении к кромке диска.

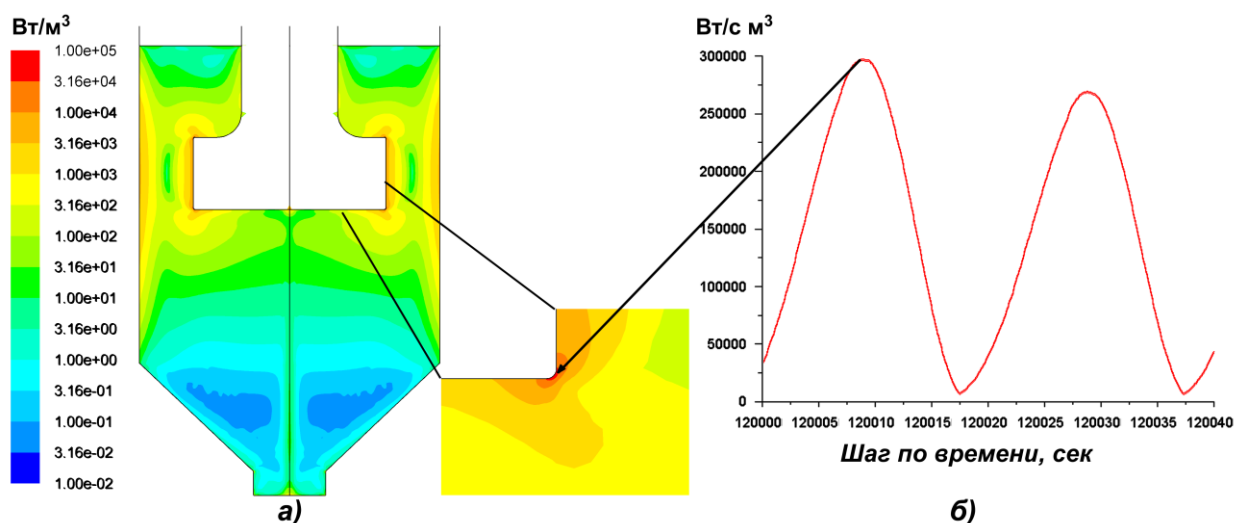


Рис. 2.12. Численное моделирование контуров удельной (w) (а) и моментальной (\dot{w}) скорости изменения вязкой диссипации АНВ активированного ($f=25$ Гц, $A=0.7$ мм) расплава NaNO₃

Скорость деформации (S) является производной от скорости [185]. Для несжимаемой жидкости S описывает скорость смещения слоев относительно друг друга.

$$S^2 = 2 (\varepsilon_{11}^2 + \varepsilon_{22}^2 + \varepsilon_{33}^2 + 2\varepsilon_{23}^2 + 2\varepsilon_{31}^2 + 2\varepsilon_{12}^2), \quad (2.40)$$

здесь

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.41)$$

ε_{ij} – компонент тензора скорости деформации, v_i – компонент скорости по-

⁵ Результаты расчета в статье Avetissov I., Sadovskiy A., Belov S., Khomyakov A., Rekunov K., Kostikov V., Sukhanova E. Thermodynamic features of axial vibrational control technique for crystal growth from the melt. // CrystEngComm 2013. V. 15. P. 2213-2219 получены автором – Е.А.Сухановой.

тока расплавае.

Вязкостные силы пропорциональны S и мерой пропорциональности является вязкость. Энергия, необходимая для преодоления вязкого трения (w – удельная скорость вязкой диссипации, Вт/м³) пропорциональна S^2 .

$$w = \mu S^2, \quad (2.42)$$

где μ – кинематическая вязкость.

Расчет полной скорости изменения вязкой диссипации для всего объема расплава осуществляли по формуле

$$P_w = \int_{(V)} w dV \quad (2.43)$$

Было высказано предположение, что скорость изменения вязкой диссипации (P_w) является именно тем параметром, который несет ответственность за разрушение кластеров в расплаве. Анализ распределения P_w в различных частях расплава показал, что большая часть энергии вводится в расплав в зоне вокруг осциллирующего диска (disk zone) (табл. 2.1).

Таблица 2.1 – Скорость изменения вязкой диссипации в различных частях расплава NaNO₃, активированного АНВ.

	Название зоны	Кол-во расплава NaNO ₃ , моль	P_w , Вт/моль
	up_stat	5.58e-03	1.77e-03
	up_deform	3.39e-03	1.53e-03
	disk	1.41e-02	2.92e-02
	low_deform	3.83e-03	4.63e-05
	low_stat	7.37e-03	5.71e-06
	cone		
	ВСЕГО	3.43e-2	3.25e-2

Вблизи цилиндрической образующей диска и на его кромке удельная скорость изменения вязкой диссипации (w) очень велика и стремительно уменьшается по мере удаления от диска (рис. 2.12). В процессе движения диска скорость изменения вязкой диссипации (P_w) существенно возрастает, особенно на кромке диска.

Максимального значения на кромке диска P_w достигает на 1/8 периода колебаний (рис.2.13 а), в то время как интегральная величина P_w во всем объеме расплава становится максимальной через 1/4 от начала периода колебаний (рис. 2.13б).

Разность в интенсивностях максимумов на рис.2.12 объясняется тем, что под диском мы имеем чистый расплав, тогда как в верхней части расплава помимо собственно диска к нему присоединен шток.

Ранее было показано, что острота кромки диска существенно влияет на скорость вибрационных потоков. Теперь мы можем говорить о том, что острота кромки также существенно влияет и на энергию вязкой диссипации, вводимую в расплав посредством АНВ.

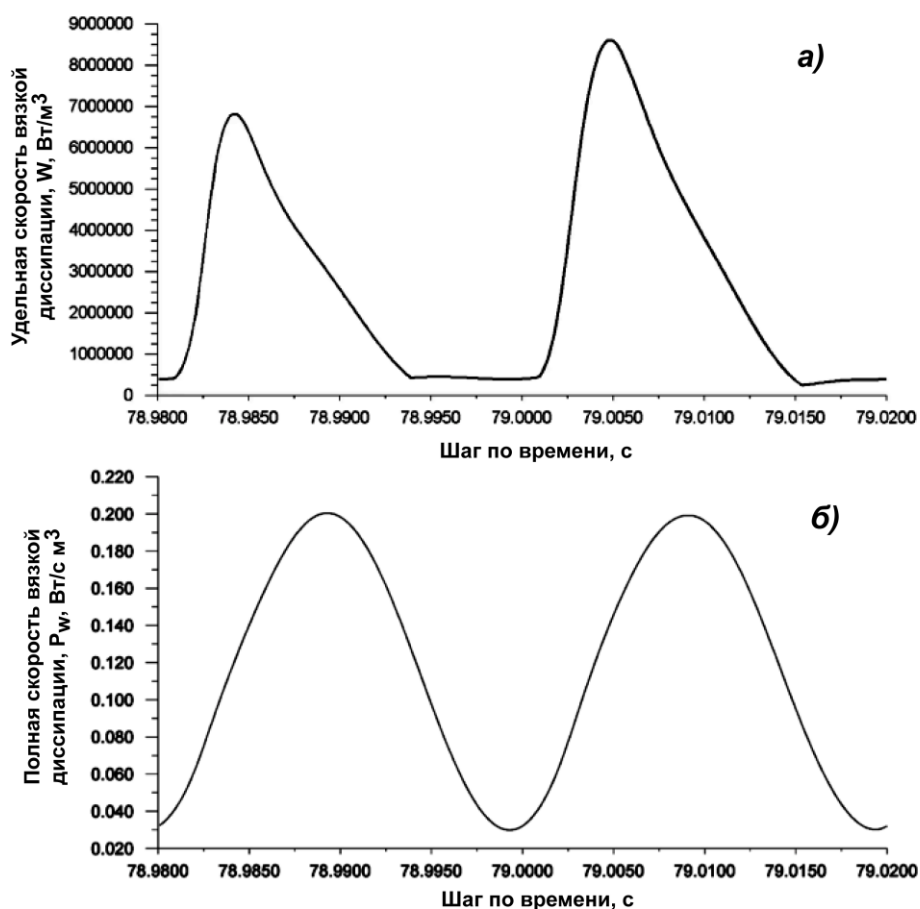


Рис. 2.13. Динамика изменения удельной скорости вязкой диссипации (w) на кромке диска (а) и полной вязкой диссипации P_w (б) в объеме расплава при осцилляции диска с частотой 25 Гц и амплитудой 0.3 мм

В моделируемой ячейке для расплава NaNO_3 мгновенная скорость изменения вязкой диссипации на кромке диска достигает значения $3 \times 10^5 \text{ Вт} \times \text{с}^{-1} \times \text{м}^{-3}$ при параметрах АНВ ($f=25$ Гц, $A=0.7$ мм) (Рис.2.13а). Оценка показывает, что мгновенная энергия, которая вводится в 1 кубический нанометр расплава у кромки диска в этих условиях, составляет ~ 240 Дж/моль. В [175] методами молекулярной динамики было показано, что для разрушения кластера металла (Mo) в расплаве, в который вхо-

дит 55 атомов, требуется энергия от 200 до 600 Дж/моль. Таким образом, энергии вязкой диссипации, вводимой при АНВ активации расплава, вполне достаточно для разрушения ассоциатов в расплаве.

Можно предположить следующую картину. В ходе АНВ активации на острой кромке диска происходит непрерывное разрушение кластеров в расплаве. Вибрационные потоки разносят диссоциированный расплав по объему тигля. С учетом конечной скорости реакции ассоциации можно предположить, что через некоторое время практически весь объем расплава станет диссоциированным. Увеличение вибрационной интенсивности ускорит процесс полной диссоциации объема расплава до некоторой конечной величины.

Один из вопросов, которые возникают в связи с проведенной оценкой энергетической эффективности АНВ процесса, состоит в следующем. При каких условиях с учетом градиента температуры в процессах направленной кристаллизации диссоциированный расплав может быть успешно доставлен в зону кристаллизации? Ответ на этот вопрос следует получить в ходе экспериментальных исследований процессов изменения структуры расплавов под действием АНВ.

2.6 Выводы по главе 2

1. Оптимизирована 2D численная модель для расчета процессов тепло-массопереноса и кристаллизации расплава в конфигурации метода Чохральского с организацией вибрационных потоков за счет гармонической осцилляции цилиндрического диска аксиально погруженного под кристалл: определены параметры зон – неподвижных, подвижных и деформируемых, а также параметры сетки для каждой из зон; определены режимы счета, обеспечивающие хорошую сходимость по скорости, энергии за минимальное время цикла счета.

2. Проведено физическое моделирование процесса тепло-массопереноса в модельной жидкости (водно-глицериновом растворе) и по результатам сопоставления данных физического эксперимента проведена верификация численной модели. Получено согласие между распределением потоков и температуры по объему тигля в пределах 20 отн.% по скорости и 1-2 К по температуре.

3. С помощью верифицированной численной модели выполнены расчеты процессов выращивания кристаллов нитрата натрия в конфигурации Чохральского при различных режимах введения АНВ в расплав. Установлен режим, обеспечивающий получение плоского фронта кристаллизации в процессе выращивания.

4. С использованием рекомендованного режима выращены кристаллы нит-

рата натрия с повышенным структурным совершенством.

5. Выполнена оценка энергетической эффективности АНВ активации расплава. Показанно, что при крайне невысоких затратах мощности (0,5 Вт) возможна эффективная активация расплава сложного химического состава, за счет процесса диссоциации кластеров в расплаве при энергии диссоциации порядка 200-300 Дж/моль.

3. АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА НИХ АКСИАЛЬНЫХ НИЗКОЧАСТОТНЫХ ВИБРАЦИЙ

3.1 Разработка методики измерений КРС-спектра расплава

Многочисленные исследования структуры неорганических расплавов [189-191], в том числе в условиях направленной кристаллизации [183], базировались на съемке спектров КРС с поверхности расплава. В конфигурации вертикального метода Бриджмена или метода Чохральского интересно иметь информацию о структуре расплава непосредственно вблизи фронта кристаллизации. Особенно это важно при организации в расплаве контролируемых вибрационных течений, организуемых при использовании техники АНВ. Поэтому была поставлена задача разработать конструкцию ячейки и методику измерений спектра КРС в расплаве при организации контролируемых вибрационных потоков, создаваемых осцилляцией погруженного в расплав инертного тела.

3.1.1 Конструкция, режимы работы и моделирование экспериментальной ячейки для съемки КРС-спектра расплава с возможностью его активации аксиальными низкочастотными вибрациями (АНВ).

С целью измерений КРС спектра расплава NaNO_3 при введении вибраций в расплав была сконструирована экспериментальная ячейка (рис. 3.1).

Съемка спектра осуществлялась через кварцевое стекло толщиной 300 мкм, помещенное между верхней и нижней частью ячейки. Фокусное расстояние для КРС-зонда равнялось 7 мм.

Печь представляла собой кварцевую трубу с толщиной стенки 2 мм, с намотанной на неё фехральной проволокой толщиной 0,5 мм. Частота витков составила 4 витка на 1 см длины трубы. На верхнем конце печи, длиной около 3 см, частота витков была увеличена в два раза для создания тепловой пробки. Общее сопротивление печи составило 25 Ом. Для контроля температуры использовался ПИД – регулятор температуры марки ТЕРМОДАТ-13К3 двухканальный с точностью регулирования температуры не хуже 0,1 К. Пространство между печью и внешней стальной оболочкой (толщиной около 0,1 мм) было заполнено теплоизоляционной керамической ватой марки Cerablanket.

Для измерения температуры использовали хромель-алюмелевую термопару.

Калибровку термопары осуществляли по следующим реперным точкам: температура плавления льда (273 К), температура плавления олова (505,05 К), температура плавления кадмия (594 К), температура плавления цинка (692,45 К). Управляющую термопару размещали на уровне между верхней и нижней частями ячейки между корпусом ячейки и стенкой печи. Контроль за температурой верхней части ячейки с расплавом осуществляли контролирующей термопарой, помещенной внутрь корпуса ячейки.

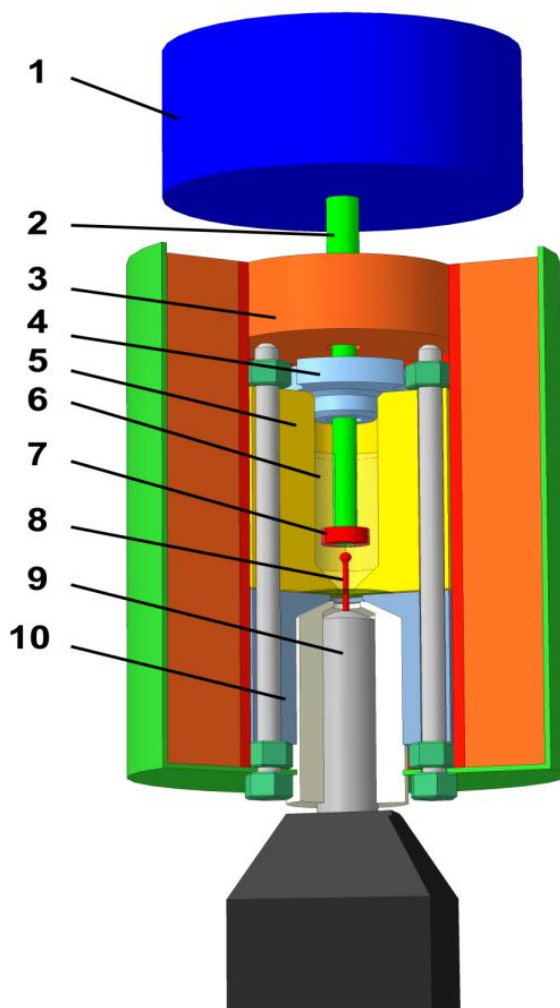


Рис. 3.1. Схема экспериментальной ячейки для съемки КРС-спектра расплава с введение АНВ: 1 – вибрационный узел; 2 – кварцевый шток; 3 – крышка из теплоизоляционного материала (керам. вата serablanket); 4 – стальная крышка; 5 – верхняя часть ячейки – рабочий объем расплава (алюминий); 6 – расплав (NaNO_3); 7 – кварцевый диск; 8 – лазерный луч; 9 – волновод КРС-зонда с надетым на него теплоизоляционным материалом (тефлон); 10 – нижняя часть ячейки со свободным объемом для КРС-зонда

Герметизацию ячейки осуществляли следующим образом. Верхнюю поверхность нижней части и нижнюю поверхность верхней части ячейки, предварительно

тщательно ошлифованные и отполированные, отмывали от внешних загрязнений и обезжиривали ацетоном. После чего, на нижнюю поверхность верхней части распыляли спрей для защиты тиглей FOSSATI на основе нитрида бора (измерительное окно в процессе напыления маскировали для предотвращения попадания спрея внутрь ячейки). После высушивания растворитель улетучивался, и на поверхности оставалось порошковое покрытие нитрида бора. Верхнюю часть ячейки совмещали с нижней частью, на которой предварительно укладывали кварцевое стекло (стекло так же было обработано от внешних загрязнений и обезжирено). Крепление нижней и верхней части относительно друг друга, а также с нижней крышкой печи осуществлялось шпильками. Для компенсации различных значений термических расширений материалов верхней части ячейки (алюминий), нижней части ячейки (нержавеющая сталь) и шпилек (сталь) между верхними гайками и верхней частью ячейки помещали пружины. Пружины были изготовлены из молибденовой проволоки диаметром 1 мм. Степень затягивания и сжатия пружин при сборе ячейки подбирали экспериментально.

Позиционирование ячейки относительно вибрационного штока и диска осуществляли следующим образом. Предварительно на стальной пластине от токарно-шлифовального станка ТШ-1, соединенной с перемещающим механизмом, закрепляли печь с термоизоляцией. Нижняя крышка печи была съемной, и после установки ее крепили к внешнему корпусу печи хомутом. Нижнюю крышку ячейки жестко соединяли с нижней крышкой печи винтами с контргайками: две в зазоре между крышкой печи и ячейкой, и одной с внешней стороны крышки. Пространство между ячейкой и крышкой было заполнено теплоизоляционной вставкой из керамической ваты той же марки Cerablanket, что и изоляция самой печи. Вибрационный электромагнитный двигатель, соединенный дюралуминевой муфтой с кварцевым диском и штоком, был жестко закреплен на том же стенде, что и сама ячейка, но с возможностью небольшой коррекции его положения. Амплитуду и частоту вибраций задавали низкочастотным генератором ГЗ-112/1, соединенным с акустическим усилителем ВВК АВ-230.

Позиционирование диска относительно дна ампулы осуществляли по известной высоте шахты верхней части ячейки и заранее измеренной глубине положения ячейки относительно верхней крышки печи. Верхняя крышка была неразборно соединена с оболочкой печи. После опускания штока в расплав отверстие в верхней крышке закрывалось составной тефлоновой накладной пробкой и изоляционной накладкой из керамической ваты марки Cerablanket.

3.1.2 Моделирование теплового поля ячейки и потоков в расплаве, в том числе при его активации аксиальными низкочастотными вибрациями (АНВ)

С целью определения теплового поля печи было проведено численное моделирование, как общего теплового поля печи, так и распределения температур в расплаве в присутствии и в отсутствии вибраций. Для вибрационного АНВ воздействия в результате оптимизации была выбрана частота 30 Гц и амплитуда 0,7 мм.

Основные уравнения расчета тепломассопереноса и кристаллизации, используемые для конденсированных фаз, приведены в разделах 2.1.1-2.1.8. Расчет проводился с использованием пакета прикладных программ ANSYS FLUENT 14.5 (ANSYS Corp.).

3.1.2.1 Геометрия модели и свойства используемых материалов

Свойства используемых при проведении моделирования материалов указаны в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Свойства материалов, используемых для проведения численного моделирования

Свойство		Материал				
Наименование	Ед. Изм.	NaNO ₃	Воздух	Вата керамическая "cerablanket"	Кварцевое стекло	Сталь
Плотность	ρ (кг/м ³)	1203	0.33	1.225	2201	7800
Теплопроводность	λ (Вт/м·К)	$2.5 \cdot 10^{-3}$	0.0242	0.16	1.38	20
Теплоемкость	C_p (Дж/кг·К)	2836	1006.4	1047	1052	550
Коэффициент температурного расширения	β (1/К)	$4.5 \cdot 10^{-4}$				
Вязкость	μ (кг/м·с)	$2.2 \cdot 10^{-3}$				

Схема используемой в моделировании двумерной геометрии печи и ячейки приведена на рис. 3.2. Расчетная область была покрыта четырехугольной сеткой с

максимальным размером ячейки 1 мм – для области теплоизоляции печи, 0,5 мм – для области печи, корпуса ячейки и воздушного пространства, и 0,2 мм – для области расплава и штока. Для обеспечения корректности расчета потоков у стенок ячейки и границ диска и штока в зоне расплава сетка имела пограничные слои с высотой первого слоя 0,05 мм, а у кромки диска сетка имела дополнительное сгущение с минимальным размером ячейки 0,01 мм. Общее количество расчетных ячеек на половину осесимметричной модели составило 65000.

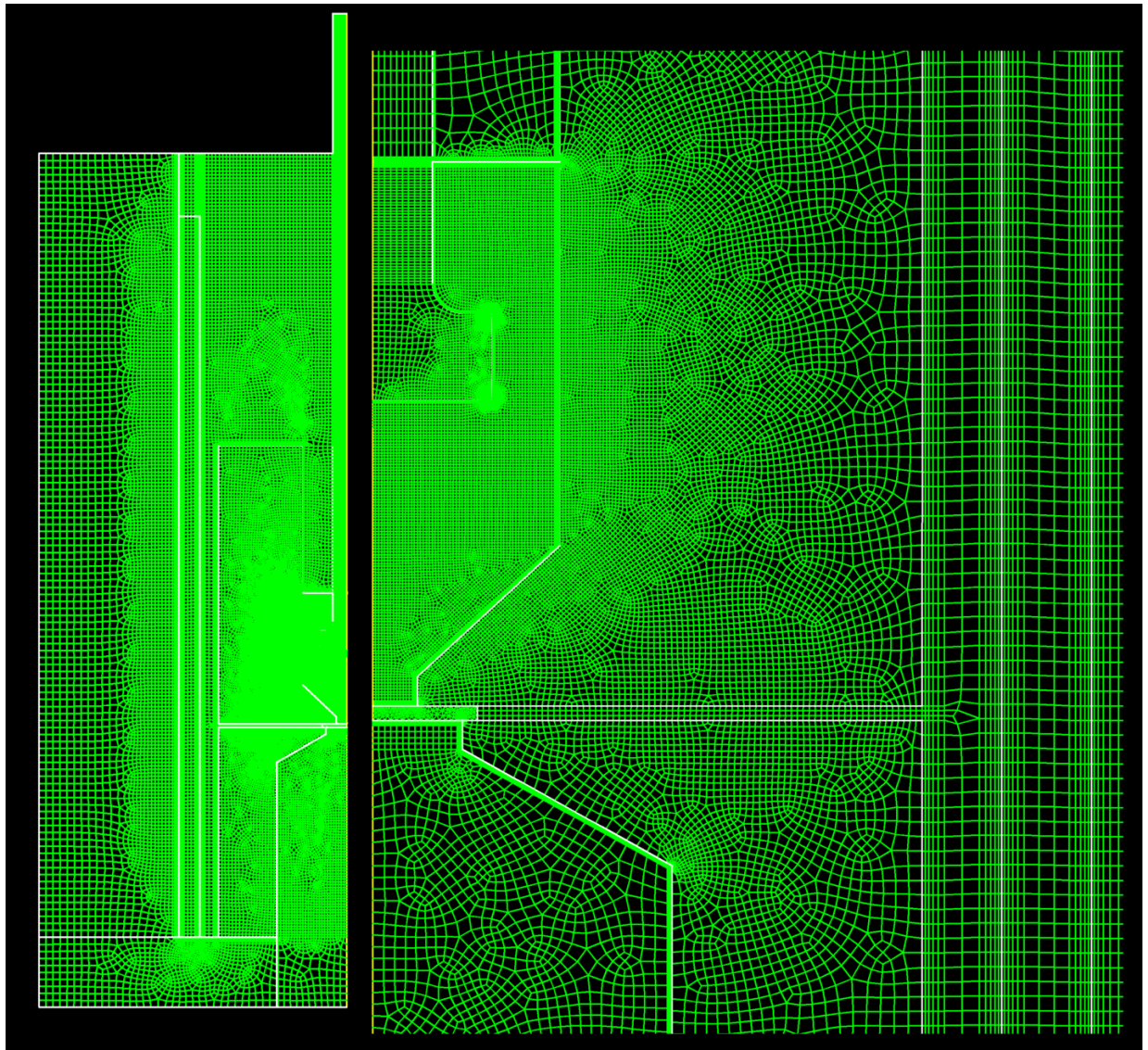


Рис. 3.2 Общий вид 2D геометрии печи и ячейки с используемой расчетной сеткой

3.1.2.2 *Распределение температуры внутри ячейки, а так же скоростей потоков в расплаве*

Результаты моделирования для печи и находящейся в ней ячейки при минимальной (579 К) и максимальной (638 К) температуре съемки КРС-спектра распла-

ва (рис. 3.3) дают среднюю разницу в показаниях первой и второй термопар в 20 К, что согласовалось с экспериментальными измерениями. Градиент температуры в верхней части ячейки не превышает 15 градусов по всей части, а в нижней зоне расплава 3-4 градусов. Для уточнения распределения температуры в расплаве было проведено дополнительное моделирование объема расплава с использованием тепловых условий на внутренней стенке верхней части ячейки, полученной при данном расчете. Расчет печи проводился для каждого из приведенных температурных режимов съемки.

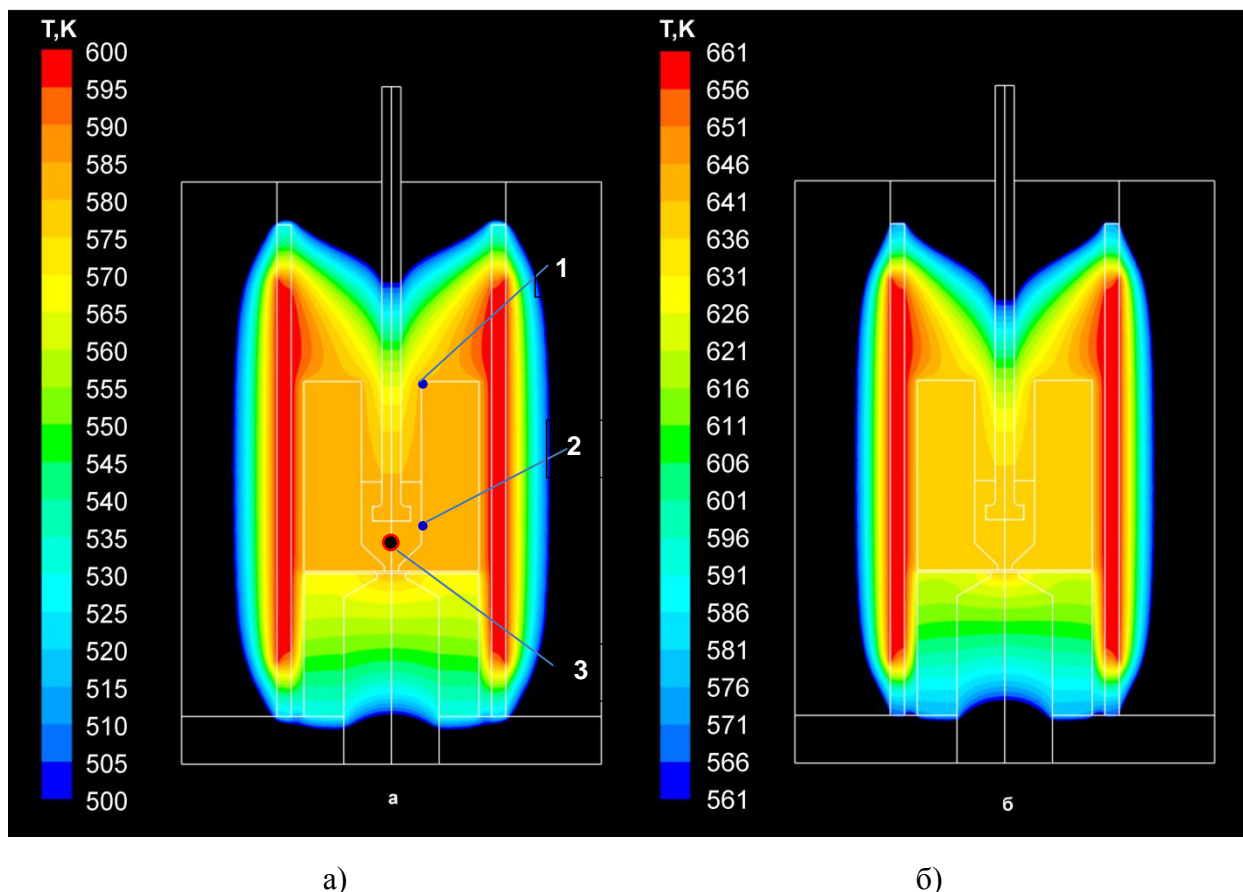


Рис. 3.3. Распределение температуры внутри печи и находящейся в ней ячейки для двух температур корпуса ячейки: 579 К (а) и 638 К (б): 1, 2 – измерительные термпары, 3 – фокус КР-лазера.

По полученным результатам можно говорить об изотермическом режиме для расплава (рис.3.4). Во всех приведенных температурных режимах съемки максимальная разница температур внутри верхней части ячейки с расплавом NaNO_3 не превысила 2 градусов. Для объема расплава максимальная разница температур не превышала 1 градуса. В центральной части под диском, где фокусировался луч КР-лазера, расплав изотермичен в пределах 0,2 градуса.

