

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Ермоченков Иван Максимович

**ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ДИЭЛЕКТРИКОВ ИЗ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ НИЗКОЧАСТОТНОМ
ВИБРАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ЖИДКУЮ
ФАЗУ**

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

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

Москва – 2019 год

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ	12
1.1 Способы воздействия на массоперенос	12
1.2 Воздействие вибрации на процессы выращивания кристаллов	15
1.3 Выбор объектов исследования	44
1.4 Выводы из обзора литературы	49
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	50
2.1 Материалы и реактивы	50
2.2 Методика измерения вязкости раствора $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$	51
2.3 Методика подготовки насыщенного раствора	53
2.4 Методика выращивания кристаллов	56
2.5 Методика определения микроколичеств примесных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	62
2.6 Методика исследования комбинационного рассеяния света	64
2.7 Методика исследования спектров пропускания	64
2.8 Методика сканирующей электронной микроскопии	65
2.9 Методика исследования дефектной структуры кристаллов методом ямок травления	
2.10 Очистка исходных препаратов	67
3. ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ СОЗДАНИИ ВИБРАЦИОННЫХ ПОТОКОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ	78
3.1 Моделирование техники АНВ с цилиндрическим диском	79
3.2 Моделирование техники АНВ с цилиндрическим диском с П-образной образующей	80
3.3 Моделирование техники АНВ с комбинированным телом	82
3.4 Моделирование влияния износа вибрирующего диска на интенсивность теплопереноса	85
4. ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ Li_2MoO_4 И $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$	87
4.1 Исследования растворимости	87
4.2 Выращивание кристаллов Li_2MoO_4	87
4.3 Выращивания кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$	94

4.4	Влияние интенсивности вибрационного воздействия на морфологические особенности растущих кристаллов	102
5.	ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	103
6.	ИТОГИ РАБОТЫ	107
7.	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	108

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

KDP	potassium dihydrogenphosphate – дигидрофосфат калия
ACRT	Accelerated crucible rotation technique – метод ускоренного вращения тигля
AVC (АНВ)	Axial vibrational control technique – метод аксиального низкочастотного вибрационного воздействия
KPC	Комбинационное рассеяние света
FWHM	Full width at half maximum - Полная ширина на уровне половинной амплитуды
VGF	Vertical gradient freezing метод вертикальной направленной кристаллизации
PTFE	Polytetrafluoroethylene - Политетрафторэтилен
ПВД	Полиэтилен высокого давления
ПММА	Полиметилметакрилат
ЕК	Естественная конвекция
РП	Роторное перемешивание

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день во многих сферах высокотехнологического производства монокристаллы являются наиболее эффективными, а иногда и единственными материалами, необходимыми для решения тех или иных задач.

Еще в XVIII-XIX веках были заложены фундаментальные основы теории роста кристаллов. Такие понятия, как переохлаждение и пересыщение, а также теплота кристаллизации были введены в XVIII веке Фаренгейтом и Ловицем [1]. Эксперименты Руэля 1745 г. и Франкенхайма (1835 г.) [2] доказали значимую роль явлений тепломассопереноса при выращивании кристаллов.

Развитие теории зарождения и роста кристаллов связано с работами по изучению термодинамики процесса кристаллизации, проведенными Аррениусом в XIX веке. Значения ширины метастабильной области и диапазон существования переохлажденных расплавов и растворов были измерены и определены Оствальдом (1893-1897 гг.) и Майерсом (1906 г.) [3]. В 1897 г. Нойес и Уитни обнаружили существование слоя, расположенного между поверхностью кристалла и раствором, названного впоследствии диффузионным пограничным слоем [4]. Его существование было подтверждено Бергом [5] (1938 г.) серией экспериментов по измерению интерферометрических профилей концентрации вокруг растущих кристаллов. Вульфом (1886 г.), Крюгером (1910 г.) и Джонсоном (1915 г.) была показана высокая значимость принудительной конвекции в экспериментах по выращиванию кристаллов из водных растворов в открытых системах с мешалками [6]. Необходимость контроля тепломассопереноса также была отмечена Шеелем (1971-1972 гг.) в процессе разработки метода вращения тигля с периодическим ускорением (Accelerated Crucible Rotation Technique - ACRT) для выращивания кристаллов из расплавов в герметично запаянных ампулах [7].

На ранних этапах своего развития теория процессов образования и роста кристаллов представляла интерес, в основном, с точки зрения фундаментальной науки, однако, после демонстрации Вернейлем (1902-1904 гг.) [8] нового способа выращивания кристаллов рубинов и сапфиров, акцент сместился в область

производства синтетических драгоценных камней. Это произвело настоящую революцию в ювелирной промышленности. Так 1907 году лаборатория Вернейля произвела около 1 тонны рубинов, а в 1910 г. объем производства вырос уже до 3,2 тонн.

После изобретения Браттейнеом и Бардином (1947 г.) первого точечного полупроводникового транзистора [9] и расцвета эры полупроводниковой техники, направление развития промышленности выращивания кристаллов снова сместилось. В 1950 г. для получения крупных кристаллов германия Тилл и Литл [10] разработали новый модифицированный метод выращивания кристаллов путем вытягивания из расплава, основанный на работах Чохральского (1918 г.), связанных с получением кристаллов металлов [11].

Скорости роста граней, характерные для методов выращивания кристаллов из водных растворов, обычно не превышают единиц миллиметров в сутки, поэтому получение крупных кристаллов занимает значительное время. Это обуславливает интерес научного сообщества к поискам способов интенсификации процессов выращивания кристаллов. Так еще в 1945 году увидела свет работа под редакцией О.М. Аншелеса: «Скоростное выращивание однородных кристаллов из растворов» [12], в которой рассматривалась возможность повышения объемов производства монокристаллов сегнетовой соли для производства элементов, которые на тот момент широко применялись в звукоснимателях, телефонах и подобных устройствах. Поиск и исследование способов повышения скорости выращивания кристаллов с высоким структурным совершенством является одной из актуальных задач в технологии монокристаллов, решение которой составило основное содержание настоящей диссертационной работы.

Целью диссертационной работы явилось исследование эффективности использования техники аксиальных низкочастотных вибраций для процессов выращивания кристаллов из растворов.

Для достижения указанной цели в работе были решены следующие задачи.

- Спроектирована и изготовлена установка для физического моделирования

и выращивания кристаллов с возможностью применения техники аксиальных низкочастотных вибраций.

- Проведено физическое моделирование и определены характеристики массопереноса при различных вибрационных режимах.
- Исследовано влияние вынужденной конвекции, организованной путем применения техники АНВ, на физико-химические свойства растворов молибдата лития.
- Выращены кристаллы Li_2MoO_4 и $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ в условиях естественной конвекции и контролируемого теплопереноса, организованного путем перемешивания с применением роторной мешалки и использования техники АНВ.
- Исследованы оптические характеристики и структурно-чувствительные свойства кристаллов Li_2MoO_4 и $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, выращенных при различных условиях теплопереноса.

Объекты и методики исследований. Объектами исследований являлись кристаллы Li_2MoO_4 и $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Комплексный анализ состава и свойств кристаллов и порошковых препаратов на их основе проводился современными методами: масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (NexION 300D, Perkin Elmer), сканирующей электронной микроскопии (VEGA-3 LMU, Tescan Orsay Holding), спектрофотометрии в видимом и УФ-диапазонах (Unico-2800, Unico Corp.), комбинационного рассеяния света (QE65000, OceanOptics, USA), рентгенофазового анализа (INEL 2000, France), ИК спектрометрии (Tensor 27, Bruker, USA)

Научная новизна результатов, полученных в диссертационной работе.

1. Экспериментально определено, что АНВ воздействие на водный раствор молибдата лития приводит к увеличению растворимости Li_2MoO_4 в диапазоне температур 25-28°С на 6 ± 1 отн. %.
2. Доказано, что, как и в случае выращивания кристаллов из расплавов

методами направленной кристаллизации, использование техники АНВ при выращивании кристаллов из водных растворов позволяет повысить структурное качество выращиваемых кристаллов при одновременном увеличении объемной скорости выращивания.

3. Экспериментально установлено, что при выращивании кристаллов из водных растворов использование техники АНВ приводит к смене механизмов роста, что влечет за собой изменение форм ограничения и снижение концентрации структурных дефектов.

Практическая значимость работы

1. Показана положительная динамика использования АНВ при скоростном выращивании кристаллов.
2. Разработана методика повышения примесной чистоты исходных препаратов, которая позволила повысить содержание основного компонента K_2SO_4 до 99,99 мас.% при этом содержание ионов Na^+ , негативно влияющих на процесс кристаллизации, уменьшилось на 90% и составило $\sim 2 \times 10^{-4}$ мас.%.
3. Разработана конструкция и изготовлена установка для физического моделирования процессов массопереноса и выращивания кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ и Li_2MoO_4 из растворов при создании вынужденной конвекции различными способами: перемешивание роторной мешалкой; применения техники АНВ.

Надежность и достоверность полученных результатов основана на статистической значимости экспериментальных данных. Результаты теоретических исследований подтверждены экспериментальными данными, полученными при помощи взаимодополняющих современных инструментальных методов химического и структурного анализа, включающих в себя порошковую рентгеновскую дифрактометрию, масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой, UV/VIS/IR-спектрометрию, сканирующую электронную микроскопию.

Личный вклад автора

В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором в течение 4 лет. Личный вклад в диссертационную работу заключается в участии в постановке задач исследований, в проведении всех стадий экспериментов, в обсуждении и обработке результатов и формулировании основных выводов. Анализ и обобщение результатов по сканирующей электронной микроскопии и примесному анализу методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой выполнены в соавторстве.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы были доложены на следующих российских и международных научных форумах: The 1st German Czechoslovak Conference on Crystal Growth (16-18 March 2016, Dresden, Germany); The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, ICCGE-18, (7-12 August 2016, Nagoya, Japan); XII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016» (18 – 20 октября 2016 г. Москва); Первый Российский кристаллографический конгресс (21-26 ноября 2016 г. Москва) The 21st American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-21) (July30th- August7th 2017 Santa-Fe, New Mexico, USA), XIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017» (16 - 20 октября 2017 г. Москва).

По теме диссертации опубликовано:

Всего автором опубликовано 10 работ, из которых 4 работы в ведущих рецензируемых научных изданиях и 6 докладов на международных и отечественных конференциях.

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:

- разработаны аппаратура и методика выращивания кристаллов из водных растворов с применением техники аксиальных низкочастотных вибраций (область исследования п.1);
- экспериментально исследованы характеристики массопереноса при различных амплитудно-частотных характеристиках вибрационного воздействия и геометрии осциллирующего тела (область исследования п.4);
- экспериментально установлены закономерности изменения оптических и структурно-чувствительных характеристик кристаллов, выращенных в условиях естественной и вынужденной конвекции (область исследования п.5);

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, итогов и списка литературы. Общий объем диссертации – 113 страниц, включая 87 рисунков, 14 таблиц и библиографию, содержащую 67 наименования.

Благодарности

Автор выражает признательность всем, кто прямо или косвенно принимал участие и способствовал выполнению данной работы и сопровождающих исследований. Автор благодарит своего научного руководителя профессора, д.х.н. Аветисова Игоря Христофоровича за общее руководство, тщательное и критическое курирование работы на всех её этапах, проверку и обсуждение результатов, финальную доработку и редакторскую правку диссертационной работы. Автор выражает благодарность коллективу кафедры химии и технологии кристаллов за моральную поддержку и всестороннюю помощь в решении технических и технологических проблем, возникавших в процессе реализации данной работы. Отдельную благодарность автор выражает начальнику отдела разработки новых

оптических материалов НПО «ИРЭ - Полюс», к.х.н. Садовскому А.П., а также заведующему лабораторией спектроскопии лазерных кристаллов ИОФ РАН к.т.н. Субботину К.А. за консультации по вопросам современного состояния в области технологий выращивания функциональных монокристаллов.

1. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

1.1 Способы воздействия на массоперенос

Отсутствия внешнего воздействия в системе при выращивании кристаллов приводит к возникновению течений, обусловленных разностью плотностей раствора в объеме кристаллизатора и обедненного раствора около растущего кристалла [13, 18]. Для большинства материалов выращивание кристаллов в условиях естественной конвекции приводит к целому ряду негативных последствий, таких как: накопление примесей у фронта кристаллизации, полосы роста, концентрационное переохлаждение, захват маточного раствора, что, в основном, приводит к снижению максимально допустимой скорости роста кристаллов и ухудшению их структурных и эксплуатационных свойств [14, 20].