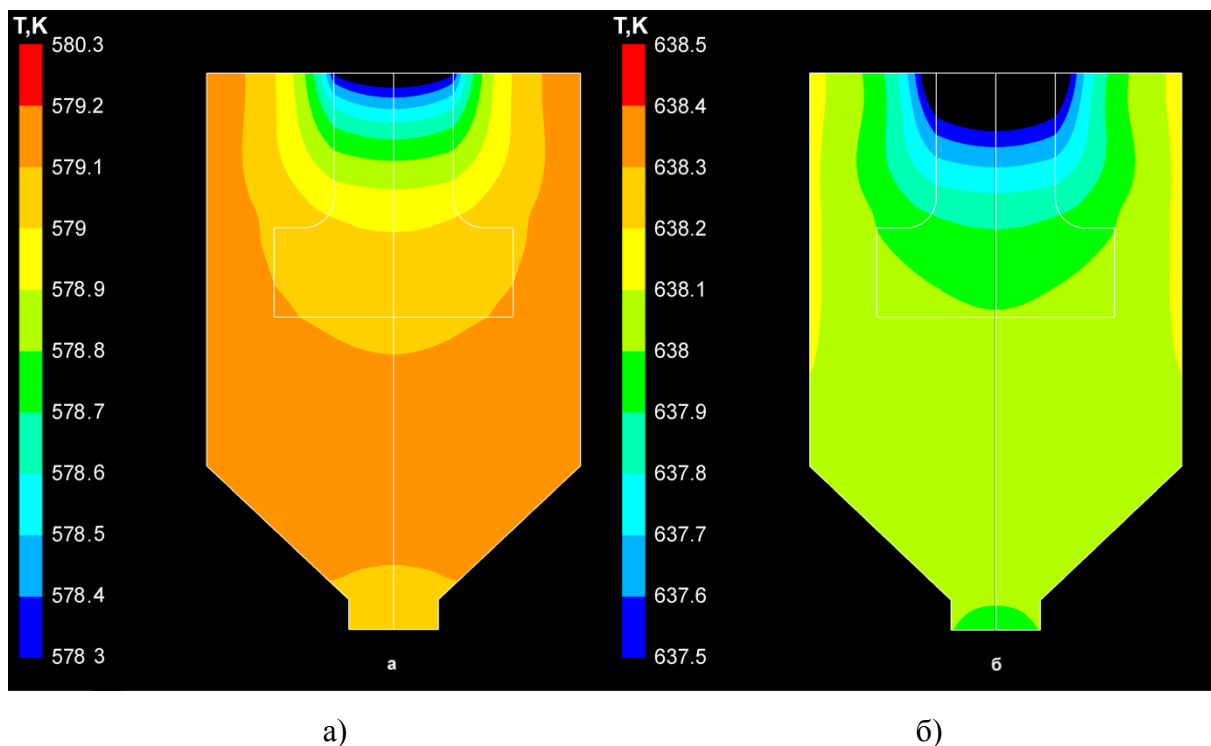


Рис. 3.4 Распределение температуры в расплаве нитрата натрия при двух значениях температуры корпуса ячейки: 579 К (а) и 638 К (б)

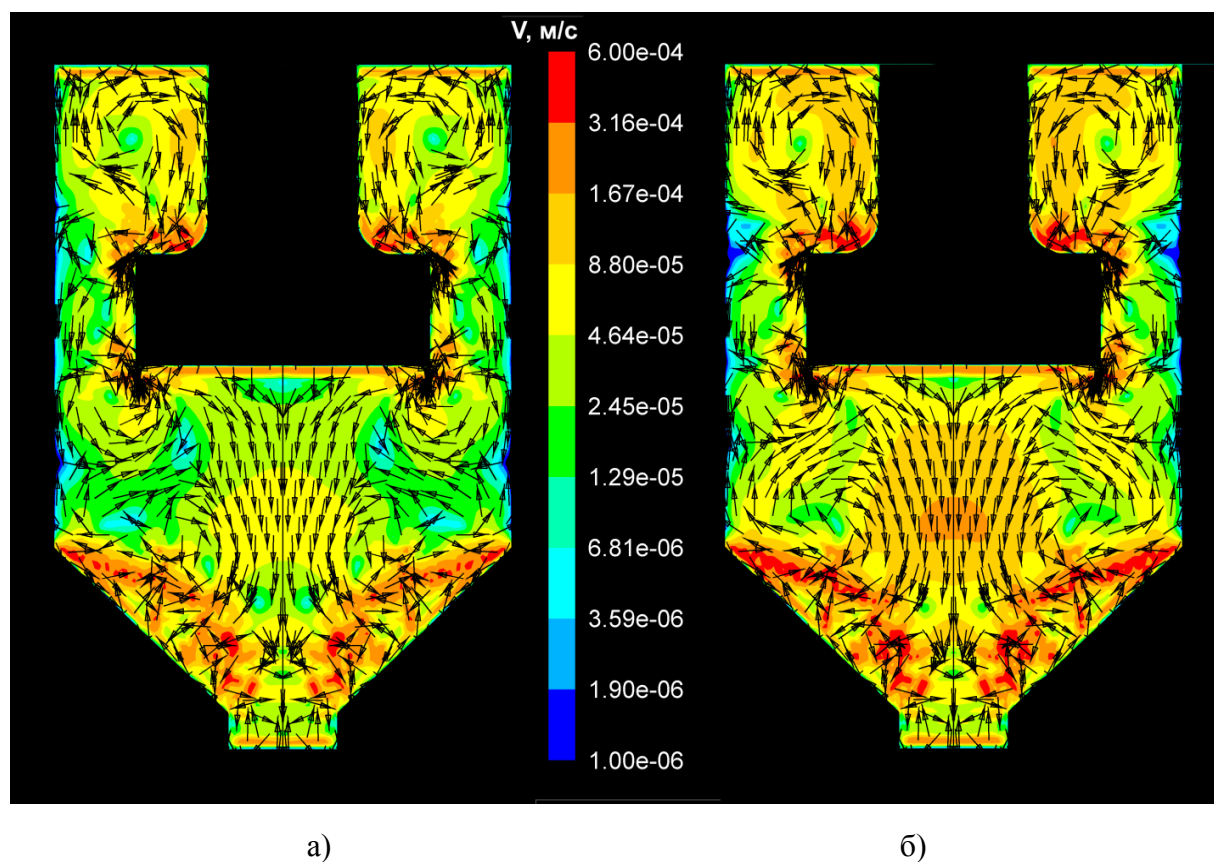


Рис. 3.5 Распределение скоростей в расплаве нитрата натрия при двух значениях температуры корпуса ячейки: 579,5 К (а) и 638 К (б)

Скорости потоков в точке измерения КРС спектра в условиях слабой термоконвекции варьировалась от 5×10^{-5} до $1,5 \times 10^{-4}$ м/с. Как показали прямые измерения КРС спектров с поверхности расплава [1, 184], даже скорости на порядок выше не искажают спектральной картины.

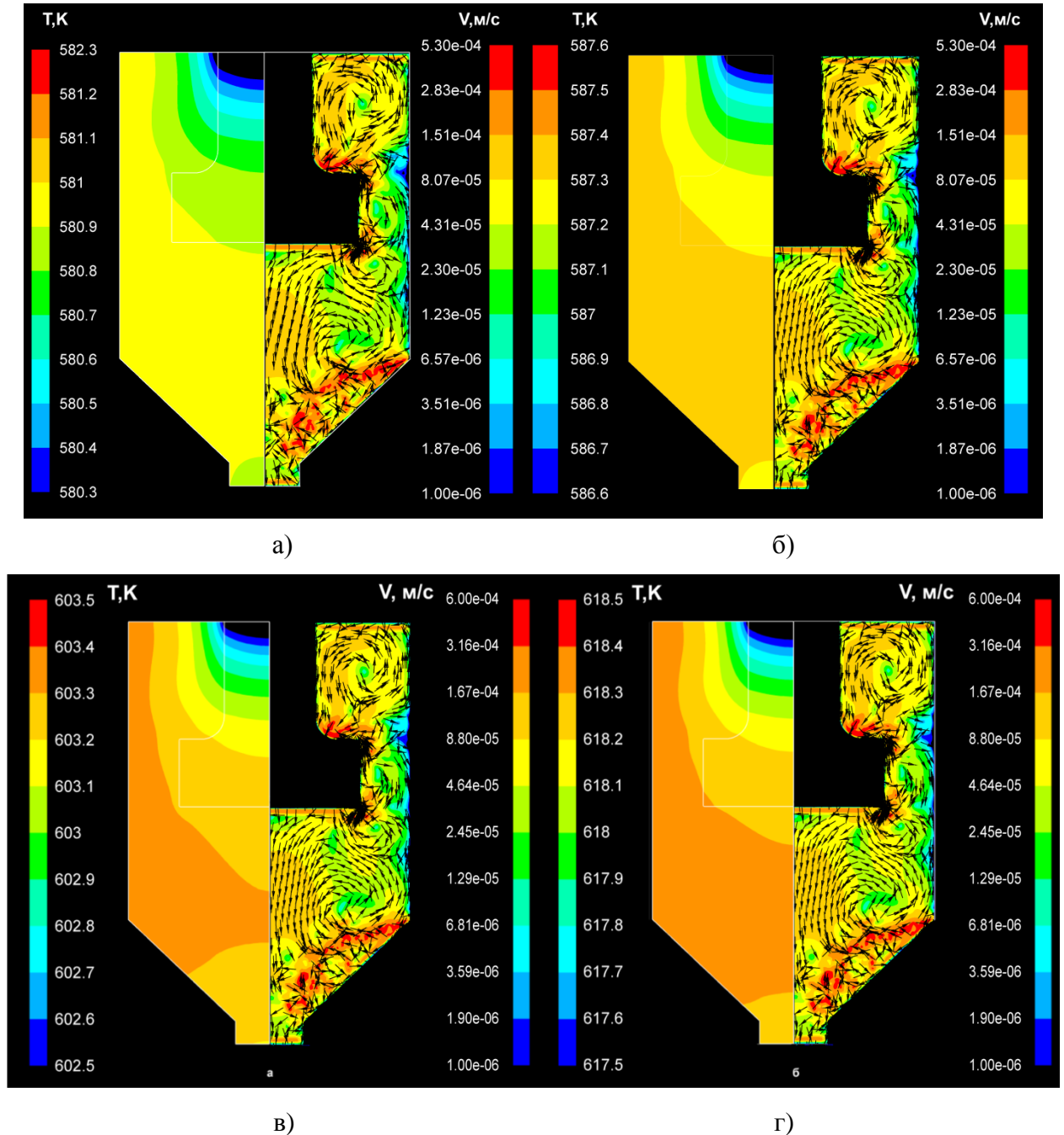


Рис. 3.6 Распределение скоростей в расплаве нитрата натрия при следующих значениях температуры корпуса ячейки: 581 К (а), 587 К (б), 603 К (в) и 618 К (г)

При включении вибраций распределение температуры в расплаве под осциллирующим диском становится более равномерным, а скорости потоков в точке из-

мерения КРС спектра возрастают на порядок от 1×10^{-3} при 579 К до 1×10^{-2} м/с при 587 К при частоте 30 Гц и амплитуде 0,7 мм (рис. 3.7-3.13).

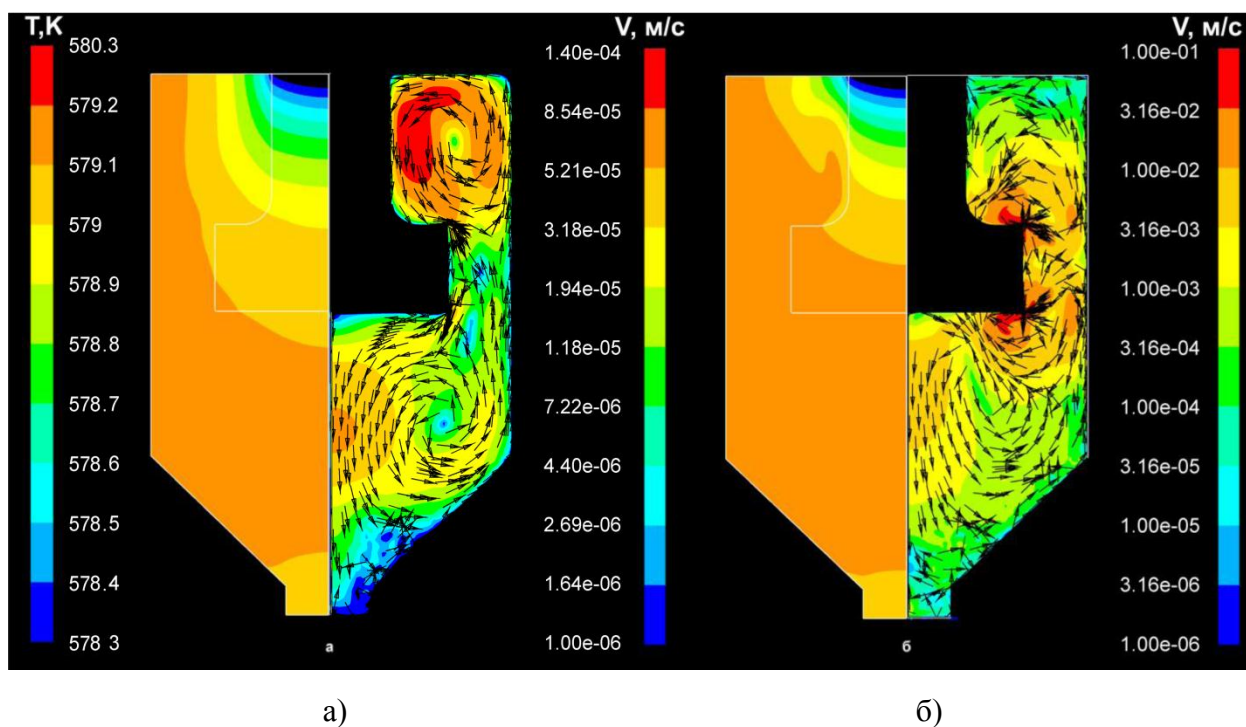


Рис. 3.7. Распределение температуры и скорости потоков в неактивированном (а) и АНВ-активированном ($f=30$ Гц, $A=0,7$ мм) (б) расплавах при температуре ячейки 579 К

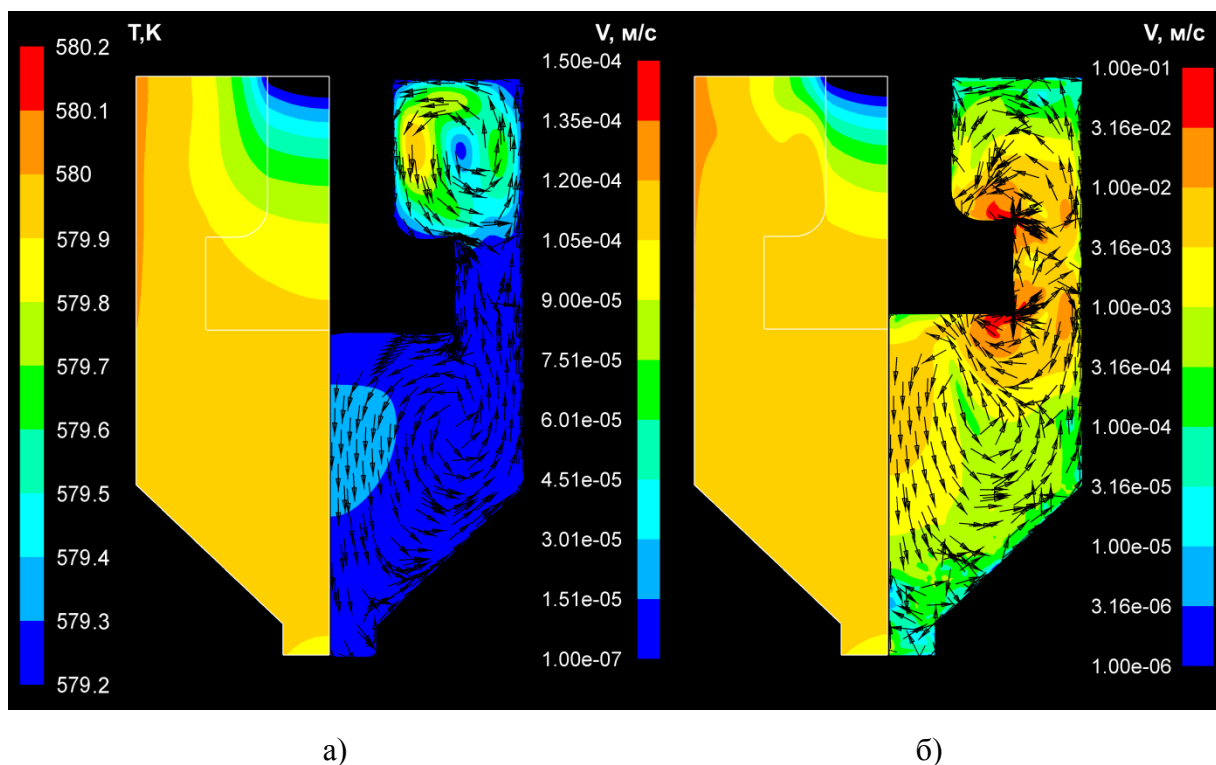


Рис. 3.8. Распределение температуры и скорости потоков в неактивированном (а) и АНВ-активированном ($f=30$ Гц, $A=0,7$ мм) (б) расплавах при температуре ячейки 580 К

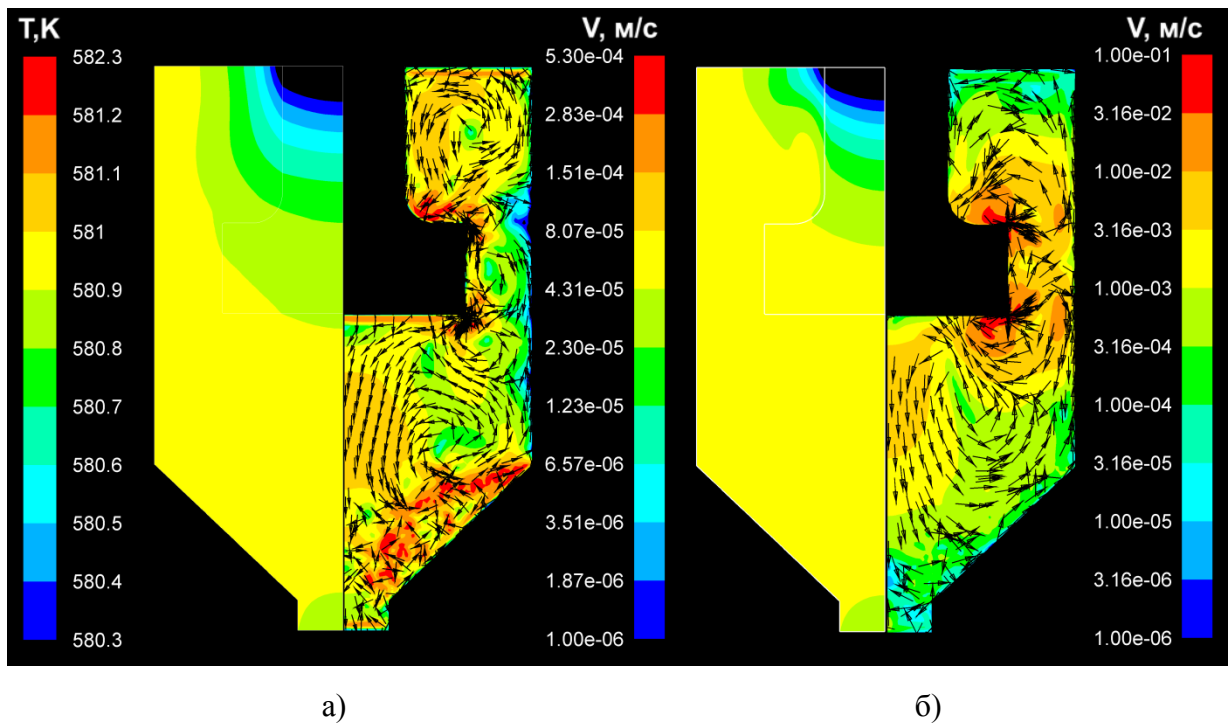


Рис. 3.9. Распределение температуры и скорости потоков в неактивированном (а) и АНВ-активированном ($f=30$ Гц, $A=0,7$ мм) (б) расплавах при температуре ячейки 581 К.

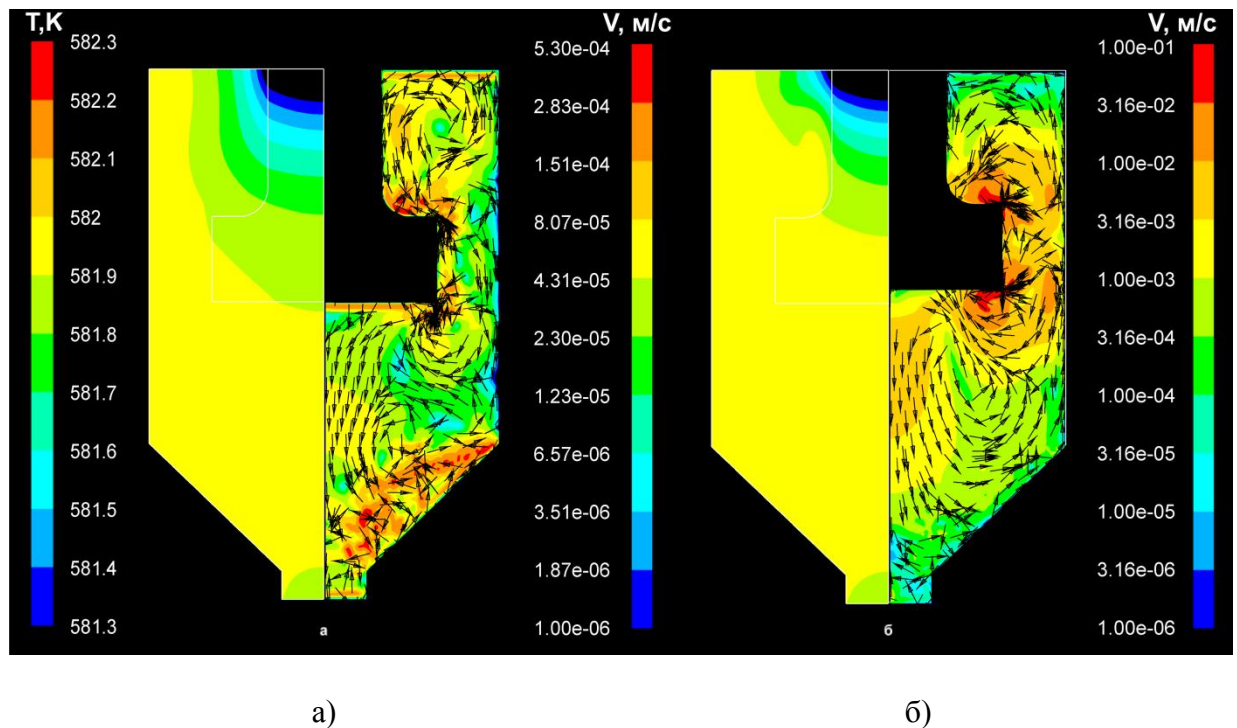
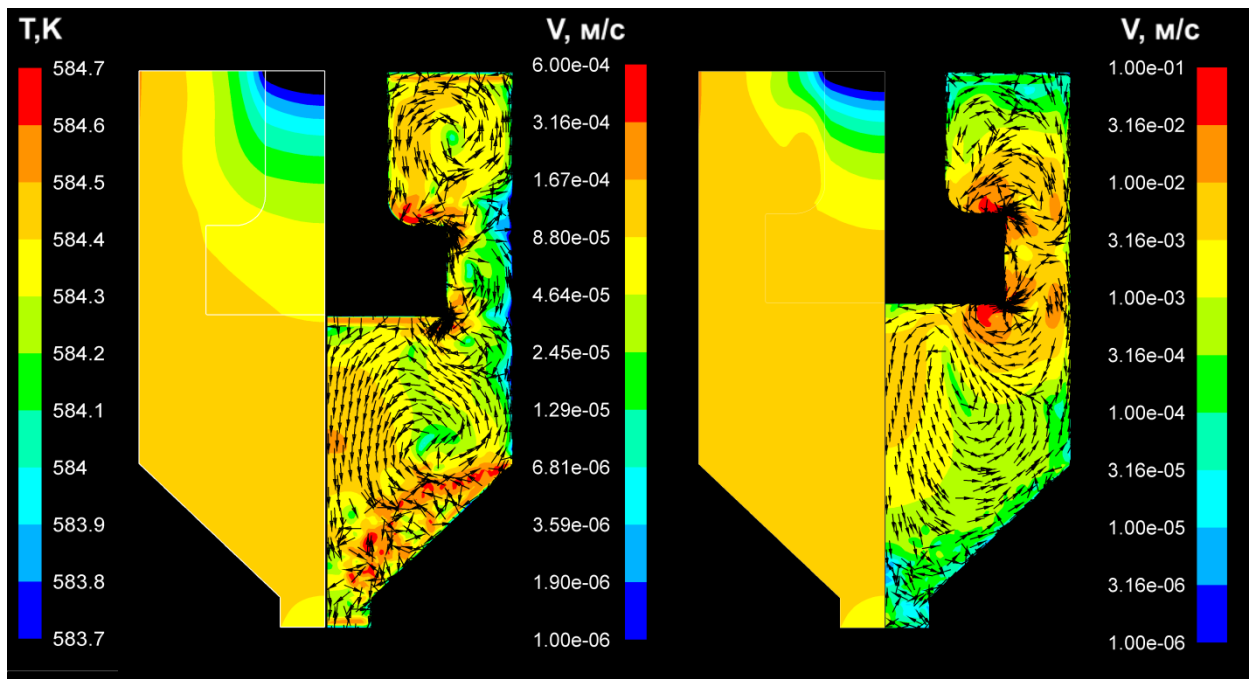


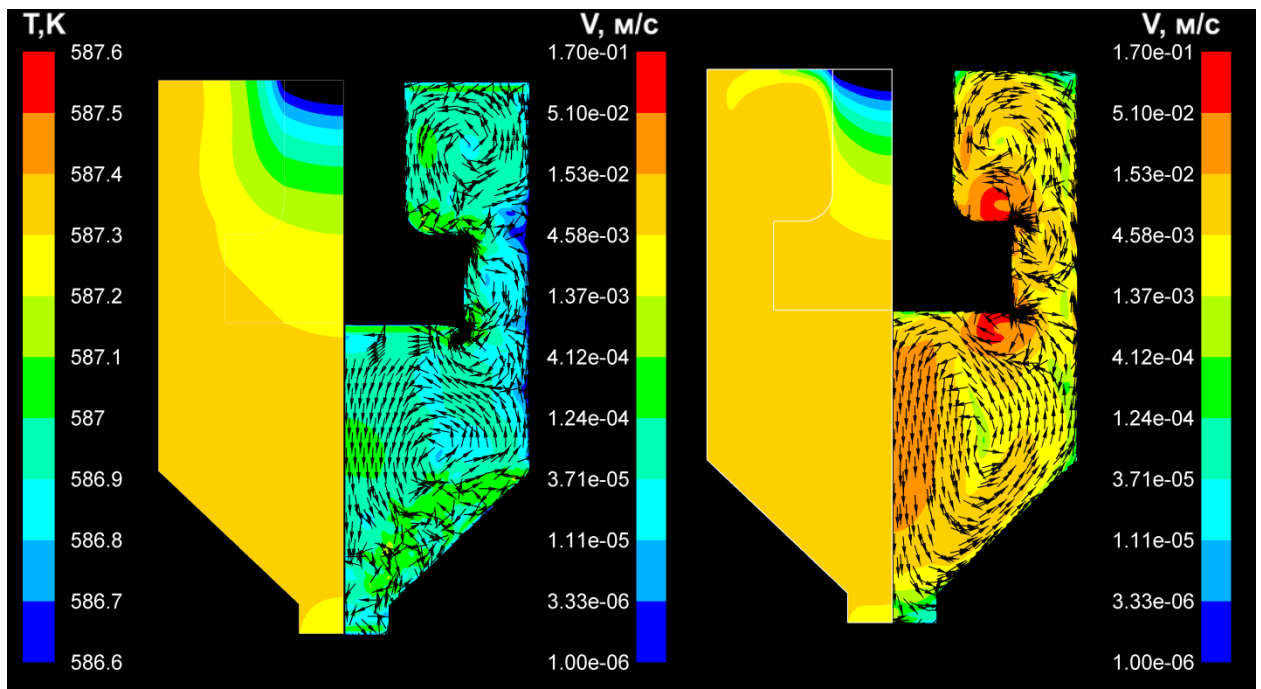
Рис. 3.10. Распределение температуры и скорости потоков в неактивированном (а) и АНВ-активированном ($f=30$ Гц, $A=0,7$ мм) (б) расплавах при температуре ячейки 582 К



в)

г)

Рис. 3.11. Распределение температуры и скорости потоков в неактивированном (а) и АНВ-активированном ($f=30$ Гц, $A=0,7$ мм) (б) расплавах при температуре ячейки 584 К.



а)

б)

Рис. 3.12 Распределение температуры и скорости потоков в неактивированном (а) и АНВ-активированном ($f=30$ Гц, $A=0,7$ мм) (б) расплавах при температуре ячейки 587 К.

Следует отметить, что согласно расчету при АНВ активации расплава потоки

в зоне измерений и в конической части становились упорядоченными, а у стенок скорость их падала. Этот результат согласуется с данными наблюдений при физическом моделировании в прозрачной ячейке (см. раздел 3.3). Вместе с тем, в неактивированном расплаве термоконвективные потоки в конической части ячейки носили хаотический характер, и их скорость заметно возрастала у стенок.

3.1.3 Методика измерений КРС-спектра расплава NaNO_3

По результатам численного моделирования была разработана методика измерений КРС спектров расплава нитрата натрия, которая заключалась в следующем.

Внутрь ячейки загружали шихту, общей массой около 6 г, что соответствовало 7×10^{-2} молям расплава NaNO_3 . Ячейку нагревали до заданной температуры и термостабилизировали в течение 12–16 часов. Для температуры 579 К, соответствующей плавлению NaNO_3 , расплав выдерживали сутки и более. При смене температурного режима ячейку с расплавом стабилизировали повторно. При съемке спектра расплава движение по температуре осуществляли в одном температурном направлении: либо в направлении нагрева, либо в направлении охлаждения ячейки.

Для съемки КРС спектров использовали КРС спектрофотометр Ocean Optics QE65000. Съемка производилась в режиме накопления рамановских фотонов при интенсивности возбуждающего излучения лазера с длиной волны $\lambda=785$ нм при мощности 0,500 от максимальной интенсивности I (~500 мВт). Диапазон измерения составлял от 200 до 2000 см^{-1} . Фокусное расстояние для возбуждающего излучения после выхода из волновода и для рассеянного излучения материала было фиксированным: 7 мм. Время накопления для каждого цикла измерений составляло 30 секунд. Этого времени хватало, чтобы сформировать сигнал с незначительным фоновым шумом и не допустить перегрева КР-зонда в измерительной ячейке.

Волновод КР-зонда при проведении измерений был защищен тефлоновым колпачком, выполняющим, кроме теплоизоляционной функции, так же и функцию позиционирования окна волновода КР-зонда относительно кварцевого окна ячейки. Температура окна волновода в процессе съемки спектра не поднималась выше 70°C (343 К). В калибровочном эксперименте в тефлоновый колпачек помещали ртутный термометр. Время, за которое на термометре достигалась предельно допустимая для КР-зонда температура (70 °С), составило 60–40 секунд в зависимости от температуры печи в диапазоне 573–638 К. Экспериментально подобранное время съемки спектра составило 30 секунд при временном интервале накопления сигнала

на матрице приемника излучения 10 секунд. Перед каждым измерением КР-спектра волновод с надетым на него тефлоновым колпачком имел температуру, близкую к комнатной. После съемки КР-спектра, проводимой в течение 30 секунд, в связи с тепловыми потерями на нагрев тефлонового колпачка и зонда температура на контролирующей термопаре снижалась на 0,5-1 К, в зависимости от наличия или отсутствия вибраций в расплаве. Перед последующим измерением проводили выдержку до выхода теплового режима ячейки на стационарное значение. Среднее время выдержки составило 10 минут, в зависимости от наличия или отсутствия вибрационного перемешивания в расплаве. Таким образом, средняя температура, относительно которой можно было анализировать КРС спектр, колебалась в пределах $\pm 0,25 \div 0,50$ К.