Все способы создания вынужденного тепло-массопереноса можно разделить на три вида – с использованием вращения, возвратно-поступательного движения и применения специализированных механизмов для нагнетания жидкости (Рис. 1.1, Рис. 1.2, Рис. 1.3) [16].

Наибольшее распространение в промышленности получили методы реверсивного вращения кристалла и реверсивного вращения мешалки [19], это обусловлено их простотой и удовлетворительной эффективностью при использовании в классических методах выращивания кристаллов из водных растворов.

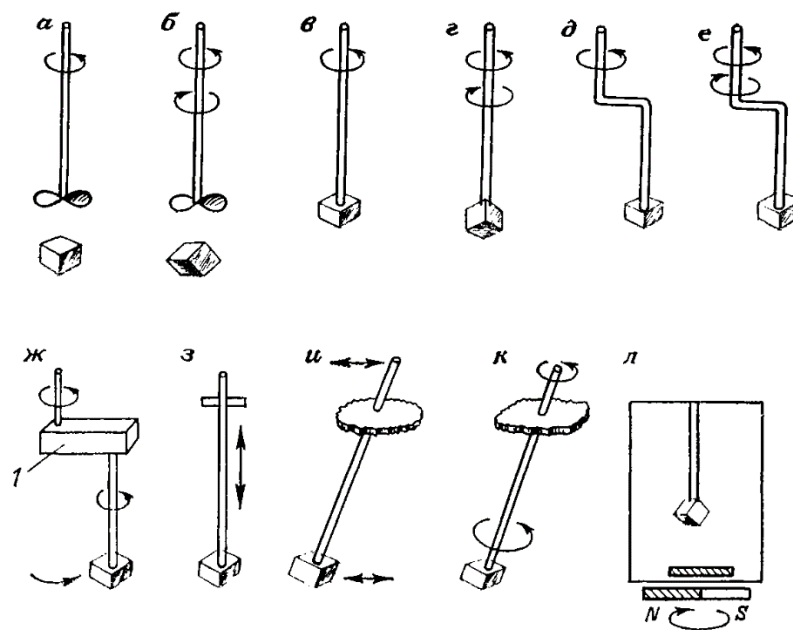


Рис. 1.1 Виды перемешивания а, б – одностороннее и реверсивное перемешивание мешалкой, в,г - одностороннее и реверсивное осевое вращение кристалла, д,е – эксцентрическое одностороннее и реверсивное вращение кристалла, ж – планетарное вращение кристалла, з – аксиальное перемещение кристалла, и – качание кристалла, к – наклонное вращение кристалла, л – мешалка с магнитным якорем [19].

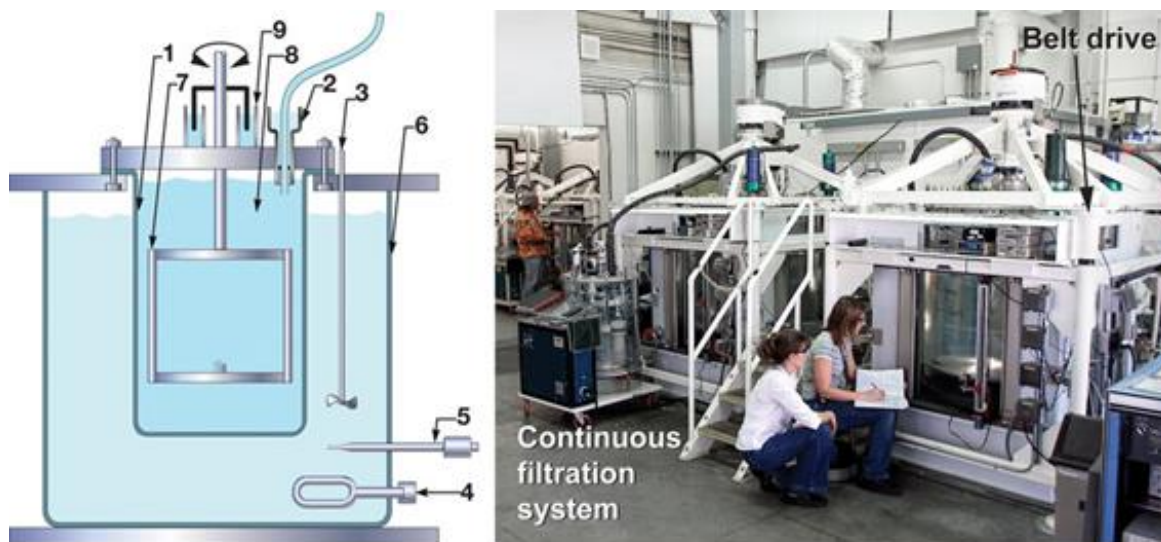


Рис. 1.2 Принципиальная схема слева и внешний вид установки с вращающейся платформой справа [61], 1 – кристаллизатор, 2 – система непрерывной фильтрации, 3 – мешалка, 4 – нагреватель, 5 – измеритель температуры, 6 – водяная баня, 7 – вращающаяся платформа с затравой, 8 – раствор, 9 – гидрозатор.

Для выращивания крупных кристаллов из водных растворов была

разработана методика скоростного выращивания, которая позволила увеличить скорость выращивания кристаллов в несколько раз, по сравнению с классическими методами [21, 22]. В современных установках для скоростного выращивания кристаллов KDP из водных растворов (Рис. 1.2), кристалл закрепляется на вращающемся пьедестале, выполненном из фторопласта. В такой системе осуществляется непрерывное перемешивание всего объема раствора, а образующиеся паразитные кристаллы удаляются в процессе непрерывной фильтрации [23, 59].

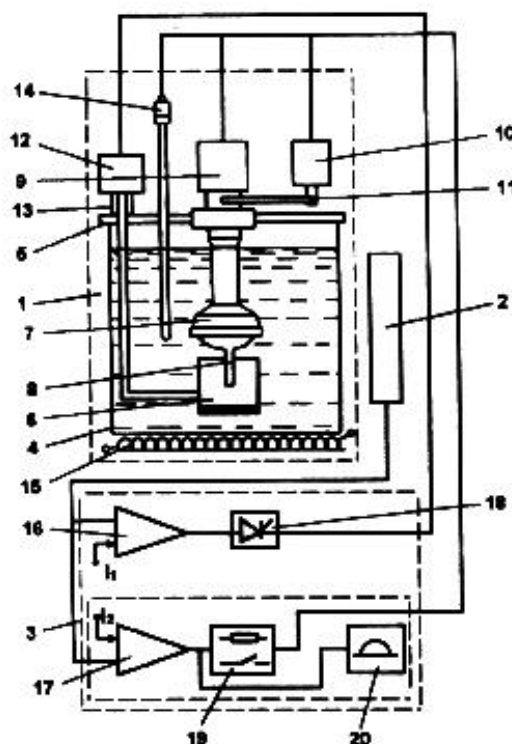


Рис. 1.3 Схема установки для скоростного выращивания кристаллов [60]. 1 – кристаллизатор, 2 – емкость, 3 – помпа, 4 – сопло, 5 – камера, 6 – кристалл, 7 – нагреватель, 8 – крышка кристаллизатора, 9 – двигатель, 10 – подъемный механизм, 11 – термометр, 12, 13 – приводной механизм помпы, 14 – раствор, 15 – ось качания помпы.

Дальнейшее развитие данной методики позволило добиться 20-ти кратного ускорения скорости выращивания кристалла KDP [60]. Было показано, что для процесса роста критическими являются два фактора – чистота исходных реактивов и эффективное омывание всех граней кристалла раствором [15, 17]. В установке, сконструированной авторами [60] (Рис. 1.3), подача раствора на кристалл

осуществлялась при помощи специальной помпы и сопла. Однако эта методика обладает рядом недостатков:

- Сложность конструкции
- Возможность гетерогенного зарождения кристаллов на механизме помпы
- Наличие трущихся элементов может вызывать загрязнение раствора
- Невозможность создать системы с восходящим центральным потоком
- Односторонняя направленность потока жидкости вызывает образование застойных областей в приповерхностном слое
- Для создания более сложной конфигурации потоков потребуется использование либо нескольких помп, либо дальнейшее усложнение конструкции одной помпы

1.2 Воздействие вибрации на процессы выращивании кристаллов

Вибрации – вид механических колебаний, происходящих около точки равновесия, характеризуются амплитудой, много меньшей характеристических размеров осциллирующего тела [24].

Вибрации подразделяют на следующие частотные диапазоны:

- Низкие – менее 200 Гц
- Средние – 200 -2400 Гц
- Высокие – 2400 – 20000 Гц
- Ультразвуковые – выше 20000 Гц

1.2.1 Ультразвуковое воздействие на процесс роста кристаллов

Процесс стимуляции выращивания кристаллов при помощи ультразвука, известный также как сонокристаллизация, имеет достаточно продолжительную историю, первые сообщения о влиянии ультразвука на кристаллизацию датируются 1927 годом [28]. За последние 20 лет научно-исследовательская работа в этой области значительно активизировалась. Были зафиксированы различные эффекты: уменьшение периода индукции и ширины метастабильной зоны,

сужение распределения кристаллов по размерам, повышение воспроизводимости, изменение кристаллической структуры и повышение чистоты кристаллов [27]. Применение ультразвука при выращивании кристаллов методом антирастворителя показало уменьшение необходимого количества антирастворителя [29]. Использование ультразвука также может быть реализовано для получения затравочных кристаллов [30,31]. В случае наличия различных полиморфных модификаций ультразвуковое воздействие может быть использовано для кристаллизации желаемого полиморфа [32, 33].

Точный механизм этих эффектов неизвестен, хотя было предложено несколько механизмов сонокристаллизации. Однако все теории сходятся во мнении, что влияние ультразвуковых волн на кристаллизацию связано не с распространением звуковых волн, а с явлением кавитации. Ультразвуковые волны, вызывают сжатие и разрежение среды. Пузырьки газа, образовавшиеся в фазе разрежения волны, коллапсируют под действием следующей фазы сжатия. Это приводит к локальному повышению давления и температуры. При расширении кавитационного пузыря происходит процесс испарения с его внутренней поверхности.

Один из механизмов предполагает, что испарение растворителя вызывает локальное пересыщение, что приводит к нуклеации [34]. Другой механизм предполагал, что при расширении происходит охлаждение на поверхности пузырьков. Это приводит к большему локальному пересыщению на поверхности. Этого пересыщения достаточно, чтобы вызвать нуклеацию [35]. С другой стороны, некоторые из механизмов были связаны с ударными волнами давления. По данным [36], ударные волны, генерируемые при коллапсе пузырька, выбрасывают молекулы растворенного вещества с высокой силой. Эти молекулы сталкиваются друг с другом и, вероятно, создают кластеры молекул, преодолевая барьер поверхностной и объемной свободной энергии, необходимой для нуклеации. Эти кластеры позже образуют зародыши и ядра.

Другая гипотеза, связанная с ударно-волновым эффектом, предполагает, что

зарождение начинается из-за сегрегации растворенного вещества и растворителя вблизи стенки пузырька. Это вызвано повышением давления, в заключительной фазе коллапса пузырька [37]. Авторы [38] предполагают, что полость пузырька выступает в роли гетерогенного участка для зарождения. Еще присутствуют другие два явления, а именно: дробление и агломерация, которые также происходят во время кристаллизации в результате возбуждения жидкости, вызванного кавитацией. Сообщалось, что воздействие ультразвука на пробы суспензий приводит к разрушению взвешенных частиц [39], авторы же [40] получили обратную картину - металлические частицы агломерировали после столкновений вызванных ультразвуком.

Эффект ультразвукового воздействия на жидкую фазу и термоконвективные потоки сильно зависит от интенсивности этого воздействия, которое значительно уменьшается с увеличением расстояния от источника. Так, при выращивании кристаллов по методу Чохральского (Рис. 1.4), ультразвук, обычно, вводится в расплав через дно тигля, поэтому важно, чтобы интенсивность ультразвука имела оптимальное значение на границе раздела твердое-жидкость. Потери интенсивности УЗ-воздействия, связанные с поглощением средой, можно определить, опираясь на следующую формулу [41]:

$$I = I_0 e^{-2\gamma x}, \quad (1.1)$$

где I – интенсивность колебаний на расстоянии x от источника I_0 – интенсивность колебаний в непосредственной близости от источника, γ – коэффициент поглощения, определяемый по следующей формуле:

$$\gamma = \frac{\omega^2}{2\rho c^3} \left[\left(\frac{4}{3}\eta + \xi \right) + k \left(\frac{1}{c_v} - \frac{1}{c_p} \right) \right], \quad (1.2)$$

где $\omega = 2\pi f$ – циклическая частота колебаний, f – линейная частота колебаний, ρ – плотность жидкой фазы, c – скорость звука в среде, η – динамическая вязкость, $\xi \approx 0,5 \eta$ – вторая вязкость, k – теплопроводность, C_v – изохорная теплоемкость, C_p – изобарная теплоемкость. Для большинства материалов эти потери оказываются

незначительными, так, например, для слоя расплава кремния высотой 40 мм снижение интенсивности составляет менее 1%. Помимо этого, фактором, снижающим интенсивность ультразвукового воздействия, служит его взаимодействие с конвективными потоками. Известно, что введение ультразвука в жидкость приводит к образованию стоячих волн в области цилиндрической формы, находящейся между фронтом кристаллизации и областью ввода колебаний. Радиус этой области соответствует радиусу растущего кристалла. Частицы расплава осциллируют в пучностях стоячей волны, а звуковое давление достигает своего максимального значения в узлах волны, толкая частицы в пучности. При этом частицы расплава не могут переноситься конвективными потоками под фронтом кристаллизации, в результате чего в столбе расплава под фронтом кристаллизации формируется периодически неоднородное распределение состава расплава, наследуемое в той или иной степени растущим кристаллом.

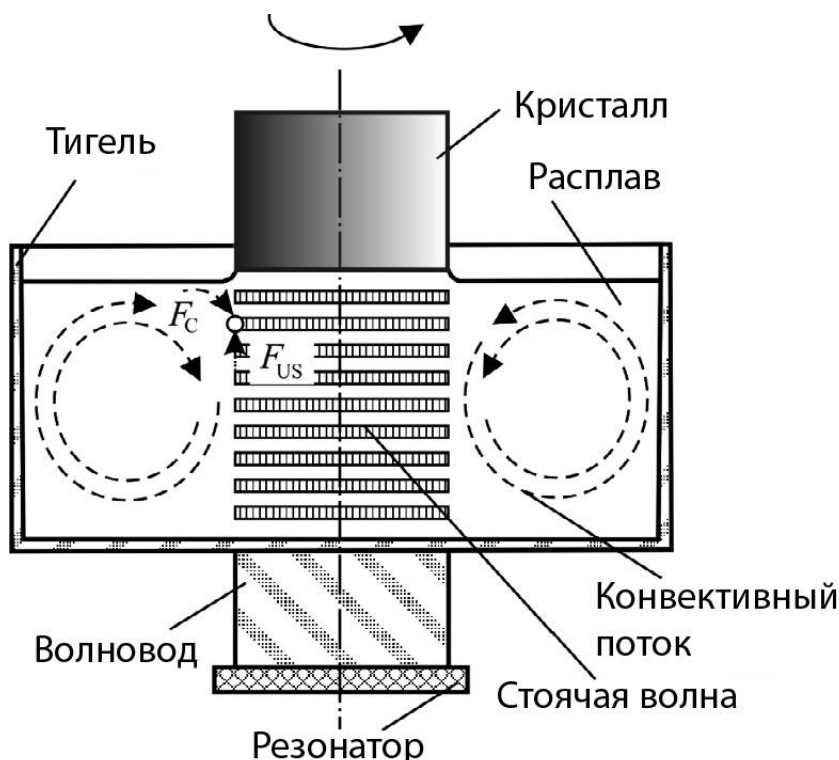


Рис. 1.4 Схема взаимодействия ультразвуковых волн с конвективными потоками [41].

Эти условия могут обеспечить большую силу ультразвука, чем сила сопротивления конвекции F_c . Сила F_{us} , действующая на частицу расплава в стоячей

ультразвуковой волне рассчитывается по уравнению:

$$F_{US} = \pi R^2 (kR) \rho v^2 \left[\frac{\rho_p + \frac{2}{3(\rho_p - \rho)}}{2\rho_p + \rho} - \frac{\rho \xi^2}{3\rho_p \xi_p^2} \right], \quad (1.3)$$

где R – радиус частицы, k – волновое число, ρ – плотность жидкости, v – скорость частицы в ультразвуковой волне, ρ_p – плотность частиц, ξ и ξ_p – скорости распространения звука в жидкости и в твердом, соответственно. Таким образом, применение ультразвука может быть обусловлено наличием нежелательных конвективных потоков, которые негативно влияют на процесс выращивания кристалла.

Применение ультразвукового воздействия при выращивании кристаллов арсенида галлия GaAs [66] методом Чохральского привело к стабилизации условий роста, выравниванию фронта кристаллизации и исчезновению полос роста (Рис. 1.5).

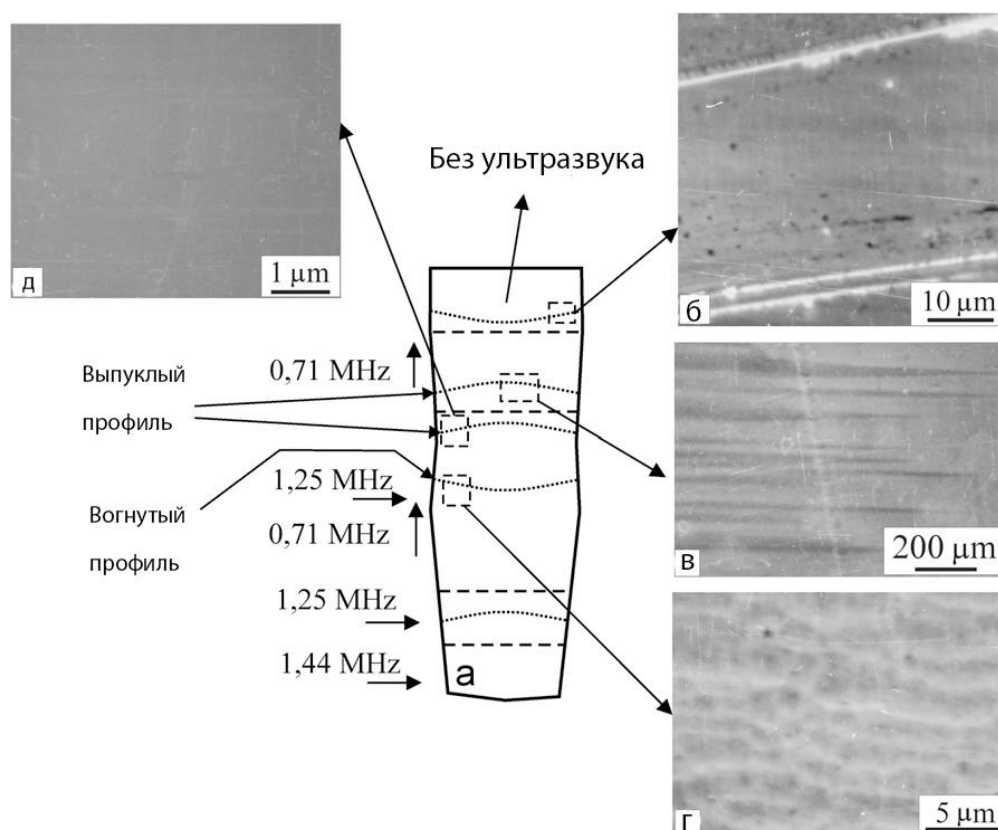


Рис. 1.5 Кристалл InSb(а), с участками, выращенными без применения ультразвука (б), односторонним вертикальным направлением УЗ воздействия (в), двусторонним воздействием с выпуклым фронтом кристаллизации (г) и вогнутым фронтом (д) [67].

Выращивание кристаллов InSb [66] методом Чохральского показало, что приложение ультразвука в ортогональных направлениях оказывает существенное влияние на процесс кристаллизации. Происходит изменение профиля фронта кристаллизации с выпуклого на вогнутый, при уменьшении интенсивности воздействия, происходит обратный переход. Таким образом, можно подобрать оптимальные значения, при которых фронт кристаллизации станет плоским. Помимо этого, также удалось значительно уменьшить полосы роста.

1.2.2 Влияние акустических колебаний на процесс роста кристаллов

С точки зрения современной теории зарождения кристаллов [26], рассмотрение влияния акустических колебаний стоит начать с классического уравнения энергии Гиббса

$$dG = -SdT + VdP, \quad (1.4)$$

где G – энергия Гиббса, S - энтропия, V - объем, P - давление. Воздействие акустических волн на жидкую фазу выражается во флуктуациях ΔP давления P в жидкой фазе, что, в свою очередь, приводит к колебаниям ΔP_j давления P_j внутри j – мерного зародыша. Соответственно, с учетом того, что при постоянстве $\langle (\Delta P_j(z,t))^2 \rangle$, среднее значение ΔP_j внутри периода колебаний. усредненный период звуковой волны составит $\Delta P_j(x,t)=0$, энергию Гиббса j – мерного зародыша при помощи разложения в ряд Тейлора можно описать следующей формулой:

$$G_j(P + \Delta P_j) = G_j(P) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 G_j}{\partial P^2} \right)_T \langle (\Delta P_j)^2 \rangle \quad (1.5)$$

Отсюда, путем простых математических преобразований было выведено уравнение, описывающее работу образования зародыша в условиях акустических вибраций:

$$W_{j*} = \varepsilon x^2 \left(1 - \frac{2}{3} x \right) - \varepsilon x \left(x + \frac{\sigma_{kT}(n)}{3r_0} \right) p^2, \quad (1.6)$$

где x – безразмерный радиус, k_T – изотермическая сжимаемость вещества зародыша, p^2 – безразмерное среднеквадратичное давление, r_0 – критический радиус в отсутствии акустического воздействия, σ – коэффициент поверхностного натяжения, а параметр энергии ε определяется по следующей формуле:

$$\varepsilon = 4\pi\sigma r_0^2 \quad (1.7)$$

В случае отсутствия вибрационного воздействия $p^2=0$, а $x(0)=1$, соответственно из уравнения (1.6), получим:

$$W_{j^*} = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 (v_1(n))^2}{(k_B T \ln S)^2}, \quad (1.8)$$

где $v_1(n)$ – объем, занимаемый одной молекулой в зародыше, k_B – константа Больцмана. Данное уравнение соответствует принятому в классической теории нуклеации. В случае же, если на жидкую фазу производится вибрационное воздействие, p^2 становится больше нуля, а $x(p)$, соответственно, уменьшается, это, в свою очередь приводит к уменьшению критического радиуса зародыша.

$$r_j = x r_0 \quad (1.9)$$

Совместный рост p^2 и уменьшение $x(p)$ приводит к уменьшению работы образования критического зародыша W_{j^*} , это приводит к увеличению скорости образования зародышей J .

Среднее время одного периода акустической волны определяется по формуле:

$$\langle (P)^2 \rangle = (1/2)(\Delta P)_0^2 \cos^2 (n\pi z/L), \quad (1.10)$$

где z – пространственная координата, L – амплитуда волн. Так как величина, соотносимая с колебаниями давления $\langle (\Delta P)^2 \rangle$, зависит от z , эффект акустических вибраций распространяется неравномерно в объеме жидкой фазы. Предположим, что в контейнер подается воздействие, частота которого $\omega_1 = \pi v/L$, совпадает с фундаментальной частотой колебания самого контейнера, т.е. $n=1$. В этом

случае величина $\langle(\Delta P)^2\rangle$ в центре ($z=1/2$) соответствует минимальному значению амплитуды, тогда как значение $\langle(\Delta P)^2\rangle$ у стенки ($z=0$ и $z=L$) соответствует максимальному. Следовательно, в случае параллельной геометрии пластины – источника волн, области наибольшего влияния акустических вибрации на нуклеацию должны концентрироваться вдоль стенок емкости, а не в центре.