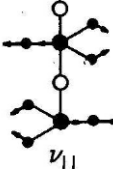
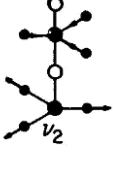
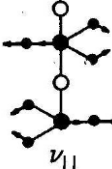
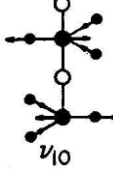


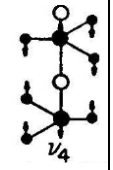
Съемку спектра для каждого из температурных режимов и для каждого вибрационного режима проводили не менее 5 раз до достижения интегральной воспроизводимости нормализованного спектра не хуже 1%. Перед съемкой серии спектров проводилась съемка темнового спектра при нулевой интенсивности лазера и открытой задвижке волновода. Во всех последующих измерениях темновой спектр вычитался из экспериментально измеренных КРС спектров.

3.2 Исследование структуры расплава NaNO_3 методом комбинационного рассеяния света

3.2.1 Съемка спектра неактивированного расплава NaNO_3

Сопоставление спектра монокристаллического образца (рис. 3.13) с приведенными для NaNO_3 справочными данными [179,180] позволяет соотнести их со следующими колебательными модами (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Характеристические частоты колебаний кристаллического нитрата натрия [179,180].

Колебательная мода	ν_{11}	ν_2	ν_1	ν_{10}	ν_{14}	$2\nu_{11}$	$2\nu_4$
Схема колебаний ○ Металл ● Азот ● Кислород							
Максимум пика, см^{-1} .	714	1056	1068	1400	1411	1428	1676

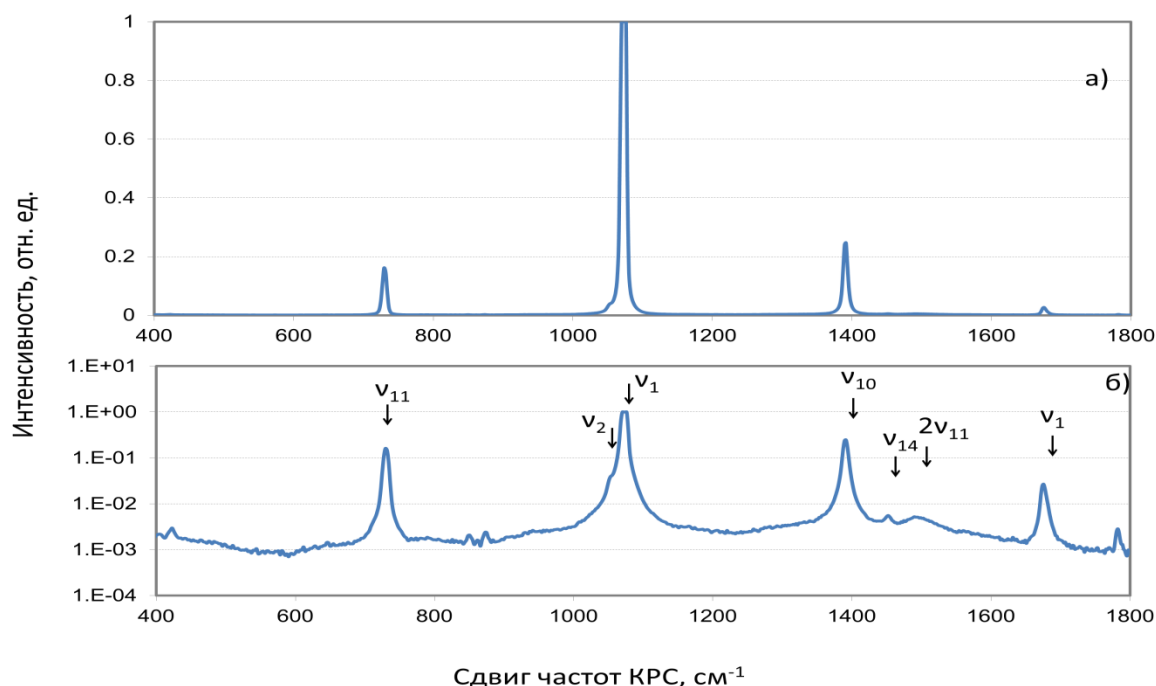


Рис. 3.13. Нормализованный спектр КРС монокристаллического образца NaNO_3 при 25°C в линейных а) и логарифмических б) координатах. Расшифровка вибрационных мод приведена в таблице 3.2.

3.2.2 Измерения спектров КРС кристаллического нитрата натрия и его расплава

3.2.2.1 Изменения в спектре при плавлении твердого образца.

КРС спектр порошкового препарата нитрата натрия, полученного из монокристаллического образца, выращенного традиционным методом Чохральского со скоростью 4 мм в час, проводили при температурах 298, 423, 523 и 579 К с целью определения температурных изменений в параметрах пиков для отдельных характеристических вибрационных мод. С повышением температуры положения максимумов пиков КРС спектра смещаются влево, в сторону меньших обратных сантиметров (рис.3.14). Такое смещение можно объяснить уменьшением энергии внутримолекулярных колебаний.

Так же, при повышении температуры становятся неразличимыми пики, соответствующие вибрационным модам ν_2 , и $2\nu_{11}$ (рис.3.14в). По этой причине при дальнейшем анализе спектров они не рассматривались. Изменение в положении максимумов пиков КРС спектра и их полуширин (приложение 1) позволяет говорить о том, что при 579 К происходит плавление образца., что особенно сильно отражено в изменении формы пиков вибрационных мод ν_{11} . (рис.3.14а) и ν_{10} , ν_{14}

(рис.3.14в).

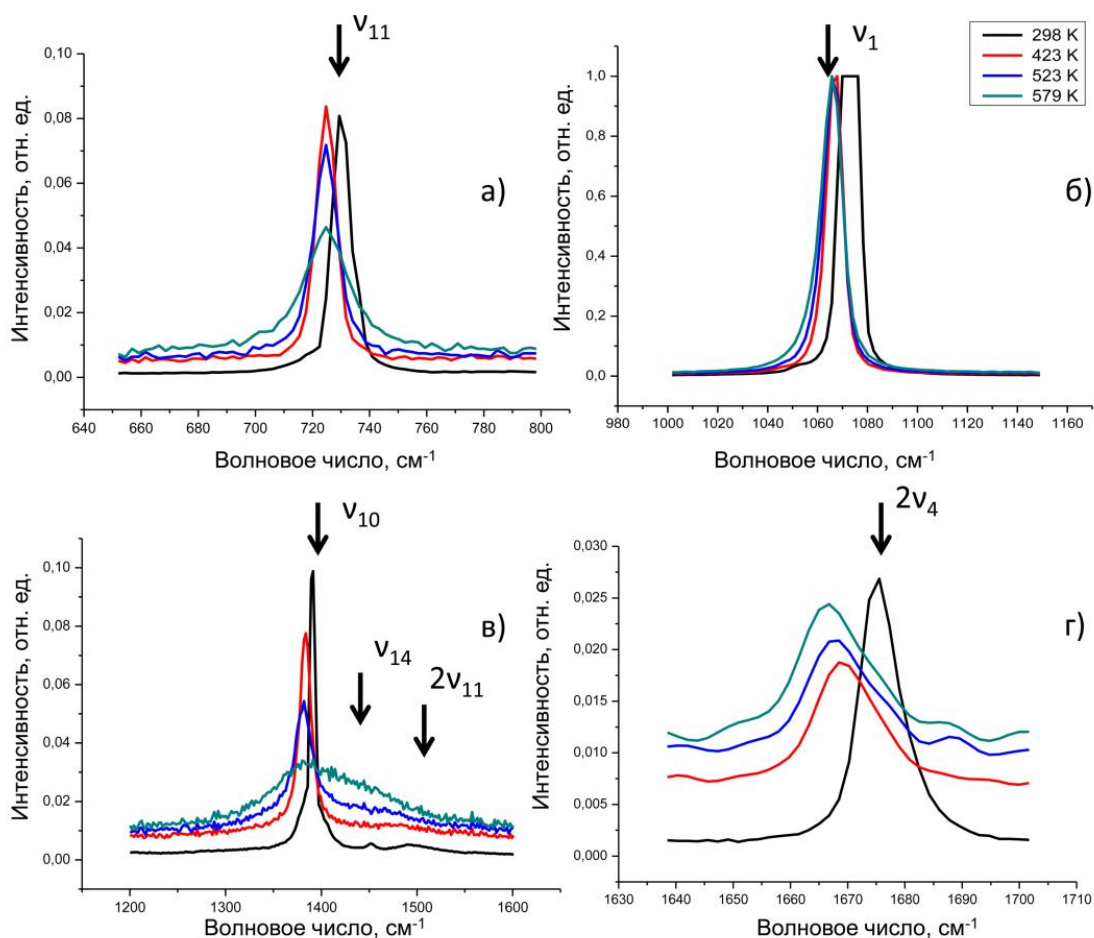


Рис. 3.14. Фрагменты КРС спектров кристаллического NaNO₃ в интервале температур 298-579 К для мод ν_{11} .(а), ν_1 (б), ν_{10} , ν_{14} , $2\nu_{11}$ (в), ν_2 (г).

Нагревание расплава выше температуры 579 К показало (рис.3.15), что для температурного интервала 587-638 К практически не происходит изменений в положении максимумов пиков КРС спектра, а так же в полуширинах пиков (FWHM). Изменение в отношении площадей гауссовых кривых для колебательных мод ν_{10} , ν_{14} позволяет говорить о том, что наиболее значительные структурные изменения происходят в расплаве до 587 К (рис.3.15а,в). С возрастанием температуры расплава выше 587 К изменения в спектрах КРС практически отсутствуют, что свидетельствует об отсутствии структурных изменений в расплаве, нагретом свыше 587 К.

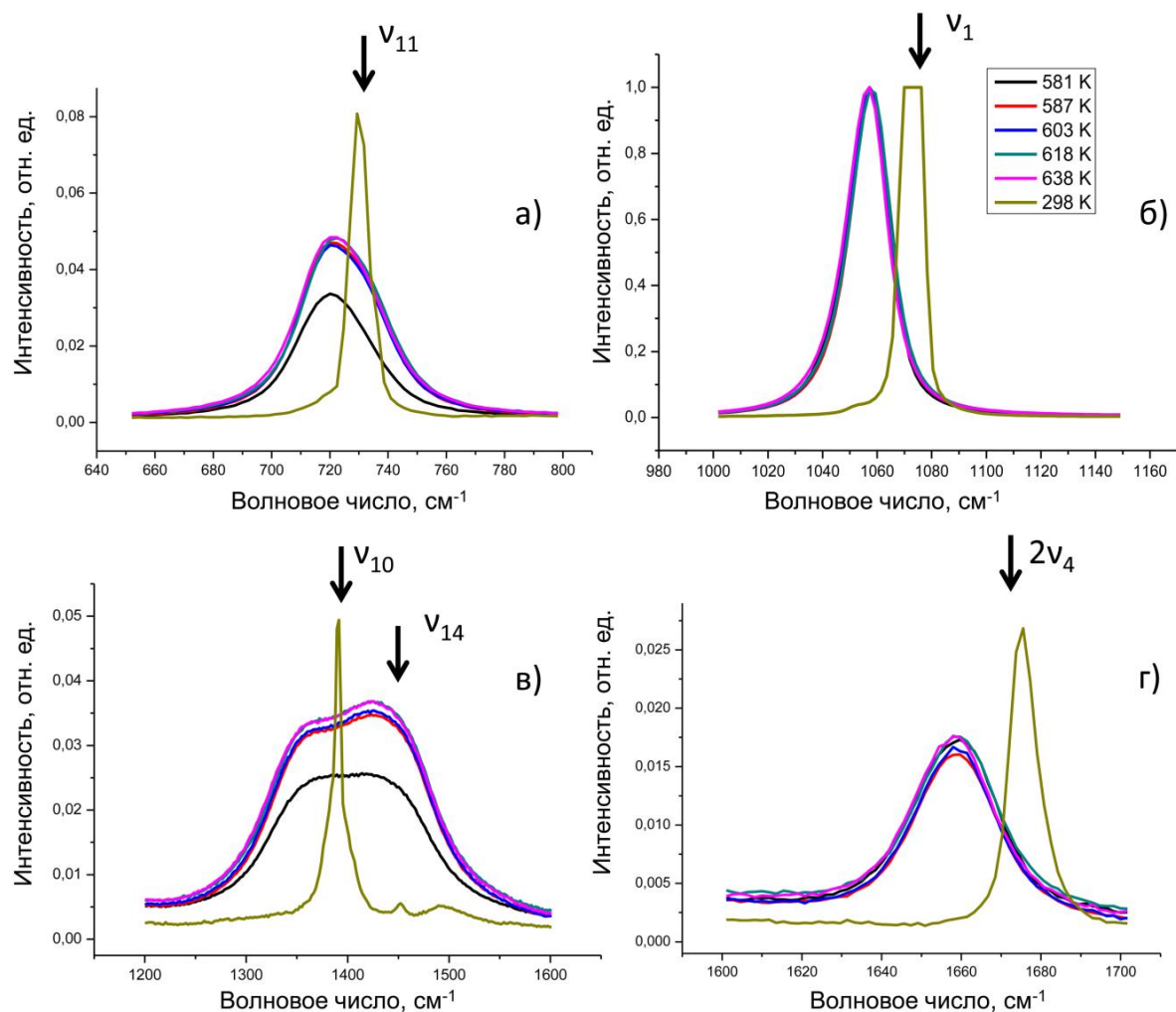


Рис. 3.15. Фрагменты КРС спектров неактивированного расплава NaNO_3 в интервале температур 581-638 К для мод ν_{11} -(а), ν_1 (б), ν_{10} , ν_{14} (в), $2\nu_4$ (г), которые установлены для кристаллического NaNO_3 при температуре 298 К. Здесь и далее для наглядности восприятия интенсивности пиков кристаллического NaNO_3 уменьшены в 5 раз.

Более подробный анализ изменений в характере КРС спектра расплава NaNO_3 показал, что наиболее сильные изменения происходят в узком температурном интервале после плавления. В интервале температур от 579 до 583 К наблюдается весьма заметное смещение положений максимумов пиков КРС-спектра влево, в сторону меньших обратных сантиметров (рис. 3.16). Как и для кристаллической фазы, такое смещение связано с уменьшением энергии внутримолекулярного колебания при переходе молекулы из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Происходит заметное перераспределение интенсивностей пиков КРС спектра, соответствующих вибрационным модам ν_{10} , ν_{14} (рис.3.16в). Последнее связано с освобождением пространственной ориентации колебаний соответствующих вибрационной моде ν_{14} при переходе из кристаллической фазы в жидкую.

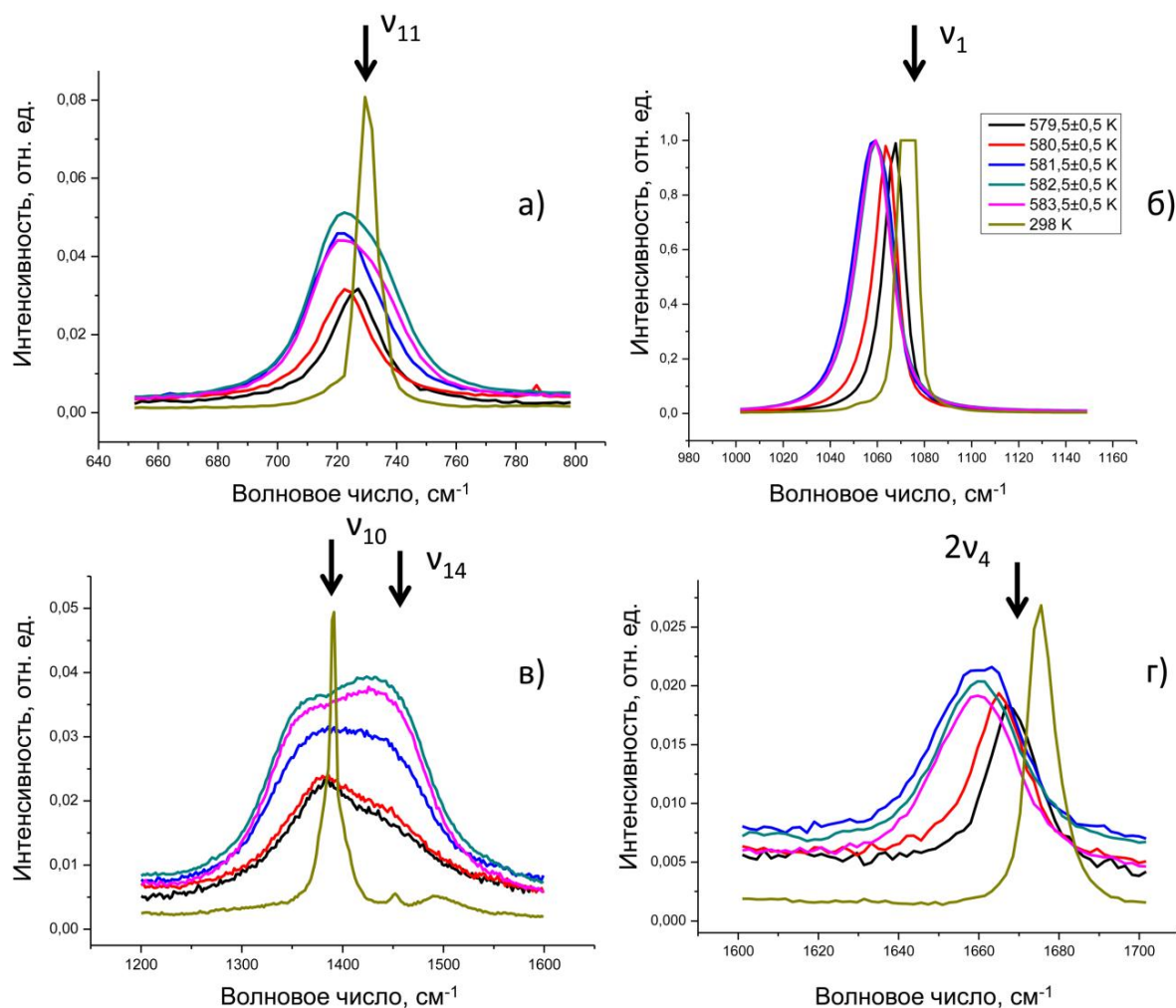


Рис. 3.16. Фрагменты КРС спектров неактивированного расплава NaNO_3 в интервале температур 579,5-583,5 К для мод ν_{11} .(а), ν_1 (б), ν_{10} , ν_{14} (в), $2\nu_4$ (г), которые установлены для кристаллического NaNO_3 при температуре 298 К.

Степень изменения координаты максимумов пиков КРС спектра и интенсивностей пиков вибрационных мод ν_{10} , ν_{14} коррелирует с долей упорядоченных областей (кластеров) в расплаве. Иначе сложно объяснить сильное смещение координат максимумов пиков и уширение их FWHM в узком температурном интервале на 3-4 градуса выше температуры плавления (рис.3.16), а так же отсутствие заметных изменений при дальнейшем повышении температуры расплава, вплоть до 638 К (рис. 3.15).

С учетом присутствия двух вибрационных мод ν_{10} , ν_{14} была проведена декомпозиция фрагментов КРС спектра в интервале 1200-1600 cm^{-1} для неактивированного расплава NaNO_3 . Также для кристаллического NaNO_3 были вычислены площади пиков, соответствующих модам ν_{10} , ν_{14} .(таблица 3.3). Соответствующие параметры спектров с разложением на гауссианы приведены в Приложении II.

Таблица 3.3. – Результаты декомпозиции фрагмента спектра КРС для мод ν_{10} , ν_{14} при различных температурах неактивированного расплава NaNO_3

Т,К	мода ν_{10}			мода ν_{14}			S1/S2
	ν_{10}^{max}	Площадь S1	FHWM	ν_{14}^{max}	Площадь S2	FHWM	
	см^{-1}	см^{-2}	см^{-1}	см^{-1}	см^{-2}	см^{-1}	
298	1390,7	0,89	3,7	1450,7	0,01	3,9	89
423	1383,4	0,50	7,5	1472	0,11	30	4,5454545
523	1381,1	0,45	10,5	1460	0,28	40	1,6071429
579,5	1380	0,50	31	1448	0,30	30	1,6666667
580,5	1379	0,92	32	1445	0,72	30	1,2777778
581,5	1368	0,75	38	1445	0,68	37	1,1029412
582,5	1359,2	0,89	38	1443,2	1,06	38	0,8396226
583,5	1360	0,89	38	1443,2	1,03	38	0,8640777
587	1356	0,85	36,5	1438	1,03	38	0,8252427
603	1354	0,84	38	1439	1,16	42	0,7241379
618	1353	0,85	38	1438	1,19	42	0,7142857
638	1352	0,85	38	1437	1,19	42	0,7142857

Анализ показал, что наиболее отчетливо изменения параметров КРС спектров от температуры проявляются в виде отношения площадей пиков для мод ν_{10} , ν_{14} (S_1/S_2) кристаллического NaNO_3 или их гауссиан для расплава NaNO_3 (рис.3.17). В области плавления химического соединения наблюдается резкое, почти скачкообразное, уменьшения отношения S_1/S_2 . При дальнейшем повышении температуры расплава отношение S_1/S_2 стремится к некоторому фиксированному значению. Логично предположить, что это фиксированное значение характеризует полностью разупорядоченный (декластерированный) расплав.

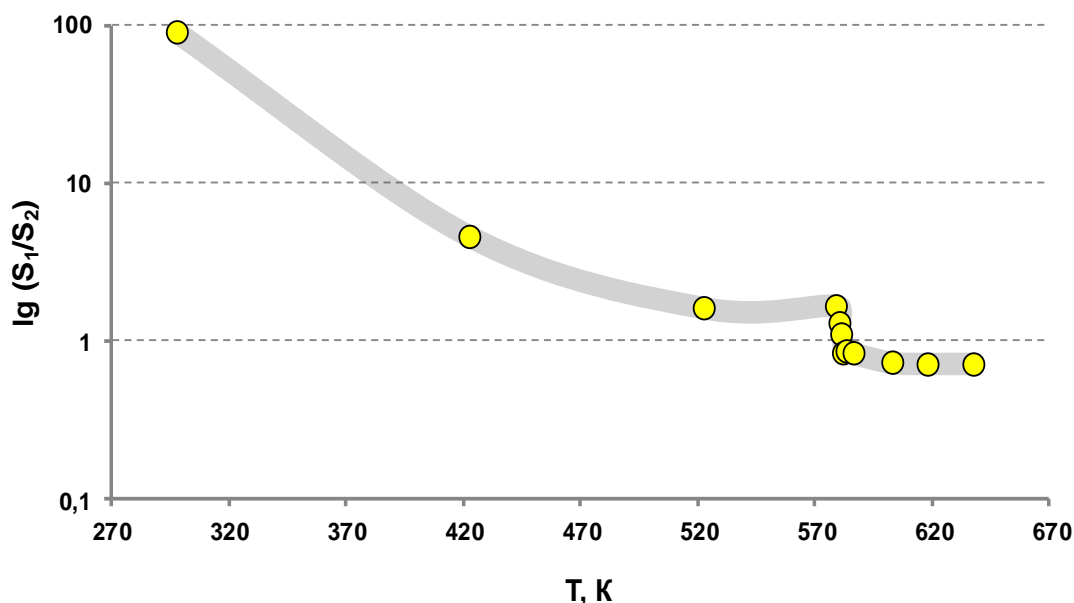


Рис. 3.17. Зависимость отношения площадей гауссиан для вибрационных мод ν_{10} (S1) и ν_{14} (S2) от температуры кристаллического NaNO_3 и его расплава.

3.2.3 Результаты анализа спектров КРС расплава нитрата натрия при АНВ активации

Введение АНВ в расплав ($A=30$ Гц, $f=0,7$ мм) в температурном диапазоне 579-538 К приводит к смещению координат максимумов всех анализируемых пиков влево, в сторону меньших обратных сантиметров (рис.3.18-3.19). Для пика на 1620-1700 см^{-1} (рис.3.19 справа), характеризующего моду $2\nu_4$ отчетливо наблюдается возрастание полуширины пика на полувысоте (FWHM).

Для пика на 1200-1600 см^{-1} наблюдаются существенные изменения в характере пика (рис.3.19 слева). При АНВ активации расплава интенсивность пика возрастает, а его максимум приобретает колоколообразный характер, который указывает на суперпозицию двух составляющих для каждой из мод ν_{10} , ν_{14} . Результаты декомпозиция фрагментов КРС-спектра в интервале 1200-1600 см^{-1} на гауссианы, характеризующего моды ν_{10} , ν_{14} , для АНВ активированного расплава NaNO_3 вблизи $T_{пл}$ приведены в таблице 3.4..

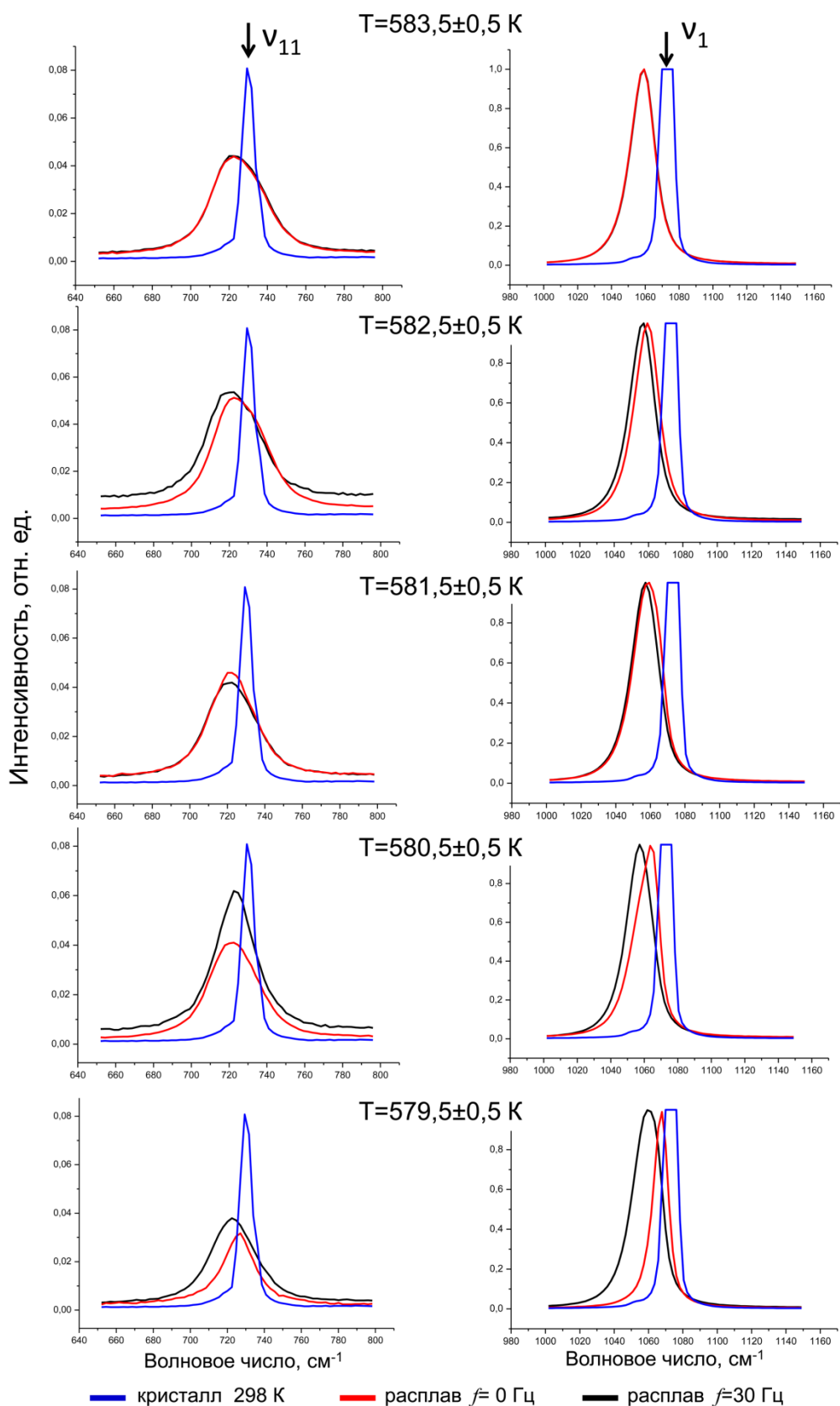


Рис. 3.18. Фрагменты КРС спектров неактивированного и АНВ активированного ($f=30$ Гц, $A=0,7$ мм) расплава NaNO_3 при различных температурах для мод ν_{11} (слева) и ν_1 (справа), которые установлены для кристаллического NaNO_3 при температуре 298 К.