Дополнительно следует отметить, что воздействие акустического давления зависит от сжимаемости, $k_T(n)$, фазы зародыша, которая для твердых веществ лежит, обычно, в диапазоне от 10^{-6} атм $^{-1}$ до 10^{-5} атм $^{-1}$ [25]. В настоящее время в наиболее доступных источниках звука максимальная интенсивность составляет около 190 дБ, что соответствует амплитуде звукового давления, $\Delta P_0=1$ атм.

$$p^2 = 2/9 (k_T n)^2 \langle(\Delta P)^2\rangle \quad (1.11)$$

Исходя из уравнения (1.11), если ядро, содержащее твердое вещество, подвергнется воздействию с максимальной интенсивностью звука, то едва ли будет достигнуто значение $p^2 = 10^{-11}$, в то время, как из уравнения (1.6) явно видно, что этого воздействия не хватит для сколько бы то ни было заметного изменения W_j . Для заметных изменений величина $k_T(n)$ должна достигнуть минимальной отметки в 10^{-1} атм $^{-1}$.

Для полноценного рассмотрения влияния вибрационного воздействия на жидкую фазу следует учитывать возможность ассоциации компонентов жидкой фазы. Так в работе [63], авторы обнаружили увеличение теплоты кристаллизации при введении АНВ в расплав NaNO_3 . Исследование проводилось методом ДТА (Рис. 1.6).

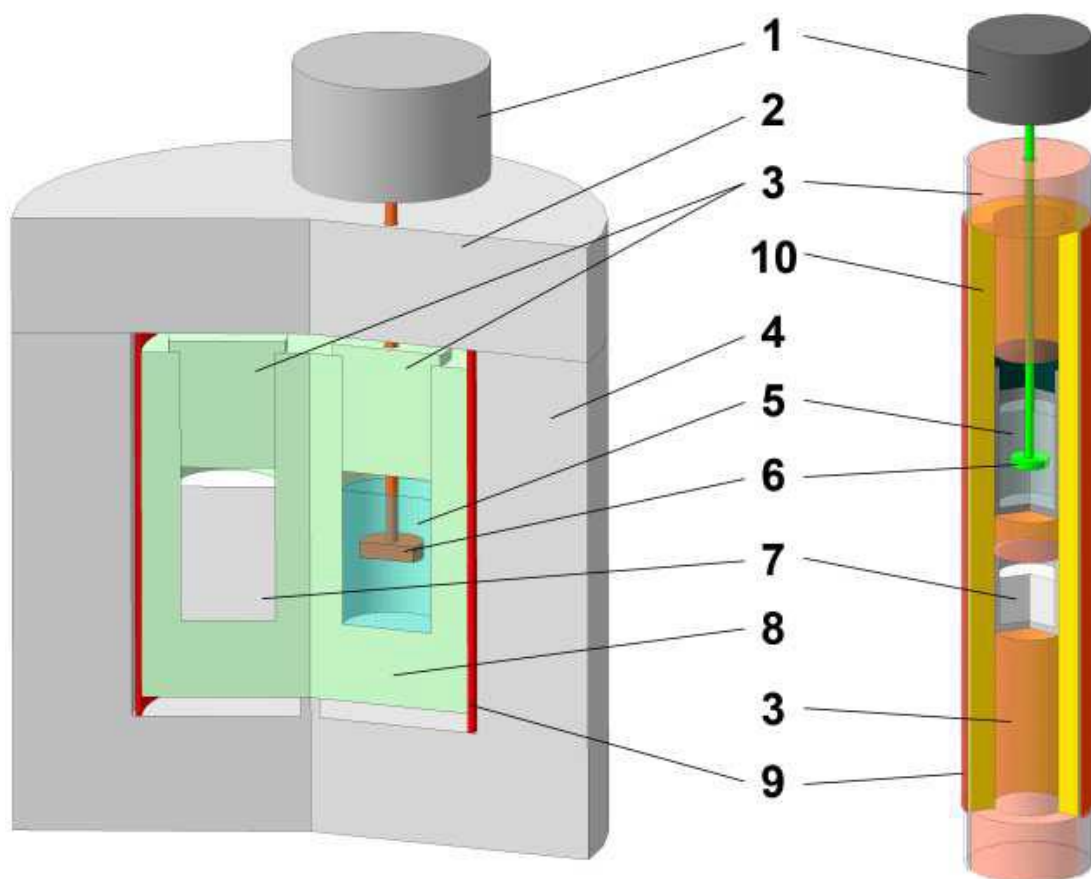


Рис. 1.6 Схема установки для измерения ДТА [63]. 1-вибрационный механизм, 2,4-теплоизоляция, 3-крышки измерительной ячейки, 5-расплав, 6-вибрационный диск, 7-порошок Al_2O_3 , 8-измерительная ячейка, 9-терморезистивный нагреватель, 10-толстостенная стальная трубка.

Эксперимент проводился следующим образом: 0,5 моль $NaNO_3$ помещалось в алюминиевую ячейку с толщиной стенок 10 мм, внутренний диаметр ячейки 28 мм. Диаметр вибрационного диска составлял 17 мм, диаметр стержня 4 мм погружался в расплав. Для уменьшения тепловых потерь, связанных теплопередачей, ячейка была обернута кварцевой ватой, толщина слоя 10 мм. Вибрационное воздействие вводилось при помощи модифицированного динамика номинальной мощностью 5 Вт и источника НЧ сигнала. Теплота кристаллизации измерялась в диапазоне скоростей охлаждения 20-400 К/час. Относительная погрешность измерений не превышала 5%.

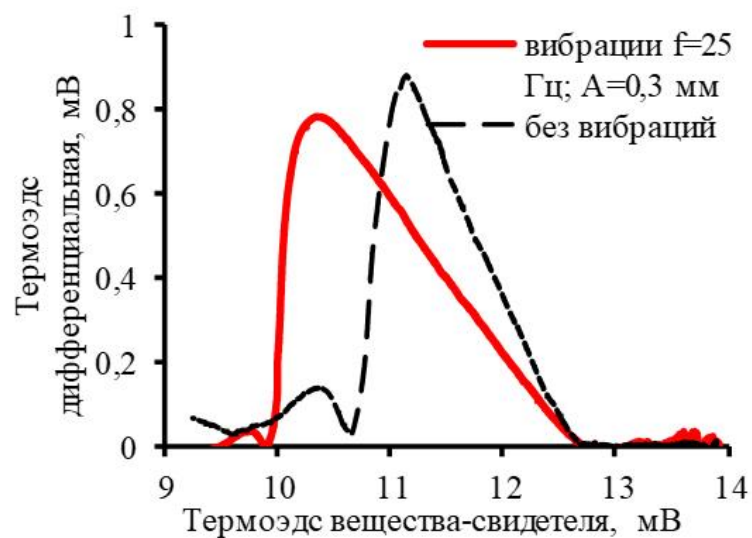


Рис. 1.7 Дифференциальные кривые охлаждения измеряемых образцов NaNO_3 относительно Al_2O_3 , скорость охлаждения 80 К/час [63].

Теплота кристаллизации, измеренная для образцов с введением АНВ, оказалась на 31% больше, по сравнению с образцом без введения АНВ (Рис. 1.7).

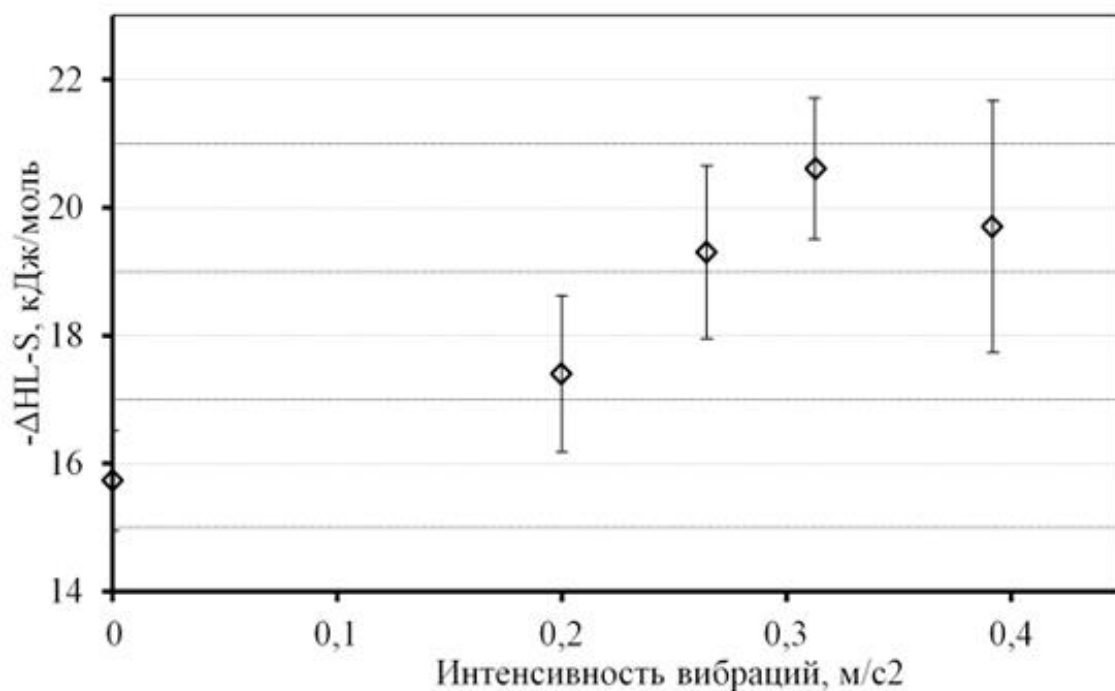


Рис. 1.8 Зависимость теплоты кристаллизации NaNO_3 от интенсивности вибрационного воздействия [63].

Интенсивность вибрационного воздействия определялась по формуле:

$$I = A * f^2, \quad (1.12)$$

где A -амплитуда, мм, f -частота вибраций, Гц. Максимальное отклонение теплоты кристаллизации наблюдалось при интенсивности $0,315 \text{ м/с}^2$ (Рис. 1.8).

Схожие результаты были получены для системы CdTe, разница составила 26%. Для определения причины этого явления, авторами было проведено исследование спектров комбинационного рассеяния света для расплава NaNO_3 с введением АНВ и без (Рис. 1.9).

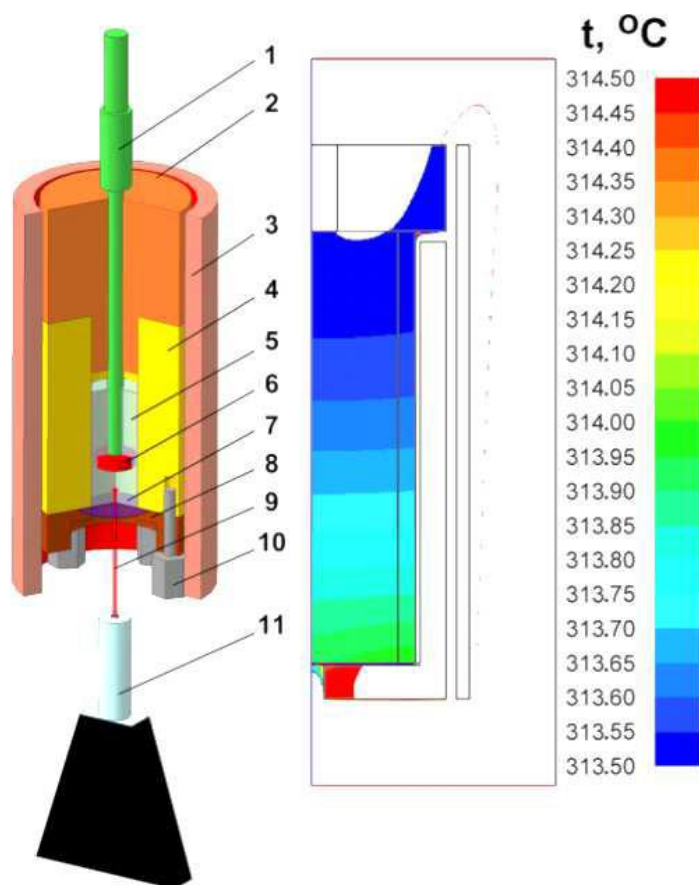


Рис. 1.9 Схема установки для змерения спектров КРС расплава NaNO_3 с возможностью введения АНВ (слева) и профиль распределения температуры в ячейке (справа) [63]. 1-шток, 2-теплоизоляция, 3-резистивна печь, 4-ячейка, 5-расплав, 6-вибрационный диск, 7-кварцевое окно, 8-дно ячейки, 9-лазер, 10-крепление, 11-зонд.

В дне сборной ячейки было установлено кварцевое окно, толщиной 0,3 мм, через которое производилось измерение, фокусное расстояние составляло 7,5 мм.

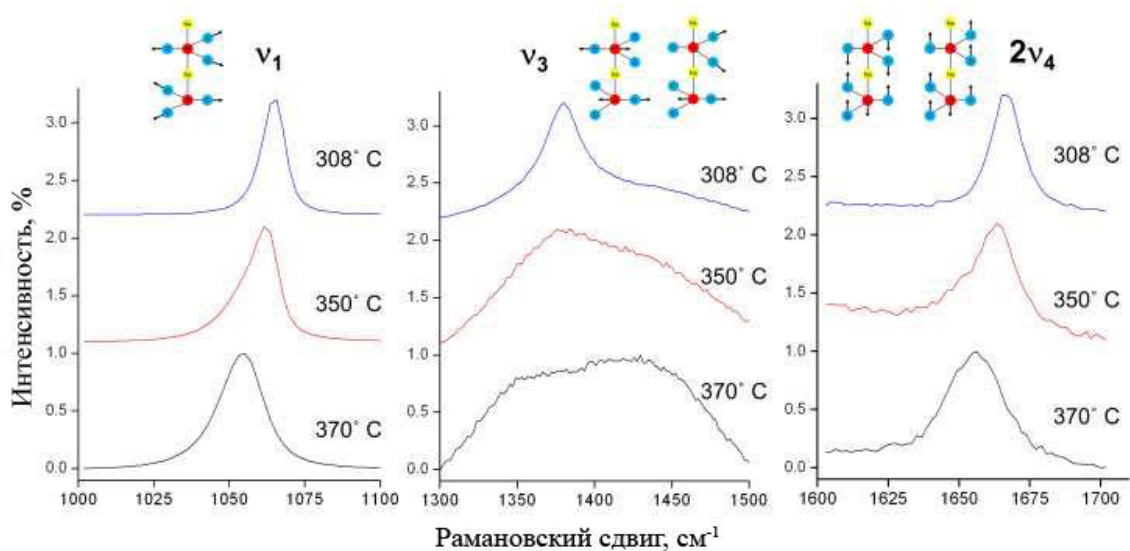


Рис. 1.10 Спектры КРС расплава нитрата натрия без вибрационной активации [63].

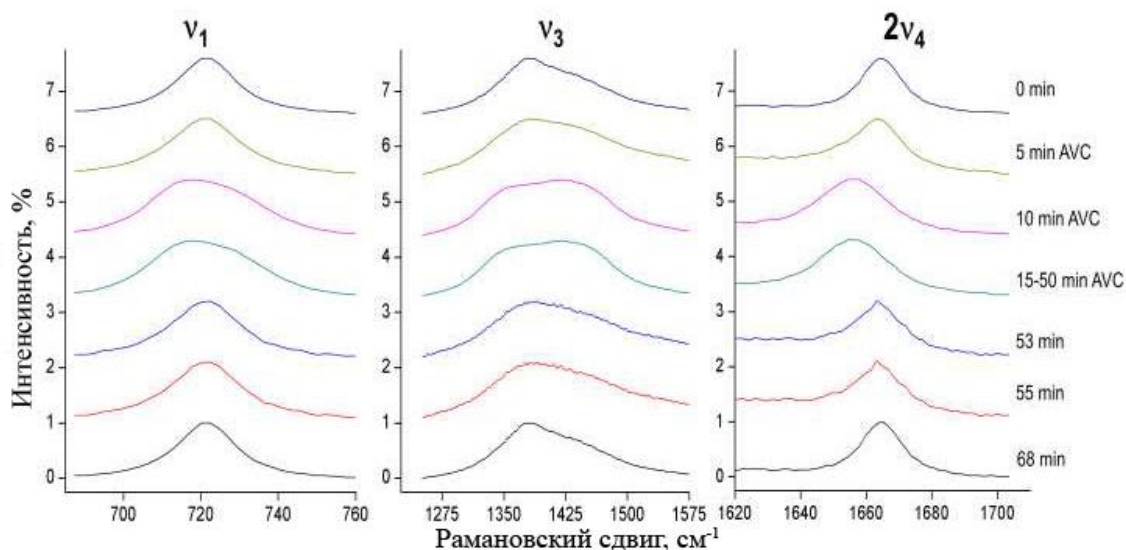


Рис. 1.11 Спектры КРС расплава нитрата натрия при АНВ активации [63].

Результаты измерения подтвердили, что при АНВ активации происходит изменение структуры расплава (Рис. 1.10, Рис. 1.11), которое сопровождалось ростом параметра полной ширины на полувысоте FWHM. Также было обнаружено, что данное явление носит обратимый характер (Рис. 1.2). При этом время необходимое на активацию расплава примерно в два раза выше обратного перехода.

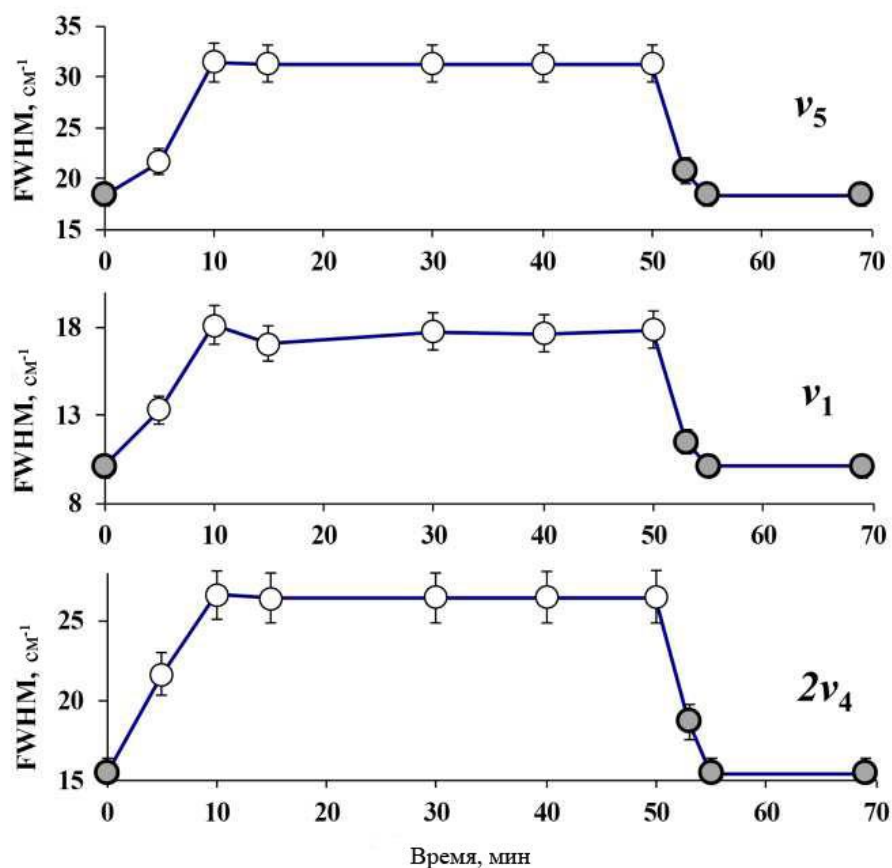


Рис. 1.12 Зависимость показателя FWHM вибрационных мод NaNO_3 от времени с АНВ активацией и после её отключения [63].

Исходя из полученных данных, было показано, что вибрационное воздействие с частотой 25 Гц и амплитудой 0,3 мм, соответствует температурному нагреву на 30-40°.

По мнению авторов, причинами описываемого явления состоит в разрушении кластеров (Рис. 1.13, Рис. 1.14).

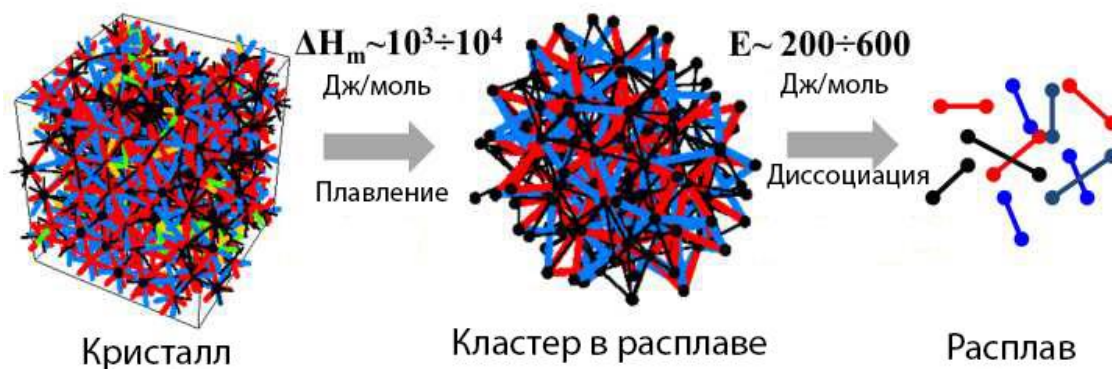


Рис. 1.13 Схема измерения структуры в процессе плавления [63].

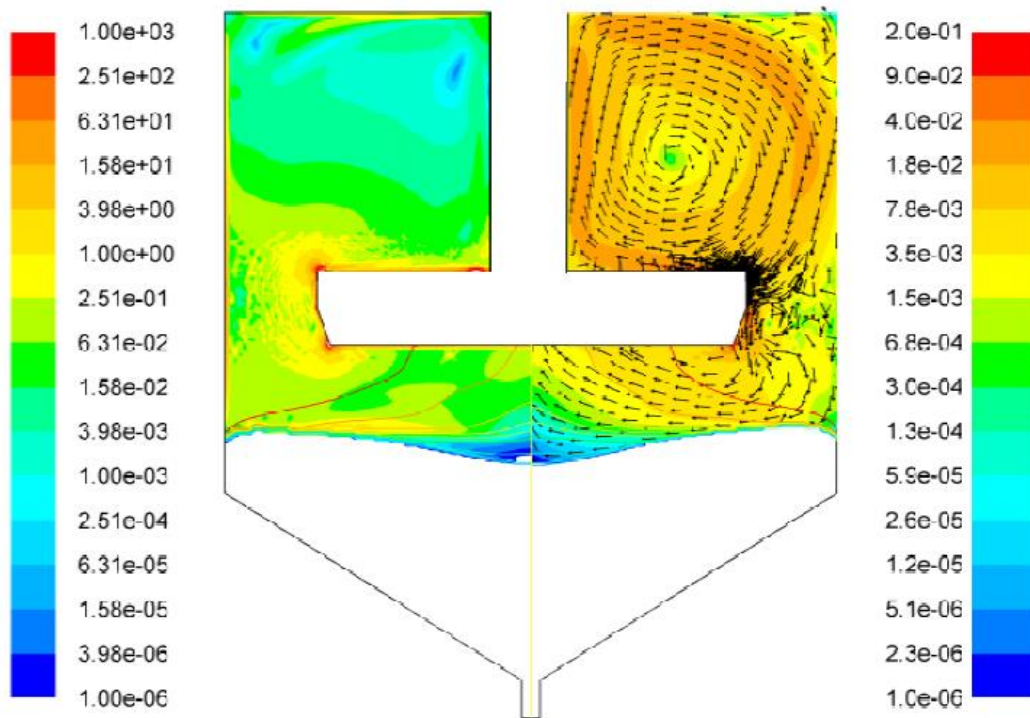


Рис. 1.14 Распределение энергии вязкой диссипации (слева) и скоростей вынужденных потоков (справа) [63].

Скорость деформации жидкости (S) является производной скорости. Для несжимаемых жидкостей S описывается скоростью смещения слоёв относительно друг друга.

$$S^2 = 2(\varepsilon_{11}^2 + \varepsilon_{22}^2 + \varepsilon_{33}^2 + 2\varepsilon_{23}^2 + 2\varepsilon_{31}^2 + 2\varepsilon_{12}^2), \quad (1.13)$$

где ε_{ij} -компоненты тензора скорости деформации. Силы вязкого трения пропорциональны S . Энергия, необходимая для преодоления трения (w -удельная скорость вязкой диссипации, измеряемая в Вт/м³) пропорциональна S^2 .

$$w = \mu S^2, \quad (1.14)$$

где μ - кинематическая вязкость. Для всего объема расплава рассчитан суммарный показатель вязкой диссипации по выражению:

$$P_w = \int_{(V)} w dV \quad (1.15)$$

Показатель вязкой диссипации (P_w) можно отнести к диссоциации кластеров

в расплаве. Анализ распределения P_w в различных областях расплава показывает, что большая часть энергии индуцируется в зоне вокруг колеблющегося тела – вибрационного диска. Во время движения диска параметр вязкой диссипации (P_w) резко возрастает, особенно на кромках диска. Максимальное значение P_w на кромке диска достигается за время, составляющее $1/8$ периода колебаний, в то время как интегральное значение P_w во всем объеме расплава достигает максимума на $1/4$ времени от начала периода колебания.