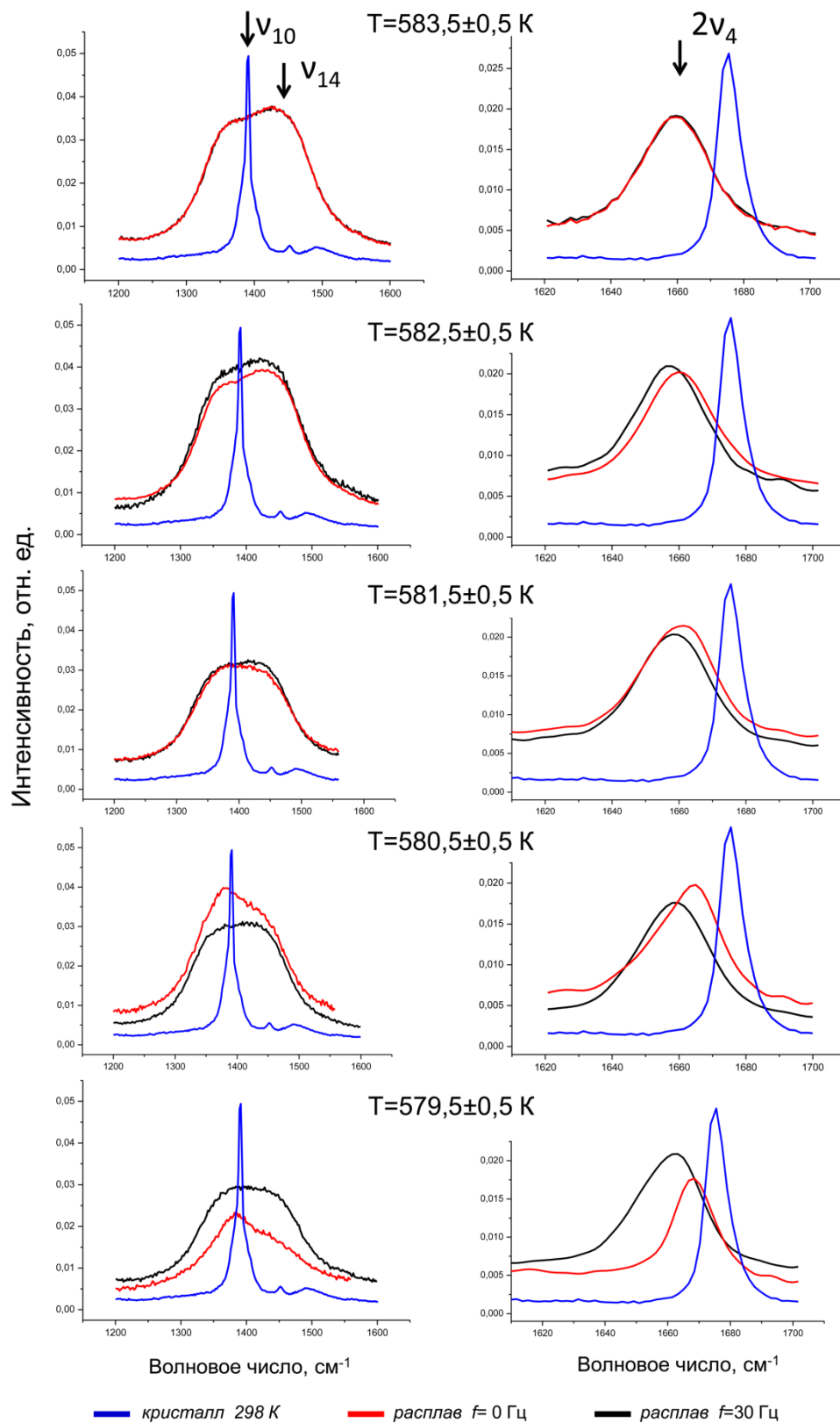


Рис. 3.19. Фрагменты КРС спектров неактивированного и АНВ активированного ($f=30$ Гц, $A=0,7$ мм) расплава NaNO_3 при различных температурах для мод ν_{10} , ν_{14} (слева) и $2\nu_4$ (справа), которые установлены для кристаллического NaNO_3 при температуре 298 К.

Таблица 3.4. – Результаты декомпозиции фрагмента спектра КРС для мод ν_{10} , ν_{14} АНВ активированного ($f=30$ Гц, $A=0,7$ мм) расплава NaNO_3 вблизи температуры плавления.

Т,К	мода ν_{10}			мода ν_{14}			S1/S2
	ν_{10}^{max}	Площадь S1	FHWM	ν_{14}^{max}	Площадь S2	FHWM	
	см^{-1}	см^{-2}	см^{-1}	см^{-1}	см^{-2}	см^{-1}	
579,5	1368	0,68	37	1444	0,68	38	1,00
580,5	1370	0,74	38	1440	0,88	40	0,840909
581,5	1360	0,72	38	1440	0,87	40	0,827586
582,5	1359	1,01	39	1441	1,27	41	0,795276
583,5	1360	0,89	38	1441	1,04	38	0,855769

Сравнение характеристик гауссиан ν_{10} и ν_{14} неактивированного и АНВ активированного расплавов вблизи температуры плавления NaNO_3 (рис. 3.20) показало, что для АНВ активированного расплава при повышении температуры на 1 К (580,5 К) относительно $T_{пл}$ уже приводит к стабилизации максимума гауссианы для моды ν_{14} . Для моды ν_{10} такая стабилизация происходит при повышении температуры на 2 К (581,5 К). При этом отношение площадей гауссиан для мод ν_{10} , ν_{14} $(S_1/S_2)_{АНВ}$ активированного расплава также стабилизируется при температурах свыше 580,5 К. По достижении температуры 583,5 К отношения S_1/S_2 неактивированного и АНВ активированного расплавов выравниваются. То есть, можно говорить о том, что структурные характеристики АНВ активированного расплава уже при 580,5 К становятся такими как и у перегретого до 587 К неактивированного расплава (см. табл. 3.4).

Для оценки степени АНВ активации расплава (α) была построена зависимость относительного изменения отношения площадей гауссиан неактивированного и АНВ активированного расплавов от температуры (рис.3.21).

$$\alpha = \frac{\left(\frac{S_1}{S_2}\right) - \left(\frac{S_1}{S_2}\right)_{АНВ}}{\left(\frac{S_1}{S_2}\right)} = f(T)$$

На данной зависимости структурные характеристики неактивированного и АНВ активированного расплавов совпадают при $\alpha=0$. Чем больше величина α , тем больше степень активации расплава. Как видно степень активации возрастает при приближении к температуре плавления. При АНВ активации ($f=30$ Гц, $A=0,7$ мм)

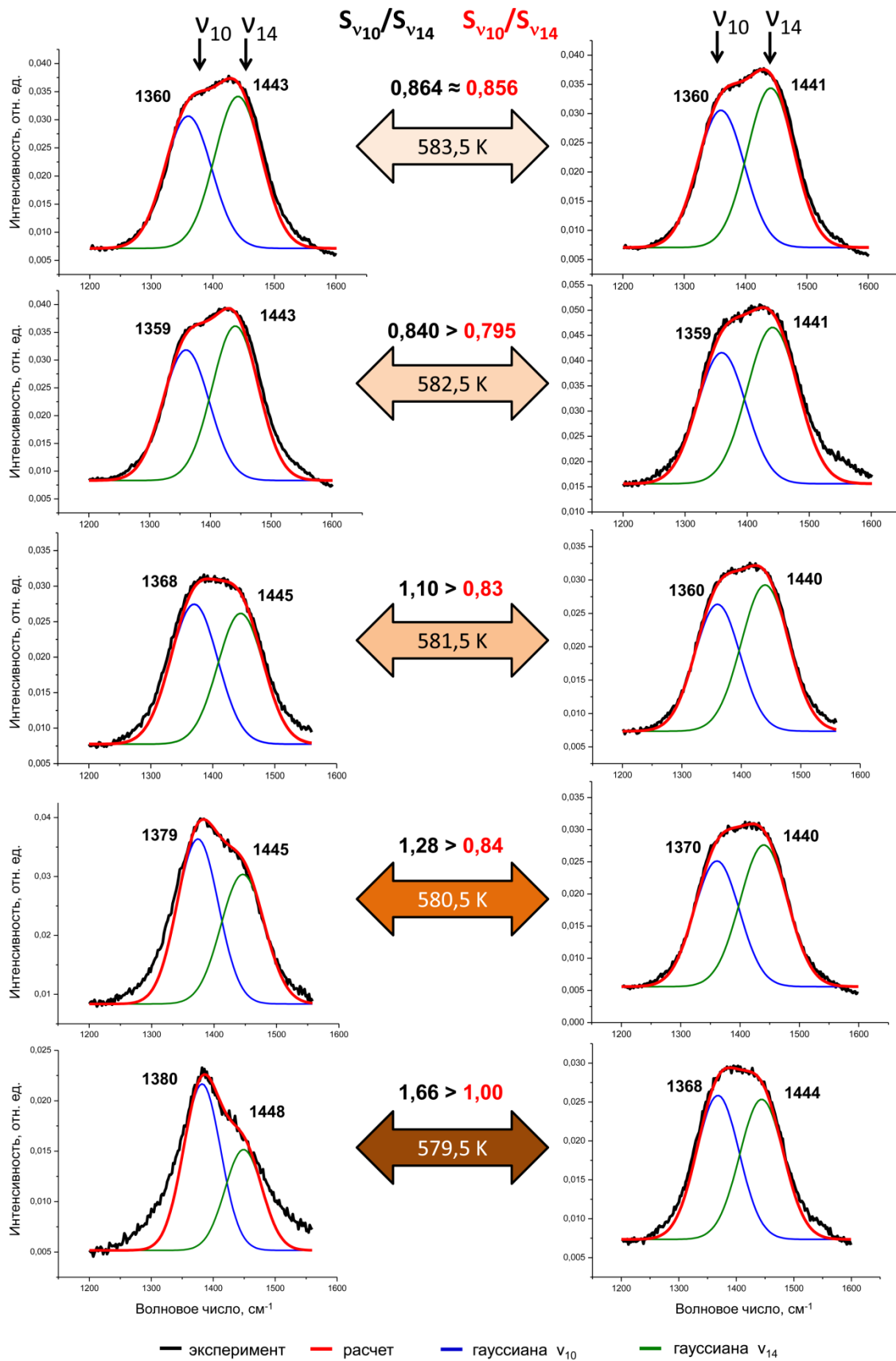


Рис. 3.20. Результаты декомпозиции фрагмента спектров КРС неактивированного (слева) и АНВ активированного (справа) расплавов нитрата натрия

при температуре 583,5 К $\alpha \approx 1\%$ и отношение $(S_1/S_2) \approx 0,86$. В то же время при дальнейшем повышении температуры до 618 К для неактивированного расплава $(S_1/S_2) \rightarrow 0,714$ и далее остается неизменным вплоть до 638 К (табл.3.2). То есть, начиная с температуры 618 К, структура расплава при повышении температуры, согласно данным КРС, остается неизменной. Таким образом, активировать расплав NaNO_3 целесообразно только до температуры ≤ 618 К. При 618 К $\alpha = 0$ при любых режимах активации, так как расплав уже является предельно диссоциированным. Повышение температуры свыше 640 К приводит к разложению нитрата натрия в нитрит [186]. С учетом того, что уже при 583,5 К $\alpha = 1\%$ можно говорить о том, что на практике имеет смысл активация расплава NaNO_3 лишь при $T \leq 583$ К.

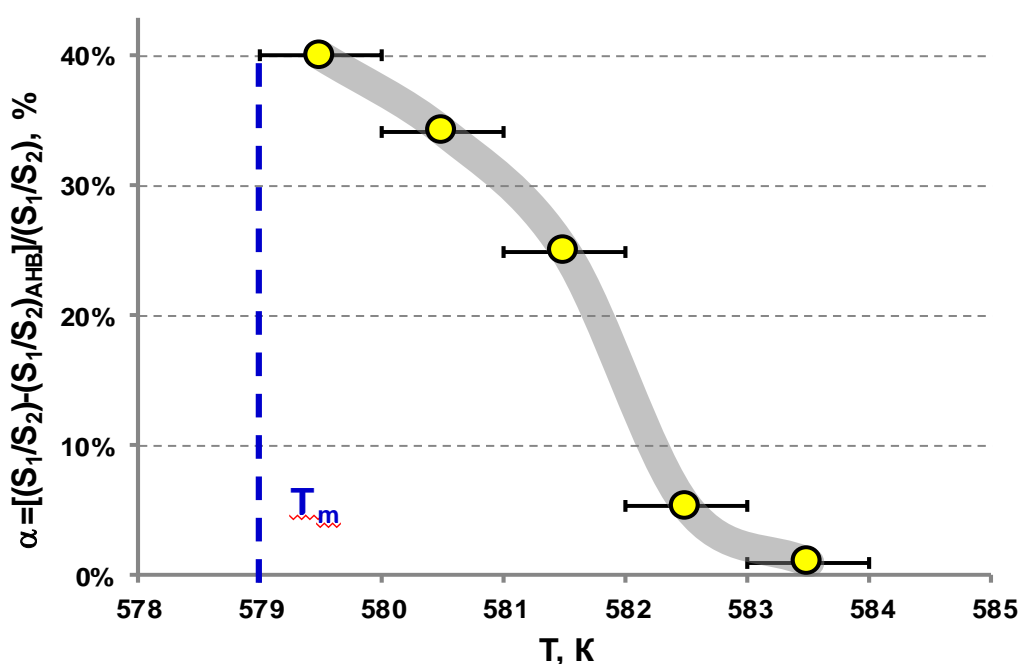


Рис. 3.21. Температурная зависимость степени активации расплава нитрата натрия по данным КРС измерений.

Итак, в случае нитрата натрия температурная область активного структурирования расплава составляет всего лишь около 5 К. Для сравнения область структурного упорядочения термотропных жидких кристаллов составляет 40-50 К [81], структурное упорядочение стеклообразующих боратных и силикатных систем фиксируют в интервалах вплоть до 60-100 К выше температуры плавления [183,190].

Сравнение характеристик пиков КРС спектров расплава нитрата натрия для различных вибрационных мод (табл. 3.5) показало, что полуширина на полувысоте пиков неактивированного расплава перегретого до $T = 618$ К для мод ν_1 и ν_5 совпа-

дали параметрами пиков АНВ активированного расплава, а для мод ν_3 , и $2\nu_4$ приближались к ним со стороны более упорядоченного расплава..

Таблица 3.5 – FWHM пиков КРС спектров расплава NaNO_3 при различных температурах и параметрах АНВ активации

№ пп	Параметры эксперимента	FWHM, cm^{-1}			
		ν_5	ν_1	ν_3	$2\nu_4$
1	T=581 К	10,59	9,67	90,21	13,84
2	T=595 К	22,15	13,80	127,55	22,26
3	T=618 К	31,97	17,48	143,55	24,33
4	T=581 К (АНВ, $f=25$ Гц, $A=0,35$ мм)	31,25	17,03	164,15	26,37

То есть можно утверждать, что АНВ-активация позволяет изменять структуру расплава до состояния, которое может быть достигнуто при перегреве расплава на 36-37 К. Для такого перегрева расплава NaNO_3 необходимо подвести следующую энергию

$$\Delta H = c_p \cdot \Delta T = 0.139 \times (618 - 581) = 5.14 \text{ кДж/моль}$$

Как показали ДТА эксперименты [6] именно на такую величину отличалась теплота кристаллизации АНВ активированного и неактивированного расплавов нитрата натрия

$$|\Delta H_{\text{АНВ L-S}} - \Delta H_{\text{L-S}}| = (20.61 \pm 1.01) - (15.73 \pm 0.78) = 4.88 \pm 1.79 \text{ кДж/моль}$$

Таким образом, в результате разнородных экспериментов установлено, что термодинамическое состояние расплава нитрата натрия при АНВ активации изменяется. Введенная в результате АНВ процесса энергия поглощается расплавом и расходуется на изменение структуры, а не на повышение температуры расплава. Последнее было доказано в ходе эксперимента по линейному нагреву АНВ активированного и неактивированного расплавов со скоростью 1 К/мин с контролем подаваемой мощности в той же ячейке, в которой проводились ДТА эксперименты [6]. В интервале температур 580-599 К для нагрева 0,5 молей расплава затрачивалась одна и та же суммарная энергия (1321 ± 11 Дж за 1140 секунд процесса) в пределах относительной погрешности 1%. При этом на работу акустического динамика, который поддерживал осцилляцию диска, затрачивалась энергия в 570 Дж. Не-

значительное различие в измеряемых затраченных энергиях можно объяснить изменениями в теплоемкости АНВ активированного расплава NaNO_3 за счет изменения его структуры.

3.3 Структурные особенности расплавов органических соединений

3.3.1 Исследование активации расплавов жирных кислот

Проверка гипотезы об изменении структуры расплавов под действием АНВ потребовала проведения экспериментов с различными классами веществ.

В качестве модельных веществ, расплав которых является прозрачным и имеет невысокую температуру плавления, были выбраны жирные кислоты (ЖК). Такой выбор был к тому же продиктован тем, что жирные кислоты, являясь линейными структурами, могут упорядочиваться в расплаве подобно жидким кристаллам.

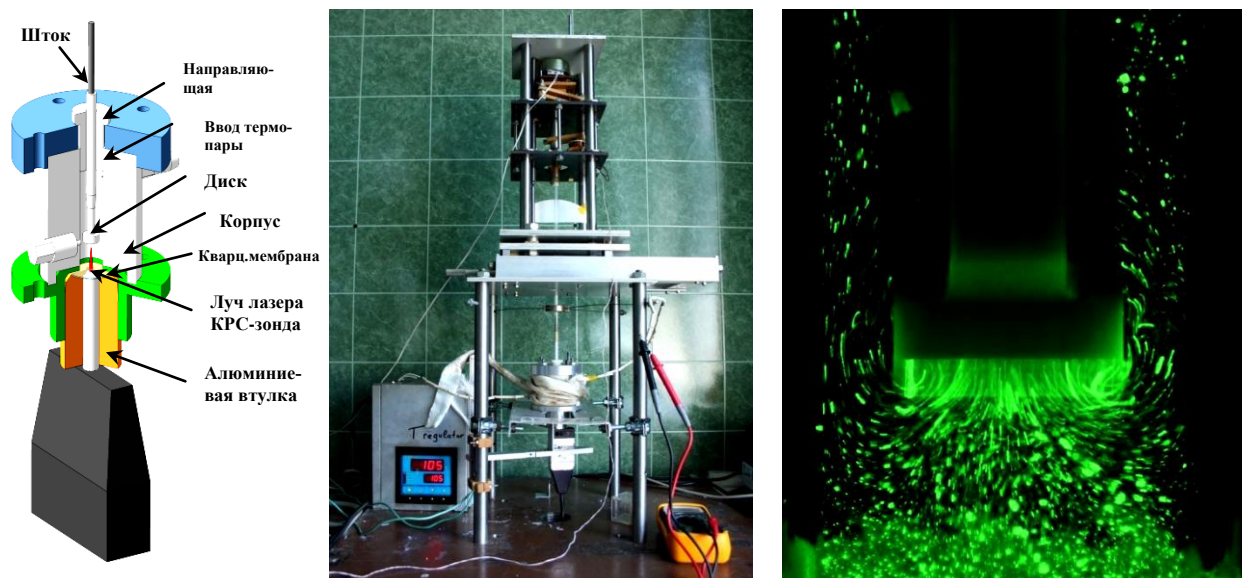


Рис. 3.22. Схема и фотография установки для измерений спектров КРС низкотемпературных расплавов органических соединений и фотография вибрационных потоков в расплаве при его активации АНВ

3.3.1.1 Стеариновая кислота

Эксперименты по исследованию влияния АНВ на структурные характеристики расплавов ЖК проводили по той же схеме, что описана в разделе 3.1. Отличие заключалось в том, что ячейка и вибрирующий диск на штоке для проведения измерений были изготовлена из тефлона. Для проведения наблюдений за потоками при АНВ активации расплава цилиндрический корпус ячейки был выполнен из кварцевого стекла (рис.3.22).

Первым объектом являлась стеариновая кислота ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) с молекулярной массой 284,48 у.е. и температурой плавления $T_{\text{пл}}=343$ К.

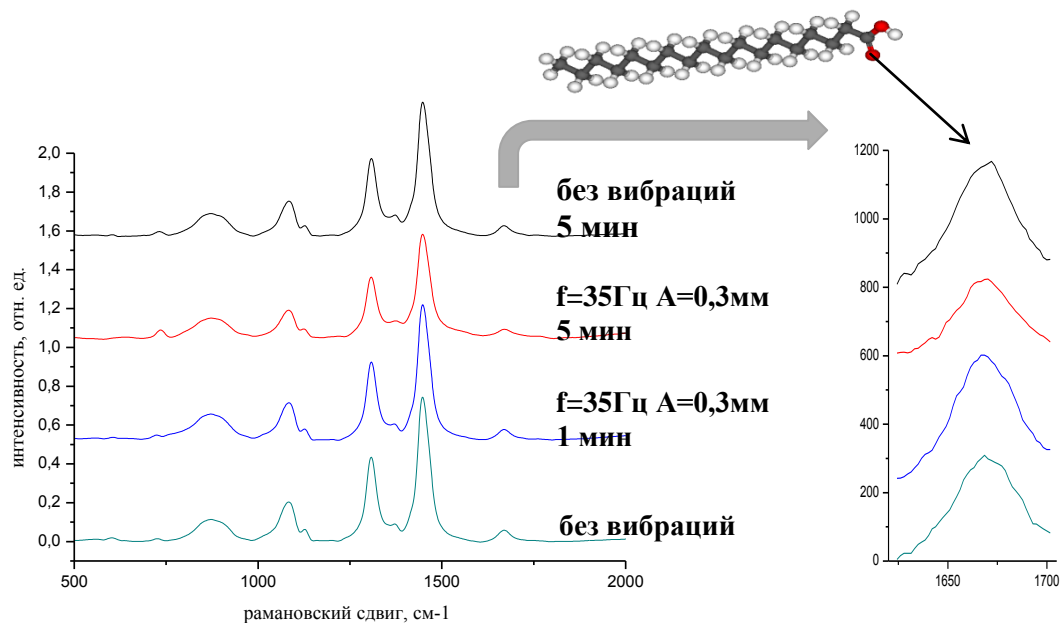


Рис. 3.23. Результаты измерения спектров КРС стеариновой кислоты при АНВ активации ($A=0,3$ мм $f=35$ Гц) расплава при 354 К различное время.

Наиболее характерные изменения были отмечены в пике при частоте 1664 см^{-1} , характеризующем колебательную моду $\nu_{\text{C=O}}$ атома кислорода в концевой COOH группе (рис.3.23). Именно по этому кислороду осуществляется ковалентное связывание молекул кислоты в расплаве друг с другом.

3.3.1.2 Маргариновая кислота

Вторым объектом стала маргариновая кислота ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$) с молекулярной массой 270,47 у.е. и температурой плавления $T_{\text{пл}}=334$ К.

Как и в случае со стеариновой кислотой наибольшим изменениям при АНВ активации подвергался пик $\nu_{\text{C=O}}$ при 1664 см^{-1} (рис.3.24). Анализ изменения полуширины пика на полувысоте (FWHM) от времени воздействия АНВ (рис.3.25) показал, что на временной зависимости можно выделить три участка. Первый участок (I) после включения АНВ соответствовал процессу активации расплава. Вероятно, в этот период происходило разрушение связей между ассоциированными молекулами в расплаве. На втором участке (II) характеристики расплава оставались неизменными: либо весь расплав был диссоциирован, либо наступало промежуточное (для данной температуры и интенсивности вибрационного воздействия) состояние, когда скорости процессов диссоциации и ассоциации сравнивались.

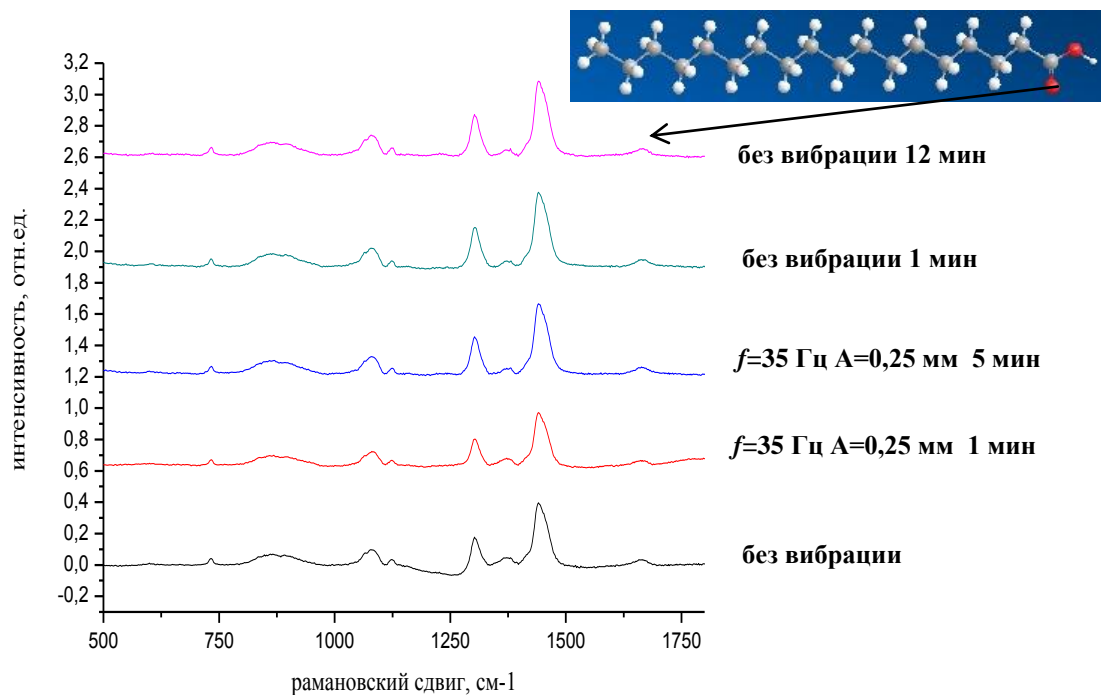


Рис. 3.24. Результаты измерения спектров КРС маргариновой кислоты при АНВ активации ($A=0,25$ мм $f=35$ Гц) расплава при 354 К различное время.

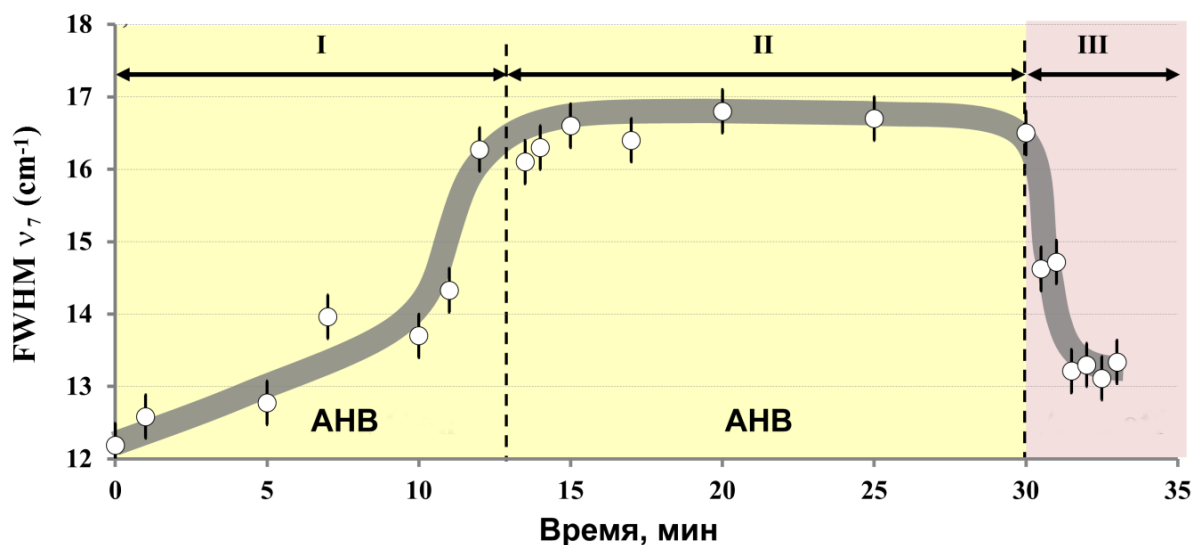


Рис. 3.25. Временная зависимость изменения FWHM моды $\nu_{C=O}$ (1664 cm^{-1}) при АНВ активации ($A=0,75$ мм $f=35$ Гц) маргариновой кислоты при $T=354$ К.

После выключения АНВ на третьем участке (III) расплав достаточно быстро (2-3 минуты) возвращался в некое промежуточное состояние. К сожалению, при скорости съемки спектра КРС в течение 30 секунд не удалось решить задачу по исследованию кинетики реакции ассоциации. Обращает на себя внимание тот факт, что процесс структурирования (кластеризации) расплава маргариновой кислоты

протекал в две стадии. На первой – быстрой стадии – АНВ активированный расплав структурировался на ~80% относительно термодинамически равновесного при $T=354$ К за 2-3 минуты. Дальнейшее структурирование протекало крайне медленно: для достижения термодинамически равновесного состояния требовалось 30-40 часов. Подобное поведение наблюдали и в исследованиях расплава нитрата натрия. Можно предположить, что на первой, быстрой стадии, формировались кластеры с числом агрегатов $n \sim 10^1$, а на второй происходило формирование крупных кластеров с $n \sim 10^2 \div 10^3$, характерных для упорядоченных жидких кристаллов.

3.3.2 Исследование активации расплавов парафинов

Анализ АНВ воздействия на структурные характеристики расплава парафинов (смесь парафинов состава от $C_{17}H_{34}$ до $C_{20}H_{42}$ $T_{пл} = 313-338$ К (40-65 С); $\rho = 0,880-0,915$ г/см³) показал (рис.3.26-3.27), что и для этого класса веществ наблюдается картина, аналогичная полученным ранее для нитрата натрия и жирных кислот. При включении АНВ происходили изменения в пиках, характеризующих различные колебательные моды, а последующее выключение АНВ возвращало расплав в исходное состояние. Наиболее сильные изменения наблюдали для моды ν_{C-C} (888 см⁻¹), характеризующей растяжение-сжатие в углеродной цепочке.

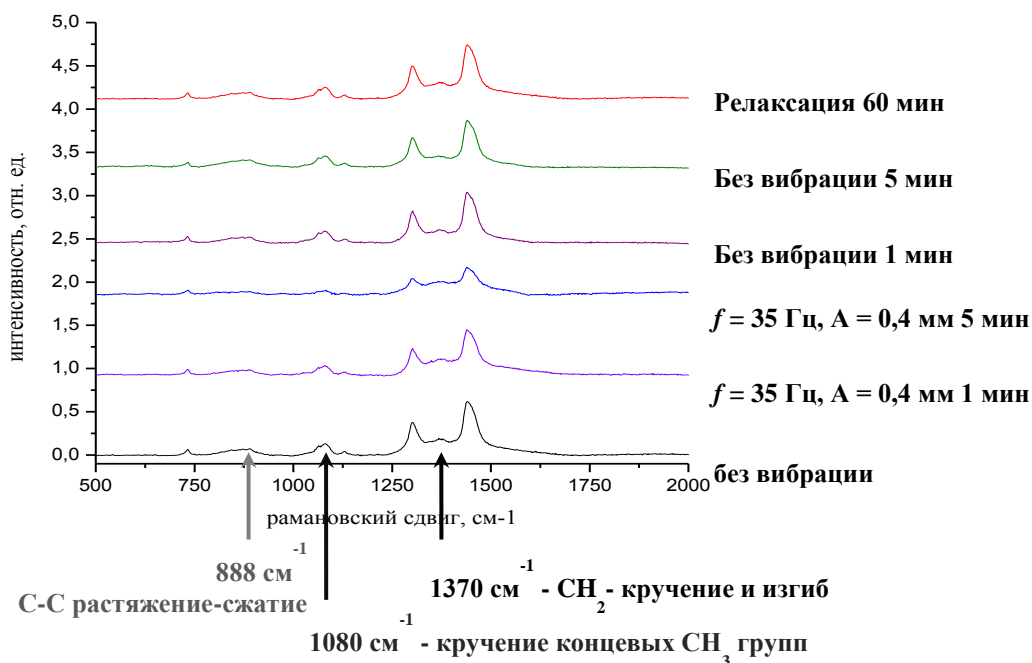


Рис. 3.26. Результаты измерения спектров КРС смеси парафинов состава от $C_{17}H_{34}$ до $C_{20}H_{42}$ при АНВ активации ($A=0,4$ мм $f=35$ Гц) расплава при 343 К различного время

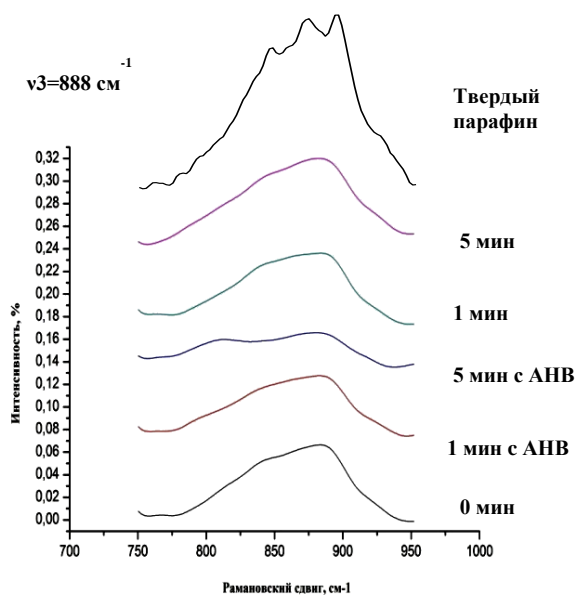


Рис. 3.27. Фрагменты спектров КРС смеси парафинов состава от $C_{17}H_{34}$ до $C_{20}H_{42}$ для моды $\nu_3 = 888 \text{ см}^{-1}$, характеризующей С-С растяжение-сжатие, при АНВ активации ($A=0,4 \text{ мм}$ $f=35 \text{ Гц}$) расплава при 343 К различное время

Сравнение относительных изменений характеристик пиков КРС спектров АНВ активированного и неактивированного расплавов парафинов показало, что для всех мод достигается приблизительно одинаковый уровень изменения в 30 отн.% (рис.3.28). Вероятно, этот уровень соответствует полному деструктурированию расплава смеси парафинов.

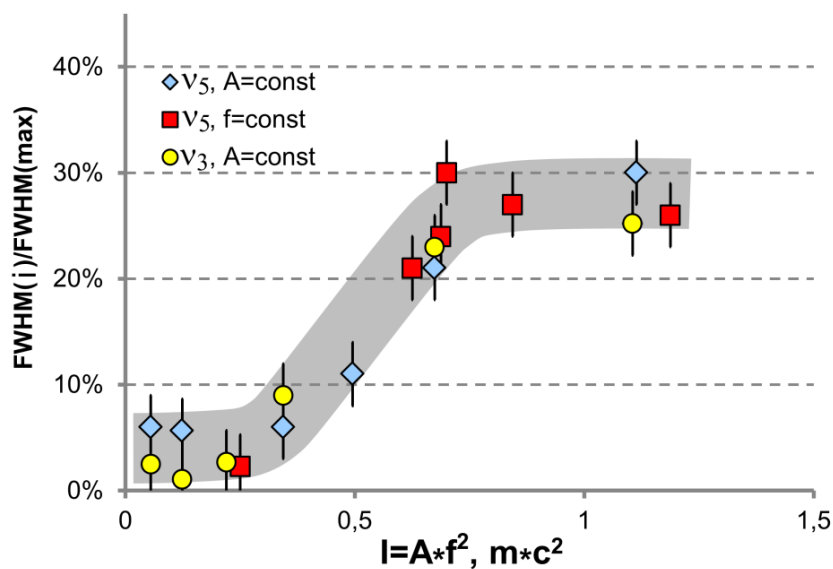


Рис. 3.28. Зависимость относительного изменения характеристик колебательных мод ($\nu_3 = 1080 \text{ см}^{-1}$, $\nu_5 = 1370 \text{ см}^{-1}$) в спектрах КРС при АНВ активации расплава н-парафинов ($C_{17}-C_{20}$) при $T=354 \text{ К}$.

Весьма примечательным оказался тот факт, что данный предельный уровень разупорядочения достигался при фиксированном значении вибрационной интенсивности АНВ порядка $0,75 \text{ м} \times \text{с}^2$. При этом не имело значения, каким образом формировалась данная вибрационная интенсивность – за счет повышения частоты или амплитуды. Этот результат приводит к практически важному выводу о том, что при построении промышленных систем, использующих процесс АНВ активации расплава, в зависимости от задачи возможно варьирование, как амплитуды, так и частоты. Варьирование частоты позволяет оказывать существенное воздействие на интенсивность АНВ, в то время как варьирование амплитуды обеспечивает плавную подстройку режимов, например, при организации стабильных вибрационных потоков, ответственных за формирование плоского фронта при выращивании кристаллов методами направленной кристаллизации.

3.4 Анализ кристаллов и расплава нитрата натрия методом рентгеновской дифракции

Как было показано в разделе 1.4 одним из самых распространенных методов исследования структуры расплавов является метод рентгеновской дифракции. Для установления характера структурных изменений при плавлении кристаллических образцов NaNO_3 , полученных как классическим методом Чохральского, так и с введением аксиальных низкочастотных вибраций в расплав, был выполнен рентгено-фазовый анализ методом порошковой дифрактометрии в широком температурном диапазоне от 298 К до 643 К, включающем плавление образца в интервале температур 570-580 К.

Для удобства обсуждения результатов введем следующие обозначения. Кристаллы, выращенные традиционным методом Чохральского при наличии термоконвективного перемешивания расплава, будем обозначать **ТК-Ч-К**, а порошковые препараты из них – **ТК-Ч-П**. Кристаллы, выращенные в конфигурации метода Чохральского с организацией в расплаве вибрационных потоков за счет аксиальных низкочастотных осцилляций погруженного под кристалл диска, будем обозначать **АНВ-Ч-Д-К**, а порошковые препараты из них – **АНВ-Ч-Д-П**.

По литературным данным, в области $T \approx 543 \text{ К}$ нитрат натрия [176] имеет фазовый переход первого рода (полиморфный переход) от структуры $R\bar{3}c$ к структуре $R\bar{3}m$, связанный с увеличением подвижности (NO_3^-) аниона. В низкотемпературной модификации анионы располагаются антипараллельно, а в высокой температурной вращение аниона не дает разделить положение анионов относительно друг друга.

Таблица 3.6 – Структурные характеристики полиморфных модификаций кристаллического нитрата натрия [178].

Элементарная ячейка	Число формульных единиц Z	Параметры элементарной ячейки		
		a , Å	c , Å	α , градусы
$R\bar{3}c$, Ромбоэдрическая гранецентрированная	4	6,48		$102^{\circ}40'$
$R\bar{3}m$, Ромбоэдрическая объемцентрированная	2	6,3247		$47^{\circ}16'$
Гексагональная	2	5,0708	16,818	

3.4.1 Методика высокотемпературного рентгено-фазового анализа

Исходными препаратами для РФА служили образцы кристаллов нитрата натрия (NaNO_3), выращенные со скоростью 4 мм/час. Первый образец был выращен в отсутствие вибраций, а второй при вибрациях с частотой 25 Гц и амплитуде от 300 до 500 мкм. Образцы были измельчены в агатовой ступке до состояния порошка с основным размером зерна не более 20 мкм. По результатам ИСП-МС анализа (Приложение 1) чистота препаратов была не хуже 99,998 мас. %.

Таблица 3.7 – Характеристики ТК-Ч-К и АНВ-Ч-Д-К кристаллов NaNO_3

Характеристика	ТК-Ч-К	АНВ-Ч-Д-К
Размер (D×L), мм	30×50	32×45
Плотность дислокаций, см^{-2}	32	1-2
FWHM кривой качания, угл. минут	22.4	2.3
Микротвердость, кг/мм^2	16.2	24.8

Порошковые дифрактограммы снимали на рентгеновском дифрактометре Bruker Advance с использованием высокотемпературной приставки (Anton Paar GmbH) НТК (High Temperature Oven Chamber) 1200⁶. Для съемки использовали фильтрованное излучение $\text{Cu K}\alpha$ $\lambda=1.54184$ Å. Съемку проводили с шагом 0,02 (2 Θ) и в режиме накопления импульсов по 2,5 секунды на точку. На каждой из температур образец выдержали в течение 30 минут. Съемку производили на воздухе в специально изготовленной кювете из кварцевого стекла (внешний диаметр

⁶ Автор выражает благодарность Центру коллективного пользования МИСиС и лично к.ф.-м.н. Сагаловой Тамаре Борисовне за съемку рентгенограмм и помощь в их обработке

кюветы 20 мм при рабочем диаметре 16 мм и глубине 2 мм).

3.4.2 Анализ результатов рентгеновской дифракции конденсированных фаз на основе нитрата натрия

3.4.2.1 РФА порошкового нитрата натрия

Рентгеновская дифрактограмма порошкового препарата нитрата натрия, полученного измельчением монокристалла, выращенного традиционным методом Чохральского – ТК-Ч-П (рис.3.29) характеризовалась чрезвычайно высокой интенсивностью рефлекса d_{104} .

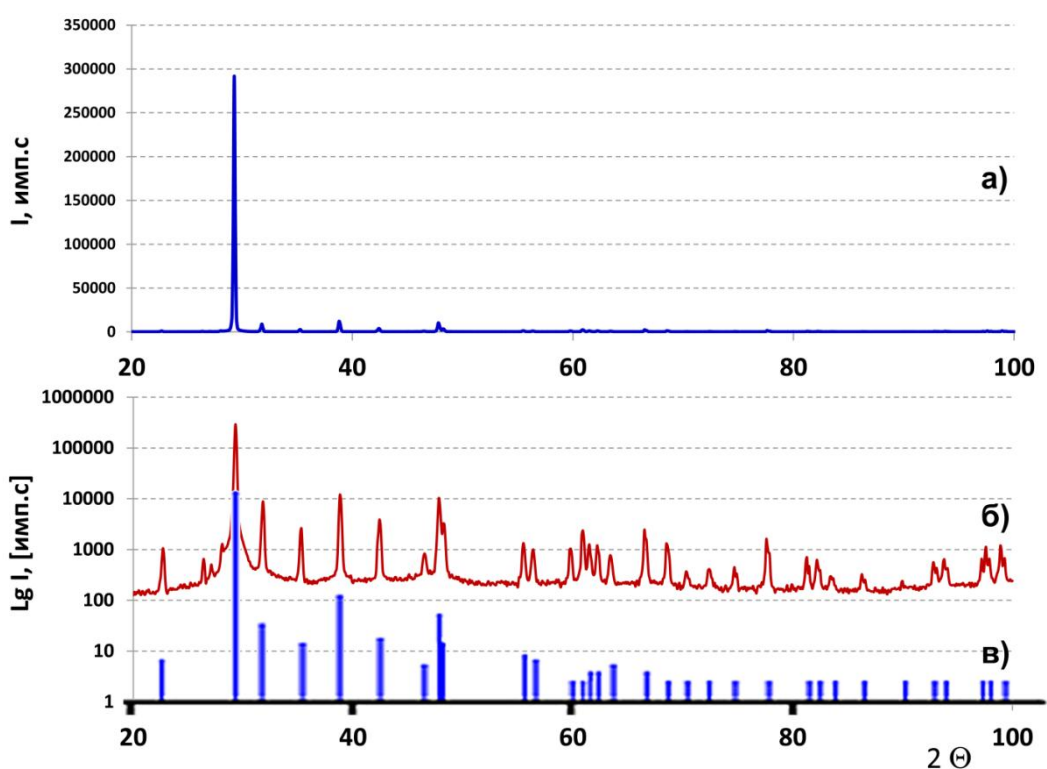


Рис. 3.29. Дифрактограмма порошкового препарата NaNO_3 , полученного измельчением монокристалла, выращенного методом Чохральского, в линейных (а) и логарифмических (б) координатах при 298 К в сравнении с табличными данными для $R\bar{3}c$ полиморфной модификации [182].

При этом обзорный анализ дифрактограммы в логарифмических координатах (рис.3.29б) показал, что на ней присутствуют все табличные рефлексы [182], характеризующие фазу NaNO_3 со структурой $R\bar{3}c$ (рис.3.29в). И соотношения интенсивностей экспериментальных рефлексов близки к табличным значениям. Столь высокую интенсивность рефлекса d_{104} можно объяснить эффектом упаковки (текстурирования) порошка, но при среднем значении размера порошка менее 20 мкм оста-

ется неясным каким образом кристаллиты самоорганизуются в текстурированную порошковую субстанцию.

3.4.2.2 Значения атомных факторов рассеяния для Na^+ , N, O

Атомные факторы рассеяния отдельных компонентов (для используемой длины волны падающего излучения $Cu - k_{\alpha} = 1.5408$) расплава в зависимости угла рассеяния $0 < K < 25 \text{ \AA}$ имеет следующий вид

$$f(K) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-b_i \left(\frac{q}{4\pi}\right)^2\right) + c$$

Значения параметров a_i , b_i , c для Na^+ , N, O приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.8 – Параметры a_i , b_i , c для Na^+ , N, O по данным [182].

Элемент	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	a_4	b_4	c
Na^+	3.2565	2.6671	3.9362	6.1153	1.3998	0.2001	1.0032	14.039	0.404
N	12.2126	0.0057	3.1322	9.8933	2.0125	28.9975	1.1663	0.5826	-11.529
O	3.0485	13.2771	2.2868	5.7011	1.5463	0.3239	0.867	32.9089	0.2508

Полученные кривые зависимости $f(K)$ для данных элементов имеют следующий вид (рис.3.30).

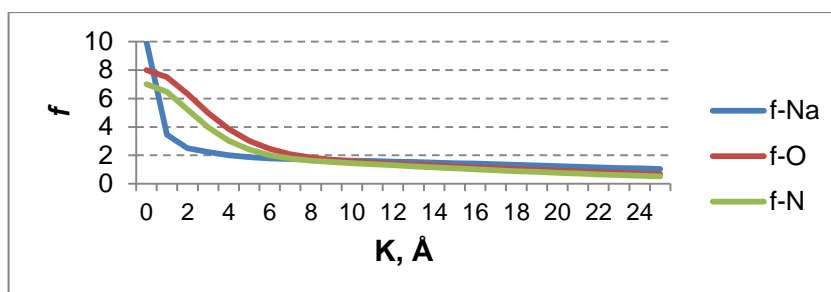


Рис. 3.30. Зависимость $f(K)$ для элементов, входящих в состав нитрата натрия.

3.4.2.3 Форма интерференционных кривых

Съемка осуществлялась для фиксированных температур: 298 К, 513 К, 553 К, 563 К, 568 К, 573 К, 578 К, 588 К, 603 К. Для образца ТК-Ч-П (рис.3.31) при повышении температуры от 298 до 563 К наблюдали смещение главного и боковых пиков, что связано с термическим расширением образца. При температуре 568 К наблюдали заметное снижение интенсивности пиков, а при температуре 578 К, кривая интенсивности трансформировалась в галло. Это указывает на то, что при $T \leq 578 \text{ К}$ произошло расплавление образца. При дальнейшем нагреве образца кривая интенсивности незначительно проседает.

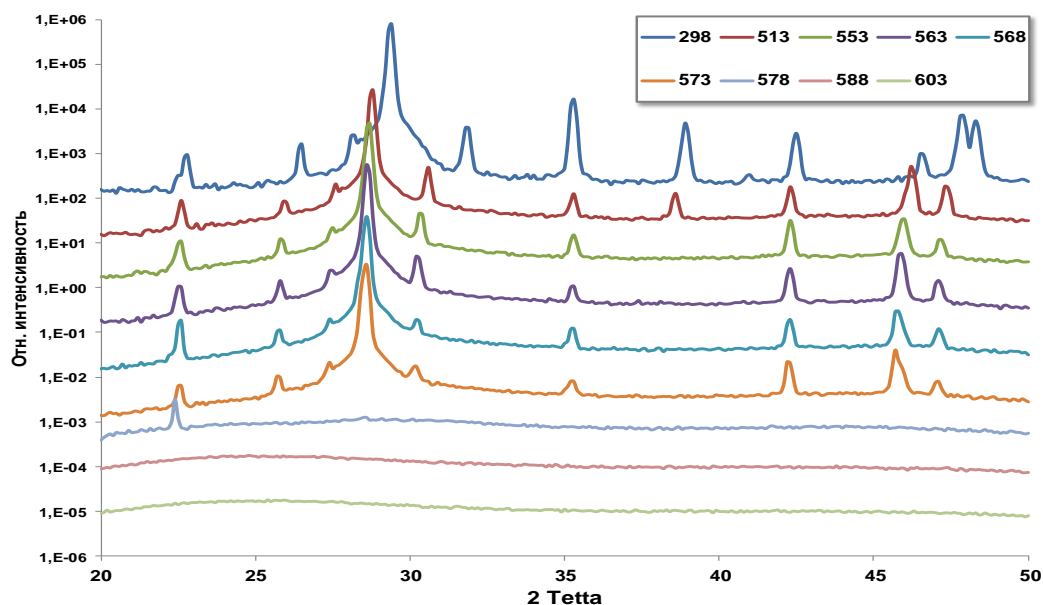
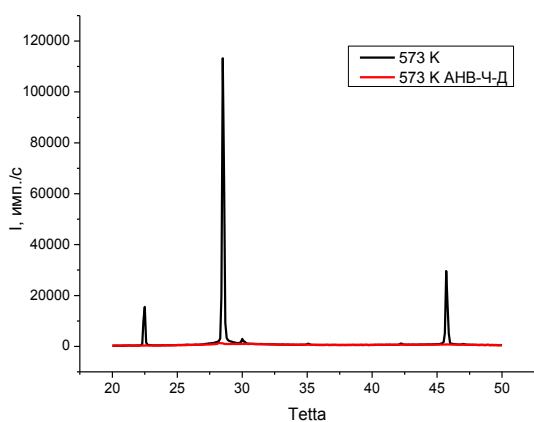
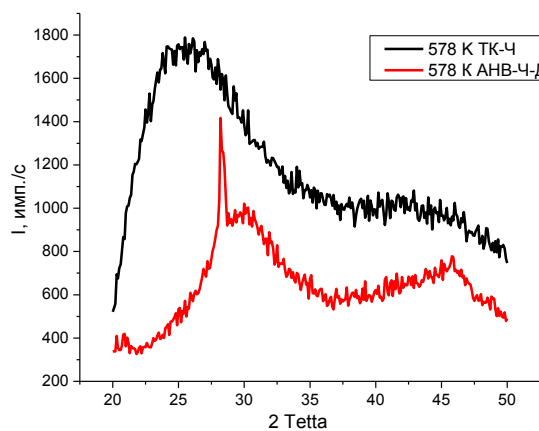


Рис. 3.31. Дифрактограммы препаратов ТК-Ч-П нитрата натрия при различных температурах (К).

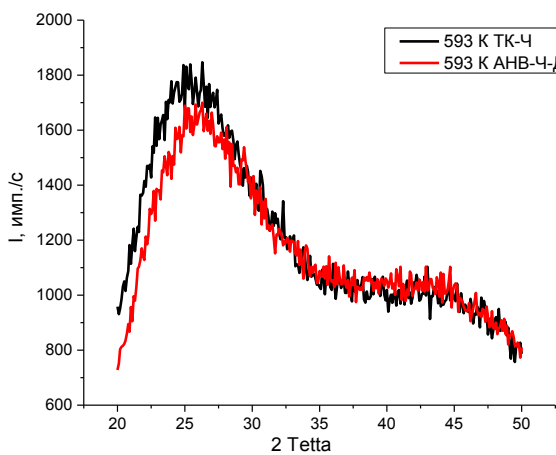
Для образца АНВ-Ч-Д-П (рис.3.32) повышение температуры от 298 К до 563 К также вызывает смещение пиков влево, однако переход кривой интенсивности в галло наблюдается при 578 К.



а)



б)



в)

Рис. 3.32. Дифрактограммы порошковых препаратов нитрата натрия, полученных из АНВ-Ч-Д кристаллов при 573 К(а), 579 К(б), 593 К(в)

3.4.2.4 Форма приведенной кривой интенсивности

Кроме исходных кривых интенсивности следует рассмотреть так же приведенные кривые интенсивности, входящие в выражение для общей радиальной плотности распределения частиц (3.16)

$$I_r = (\alpha(K) - 1)K \quad (3.16)$$

Для образца ТК-Ч-П форма кривых резко изменяется при температуре 573 К. Так, при 573 К, кривая интенсивности еще имеет четкие пики, а при 578 К сформированное галло. Для образца АНВ-Ч-Д-П при 573 К и 578 К кривая галлообразна и имеет малоинтенсивный пик, при более высоких температурах пик исчезает.

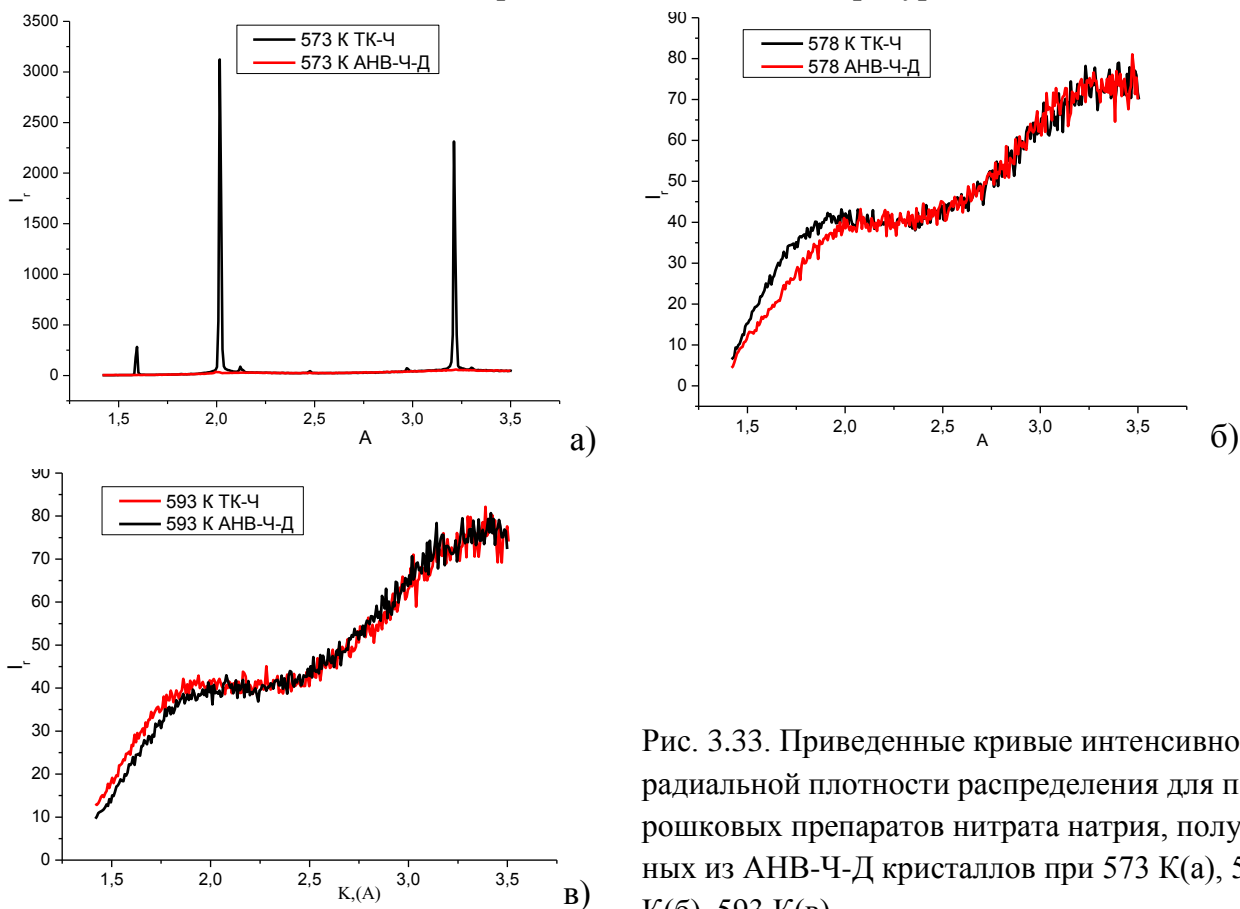


Рис. 3.33. Приведенные кривые интенсивности радиальной плотности распределения для порошковых препаратов нитрата натрия, полученных из АНВ-Ч-Д кристаллов при 573 К(а), 578 К(б), 593 К(в)

3.4.2.5 Функция радиального распределения

Для каждой из температур для обоих образцов была построена кривая плотности радиального распределения частиц (ФРР). Начиная с температуры 578 К, при которой образец ТК-Ч-П показывает резкое изменение значений интенсивности пиков без образования галло, а вибрационный образует галло. Для образца ТК-Ч-П (рис. 3.34) кривая ФРР частиц демонстрирует резкое изменение максимумов при температуре 578 К по сравнению с 573 К. При температуре выше 578 К кривые

ФРР мало отличаются. Для образца АНВ-Ч-Д-П все кривые ФРР, начиная с 578 К, лежат рядом и практически не имеют различий.

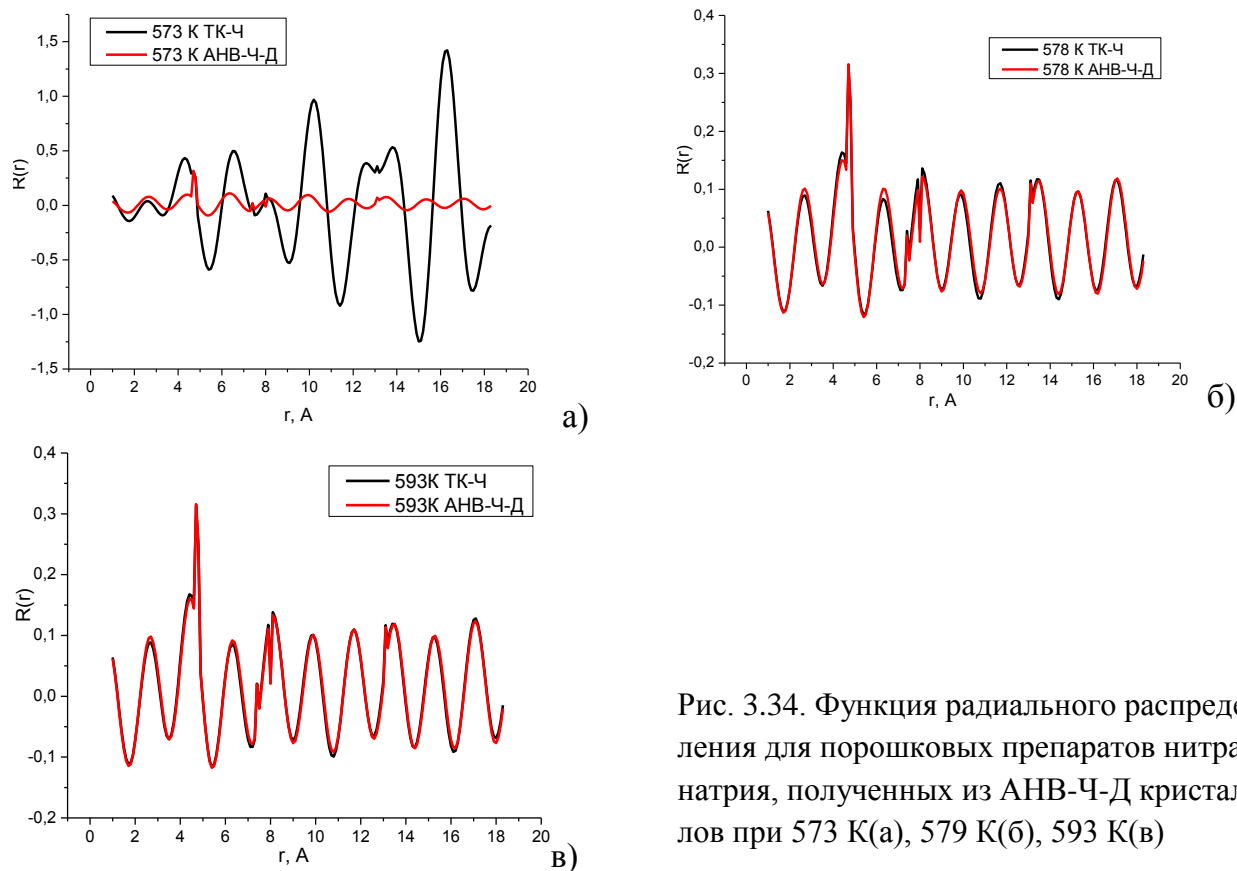


Рис. 3.34. Функция радиального распределения для порошковых препаратов нитрата натрия, полученных из АНВ-Ч-Д кристаллов при 573 К(а), 579 К(б), 593 К(в)

3.4.2.6 Выводы о структуре расплава

Изменение исходных кривых интенсивности для двух образцов показывает, что с повышением температуры до температуры плавления ТК-Ч-П образца происходит при более высокой температуре (578 К), а сам процесс плавления связан с некоторым разупорядочением в образце непосредственно перед плавлением. Разупорядочивание в кристаллической структуре (при её сохранении) проявляется и на кривых радиальной плотности распределения частиц. К моменту плавления картина резко изменяется, что видно как на исходных кривых интенсивности, так и на приведенных.

Для АНВ-Ч-Д-П образца плавление наступает при меньшей температуре (573 К), что хорошо видно на изменении исходных кривых интенсивности, при этом на приведенных кривых интенсивности при температуре 573 К и 578 К кроме галло присутствует пик, отвечающий за остаточное упорядочивание в образце. Кривые радиальной плотности распределения частиц для обоих образцов, начиная с 573 К, практически совпадают и с ростом температуры изменяются незначительно.

Незначительные изменения в кривых функции радиальной плотности рас-

пределения частиц с температурой для обоих образцов говорят о наличии достаточно высокой и малоизменяющейся с температурой упорядоченности в расплаве после плавления образца. Близость экстремумов кривых на близких радиусах (рис. 3.34 а) при 573 К для образца ТК-Ч-П (плавлении ещё не произошло) и АНВ-Ч-Д (плавление произошло) говорит о том, что упорядоченность в расплаве после плавления имеет тот же характер, что и в кристалле до плавления.

3.5 Анализ кристаллов нитрата натрия методом дифференциальной сканирующей калориметрии

3.5.1 Методика проведения ДСК анализа

ТГ/ДСК (Термо Гравиметрическая/Дифференциально Сканирующая Калориметрия) анализ двух типов образцов кристаллов был проведен на сканирующем калориметре STA 449 F3 Jupiter (Netzsch-Gerätebau GmbH)⁷. Для анализа были взяты выколотые из монокристалла образцы. Оба кристалла были выращены со скоростью 4 мм/час по методу Чохральского. Первый образец был выращен в отсутствие вибраций, а второй при вибрациях с частотой 25 Гц и амплитуде от 300 до 500 мкм. (те же измельченные в порошок кристаллы (ТК-Ч-П и АНВ-Ч-Д-П) были использованы в исследованиях РФА).