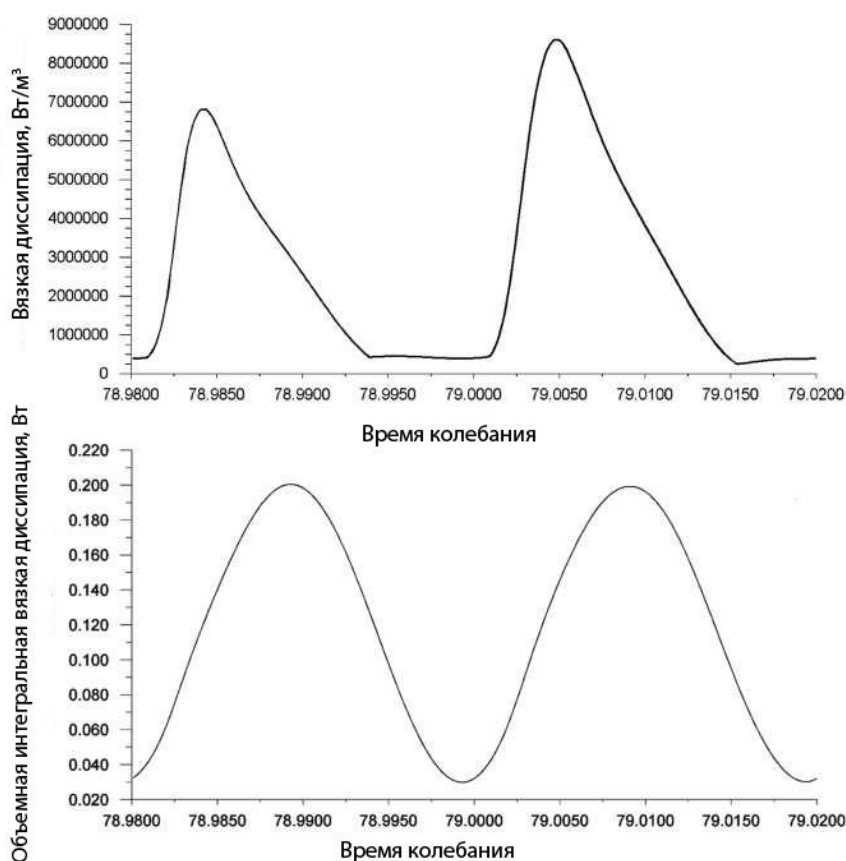


Рис. 1.15 Зависимость вязкой диссипации и объемной интегральной вязкой диссипации от времени [63].

Разница в высоте пиков на Рис. 1.15 может быть объяснено асимметрией в колебательной конфигурации диска: перемещение вниз (первая $1/2$ периода) диска.

Увеличение интенсивности колебаний (I_{vib}) приводит к перераспределению скоростей вязкой диссипации в расплаве – происходит увеличение интенсивности вязкой диссипации в области над диском, вблизи стенки тигля и

цилиндрического штока. Таким образом, можно предположить, что острая кромка диска непрерывно разрушает кластеры и выбрасывает диссоциированные частицы в объем расплава. С учетом конечной скорости ассоциации через некоторое время будет достигнуто равновесие между концентрациями кластеров и отдельных частиц во всем объеме расплава.

Очевидно, что увеличение интенсивности колебаний в пределе приведет к полной диссоциации расплава.

1.2.3 Низкочастотное воздействие на жидкую фазу

Низкочастотным называют вибрационное воздействие, частота колебаний которого лежит в диапазон 0-200 Гц. Характерной особенностью такого воздействия является значение длины волны, которая значительно превышает характеристический размер контейнера.

Первые упоминания о попытках применения низкочастотных колебаний в рамках процесса выращивания кристаллов относятся к 1955 г. [42]. В данной работе автор добился увеличения скорости роста кристаллов хлорида калия из водного раствора в несколько раз за счет такого воздействия. Затравочный кристалл закреплялся на леске и совершал периодические осевые колебания.

В дальнейшем идея получила свое развитие в области выращивания кристаллов из расплава. В работе [43] рассматривается возможность применения техники аксиальных вибраций при выращивании кристаллов методом Чохральского.

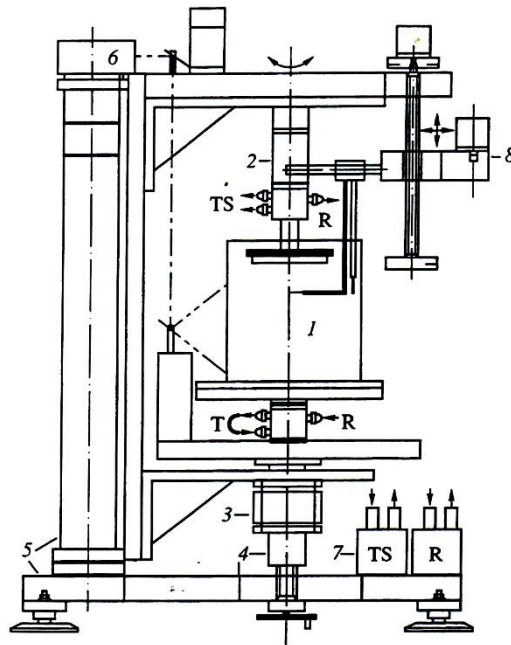


Рис. 1.16 Схема установки ТГ – 2 для выращивания кристаллов [43] 1 – тигель, 2 – узел вращения и подачи вибраций на кристалл, 3 – узел вращения тигля, 4 – узел перемещения тигля, 5 – внешняя рама, 6 – система визуализации, 7 – система термостабилизации тигля TS, 8 – механизм контроля параметров системы.

Авторами была разработана установка для выращивания кристаллов ТГ – 2 (Рис. 1.16), позволяющая подавать на кристалл контролируемые вибрации, производить независимое вращение кристалла и тигля. Для моделирования использовался тигель, изготовленный из оргстекла, заполненный водно-глицериновой смесью, в которую погружался имитатор кристалла, схема эксперимента приведена на Рис. 1.17.

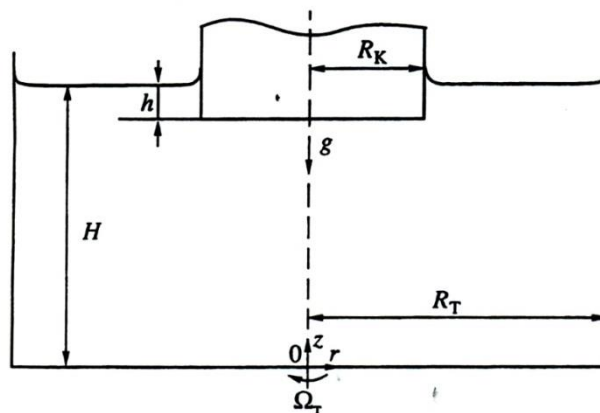


Рис. 1.17 Схема эксперимента [43], R_K – радиус кристалла, R_T – радиус тигля, H – высота жидкости, h – высота заглубления кристалла.

Частота вибраций варьировалась в диапазоне 0 – 300 Гц, амплитуда – 0 - 1,5

мм.

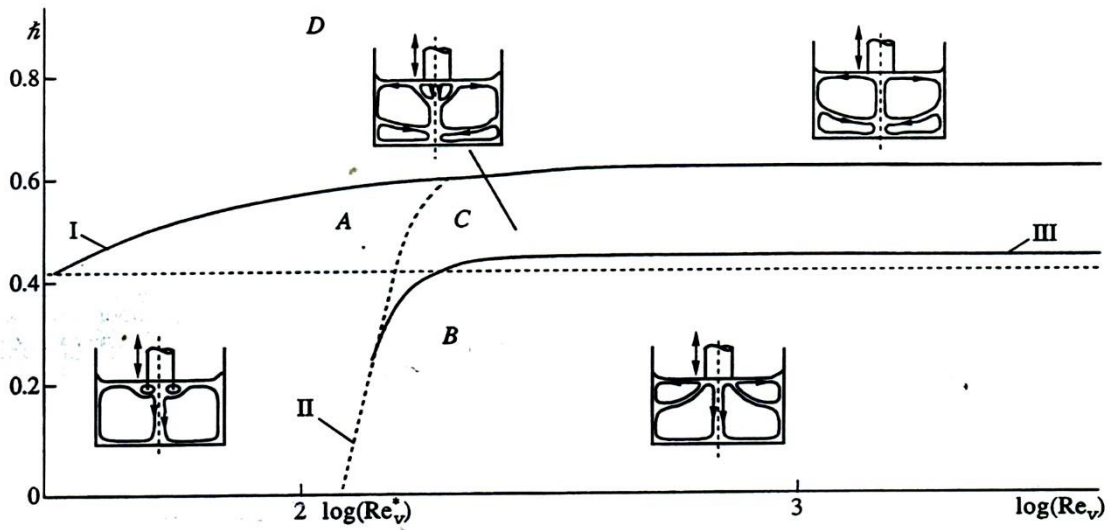


Рис. 1.18 Диаграмма эволюции потоков при увеличении интенсивности вибрационного воздействия [43].

Как показали результаты экспериментов Рис. 1.18, Рис. 1.19, при увеличении интенсивности вибрационного воздействия картина конвективных потоков претерпевает сильные изменения, возникают течения на поверхности и в объеме расплава.

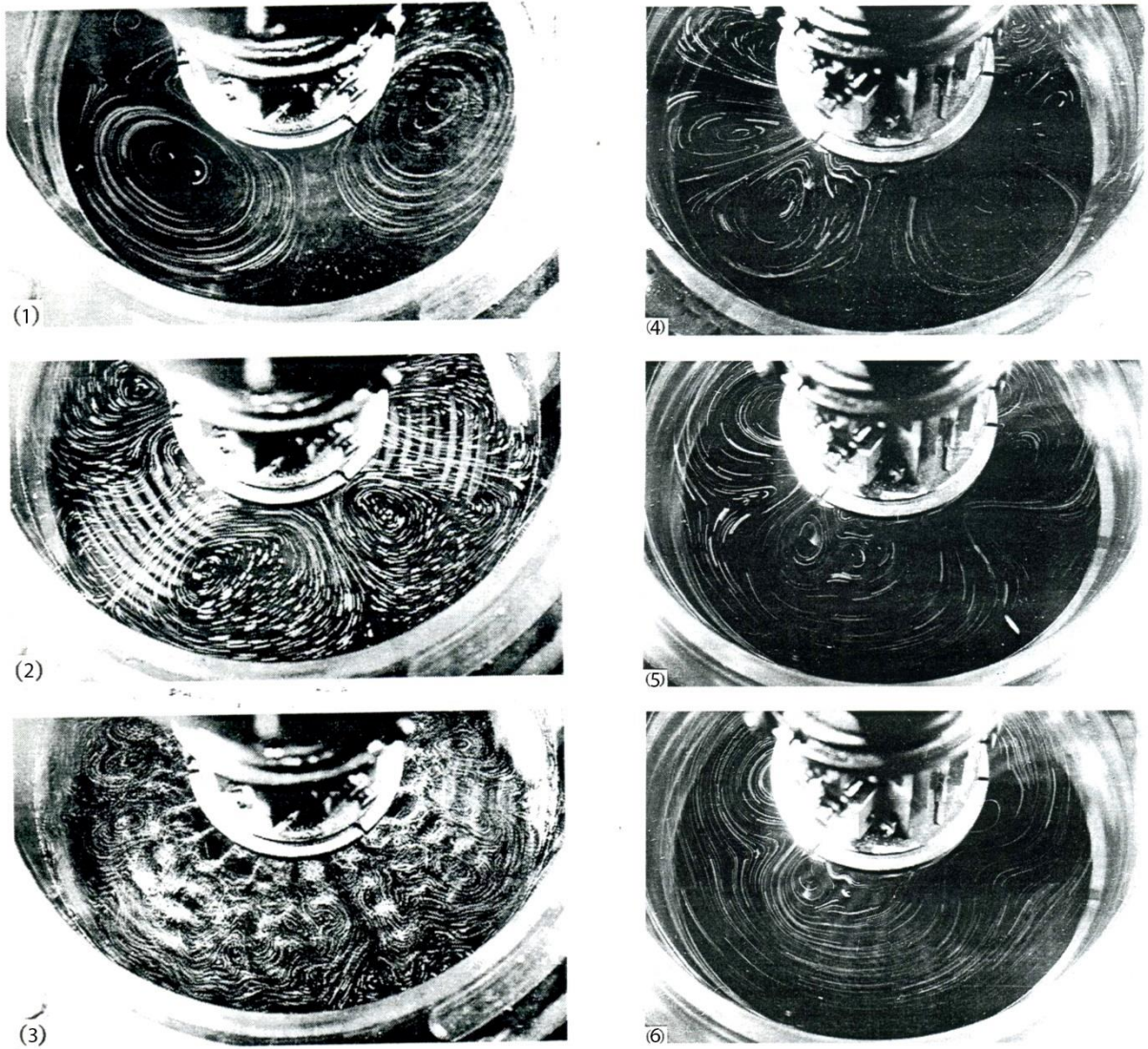


Рис. 1.19 Результаты моделирования [43],вибрационного воздействия (1-3) и комбинации вибрационного воздействия и вращения (4-6) 1 – $f = 50$ ГЦ, $A = 100$ мкм, 2– $f = 20$ ГЦ, $A = 300$ мкм, 3– $f = 30$ ГЦ, $A = 1000$ мкм, 4 – $\Omega = 0$ об/мин, $f = 60$ ГЦ, $A = 130$ мкм, 5 – $\Omega = 0,83$ об/мин, $f = 60$ ГЦ, $A = 130$ мкм, 6 – $\Omega = 1,67$ об/мин, $f = 60$ ГЦ, $A = 130$ мкм.