В процессе съемки осуществляли линейный нагрев образцов с постоянной скоростью (10 К/мин), без каких-либо изменений скоростей, изотерм и контролируемого охлаждения. Это позволило рассматривать изменение в поведении кривых в зависимости от температуры без учета времени. К тому же с учетом того, что зависимость скорости нагрева от времени в данном случае была линейна (за исключением самого начала, обусловленного инертностью печи) вид сигналов останется неизменным. Общий вид полученных в результате анализа зависимостей показан на рис.3.35. Съемку образцов проводили в атмосфере продувочного газа. Калибровка прибора проводилась по стандартным образцам индия, олова, висмута, цинка, алюминия, золота чистотой 99,999%.

⁷ Автор выражает благодарность ведущему специалисту Красильникову С.А. за проведение ТГ/ДСК измерений.

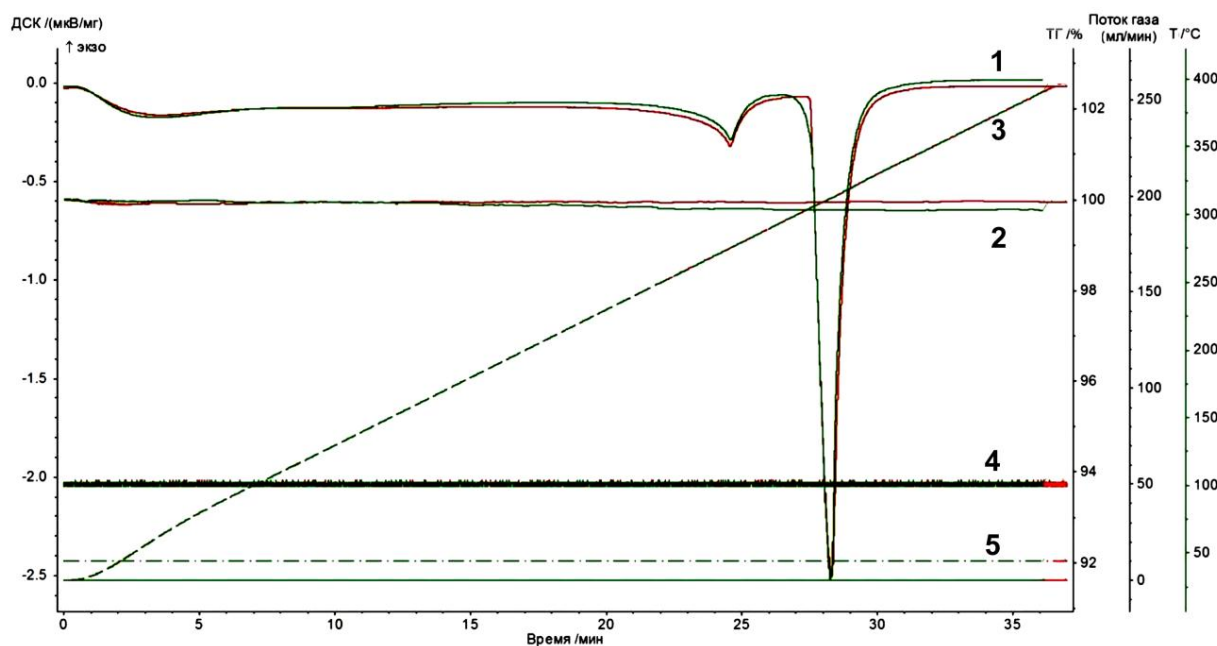


Рис. 3.35. Общий вид синхронного ТГ/ДСК анализа образцов АНВ-Ч-Д-П и ТК-Ч-П с указанием всех регистрируемых параметров (ТГ, ДСК, β , расходы газов) 1 – сигнал ДСК, 2 – сигнал ТГ, 3 – зависимость температуры образца от времени (β), 4 – расходы защитного (аргон) и продувочного газов (воздух).

3.5.2 Результаты ДСК экспериментов

Анализ проведенных измерений показал, что для каждого из исследуемых образцов, АНВ-Ч-Д-П и ТК-Ч-П, кривые ДСК имеют идентичный вид (рис.3.35). Наблюдаются два эндотермических эффекта. Первый, низкотемпературный эффект, соответствует полиморфному переходу между низкотемпературной модификацией ($R\bar{3}c$) и высокотемпературной ($R\bar{3}m$). Второй, высокотемпературный эффект, соответствует фазовому переходу «кристалл-расплав» – плавление. Для каждого из эффектов определены температуры их начала, окончания и пика (при данной температуре наблюдается максимум теплопоглощения) (табл. 3.8). Все температуры определены интерполяцией линейных участков кривой в соответствии с первой производной, в соответствии со стандартами термического анализа.

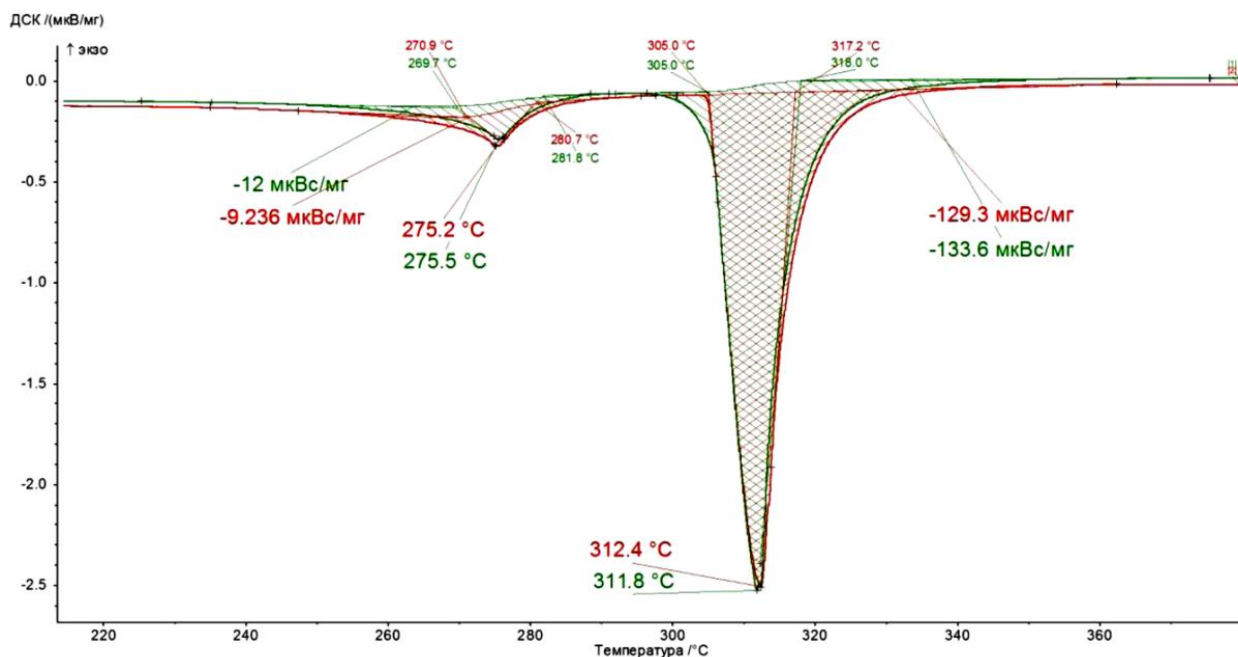


Рис. 3.36. Сравнение кривых ДСК для препаратов ТК-Ч-П (красная линия) и АНВ-Ч-Д-П (зеленая линия) в величинах измерений сканирующего калориметра STA 449 F3 Jupiter.

На рис. 3.36 приведены кривые ДСК с указанием тепловых эффектов в термодинамических величинах с указанием погрешности измерений. Установлено, что теплота фазового перехода $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$ для препарата АНВ-Ч-Д-П на 29,9% выше, чем для препарата ТК-Ч-П (рис.3.37). При плавлении наблюдается аналогичный эффект: теплота плавления препарата АНВ-Ч-Д-П на 3,3% больше, чем теплота плавления препарата ТК-Ч-П.

Таблица 3.9 – Параметры кривых ДСК для порошковых препаратов NaNO_3 , полученных из кристаллов, выращенных методом Чохральского и методом АНВ-Ч-Д

Образец	Пик 1 ($R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$)				Пик 2 (плавление)			
	$T_{\text{начало}}$	$T_{\text{пик}}$	$T_{\text{конец}}$	ΔH	$T_{\text{начало}}$	$T_{\text{пик}}$	$T_{\text{конец}}$	ΔH
	К			кДж/моль	К			кДж/моль
ТК-Ч-П	544,0	548,3	553,8	-1.054 ± 0.095	578,0	585,5	590,3	-15.392 ± 0.016
АНВ-Ч-Д-П	542,8	548,6	554,9	-1.369 ± 0.101	571,5	584,9	591,1	-15.902 ± 0.017

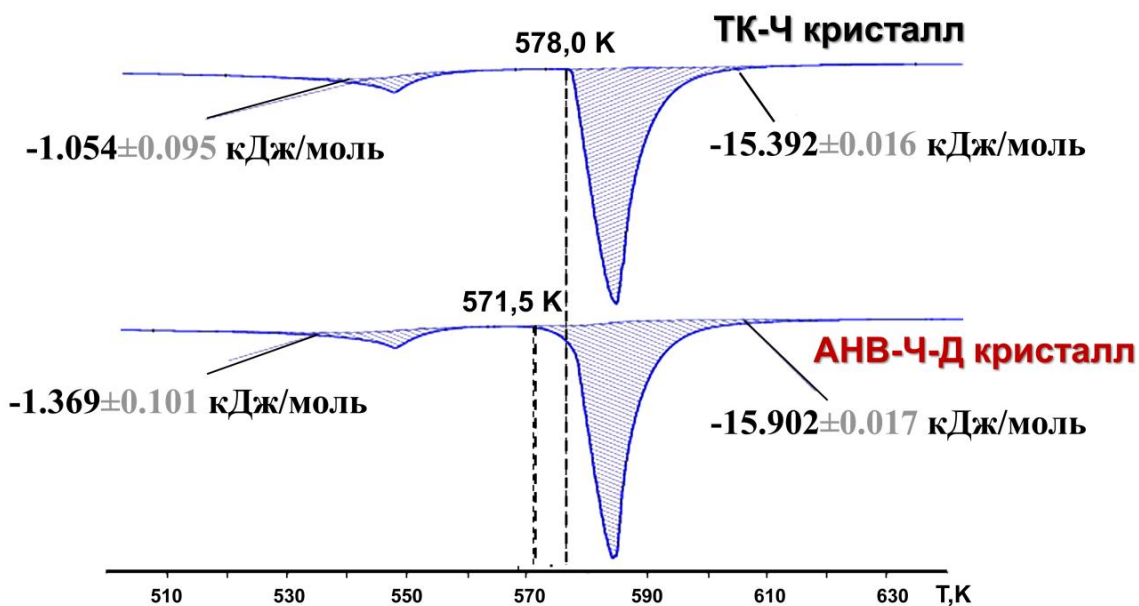


Рис. 3.37. Кривые ДСК для образцов ТК-Ч-П (вверху) и АНВ-Ч-Д-П (внизу) в калориметрических единицах измерений.

Как следует из сравнения ДСК кривых для двух образцов (рис.3.36, 3.37) температуры начала и окончания полиморфного перехода для обоих образцов весьма близки, в то время как температура начала плавления для препарата АНВ-Ч-Д-П на 5-5,5 градусов ниже, чем для препарата ТК-Ч-П. Характерен и изгиб ДСК кривой для образца АНВ-Ч-Д-П сразу после начала плавления в районе 572 К.

3.6 Выводы по главе 3

1. Разработана методика измерения спектров КРС расплавов в диапазоне температур от комнатной до 663 К с возможностью введения АНВ в расплав при интегральной воспроизводимости спектра не хуже 1 отн.% и колебания температура в процессе измерений не более 0,5 К.
2. Проведены измерения спектров КРС расплавов NaNO_3 , жирных кислот и смеси парафинов при АНВ активации расплава в интервале температур от плавления до 10-50 К выше температуры плавления.
3. Установлено, что АНВ воздействие приводит к обратимым изменениям в спектрах КРС, которые по данным высокотемпературного РФА связаны с изменением структуры расплавов.
4. ДСК анализ кристаллов NaNO_3 , выращенных методом Чохральского из неактивированного и АНВ-активированного расплавов, показал, что имеются существенные различия в термодинамических характеристиках кристаллов.

4. ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод о том, что применение техники АНВ к процессам выращивания кристаллов является достаточно перспективным и относительно универсальным методом, обладающим высокой энергоэффективностью за счет сочетания высокоэнергетических структурирующих воздействий на микроуровне (см. раздел 2.5) и низкоэнергетических устойчивых транспортных потоков на макроуровне.

В то время как общая картина воздействия АНВ на расплав более или менее прояснилась, остался ряд вопросов, на которые в данном разделе мы постараемся дать ответ.

По вопросу расхождения в температурах плавления кристаллических препаратов, полученных из кристаллов, выращенных без активации и с АНВ активацией расплава возможно следующее объяснение.

В обоих случаях парциальное давление кислорода в атмосфере над расплавом было одинаковым ($\sim 0,2$ атм). При выращивании кристаллов традиционным методом Чохральского (режим термоконвективных потоков – режим ТК) с выпуклым фронтом (рис.4.1 слева) кислород термоконвективными потоками в расплаве подводится к фронту кристаллизации. Таким образом, химический потенциал кислорода у фронта кристаллизации по сравнению с объемом расплава повышается.

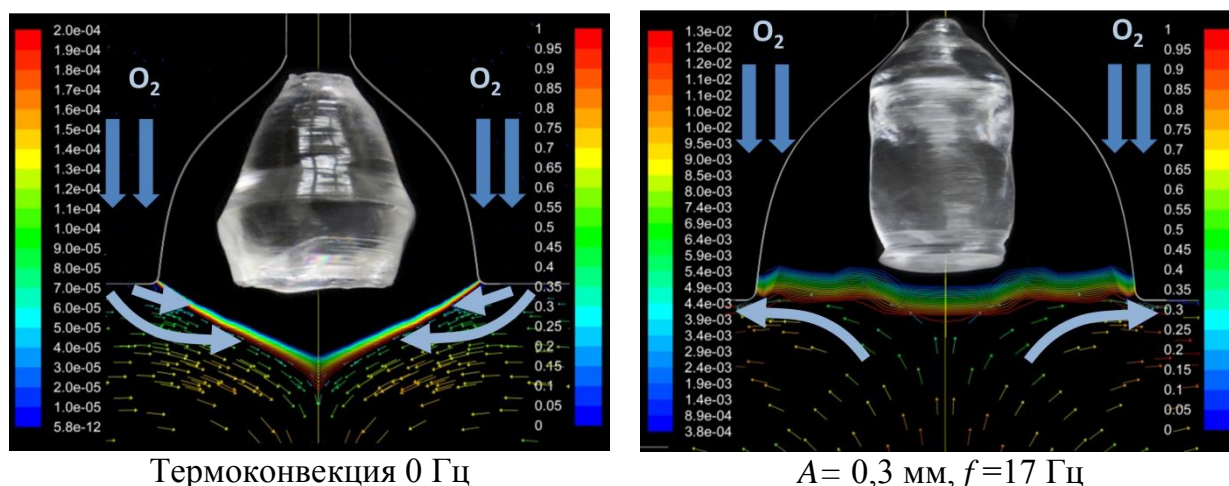


Рис. 4.1. Схема изменения химического потенциала кислорода при его растворении в расплаве при выращивании кристаллов NaNO_3 традиционным методом Чохральского (слева) и методом АНВ-Ч-Д при $d_{\text{диска}}=60$ мм (справа).

При выращивании кристаллов с АНВ активацией расплава вибрационные потоки направлены из объема тигля к фронту кристаллизации, удаляя кислород от фронта кристаллизации. С учетом того, что у стенок потоки опускаются вниз тигля,

они способствуют выравниванию химического потенциала кислорода по объему расплава. При этом химический потенциал кислорода у фронта кристаллизации оказывается ниже, чем в случае неактивированного расплава и наличия только термоконвективных (ТК) потоков.

В стационарных условиях химический потенциал кислорода на фронте кристаллизации (μ_o^l) будет отличаться от химического потенциала кислорода в паровой фазе (μ_o^v) на константу

$$\mu_o^l = \mu_o^v + C$$

Так как в реальном эксперименте $\mu_o^v = const$, это означает, что

$$C_{АНВ} < C_{ТК}$$

$$\mu_{ТК}^l = \mu_o^v + C_{ТК} > \mu_{АНВ}^l = \mu_o^v + C_{АНВ}$$

Различие $(\mu_o^l)_{АНВ} < (\mu_o^l)_{ТК}$ должно привести к различной концентрации сверхстехиометрического кислорода в кристаллах NaNO_3 . Исходя из условий стабильности фазы, при большем химическом потенциале концентрация сверхстехиометрического кислорода будет выше либо будет ниже концентрация вакансий в подрешетке натрия. Так как в литературе отсутствуют данные о нестехиометрии нитрата натрия, то данные предположения равновероятны.

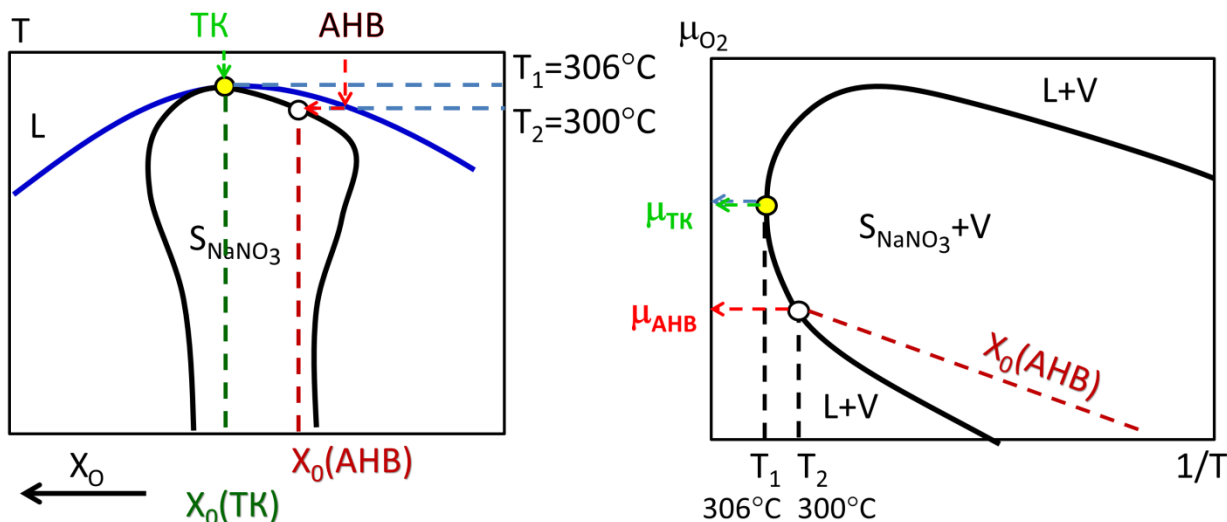


Рис. 4.2. Схемы T - x и μ - T проекции нитрата натрия вблизи его максимальной температуры плавления

На рис.4.2 приведена возможные схемы T - x и μ - T проекций нитрата натрия вблизи максимальной температуры плавления. Согласно вышеприведенным рассуждениям при выращивании кристаллов в режиме ТК при повышенном химиче-

ском потенциале кислорода вблизи фронта кристаллизации концентрация сверхстехиометрического кислорода в кристалле будет выше, чем для кристаллов, выращенных в режиме АНВ. Согласно предложенной схеме линии солидус кристаллизация NaNO_3 в режиме ТК будет проходить при большей температуре, чем в режиме АНВ. Это согласуется с μ -Т проекцией, на которой большей температуре кристаллизации (плавления) соответствует больший химический потенциал кислорода на фронте кристаллизации $\mu_{\text{ТК}}$.

С целью проверки данной гипотезы был выполнен полуколичественный анализ содержания кислорода в кристаллах NaNO_3 , выращенных при различных режимах. Анализ проводили методом рентгено-флуоресцентной микроскопии (Jeol с рентгено-флуоресцентным анализатором INCA Energy 3DMAX) (табл.4.1).

Таблица 4.1 – Результаты рентгено-флуоресцентного определения состава кристаллов NaNO_3 , выращенных в различных режимах.⁸

№	Режим ТК			Режим АНВ		
	Na	N	O	Na	N	O
1	19,83	19,34	60,82	19,19	20,33	60,48
2	19,05	20,16	60,79	20,56	19,9	59,54
3	19,07	19,67	61,27	20,61	20,37	59,02
4	19,24	19,79	60,97	19,78	19,77	60,45
5	19,31	19,81	60,88	20,08	20,11	59,81
6	19,13	20,05	60,82	19,98	20,01	60,01
7	19,18	19,91	60,91	20,11	20,35	59,54
8	19,22	19,96	60,82	20,42	20,02	59,56
9	19,09	19,96	60,95	20,31	20,02	59,67
10	19,28	19,88	60,84	19,88	19,95	60,17
11	19,16	20,01	60,83	19,95	19,96	60,09
	19,23±0,20	19,87±0,21	60,90±0,13	20,08±0,38	20,07±0,19	59,85±0,42

Согласно результатам анализа концентрация кислорода в кристалле NaNO_3 , выращенном в режиме ТК выше, чем в кристалле, выращенном в режиме АНВ. Таким образом, предложенное объяснение о различии температур плавления ТК и АНВ кристаллов получило экспериментальное подтверждение.

С большой долей осторожности можно говорить о том, что и улучшение структурно-чувствительных свойств АНВ кристаллов связано с понижением раз-

⁸ Рентгено-флуоресцентный анализ выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева

порядоченности, которое вносит сверхстехиометрический кислород. Однако для подтверждения данной гипотезы требуется проведения отдельного фундаментального исследования по нестехиометрии нитрата натрия, которое выходило за рамки данной диссертационной работы.

Таблица 4.2 – Тепловые эффекты кристаллизации и плавления препаратов NaNO_3

Тепловой эффект	ТК-Ч-П или термоконвективный расплав	АНВ-Ч-Д-П или АНВ расплав	$ \Delta H_{\text{CZS} \rightarrow \text{L}} - \Delta H_{\text{AVC-CZL} \rightarrow \text{S}} $, кДж/моль
$\Delta H_{\text{S} \rightarrow \text{L}}$, кДж/молье	-15.392 ± 0.016	-15.902 ± 0.017	0.510 ± 0.033
$\Delta H_{\text{L} \rightarrow \text{S}}$, кДж/моль [6]	15.73 ± 0.78	20.61 ± 1.01	4.48 ± 1.79
$ \Delta H_{\text{S} \rightarrow \text{L}} - \Delta H_{\text{L} \rightarrow \text{S}} $, кДж/моль	0.34 ± 0.80	4.71 ± 1.03	

Обобщение данных по термическим эффектам процессов плавления и кристаллизации АНВ активированных и неактивированных расплавов и кристаллов позволило построить следующую энергетическую диаграмму (рис.4.3).

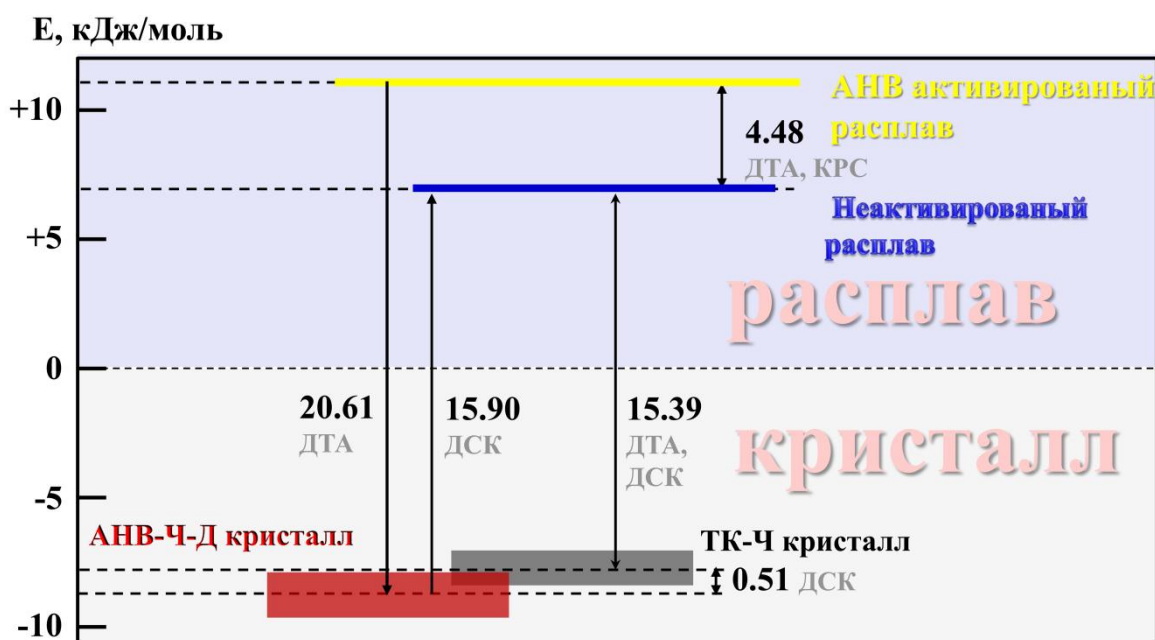


Рис. 4.3. Энергетическая диаграмма состояний расплава и кристаллической фазы NaNO_3 на основании данных ДСК, РФА, ДТА и спектров КРС

На диаграмме шкала энергий является относительной: уровень нулевой энергии ($E=0$) соответствует равновесному фазовому переходу «расплав-твердое». АНВ активированный расплав согласно данным ДТА характеризуется большей энергией, чем неактивированный расплав при той же температуре. С другой стороны

кристаллы, выращенные из АНВ активированного и неактивированного расплавов, плавятся с различными эндотермическими эффектами согласно результатам ДСК анализа. После расплавления энергетические и структурные характеристики обоих препаратов, начиная с некоторой температуры (593 К) становятся идентичными, согласно данным РФА анализа (см. рис. 3.32-3.34). При этом наблюдается существенное различие не только в теплотах кристаллизации активированного и неактивированного расплавов ($4,48 \pm 1,79$ кДж/моль по данным ДТА), но различие в теплотах плавления кристаллов (измельченных в порошок), выращенных из АНВ-активированного и неактивированного расплавов ($0,510 \pm 0,033$ лДж/моль по данным ДСК, табл.4.2). Так как все эксперименты проводились с высокочистыми препаратами, то полученный результат позволяет сделать следующий практически важный вывод: справочные величины теплот плавления кристаллических химических соединений могут иметь различные значения в зависимости от истории (методики) получения кристаллического препарата, обуславливающих его нестехиометрию.

В конкретном случае с АНВ-Ч-Д кристаллами NaNO_3 пониженный энергетический уровень (см. рис.4.3) характеризует кристаллы с максимальным структурным совершенством. Этот вывод не противоречит термодинамическим законам, согласно которым энергия кристаллической решетки идеального кристалла является минимальной, относительно реального кристалла с дефектами [187,188].

Ранее обсуждался вопрос о том, что различные модификации методов выращивания кристаллов имеют ограниченную область применения. В связи с этим, вопрос об области эффективного применения техники АНВ также нуждается в ответе.

В [170] на основе проведенного термодинамического анализа было показано, что форма линии ликвидус вблизи максимальной температуры плавления конгруэнтно плавящихся соединений указывает на степень ассоциации молекул химического соединения в расплаве. Чем острее ликвидус (больше сингулярность), тем выше степень ассоциирования молекул химического соединения в расплаве (рис. 4.4).

По результат проведенного исследования можно говорить о том, что применение техники АНВ тем эффективнее, чем выше степень ассоциации в расплаве. Согласно некоторым современным воззрениям, чем более диссоциированный расплав, тем более структурно-совершенный кристалл можно из него вырастить. Этот процесс можно сравнить с построением дома из блоков и кирпичей. Когда непра-

вильно поставлен крупный блок, дом разрушается, в то время как единичный неправильно уложенный кирпич, не окажет существенного влияния на целостность всего дома.

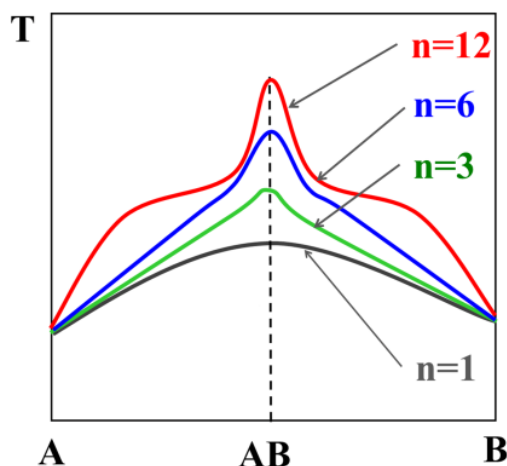


Рис. 4.4. Фрагмент Т-х диаграммы бинарной системы АВ с химическим соединением АВ при различной степени ассоциации $(AB)_n$ в расплаве вблизи температуры плавления [170]

Таблица 4.3 – Оценка эффективности применения метода АНВ для активации расплавов различных классов неорганических соединений

$A^{III}B^V$	$A^{II}B^{VI}$	AO_2	A_2O_3	$AHal$
-	+	+++	+++	++

С химической точки зрения ассоциированные расплавы – это расплавы оксидов, например, силикатов [171] и боратов [172], для которых применение техники АНВ может быть очень эффективным (см. таб. 4.3). В случае соединений $A^{III}B^V$ расплав, как следует из плавной формы ликвидуса вблизи максимальной температуры плавления [173], является практически полностью диссоциированным. В этой ситуации техника АНВ позволит эффективно контролировать тепломассоперенос, но вряд ли стоит ожидать существенной активации (изменения структуры) расплава. Полупроводниковые соединения $A^{II}B^{VI}$ с отчетливой сингулярной точкой в области плавления [2] являются промежуточными с точки зрения эффективности АНВ воздействия. Так, например, в случае CdTe расплав считается ассоциированным на 95% [168] и от применения техники АНВ следует ожидать существенного улучшения в структурных характеристиках выращиваемых кристаллов.

5. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Выполнена оптимизация численной модели процесса тепломассопереноса в модельной жидкой фазе в конфигурации методов направленной кристаллизации при воздействии на жидкость аксиальными низкочастотными колебаниями погруженного инертного тела заданной конфигурации. Осуществлена верификация модели путем сравнения с результатами физического эксперимента.

2. На основе численного моделирования процесса выращивания монокристаллов NaNO_3 в конфигурации Чохральского установлено распределение температур и скоростей у фронта кристаллизации при различных вибрационных режимах, обеспечивающих контроль за формой фронта кристаллизации от выпуклого, через плоский вплоть до вогнутого. По рекомендованным режимам выращены монокристаллы с повышенным структурным совершенством.

3. Экспериментально установлено различие в характере плавления кристаллов, выращенных традиционным методом Чохральского и при активации расплава аксиальными низкочастотными вибрациями (АНВ): показано, что тепловой эффект плавления различается на 3%, при этом плавление кристаллов, полученных при активации расплава АНВ, начинается при меньшей температуре, чем плавление кристаллов, выращенных из неактивированного расплава.

4. Разработана конструкция ячейки, изготовлена установка на ее основе и разработана методика измерения спектров КРС расплава химических соединений в интервале температур от комнатной до 640 К при изотермичности рабочего объема не хуже ± 1 К, в том числе при активации расплава аксиальными низкочастотными вибрациями с интегральной погрешностью измерения спектров не более 1 отн. %.

5. Установлены закономерности в изменении структуры расплава сложного химического соединения, на примере неорганических и органических химических соединений, в зависимости от температуры и интенсивности вибрационной активации. Показано, что изменение структуры расплава под действием АНВ приводит к изменению его термодинамического состояния, которое частично наследуется кристаллом в процессе выращивания методами направленной кристаллизации.

6. ЛИТЕРАТУРА

1. Нашельский А.Я. Производство полупроводниковых материалов. М.: “Металлургия”, 1989. 272 с.
2. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials Kasp S., Capper P.(Edt.) NY: Springer Science+Business Media Inc. 2007 [P.325-342] Part B. Growth and characterization. 16 Wide-bandgap II-VI Semiconductors. Growth and properties.
3. Scheel H.J., Fukuda T. Crystal Growth Technology, John Wiley & Sons, Ltd. The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, 2003. 667 pp.
4. Витовский Б.В. Повышение скорости роста кристалла подачей на него колебаний звуковой частоты // Труды ИКАН СССР. 1955. выпуск 11. С. 1.
5. Barmin I.V., Senchenkov A.S., Avetisov I.Ch., Zharikov E.V. Low-energy methods of mass transfer control at crystal growth // J. Cryst. Growth 2005. V. 275. Issue 1-2. P. e1487-e1493.
6. Аветисов И.Х., Садовский А.П., Хомяков А.В., Белов С.Д. Термодинамические особенности вибрационной активации расплавов химических соединений // Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники. 2012. № 1. С. 45-51.
7. Liu W.S., Wolf M.F., Elwell D., Feigelson R.S. Low Frequency Vibrational Stirring: A New Method for Rapidly Mixing Solutions and Melts During Growth // J. Cryst. Growth. 1987. V. 82. P.589-597.
8. Zhang Y., Liu Y., Jiang W., Pan X.H., Jin W.Q., Ai F. Vertical Bridgman growth of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystal with axial vibration // Journal of Crystal Growth. 2008. V. 310. P. 5432–5436.
9. Zhang Y., Liu Y., Jiang W., Pan X.H., Jin W.Q., Ai F, and Wang H. C.. Effect of axial vibration on $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystal growth by vertical Bridgman technique // Cryst. Res. Technol. 2009. V. 44. № 3. P. 248 – 252.
10. Avetisov I.Kh., Mel'kov A.Yu., Zinov'ev A.Yu., Zharikov E.V. Growth of Nonstoichiometric PbTe Crystals by the Vertical Bridgman Method Using the Axial-Vibration Control Technique // Crystallography Reports. 2005. V. 50. Suppl. 1. P. 124-129.
11. Avetisov I.Ch., Sukhanova E.A., Khomyakov A.V., Zinovjev A.Yu., Kostikov V.A., Zharikov E.V. Simulation and crystal growth of CdTe by axial vibration control technique in Bridgman configuration // J. Cryst. Growth. 2011. V. 318. № 1. P. 528-532.

12. Корсаков А. С. Физико-химические основы получения кристаллов твёрдых растворов галогенидов серебра и таллия (I) для ИК – волоконной оптики: дис. ...канд. хим. наук. Екатеринбург, 2011. 149 с.
13. Аветисов И.Х., Жариков Е.В., Зиновьев А.Ю., Мельков А.Ю. Автоматизированная установка для исследования гидродинамики расплава при росте кристаллов методом Бриджмена с низкочастотным вибрационным воздействием на расплав // Приборы и техника эксперимента. 2004. № 4. С. 146-154.
14. Аветисов И.Х., Жариков Е.В., Лазоренко Е.А., Скоренко А.В. Воздействие контролируемых вибраций на тепломассоперенос в жидкой фазе и рост монокристаллов в вертикальном методе Бриджмена // Тезисы докладов на «Международной конференции по росту и физике кристаллов, посвященной памяти М. П. Шаскольской». 1998. С. 37.
15. Avetisov I.Ch., Bourago N.G., Fedyushkin A.I., Polezhaev V.I., Skorenko A.V., Zharikov E.V. The Heat Mass Transfer During Direct Crystallization Under the Vibrational Influence // 3rd International Conference "Single Crystal Growth, Strength Problem, and Heat Mass Transfer". 21-24 Sept. 1999. Abstracts. Obninsk: 1999. P. 214-215.
16. Жариков Е.В., Приходько Л.В., Сторожев Н.Р. Явление образования стационарных потоков жидкости под действием твердого тела. М.: препринт ИОФАН. №18. 1989.
17. Жариков Е.В., Приходько Л.В., Сторожев Н.Р. Вибрационная конвекция при выращивании кристаллов. М.: препринт ИОФАН. №70. 1989.
18. Zharikov E.V., Prihod'ko L.V., Storozhev N.R. Fluid flow formation resulting from forced vibration of a growing crystal // J. Cryst. Growth. 1990. V. 99. № 1. P. 910-914.
19. Zharikov E.V., Prihod'ko L.V., Storozhev N.R. Vibrational convection during the growth of crystals // Growth of Crystals. 1993. V. 19. P. 71-81.
20. Коваленко А.Н., Жариков Е.В. Физическое моделирование вибрационной конвекции в методе Чохральского // Успехи в химии и химической технологии. Т. XV. 2003. № 11. С. 38-44.
21. Вerezub N.A., Жариков Е.В., Калитин С.П., Лаврищев С.В., Мьяльдун А.З., Папин Ю.М., Простомолотов А.И., Сторожев Н.Р. Управляемое низкочастотное вибрационное воздействие на расплав при выращивании монокри-

- сталлов иттрий-скандий-галлиевого граната // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 6. С. 1110-1114.
22. Dolgikh G.F., Zharikov E.V., Myaldun A.Z., Storozhev N.R., Tolochko N.K., Feonychev A.I. Modelling of heat and mass transport under low frequency vibration of crystal in directed solidification technique // 10th Intern. Conf. Cryst. Growth. San–Diego. USA. Abstracts. 1992. P. 104.
 23. Вerezуб Н.А., Жариков Е.В., Мьяльдун А.З., Простомолотов А.И., Толочко Н.К. Исследование течения расплава при НЧ вибрациях кристалл в методе Чохральского // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 1. С. 162-169.
 24. Вerezуб Н.А., Жариков Е.В., Мьяльдун А.З., Нуцубидзе М.Н., Простомолотов А.И., Толочко Н.К. Физическое моделирование НЧ вибрационных воздействий кристалла на течение и теплообмен в методе Чохральского // Препринт № 543. Институт проблем механики РАН. М. 1995.
 25. Рашкович Л.Н., Де Юрео Д.Д., Орм К.А., Чернов А.А. *In situ* атомно-силовая микроскопия послойного роста кристаллов и ключевые концепции роста // Кристаллография, 2006. Т. 51. № 6. С. 1133-1145
 26. Федоров П.П., Иванов В.К. Кооперативный механизм образования кристаллов путем агрегации и сращивания наночастиц // ДАН. 2011. Т. 437. № 4. С. 468-471.
 27. Fedorov P.P., Luginina A. A., Kuznetsov S. V., Osiko V.V. Nanofluorides // J. Fluorine Chem. 2011. V.132. Is. 12. P. 1012-1039.
 28. Федоров П.П., Маякова М. Н., Кузнецов С. В., Воронов В. В., Осико В. В., Ермаков Р. П., Гонтарь И. В., Тимофеев А.А., Исхакова Л. Д. Исследование соосаждения фторидов бария и висмута из водных растворов: нанохимические эффекты // Российские нанотехнологии, 2011. Т.6 (3-4), С. 33-37.
 29. Скребцов А. М., Иванов Г. А., Кузьмин Ю. Д., Долгань В. М., Божкова Е. Г. Изучение на модельном сплаве структурных перестроек жидких металлов // Вісн. Приазов. держ. техн. ун-ту. 2008. Вип. 18. Ч. 1. С. 61-65.
 30. Скребцов А. М., Иванов Г. А., Секачев А. О., Кузьмин Ю. Д., Назаренко Е. А. Новый способ определения числа атомов в кластере металлического расплава. // Вісн. Приазов. держ. техн. ун-ту. 2006. Вип. 16. С. 56-62.
 31. Скребцов А. М. Температура разрушения кластеров металлического расплава академика В.И. Архарова или только потеря наследственных свойств шихты? Эффект А.М. Скребцова // Процессы литья, 2008. № 5. С. 9-15.

32. Ершов Г. С., Черняков В. А. Строение и свойства жидких металлов. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
33. Ватолин И. А., Пастухов Э. А., Сермягин В. Н. Влияние температуры на структуру жидкого алюминия // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 3. С. 641-642.
34. Скребцов А. М. Кинетические характеристики превращения кластеров металлического расплава // Процессы литья, 2007. № 6. С. 13-18
35. Клименков Е. А., Гельд П. В., Баум Б. А., Базин Ю. А. О структуре ближнего порядка в жидком железе, кобальте и никеле // Докл. АН СССР, 1976. Т. 230. № 1. С. 71-73.
36. Филиппов Е. С. Явление перехода к бесструктурной жидкости в чистых металлах и полупроводниках // Изв. вузов. Чер. Metallургия, 1972. № 11. С. 122-127.
37. Stewart G.W. X-ray diffraction in water: the nature of molecular association // Phys. rev. 1928. V. 32. P. 153-161.
38. Dorshch R.G., Boyd B. X-ray diffraction study of the internal structure of super-cooled water. // NASA TN No. 2532. Washington, D.C.: NASA, October 1951. 15 p.
39. Ashcroft N.W., Lekner J. Structure and resistivity of liquid metals. // Phys. Rev. 1966. V. 145. P. 83.
40. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Ленингр. отд. «Наука», 1975. 592 с.
41. Пригожин И., Дэфей Р. Химическая термодинамика / Пер. с англ. под редакцией Михайлова В. А. Новосибирск.: Изд-во Наука Сибирск. отд., 1966. 502 с.
42. Lennard-Jones J.E., Devonshire A.F. Critical and co-operative phenomena III. A theory of melting and the structure of liquids // Proc. R. Soc. Lond. 1939. A 317. P. 38.
43. Jones D.E. On the determination of molecular fields. II.-From the equation of a state of a gas // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. 1924. V. 106, Issue 738. P. 463-477.
44. Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. С. 196-199
45. Ramakrishnan T. V., Yussouff M. First-principles order-parameter theory of freezing. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 5. P. 2775-2794

46. Elder K. R., Katakowski M., Haataja Mikko, Grant M Modeling Elasticity in crystal growth // *Phys.Rev.Lett.* 2002. V. 88. № 24. P. 245701.
47. Berry J., Elder K. R., Grant M. Simulation of atomistic dynamic field theory for monatomic liquids: Freezing and glass formation // *Phys. Rev. E.* 2008. V. 77. P. 061506.
48. Tegze G., Gránásy L., Tóth G. I., Podmaniczky F., Jaatinen A., Ala-Nissila T., Pusztai T. Diffusion-Controlled Anisotropic Growth of Stable and Metastable Crystal Polymorphs in the phase field crystal model // *Phys. Rev. Letters.* 2009. V. 103. P. 035702.
49. Kuo-An Wu, Ari Adland, Alain Karma. Phase-Field-Crystal model for FCC ordering // *Phys. Rev. E.* 2010. V. 81. P. 061601.
50. Greenwood M., Provatas N., Rottler J. Free energy functional for efficient phase field crystal modeling of structural phase transformations // *Phys. Rev. Letters.* 2010. V. 105. P. 045702.
51. Toth G.I., Pusztai T., Tegze G., Toth G., Granasy L. Amorphous nucleation precursor in Highly Nonequilibrium Fluids // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107. P. 175702.
52. Greenwood M., Rottler J., Provatas N. Phase field crystal methodology for modeling of structural transformations // *Phys. Rev. E.* 83. 031601.
53. Greenwood M., Ofori-Opoku N., Rottler J., Provatas N. Modeling structural transformations in binary alloys with phase field crystals // *Physical Review D.* 2011. V. 84. P. 064104.
54. Fallah V., Ofori-Opoku N., Stolle J., Provatas N., Esmaeili S. Simulation of Early-stage clustering in ternary metal alloys using the phase field crystal method // *Acta Materialia* 2013. V. 61. P. 3653–3666.
55. Mullins W.W., Sekerka R.F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy // *Physical Review.* 1964. V. 35. Issue 2. P. 444-452.
56. Voller V.R., Prakash C. A fixed grid numerical modeling methodology for convection-diffusion mushy region phase-change problems // *International Jour. of Heat Mass Transfer.* 1987. V. 30. N. 8. P. 1709-1719.
57. Wang S.L., Sekerka R.F., Wheeler A.A., Murray B.T., Coriell S.R., Braun R.J. Thermodynamically-consistent phase-field models for solidification // *Physica D.* 1993. V. 69. P. 189-200.
58. Baldoni F., Rajagopal K.R. A continuum theory for the thermomechanics of solidification // *International Jour. Non-Linear Mechanics.* 1997. V. 32. N. 1. P. 3-20.

59. Kotake S. Theory of cellular solidification and homogeneous nucleation from molar flux balance at diffuse interface layer // *J. Cryst. Growth*. 2004. V. 266. P. 289-296.
60. Alexandrov D.V., Ivanov A.A. Solidification of a ternary melt from a cooled boundary, or nonlinear dynamics of mushy layers // *International Jour. of Heat Mass Transfer*. 2009. V. 52. P. 4807-4811.
61. Shu Li, Jiong Zhang, Ping Wu. Numerical test of generalized marginal stability theory for a planar interface during directional solidification // *Scripta Materialia*. 2009. V. 61. P. 485-488.
62. Yan Zhao, Xiufang Bian, Jingyu Qin, Xubo Qin, Xiaoxia Hou. X-ray diffraction experiments on the solidification process of Cu₈₀Ag₂₀ alloy // *Physics Letters A*. 2006. V. 357. P. 479-484.
63. Naito Y., Inui M., Anai T., Tamura K. X-ray diffraction measurements for liquid Ge-Si alloys using synchrotron radiation // *J. Non-crystalline Solids*. 2007. V. 353. P. 3376-3379.
64. Sugiyama K., Saito M., Waseda Y. Structural study of liquid LiNb by the high-temperature dispersive X-ray diffraction coupled with reverse Monte Carlo simulation // *J. Cryst. Growth*. 2009. V. 311. P. 966-969.
65. Yasuhiko Iwadate, Kazuko Fukushima, Tetsuya Nakazawa, Yoshihiro Okamoto. Local structure of ZnBr₂-KBr melts analyzed by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and molecular orbital calculation // *J. Non-Crystalline Solids*. 2002. V. 312-314. P. 424-427.
66. Wall C.N. An atomic distribution function for liquid sodium // *Phys.Rev.* 1938. V. 54. P. 1062-1067.
67. Fengxiang Guo, Hongliang Zheng, Jingyu Qin, Xubo Qin, Ting Lv, Yan Jia, Rongfu Xu, Xuelei Tian. Medium-range order and physical properties of Cu-20at.% Sb melts // *J. Non-Crystalline Solids*. 2012. V. 358. P. 3327-3331.
68. Antipov Ye.M., Ovchinnikov Yu.K., Rebrov A.V., Belov G.P., Markov G.S.a, Bakeyev N.F. X-ray diffraction investigation of the structure of polyethylene and ethylene-propylene copolymer melts // *Polymer Science U.S.S.R.* 1979. V. 20. P. 1942-1952.
69. Tongxiang Fan, Guang Yang, Di Zhang, Toshiya Shibayanagi, Masaki Naka. Temperature dependence of melt structure in SiCp/Al composite above the liquidus // *Materials Chemistry and Physics*. 2005. V. 93. P. 208-216.

70. Herms G., Sakowski J. X-ray diffraction studies of the structural activity of oxide glass melts during glass transition. // *J. Non-Crystalline Solids*. 2004. V. 345-346. P. 551-555.
71. Newell S. Gingrich, Wall C.N. The structure of liquid potassium // *Physical review*. 1939. V. 56. P. 382-389
72. Coulet M.-V., Bergman C., Bellissent R., Bichara C. Local order and phase separation in sulphur-tellurium melts: a neutron scattering study // *J. Non-Crystalline Solids*. 1999. V. 250-252. P. 463-467.
73. Machado K.D. X-ray and neutron diffraction studies and reverse Monte Carlo simulations of an amorphous Ni₆₀Ti₄₀ alloy produced by mechanical alloying // *J. Physics: Condensed Matter*. 2005. V. 17. P. 1703-1710.
74. Arai T., McGreevy R.L. Structural modeling of liquid Na_xCs_{1-x} alloys using the reverse Monte Carlo method // *J. Physics: Condensed Matter*. 2005. V. 17. S23-S30.
75. Kaban I., Halm Th., Hoyer W. Structure of molten copper-germanium alloys // *J. Non-Crystalline Solids*. 2001. V. 288. P. 96-102.
76. Altholz Th., Hoyer W. X-ray diffraction experiments of Ag and Ge in normal and supercooled liquid phase // *J. Non-Crystalline Solids*. 1999. V. 250-252. P. 48-52.
77. Barnes A.C., Hamilton M.A., Buchanan P., Saboungi M.-L. Combined X-ray and neutron diffraction from binary liquids and amorphous semiconductors // *J. Non-Crystalline Solids*. 1999. V. 250-252. P. 393-404.
78. Prober J.M., Shultz J.M. Liquid-Structure Analysis by Energy-Scanning X-ray Diffraction: Mercury // *J. Appl. Crystallography*. 1975. V. 8. P. 405.
79. Prins J.A., Petersen H. Theoretical diffraction pattern corresponding to some simple types of molecular arrangements in liquids // *Physica*. 1936. V. 3. P. 147.
80. Регель А. Р. Глазов В. М. Закономерности формирования структуры электронных расплавов. М.: Наука, 1982. 320 с.
81. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир. 1980. 344 с.
82. Анфилогов В.Н., Быков В.Н, Осипов А.А. Силикатные расплавы. М.: Наука, 2005. 358 с.
83. Катлер М. Жидкие полупроводники. М.: Мир, 1980. 256 с.
84. Mokhri A.El., Triboulet R., Lusson A., Tromson-Carli A., Didier G. Growth of large, high puritu, low cost, uniform CdZnTe crystals by the “cold traveling heater method” // *J. Cryst. Growth*. 1994. V. 138. P. 168-174.
85. Triboulet R. The traveling heater method (THM) for Hg_{1-x}Cd_xTe and related materials // *Prog. Crystal Growth and Charact.* 1994. V. 28. P. 85-144.

86. Roy U.N., Burger A., James R.B. Growth of CdZnTe crystals by the traveling heater method. // J. Cryst. Growth. 2012. V. 379. P.57-62.
87. Yeckel A., Derby J.J., The prospects for traveling magnetic fields to affect interface shape in the vertical gradient freeze growth of cadmium zinc telluride // J. Cryst. Growth. 2013. V. 364. P. 133-144.
88. Nikrityuk Petr A., Patzold O., Stelter M. A fixed-grid method for transient simulation of dopant segregation in VGF-RMF growth // J. Cryst. Growth 2012. V. 339. P. 75-85.
89. Frank-Rotsch Ch., Juda U., Ubbenjans B., Rudolf P. VGF growth of 4 in. Ga-doped germanium crystals under magnetic and ultrasonic fields // J. Cryst. Growth. 2012. V. 352. P. 16-20.
90. Xianrong Cen, Li Y.S., Jiemin Zhang. Three dimensional simulation of melt flow in Czochralski crystal growth with steady magnetic fields // J. Cryst. Growth 2012. V. 340. P. 135-141.
91. Meyer S., Ostrogorsky A.G. Forced convection in vertical Bridgman configuration with submerged heater // J. Cryst. Growth. 1997. V. 171. P. 566-576.
92. Kokh A. Crystal growth through forced stirring of melt or solution in Czochralski configuration // J. Cryst. Growth. 1998. V. 191. P. 774-778.
93. Kokh A.E., Kononova N.G. II. Crystal growth through forced stirring of melt or solution in Czochralski configuration // J. Cryst. Growth. 1999. V. 198/199. P. 161-164.
94. Kokh A.E., Kononova N.G. Crystal growth under heat field rotation conditions // Solid-State Electronics. 2000. V. 44. P. 819-824.
95. Kokh A.E., Popov V.N., Mokrushnikov P.W. Numerical modeling of contact-free control over crystal growth heat-mass transfer processes through heat field rotation // J. Cryst. Growth. 2001. V. 230. P. 155-163.
96. Kokh K.A., Nenashev B.G., Kokh A.E., Shvedenkov G.Yu., Application of a rotating heat field in Bridgman-Stockbarger crystal growth // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. P. e2129-2134.
97. Kokh A.E., Shevchenko V.S., Vlezko V.A., Kokh K.A. Growth of TeO₂ single crystals by the low temperature gradient Czochralsky method with nonuniform heating // J. Cryst. Growth. 2013. V. 384. P. 1-4.
98. Kokh A., Vlezko V., Kokh K., Kononova N., Villeval Ph., Lupinski D. Dynamic control over the heat field during LBO crystal growth by Hing temperature solution method // J. Cryst. Growth. 2012. V. 360. P. 158-161.

99. Kokh A., Kononova N., Mennerat G., Villeval Ph., Durst S., Lupinski D., Vlezko V., Kokh K. Growth of high quality large size LBO crystals for high energy second harmonic generation // *J. Cryst. Growth*. 2010. V. 312. P. 1774-1778.
100. Kokh A.E., Bekker T.B., Vlezko V.A., Kokh K.A. Development of the β -BaB₂O₄ crystal growth technique in the heat fields of three-fold axis symmetry // *J. Cryst. Growth*. 2011. V. 318. P. 602-605.
101. Kokh K., Kokh A. Czochralski growth of α -BBO crystals under azimuthal anisotropic heating // *J. Cryst. Growth*. 2011. V. 317. P. 1-3.
102. Kokh K.A., Popov V.N., Kokh A.E., Krasin B.A., Nepomnyashikh A.I. Numerical modeling of melt flows in vertical Bridgman configuration affected by rotating heat field // *J. Cryst. Growth*. 2007. V. 303. P. 253-257.
103. Kozhemyakin G.N., Zolkina L.V., Inatomi Y. Influence of Ultrasound on Crystal Growth from Solution and Related Flow Visualization // *Crystal Growth & Design*. 2006. V. 6. N. 10. P. 2412-2416.
104. Kozhemyakin G.N. Imaging of convection in a Czochralski crucible under ultrasound waves // *J. Cryst. Growth*. 2003. V. 257. P. 237-244.
105. Kozhemyakin G.N. Influence of ultrasonic vibrations on the growth of semiconductor single crystals // *Ultrasonics*. 1998. V. 35. P. 599-604.
106. Kozhemyakin G.N., Zolkina L.V., Rom M.A. Influence of ultrasound on the growth striations and electrophysical properties of Ga_xIn_{1-x}Sb single crystals // *Solid-State Electronics*. 2007. V. 51. P. 820-822.
107. Kozhemyakin G.N. Influence of solid-liquid interface shape on striations during CZ InSb single crystal growth in ultrasonic fields. // *J. Cryst. Growth*. 2012. V. 360. P. 35-37.
108. Kozhemyakin G.N. Influence of ultrasonic vibrations on the growth of InSb crystals // *J. Cryst. Growth*. 1995. V. 149. P. 266-268.
109. Kozhemyakin G.N., Kolodyazhnaya L.G. Growth striation in Bi-Sb alloy single crystals pulled in the presence of ultrasonic vibrations. // *J. Cryst. Growth*. 1995. V. 147. P. 200-206.
110. Kozhemyakin G.N., Kosushkin V.G., Kurochkin S.Y. Growth of GaAs crystals pulled under the presence of ultrasonic vibrations // *J. Cryst. Growth*. 1992. V. 121. P. 240-242.
111. Golyshev V.D., Gonik M.A., Vasilyev Ya.V., Shlegel V.N. Heat transfer in growing Bi₄Ge₃O₁₂ crystals convection: I-thermodynamic properties of bismuth germanate in solid and liquid state // *J. Cryst. Growth*. 2004. V. 262. P. 202-211.

112. Golyshev V.D., Gonik M.A. Heat transfer in growing $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals convection: II-radiative-conductive heat transfer // *J. Cryst. Growth*. 2004. V. 262. P. 212-224.
113. Bykova S.V., Golyshev V.D., Gonik M.A., Tsvetovsky V.B., Deshko V.I., Karvat-skii A.Ya., Lenkin A.V., Brandon S., Weinstein O., Virozub A., Derby J.J., Yeckel A., Sonda P. Experimental and numerical analysis of coupled interfacial kinetic and heat transport during the axial heat flux close to the phase interface growth of BGO single crystals // *J. Cryst. Growth*. 2004. V. 266. P. 246-256.
114. Bykova S.V., Golyshev V.D., Gonik M.A., Tsvetovsky V.B., Marchenko M.P., Frjazinov I.V., Diéguez E., Duffar T., Serebrjakov J.A., Vlasov V.N., Santailier J.L. Weak melt flow effect on dopant striation in Te-doped GaSb crystal growth // *J. Cryst. Growth*. 2005. V. 275. P. e577-e584.
115. Bykova S.V., Golyshev V.D., Gonik M.A., Tsvetovsky V.B., Balikci E., Deal A., Abbaschian R., Marchenko M.P., Frjazinov I.V., Vlasov V.N., Serebrjakov J.A. The experimental-numerical investigation of instability of faceted Ge doped by Sb growth on the base of AHP method // *J. Cryst. Growth*. 2005. V. 275. P. e229-e236.
116. Gonik M.A., Lomokhova A.V., Gonik M.M., Kuliev A.T., Smirnov A.D. Development of a model for on-line control of crystal growth by the AHP method // *J. Cryst. Growth*. 2007. V. 303. P. 180-186.
117. Marchenko M.P., Golyshev V.D., Bykova S.V., Frjazinov I.V., Gonik M.A., Tsvetovsky V.B. Dynamic of 111 Ge facet and dopant distribution at laminar melt flow crystal growth // *J. Cryst. Growth*. 2007. V. 303. P. 297-301.
118. Golyshev V.D., Gonik M.A., Tsvetovsky V.B., Vasilev Ya.V., Shlegel V.N. Determination of supercooling in the presence of macrosteps on the growing facet of BGO // *J. Cryst. Growth*. 2000. V. 216. P. 428-436.
119. Golyshev V.D., Gonik M.A., Tsvetovsky V.B. In situ measurements of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ interface supercooling during melt crystal growth // *J. Cryst. Growth*. 2002. V. 237-239. P. 735-739.
120. Bykova S.V., Golyshev V.D., Gonik M.A., Tsvetovsky V.B., Frjazinov I.V., Marchenko M.P. Features of mass transfer for the laminar melt flow along the interface // *J. Cryst. Growth*. 2002. V. 237-239. P. 1886-1891.
121. Golyshev V.D., Gonik M.A., Tsvetovsky V.B. Problem of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$ single crystal growth by crucibleless variation of AHP method // *J. Cryst. Growth*. 1999. V. 198/199. P. 501-506.

122. Scheel H.J., Schulz-Dubois E.O. Flux growth of large crystals by accelerated crucible-rotation technique // *J. Cryst. Growth*. 1971. V. 8. P. 304-306.
123. Shulz-DuBois E.O. Accelerated crucible rotation: hydrodynamic and stirring effect // *J. Cryst. Growth*. 1972. V. 12. P. 81-87.
124. Horowitz A., Gazit D., Makovsky J., Ben-dor L. Bridgman growth of Rb_2MnCl_4 via accelerated crucible rotation technique // *J. Cryst. Growth*. 1983. V. 61. P. 323-328.
125. Capper P. The role of accelerated crucible rotation in the growth of HgCdTe and CdTe/CdZnTe // *Prog. Crystal Growth and Charact.* 1994. V. 28. P. 1-55.
126. Tolksdorf W., Welz F. The effect of local cooling and accelerated crucible rotation on the quality of garnet crystals // *J. Cryst. Growth*. 1972. V. 13/14. P. 566-570.
127. Chu T.L., Gill M., Smeltzer R.K. Growth of boron monophosphide crystals with the accelerated container rotation technique // *J. Cryst. Growth*. 1976. V. 33. P. 53-57.
128. Turner C.E., Morris A.W., Elwell D. Control of de Motors for ACRT growth // *J. Cryst. Growth*. 1976. V. 35. P. 234-236.
129. Masalov V.M., Emelchenko G.A., Mikhajlov A.B. Hydrodynamics and oscillation of temperature in single crystal growth from high-temperature solutions with use of ACRT // *J. Cryst. Growth*. 1992. V.119. P. 297-302.
130. Bloedne R.U., Gille P. Growth of HgCdTe single crystals by traveling heater method under accelerated crucible rotation conditions // *J. Cryst. Growth*. 1993. V. 130. P. 181-187.
131. Yi-Bin Xu, Shi-Ji Fan. Accelerated crucible rotation technique: Bridgman growth of single crystal and simulation of the flows in the crucible // *J. Cryst. Growth*. 1993. V. 133. P. 95-100.
132. Juncheng Liu, Wanqi Jie. Modeling Ekman flow during the ACRT process with marked particles // *J. Cryst. Growth*. 1998. V. 183. P. 140-149.
133. Wanqi Jie, Yujie Li, Xiaohua Liu. Solute redistribution during the accelerated crucible rotation Bridgman growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ // *J. Cryst. Growth*. 1999. V. 205. P. 510-514.
134. R. Bairava Ganesh, Hitoshi Matsuo, Takahiro Kawamura, Yoshihiro Kangawa, Koji Arafune, Yoshio Ohshita, Masafumi Yamaguchi, Koichi Kakimoto Estimation of growth rate in unidirectionally solidified multicrystalline silicon by the growth-induced striation method // *J. Cryst. Growth*. 2008. V. 310. P. 2697-2701.