Также были проведены эксперименты с одновременной подачей вибраций на кристалл и вращением тигля, в такой конфигурации степень перемешивания дополнительно возрастала за счет движения пристеночных слоев.

Были попытки применить данную технологию и к выращиванию кристаллов методом Бриджмена. [44]. Схема установки для выращивания кристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$ с применением техники аксиального низкочастотного колебания контейнера приведена на Рис. 1.20.

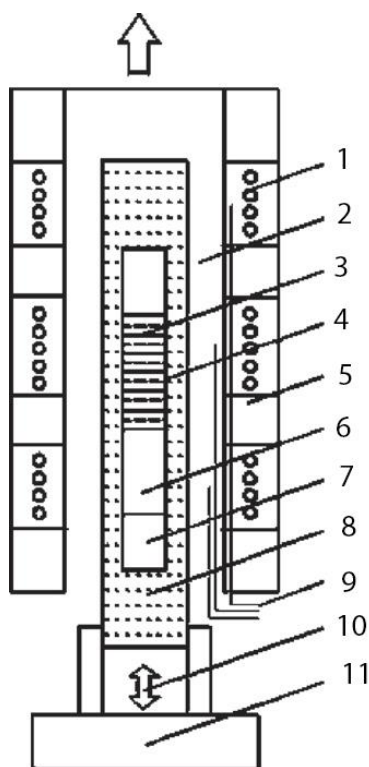


Рис. 1.20 Установка для выращивания кристаллов методом Бриджмена с применением техники аксиального низкочастотного колебания контейнера [44].

Вибрации подавались на контейнер с растущим кристаллом через подставку, на которой был установлен тигель. Частота колебаний составила 50 Гц, а амплитуда 70 мкм. На образцах, вырезанных из выращенных кристаллов, были измерены плотности дислокаций и спектры пропускания. Применение вибраций привело к увеличению прозрачности на 10% и уменьшению плотности дислокаций на 50%.

Следующим этапом развития технологии низкочастотного вибрационного воздействия на жидкую фазу при выращивании кристаллов методом Чохральского стала разработка метода аксиального низкочастотного вибрационного воздействия АНВ [45], суть которого состояла во введении в расплав вибрирующего тела Рис. 1.21.

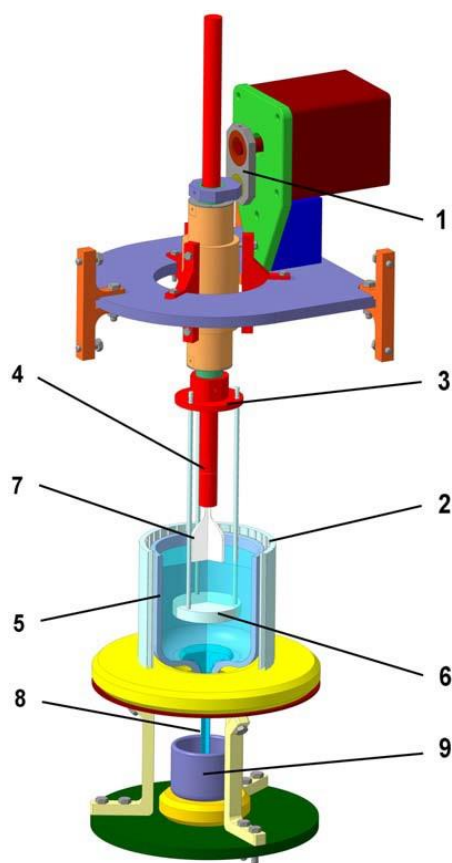


Рис. 1.21 Модель установки для выращивания кристаллов методом Чохральского с применением техники аксиального низкочастотного вибрационного воздействия [45]. 1 – механический вибратор, 2 – тепловой узел, 3 – осциллирующий шток, 4 – механизм вытягивания кристалла, 5 – тигель, 6 – осциллирующий диск, 7 – кристалл, 8 – трубка для слива расплава, 9 – приемник расплава.

Материалом для исследования был выбран нитрат натрия, так как он обладает низкой температурой плавления, невысокой агрессивностью и низкой летучестью. Первым этапом стало компьютерное моделирование, результаты которого приведены на Рис. 1.22. Как видно, нитрат натрия в условиях естественной термоконвекции склонен к образованию выпуклого фронта кристаллизации, однако, при использовании метода аксиального низкочастотного вибрационного воздействия, удалось добиться получения плоского и, даже, несколько вогнутого фронта кристаллизации. При этом в объеме расплава возникают развитые потоки.

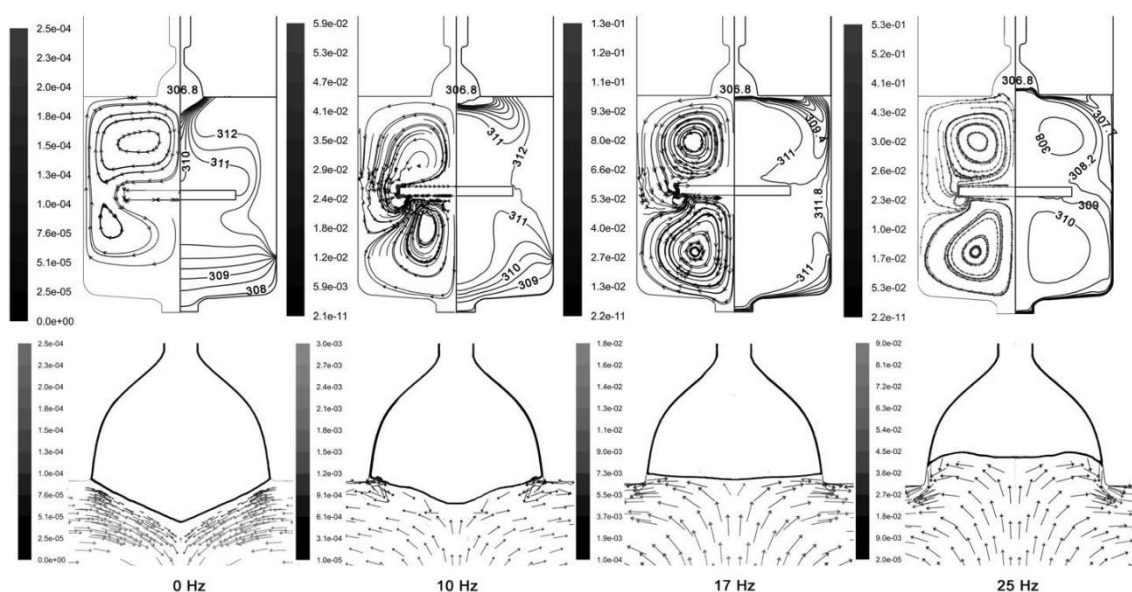


Рис. 1.22 Результаты компьютерного моделирования процесса выращивания кристаллов нитрата натрия с введением низкочастотных вибраций [45].

Численное моделирование процесса роста приводилось с использованием программного обеспечения FLUENT (version 6.3) и метода конечных объемов с неоднородной адаптивной сеткой для осесимметричной системы. На первом этапе рассчитывалась система без расплава, с учетом материалов системы. В результате, была получена модель распределения температуры на внутренней стенке тигля. Сравнение экспериментально измеренного профиля температуры с рассчитанным показало, что отклонение составило не более 0,5 К. Далее полученные данные использовались в качестве граничных условий при моделировании параметров теплопереноса в жидкой фазе внутри тигля.

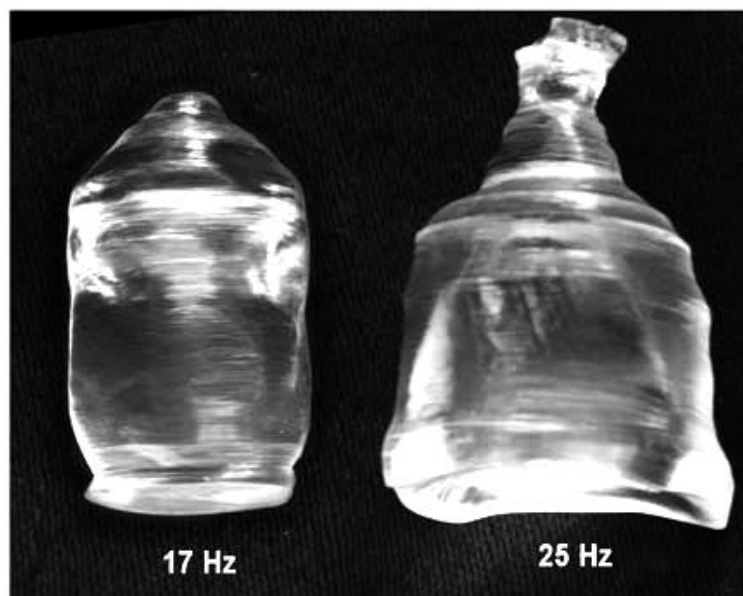


Рис. 1.23 Фотографии выращенных кристаллов [45].

Выращивание кристаллов (Рис. 1.23) при температурных и вибрационных режимах, использованных при моделировании (Рис. 1.22) показало, что фронт кристаллизации для каждого случая достаточно точно совпадает с расчетным температурным профилем. Структурное качество выращенных кристаллов было исследовано методом селективного травления (Рис. 1.24) и методом комбинационного рассеяния света (Рис. 1.25).

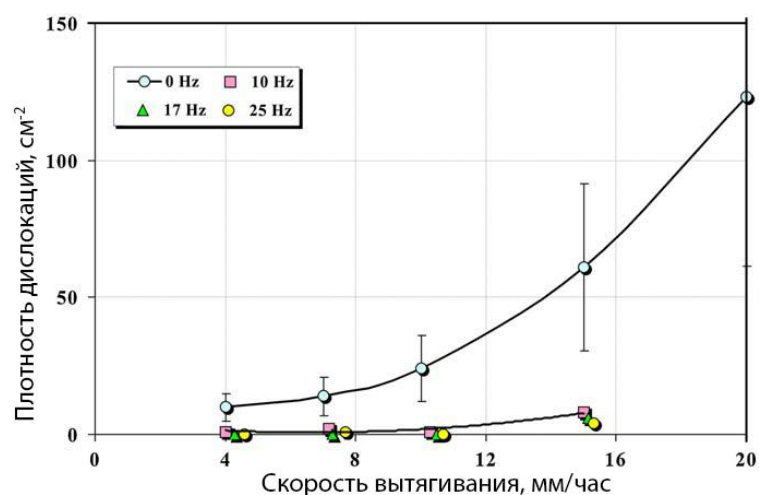


Рис. 1.24 Результаты измерения плотности дислокаций в кристаллах NaNO_3 выращенных в условиях естественной конвекции и с применением АНВ [45].