135. Yunyuan Du, Wanqi Jie, Tao Wang, Xin Zheng, Yadong Xu, Lijun Luan. Solution growth of In-doped CdMnTe crystals by the vertical Bridgman method with the ACRT technique // *J. Cryst. Growth*. 2012. V. 355. P. 33-37.
136. Barz R.U., Sabhapathy P., Salcudean M. A numerical study of convection during THM growth of CdTe with ACRT // *J. Cryst. Growth*. 1997. V. 180. P. 566-577.
137. Ma D., Jie W.Q., Xu W., Li Y., Lin S. Unidirectional solidification of Al-Cu eutectic with the accelerated crucible rotation technique // *J. Cryst. Growth*. 1998. V. 194. P. 395-40.
138. Xiaohua Liu, Wandqi Jie, Yaohe Zhou. Numerical analysis of Cd_{1-x}Zn_xTe crystal growth by the vertical Bridgman method using the accelerated crucible rotation technique // *J. Cryst. Growth*. 2000. V. 219. P. 22-31.
139. Xiaohua Liu, Wandqi Jie, Yaohe Zhou. Numerical analysis on Hg_{1-x}Cd_xTe growth by ACRT-VBM // *J. Cryst. Growth*. 2000. V. 209. P. 751-762.
140. Ma D., Jie W.Q. Observation of the periodic fluctuant dendritic structure in an Al-38 wt% Cu hypereutectic alloy processed by ACRT-B method // *J. Cryst. Growth*. 2000. V. 210. P. 777-782.
141. Martinez-Tomas M.C., Munoz-Sanjose V., Reig C. A numerical study of thermal conditions in the THM growth of HgTe // *J. Cryst. Growth*. 2002. V. 243. P. 463-475.
142. Kitashima Tomonori, Liu Lijin, Kitamura Kenji, Kakimoto Koichi. Effects of shape of an inner crucible on convection of lithium niobate melt in a double-crucible Czochralski process using the accelerated crucible rotation technique // *J. Cryst. Growth*. 2004. V. 267. P. 574-582.
143. Kitashima Tomonori, Liu Lijin, Kitamura Kenji, Kakimoto Koichi. Numerical analysis of continuous charge of lithium niobate in a double-crucible Czochralski system using the accelerated crucible rotation technique // *J. Cryst. Growth*. 2004. V. 266. P. 109-116.
144. Tao Wanf, Wan-qi Jie, Ya-dong Xu, Gang-qiang Zha, Li Fu. Characterization of CdZnTe crystal grown by bottom-seeded Bridgman and Bridgman accelerated crucible rotation technique // *Trans.Nonferrous Met.Soc. China*. 2009. V. 19. s622-s625.
145. Bellmann M.P., Meese E.A., Arnberg L. Effect of accelerated crucible rotation on the segregation of vertical Bridgman growth of multi-crystalline silicon // *J. Cryst. Growth*. 2011. V. 318. P. 239-243.

146. Huan Mei, Zhong Zeng, Zhouhua Qiu, Liang Li, Liping Yao, Hiroshi Mizuseki, Yoshiyuki Kawazoe. Numerical simulation of crucible rotation in high-temperature solution growth method using a Fourier-Legendre spectral element method. // *Int. J. Heat and Mass Transfer*. 2013. V. 64. P. 882-891.
147. Zavilski Kevin T., Claudia M., Custodo C., De Mattei Robert C., Feigelson Robert S. Vibroconvective mixing applied to vertical Bridgman growth // *J. Cryst. Growth*. 2003. V. 258. P. 211-222.s.
148. Витовский. Повышение скорости роста кристалла подачей на него колебаний звуковой частоты. // *Труды ИКАН СССР*. 1955. выпуск 11. С.
149. Борщевский А.С., Третьяков Д.Н. Синтез полупроводниковых материалов с применением вибрационного перемешивания // *Физика твердого тела*. 1959. № 9. С. 1483-1485.
150. Изергин А. П., Павленко Ю.С., Сроителей С.А. О влиянии вибраций на форму монокристаллов, выращенных по методу Чохральского // *Изв. ВУЗов. Физика*. 1959. № 1. С. 106-110.
151. Caram Rubens, Banan Mohsein, Wilcox William R. Directional solidification of Pb-Sn eutectic with vibration // *J. Cryst. Growth*. 1991. V. 114. С. 249-254.
152. Zhang Y., Liu Y., Jiang W., Pan X.H., Jin W.Q., Ai F. Vertical Bridgman growth of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystal with axial vibration // *J. Cryst. Growth*. 2008. V. 310. С. 5432-5436.
153. Zharikov E.V., Prihodko L.V., Storozhev N.R. Bulk flow phenomenon in czochralski configuration caused by low frequency vibrations // *Cryst. Res. Technol*. 1989. V. 24. P. 761-765.
154. Zharikov E.V., Myaldun A.Z., Prostromolotov A.I., Skorenko A.V., Verezub N.A. Experimental study of the influence of vibration on crystal growth by the vertical Bridgman method // *Vibrational effects in fluid dynamics*. 2000. P. 1-10.
155. Fedyushkin A.I., Bourago N.G., Polezhaev V.I., Zharikov E.V. Influence of vibrations on heat and mass transfer during crystal growth in ground-based and microgravity environments // 2nd Pan Pacific Basin Workshop on Microgravity Sciences. 2001. Paper CG-1065.
156. Fedushkin A.I., Bourago N.G. Influence of vibrations on boundary layers in Bridgman crystal growth // 2nd Pan Pacific Basin Workshop on Microgravity Sciences. 2001. Paper CG-1073.
157. Avetisov I.Kh., Zharikov E.V., Zhinov'ev A.Yu., Mel'kov A.Yu. A computer-based facility for investigation the melt hydrodynamics during Bridgman crystal at low-

- frequency vibrations in a melt // *Instruments and Experimental Techniques*. 2004. V. 47. № 4. P. 554-561.
158. Avetisov I.Kh., Zharikov E.V., Zhinov'ev A.Yu., Mel'kov A.Yu. Growth of Non-stoichiometric PbTe crystals by the vertical Bridgman method using the axial-vibration control technique // *Crystallography Reports*. 2005. V. 50. Suppl. 1. P. S124-S129.
 159. Аветисов И.Х., Жариков Е.В., Зиновьев А.Ю., Садовский А.П. Новый метод управления тепломассопереносом в расплаве при выражении кристаллов по Чохральскому // *Доклады Академии Наук*. 2009. Т. 428. № 2. С. 177-179.
 160. Avetisov I.Ch, Sukhanova E.A., Sadovskii A.P., Kostikov V.A., Zharikov E.V. Experimental and numerical modeling of Czochralski crystal growth under axial vibrational control of the melt // *J. Crystal Growth*. 2010. V. 312. № 8. P. 1429-1433
 161. Avetisov I., Sadovskiy A., Belov S., Khomyakov A., Rekunov K., Kostikov V., Sukhanova E. Thermodynamic features of axial vibrational control technique for crystal growth from the melt // *CrystEngComm* 2013. V. 15. P. 2213-2219.
 162. Lan C.W. Effects of axial vibration on vertical zone-melting processing // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2000. V. 43. P. 1987-1997.
 163. Gershuni G.Z., Lyubimov D.V. *Thermal Vibrational Convection*. New York: Wiley. 1998. 372 p.
 164. Lyubimov D.V., Lyubimova T.P., Meradji S., Roux B. Vibrational control of crystal growth from liquid phase // *J. Cryst. Growth*. 1997. V. 180. P. 648-659.
 165. Устройство для выращивания кристаллов: пат. RU 2191853 Рос. Федерация. № 2000118018/12; заявл. 29.06.2000; опубл. 27.10.2002, Бюл. № 11 (71). 3 с.
 166. Способ выращивания кристаллов из расплава в автоматическом режиме: пат. SU 1798396 СССР № 4848199/26 (22). заявл. 09.07.90; опубл. 28.02.93, Бюл. № 8 (71). 3 с.
 167. Rudolph P., Kakimoto K. Crystal growth from the melt under external force fields. *MRS Bulletin*. 2009. V. 34. Issue 04. P. 251-258.
 168. P. Capper, P. Rudolph, *Crystal Growth Technology. Semiconductors and Dielectrics*, Weinheim: WILEY-VCH. 2010. 342 p.
 169. Satoshi Uda, Xinming Huang, Shou-Qi Wang The effect of an external electric field on the growth of incongruent-melting material // *J. Cryst. Growth*. 2005. V. 275. Issues 1–2. P. e1513-e1519.

170. Хари́ф Я. Л., Ковту́ненко П. В., Майер А. А. О причине сингулярности ликвидуса в точке конгруэнтного плавления химического соединения // Журн. физ. химии. 1984. Т. 48. С. 1282-1286.
171. Malfait W. J., Halter W. E. Structural relaxation in silicate glasses and melts: results from high-temperature Raman spectroscopy // Phys. Rev. B. 2008. V. B 77. P. 014201.
172. Konijnendijk W.L., Stevels J.M. The structure of borate glasses studied by Raman scattering // J. Non- Crystalline Solids. 1975. V. 18. P. 307-331.
173. SGTE (2011) Alloy Database <http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FSDData.htm#SGTE>
174. Rudolph P. Fundamental studies of Bridgman crystal growth of CdTe // Prog. Cryst. Growth and Char. 1994. V. 29. P. 275-381.
175. Doye J. P. K. The Structure, Thermodynamics and Dynamics of Atomic Clusters. Dissertation. Univerisity of Cambridge, Gonville & Caius College, September 1996, 254 p.
176. Schwabe D., Scharmann A. Some evidence for the existence and magnitude of a critical Marangoni number for the onset of oscillatory flow in crystal growth melts // J. Cryst. Growth. 1979. V. 46. P. 125.
177. Schwabe D., Scharmann A., Preisser F., Oeder R. Experiments on surface tension driven flow in floating zone melting // J. Cryst. Growth. 1978. V. 43. P. 305.
178. Lide D.R., ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 71st ed., Boca Raton: CRC Press , 1990. [p. 4-104, 5-64-7].
179. Wilkinson G.R. Raman spectra of Ionic, Covalent and Metallic Crystals, [Ch. 11, p. 812–983, especially the section on alkali nitrates, pp. 911–916] / Anderson A. The Raman Effect. New York: Marcel Dekker, 1971 V. 2.
180. I. de Wolf. Semiconductors / M. Pelletier (Ed.), Analytical Applications of Raman Spectroscopy. Oxford: Black Well Science, 1999. [p. 435–472].
181. Avetissov I. C., Sadovskiy A.P., Sukhanova E.A., Orlova G.Yu., Belogorokhov I. A., Zharikov E. V. Perfection of NaNO₃ single crystals grown by axial vibrational control technique in Czochralski configuration // J. Crystal Growth. 2012. V. 360. P.161-171.
182. International Tables for Crystallography. Volume C: Mathematical, physical and chemical tables. Edited by E. Prince First online edition (2006) [doi: 10.1107/97809553602060000103](https://doi.org/10.1107/97809553602060000103)

183. Songming Wan, Xia Zhang, Sijie Zhao, Qingli Zhang, Jinglin You, Hui Chen, Guochun Zhang and Shaotang Yin Growth units and growth habit of *a*-BaB₂O₄ crystal // *J. Appl. Cryst.* 2007. N. 40. P. 725–729.
184. Avetissov I., Sadovskiy A., Belov S., Chan Kong Khan. Mozhevitina E., Sukhanova E., Zharikov E. Czochralski growth of NaNO₃-LiNO₃ solid solution single crystals using axial vibrational control technique // *J. Crystal Growth.* 2014. V. 401. P. 899-904.
185. Milne-Thomson L. M., *Theoretical Hydrodynamics*, London: MacMillan, 4th edn, 1962, 660 p.
186. Садовский А.П. Разработка метода выращивания кристаллов в конфигурации Чохральского с введением в расплав аксиальных низкочастотных вибраций: дис. ...канд. хим. наук. Москва, 2011. 189 с.
187. Креггер Ф. *Химия несовершенных кристаллов*. М.: Мир, 1969. 654 с.
188. Ковтуненко П. В. *Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами*. М.: Высш. школа, 1998. 352 с.
189. Voronkov Yu.K., Gorbachev A.V., Osiko V.V., A.A. Sobol, R.S. Feigelson, R.K. Route Study of the boron-oxygen units in crystalline and molten barium metaborate by high temperature Raman spectroscopy. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1993. V. 54. P. 1579-1585.
190. Voron'ko Yuri K., Sobol Alexander A., Shukshin Vladislav E., Zagumennyi Alexander I., Zavartsev Yuri D., Koutovoi Sergey A. Spontaneous Raman spectra of crystalline, molten and vitreous rare-earth oxyorthosilicates. // *Optical Materials.* 2011. V. 33. Issue 8. P. 1331-1337.
191. Voron'ko Yuri K., Sobol Alexander A., Shukshin Vladislav E. Study of a structure of boron-oxygen complexes in the molten and vapour state by Raman and luminescence spectroscopies. // *J. of Molecular Structure.* 2012. V. 1008. P. 69-76.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Таблица I.1 – Примесный состав монокристаллов нитрата натрия, выращенных традиционным методом Чохральского (ТК-Ч-К) и при активации расплава аксиально осциллирующим диском, погруженным под кристалл (АНВ-Ч-Д-К), по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

	ТК-Х-К	АНВ-Ч-Д-К		ТК-Х-К	АНВ-Ч-Д-К		ТК-Х-К	АНВ-Ч-Д-К
Элемент	10 ⁻⁹ г/г	10 ⁻⁹ г/г	Элемент	10 ⁻⁹ г/г	10 ⁻⁹ г/г	Элемент	10 ⁻⁹ г/г	10 ⁻⁹ г/г
Li	13,7	15,5	Kr	0,0	0,0	Eu	0,9	0,2
Be	1,0	0,2	Rb	2,6	6,4	Gd	0,0	0,1
B	314,5	17,3	Sr	63,0	7,3	Tb	0,0	0,0
Na	matrix	matix	Y	0,1	0,2	Dy	0,0	0,0
Mg	196,8	60,5	Zr	0,0	0,0	Ho	0,1	0,0
Al	245,8	183,3	Nb	0,0	0,0	Er	0,0	0,0
Si	92,2	0,0	Mo	0,0	0,0	Tm	0,1	0,1
P	586,1	557,3	Ru	4,8	0,0	Yb	0,0	0,0
S	0,0	0,0	Rh	7,8	38,1	Lu	0,0	0,0
K	561,5	1 375,4	Pd	0,0	0,4	Hf	0,0	0,0
Sc	18,2	4,3	Ag	0,0	7,7	Ta	0,0	0,0
Ti	837,1	958,0	Cd	0,0	9,5	W	0,0	0,0
V	0,0	0,0	In	0,0	0,0	Re	0,0	0,0
Cr	545,6	40,3	Sn	0,0	1,4	Os	0,0	0,0
Mn	20,7	1,4	Sb	0,0	0,0	Ir	0,0	0,0
Fe	14 062,9	225,9	Te	0,0	0,0	Pt	0,0	0,0
Co	17,1	13,5	I	0,0	0,0	Au	0,0	0,0
Ni	0,0	0,0	Xe	0,0	0,0	Hg	0,0	0,0
Cu	596,2	258,6	Cs	0,4	0,4	Tl	3,1	1,9
Zn	426,6	34,9	Ba	294,6	545,1	Pb	0,0	0,0
Ga	0,0	0,0	La	0,8	0,6	Bi	0,0	0,0
Ge	0,0	0,0	Ce	0,0	0,3	Th	0,0	0,0
As	0,0	0,0	Pr	4,7	0,5	U	0,0	0,0
Se	0,0	0,0	Nd	2,8	3,0		Итого	
Br	0,0	0,0	Sm	1,3	0,0	мас. %	99,99815	99,99963

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Таблица II.1 – Характеристики пиков КРС спектров кристаллического нитрата натрия

Номер пика	Монокристалл, 298 К	Порошок, 423 К	Порошок, 523 К	Расплав 579 К
Центр пика. см ⁻¹				
$2\nu_3$	276.73	276.73	281.94	266.27
$2\nu_5$	422.73	462.75	462.75	460.26
ν_{11}	729.39	724.75	724.75	724.75
ν_1	1072.01	1067.8	1065.69	1065.69
ν_{10}	1390.74	1383.41	1381.14	1381.73
ν_{14}	1493.18	1472	1460	1460
$2\nu_4$	1675.52	1668.5	1666.75	1666.75
Площадь пика				
$2\nu_3$	0.014	0.065	0.081	1.242
$2\nu_5$	0.011	0.068	0.071	0.157
ν_{11}	1.41903	0.74294	0.75036	0.71267
ν_1	11.99218	9.58295	10.99895	12.70187
ν_{10}	0.89425	0.5025	0.444996	0.72504
ν_{14}	0.04464	0.105	0.28	0.342
$2\nu_4$	0.24795	0.14285	0.12377	0.14756
FWHM пика. см ⁻¹				
$2\nu_3$	2.62	2.62	2.61	67.76
$2\nu_5$	2.51	2.49	2.49	7.47
ν_{11}	7.89904	8.32789	10.15213	17.81197
ν_1	10.96114	8.31051	9.25498	10.49638
ν_{10}	0.89425	0.5025	0.444996	0.72504
ν_{14}	0.04464	0.105	0.28	0.342
$2\nu_4$	8.37551	11.09257	11.02683	10.8677

Таблица II.2 – Характеристики пиков КРС спектров неактивированного расплава нитрата натрия при различных температурах

Номер пика	Монокристалл, 298 К	Расплав, 581 К	Расплав, 587 К	Расплав, 603 К	Расплав, 618 К	Расплав, 365°С
Центр пика. см ⁻¹						
2ν ₃	276.73	266.27	268.89	271.5	268.89	271.5
ν ₁₁	729.39	720.1	720.1	720.1	722.43	720.1
ν ₁	1072.01	1057.23	1057.23	1057.23	1057.23	1057.23
ν ₁₀	1390.74	1360	1356	1354	1353	1352
ν ₁₄	1493.18	1442	1438	1439	1438	1437
2ν ₄	1675.52	1659.71	1659.71	1657.95	1659.71	1657.95
Площадь пика						
2ν ₃	0.014	0.580	0.897	0.850	1.092	1.187
ν ₁₁	1.41903	1.06415	1.62526	1.57074	1.65865	1.68759
ν ₁	11.99218	21.60385	20.61511	20.82706	21.38498	21.39457
ν ₁₀	0.89425	40	36.5	38	38	38
ν ₁₄	0.04464	41.5	38	42	42	42
2ν ₄	0.24795	0.33904	0.30426	0.3136	0.32191	0.33736
FWHM пика. см ⁻¹						
2ν ₃	2.62	60.12	80.87	80.87	92.46846	95.05564
ν ₁₁	7.89904	30.008	32.47368	32.42739	32.61564	32.99546
ν ₁	10.96114	9.874536	11.55455	13.65327	17.48883	17.45276
ν ₁₀	0.89425	0.652	0.85045	0.836	0.8512	0.8512
ν ₁₄	0.04464	0.7221	1.0336	1.1634	1.1886	1.1886
2ν ₄	8.37551	13.84555	18.00137	22.41573	24.347972	24.66962

Таблица II.3 – Характеристики пиков КРС спектров неактивированного расплава нитрата натрия в интервале температур 579-584 К

Номер пика	Неактивированный расплав, 579-580 К	Неактивированный расплав, 580-581 К	Неактивированный расплав, 581-582 К	Неактивированный расплав, 582-583 К	Неактивированный расплав, 583-584 К
Центр пика. см ⁻¹					
ν ₁₁	727.07	722.43	722.43	722.43	717.78
ν ₁	1067.8	1063.57	1059.35	1059.35	1055.12

Номер пика	Неактивированный расплав, 579-580 К	Неактивированный расплав, 580-581 К	Неактивированный расплав, 581-582 К	Неактивированный расплав, 582-583 К	Неактивированный расплав, 583-584 К
ν_{10}	1380	1379	1368	1359.2	1360
ν_{14}	1448	1445	1445	1443.2	1443.24
$2\nu_4$	1666.75	1664.99	1663.23	1659.71	1657.95
Площадь пика					
ν_{11}	0.69925	0.70764	1.31263	1.70453	1.81921
ν_1	13.37018	14.91257	22.71576	21.90329	21.74699
ν_{10}	31	32	37	40	41,4
ν_{14}	30	30	38	42.3	41
$2\nu_4$	0.21343	0.23421	0.37444	0.34644	0.31747
FWHM пика. см^{-1}					
ν_{11}	19.25801	20.19197	28.2968	32.52358	32.9354
ν_1	10.51985	11.58974	19.69155	17.6636	17.60994
ν_{10}	0.5115	0.512	0.74	0.8948	0.978282
ν_{14}	0.3	0.3111	0.4522	1.18017	1.08486
$2\nu_4$	14.30274	15.00005	24.55989	23.13634	23.58298

Таблица II.4 – Характеристики пиков КРС спектров активированного и неактивированного расплава нитрата натрия при температуре $579,5 \pm 0,5 \text{ К}$

Номер пика	Неактивированный расплав, 579-580 К	Вибрационный расплав, 579-580 К
Центр пика. см^{-1}		
$2\nu_3$	279.33	268.89
$2\nu_5$	465.24	462.75
ν_{11}	727.07	722.43
ν_1	1067.8	1059.35
ν_{10}	1382	1368
ν_{14}	1449	1444
$2\nu_4$	1666.75	1663.23
Площадь пика		
$2\nu_3$	0.048	0.039
$2\nu_5$	0.029	0.017

Номер пика	Неактивированный расплав, 579-580 К	Вибрационный расплав, 579-580 К
ν_{11}	0.63612	1.04406
ν_1	12.26455	22.13058
ν_{10}	0.495	0.6845
ν_{14}	0.3	0.684
$2\nu_4$	0.20101	0.33265
FWHM пика. см^{-1}		
$2\nu_3$	2.6	2.62
$2\nu_5$	2.49	2.49
ν_{11}	19.55647	27.76449
ν_1	10.53799	19.73013
ν_{10}	30	37
ν_{14}	30	38
$2\nu_4$	14.22041	23.37718

Таблица II.5 – Характеристики пиков КРС спектров активированного и неактивированного расплава нитрата натрия при температуре $580,5 \pm 0,5\text{K}$

Номер пика	Неактивированный расплав, 580-581 К	Вибрационный расплав, 580-581 К
Центр пика. см^{-1}		
$2\nu_3$	271.5	276.73
$2\nu_5$	460.26	465.24
ν_{11}	722.43	722.43
ν_1	1063.57	1057.23
ν_{10}	1381	1370
ν_{14}	1411	1400
$2\nu_4$	1680.77	1657.95
Площадь пика		
$2\nu_3$	0.624	0.538
$2\nu_5$	0.024	0.133
ν_{11}	1.44106	1.24218
ν_1	19.14353	21.31126
ν_{10}	0.924	0.7429
ν_{14}	0.77	0.882

Номер пика	Неактивированный расплав, 580-581 К	Вибрационный расплав, 580-581 К
$2\nu_4$	0.27689	0.33017
FWHM пика. см^{-1}		
$2\nu_3$	36.56	31.36
$2\nu_5$	2.49	12.44
ν_{11}	24.25942	30.03222
ν_1	17.3027	18.65004
ν_{10}	33	38
ν_{14}	35	40
$2\nu_4$	20.37923	23.73019

Таблица II.6 – Характеристики пиков КРС спектров активированного и неактивированного расплава нитрата натрия при температуре $581,5 \pm 0,5 \text{ К}$

Номер пика	Неактивированный расплав, 581-582 К	Вибрационный расплав, 581-582 К
Центр пика. см^{-1}		
$2\nu_3$	271.5	276.73
$2\nu_5$	460.26	465.24
ν_{11}	722.43	722.43
ν_1	1059.35	1057.23
ν_{10}	1370	1360
ν_{14}	1445	1440
$2\nu_4$	1663.23	1657.95
Площадь пика		
$2\nu_3$	0.624	0.538
$2\nu_5$	0.024	0.133
ν_{11}	1.22821	1.24866
ν_1	20.99106	21.2481
ν_{10}	0.7486	0.722
ν_{14}	0.6808	0.876
$2\nu_4$	0.34581	0.34276
FWHM пика. см^{-1}		
$2\nu_3$	36.56	31.36
$2\nu_5$	2.49	12.44
ν_{11}	28.29543	30.61038

Номер пика	Неактивированный расплав, 581-582 К	Вибрационный расплав, 581-582 К
ν_1	9.651406	17.031203
ν_{10}	38	38
ν_{14}	37	40
$2\nu_4$	13.846	26.37

Таблица II.7 – Характеристики пиков КРС спектров активированного и неактивированного расплава нитрата натрия при температуре $582,5 \pm 0,5$ К

Номер пика	Неактивированный расплав, 582-583 К	Вибрационный расплав, 582-583 К
Центр пика. см^{-1}		
$2\nu_3$	266.27	268.89
$2\nu_5$	460.26	462.75
ν_{11}	722.43	722.43
ν_1	1059.35	1057.23
ν_{10}	1360	1359
ν_{14}	1441	1441
$2\nu_4$	1659.71	1656.19
Площадь пика		
$2\nu_3$	0.808	0.883
$2\nu_5$	0.020	0.025
ν_{11}	1.57538	1.41858
ν_1	18.99062	18.86575
ν_{10}	0.893	1.014
ν_{14}	1.0564	1.271
$2\nu_4$	0.30206	0.36102
FWHM пика. см^{-1}		
$2\nu_3$	49.66	54.89
$2\nu_5$	2.49	2.49
ν_{11}	32.52365	32.31121
ν_1	17.58866	17.81313
ν_{10}	38	39
ν_{14}	38	41
$2\nu_4$	23.14071	24.4662

Таблица II.8 – Характеристики пиков КРС спектров активированного и неактивированного расплава нитрата натрия при температуре $583,5 \pm 0,5\text{K}$

Номер пика	Неактивированный расплав, 583-584 К	Вибрационный расплав, 583-584 К
Центр пика. см^{-1}		
ν_{11}	720.1	722.43
ν_1	1059.35	1059.35
ν_{10}	1360	1360
ν_{14}	1441	1441
$2\nu_4$	1659.71	1659.71
Площадь пика		
ν_{11}	1.32548	1.28687
ν_1	19.40571	19.42247
ν_{10}	0.893	0.893
ν_{14}	1.026	1.0374
$2\nu_4$	0.33269	0.32944
FWHM пика. см^{-1}		
ν_{11}	32.43631	31.91512
ν_1	17.57559	17.57234
ν_{10}	38	38
ν_{14}	38	38
$2\nu_4$	24.20434	24.00832

ПРИЛОЖЕНИЕ III

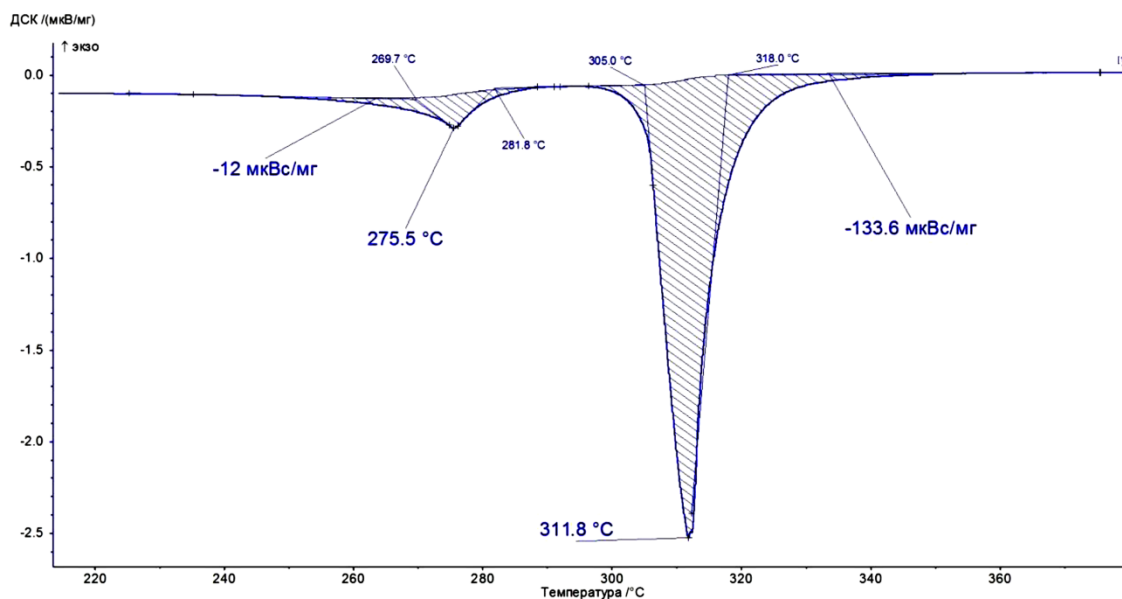


Рис. 6.1. Кривая ДСК образца АНВ-Ч-Д-П с величинами соответствующих тепловых эффектов процессов в размерностях первичных измерений дифференциального сканирующего калориметра STA 449 F3 Jupiter.

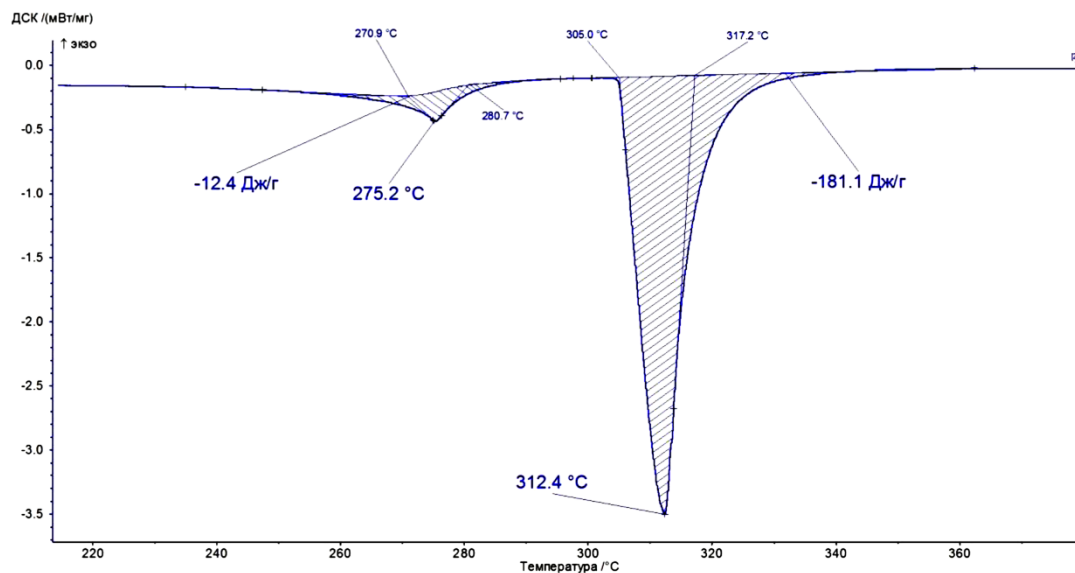


Рис. 6.2. Кривая ДСК образца Ч-П с величинами соответствующих тепловых эффектов процессов в размерностях первичных измерений дифференциального сканирующего калориметра STA 449 F3 Jupiter.