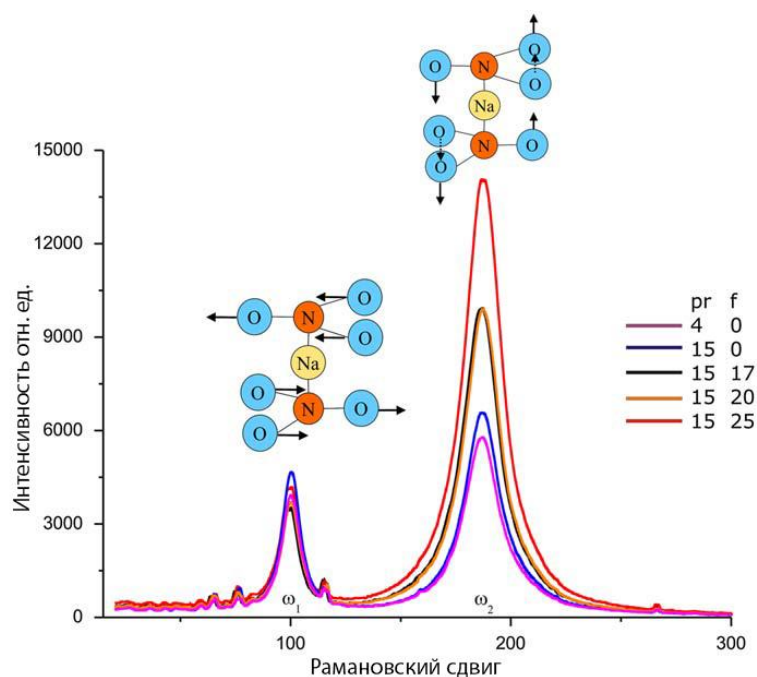


Рис. 1.25 Спектры КРС выращенных кристаллов, pr – скорость вытягивания, f – частота вибрационного воздействия [45].

Наименьшей плотностью дислокаций, составившей $\sim 10 \text{ см}^{-2}$, обладал кристалл, выращенный при скорости вытягивания 4 мм/час, однако все АНВ-кристаллы, выращенные при скоростях вытягивания меньше 10 мм/час, обладали крайне низкими плотностями дислокаций. При этом значения FWHM пиков комбинационного рассеяния для АНВ-кристаллов оказались значительно меньше, чем у безвибрационных кристаллов, что также говорит о высокой степени структурного совершенства.

В работе [46] была проведено моделирование процесса выращивания кристаллов CdTe методом VGF при АНВ активации расплава.

Модель установки, позволяющей выращивать кристаллы CdTe с контролем парциального давления Cd и введением аксиальных низкочастотных вибраций, представлена на Рис. 1.26.

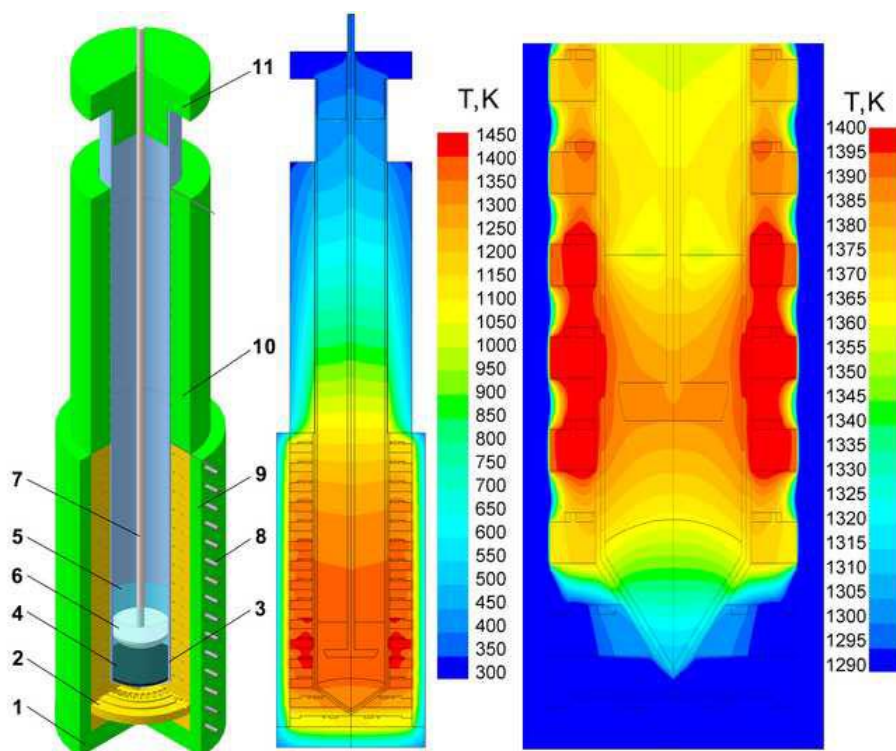


Рис. 1.26 Тепловой расчет установки для выращивания кристаллов CdTe методом ВГФ с применением техники АНВ [46]. 1 - корпус, 2-пластинчатые резистивные нагреватели, 3-графитовый реактор, 4-кристалл, 5-расплав, 6-вибрационный диск, 7-шток вибрационного механизма 8 - токовод, 9 - теплоизоляция, 10 - термопара, 11 - термо-изолирующая пробка.

Представленная установка состояла из цилиндрической печи с 15 независимыми зонами, установленным внутри нее графитовым реактором заполненным расплавом CdTe и графитовым штоком, и диском. Верхняя часть печи закрывалась термоизолирующей пробкой. Общее количество ячеек для половины осесимметричной модели составило 35000 штук.

Для исследования гидродинамического состояния системы в условиях вибрационного воздействия были проведены физическое и компьютерное моделирование ростовой системы, результаты которых приведены на Рис. 1.27.

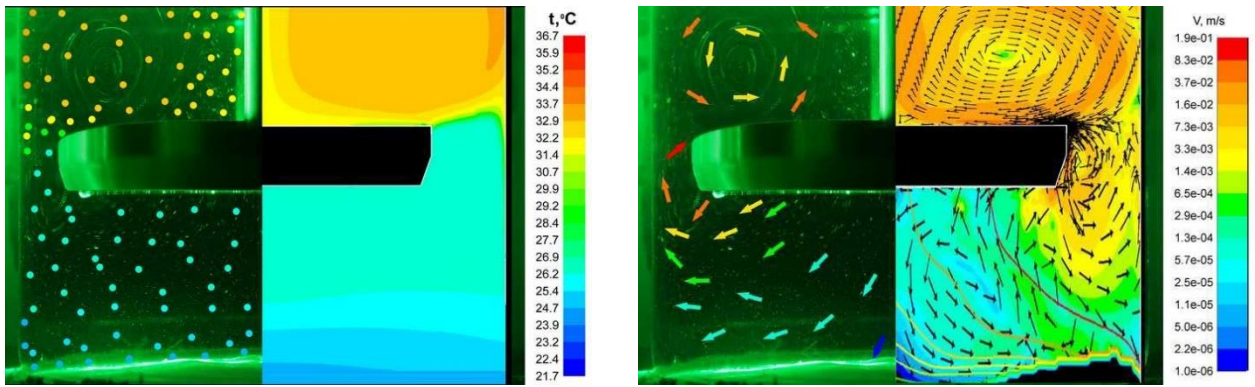


Рис. 1.27 Результаты физического (слева) и компьютерного (справа) моделирования профилей температур и скоростей для системы в условия применения вибрационного воздействия при амплитуде 0,35 мм и частоте 25 Гц [46].

При использовании диска специальной формы удалось добиться получения высокоскоростных потоков в верхней части тигля при значительно более низких скоростях в области под диском. Как видно на Рис. 1.28 (слева), в отсутствие вибрационного воздействия фронт кристаллизации имеет ярко выраженный вогнутый профиль, что приводит к разным нежелательным явлениям, таким как образование паразитных кристаллов, каверн и т.д. В случае же применения вибрационного воздействия Рис. 1.28 (справа), удастся добиться плоского фронта кристаллизации.

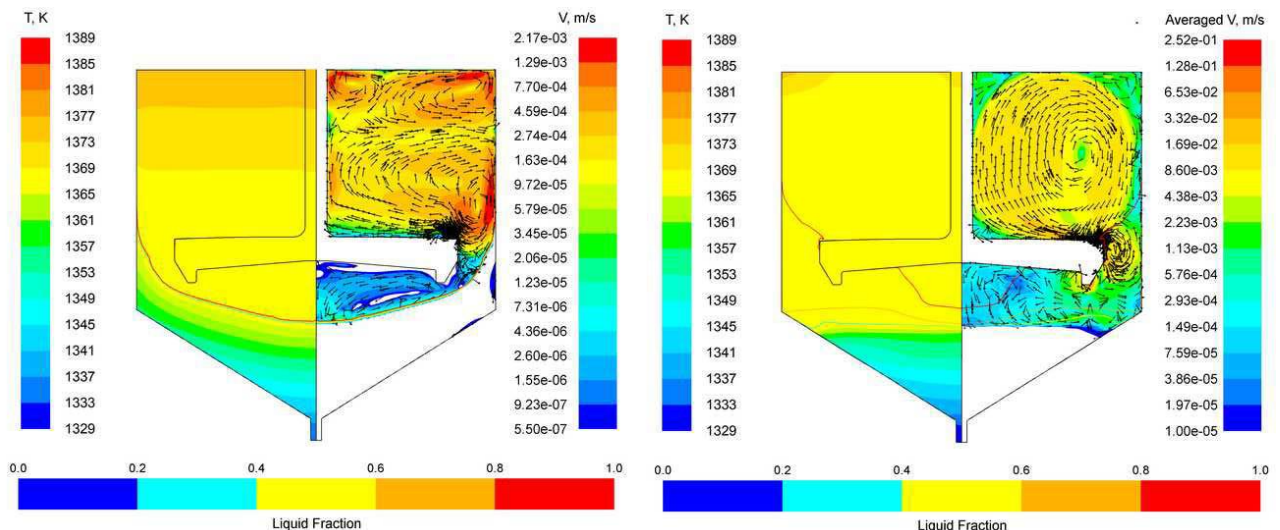


Рис. 1.28 Результаты компьютерного моделирования ростовой системы при выращивании кристалло GaN каким методом VGF с АНВ активацией жидкой фазы [46].

Авторами [47] была разработана модель установки для выращивания кристаллов германия с возможностью применения к расплаву высокомоощных магнитных полей и аксиальных вибраций с использованием в качестве вибрирующего тела – графитового колокола Рис. 1.29.

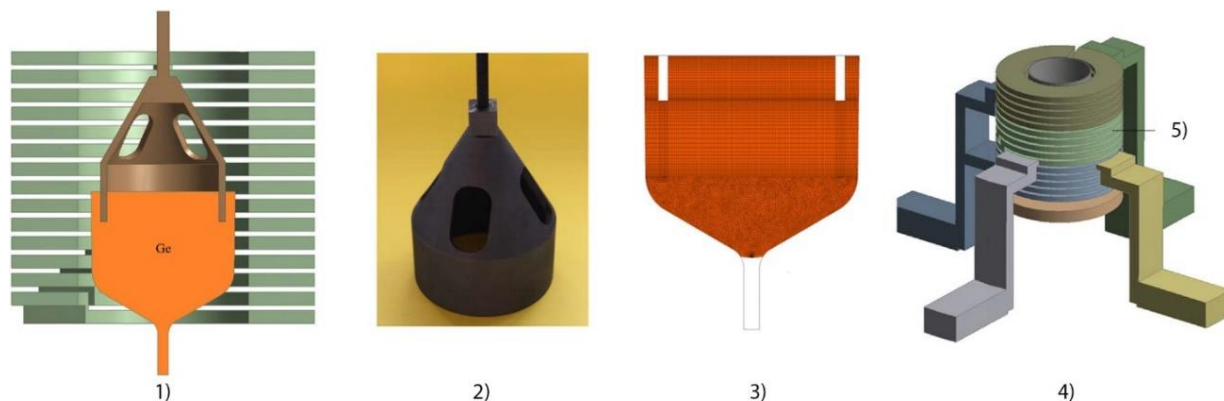


Рис. 1.29 Модель установки для выращивания кристаллов Ge. [47] (1, 2) Модель усановки для выращивания кристаллов методом ВГФ с применением осциллирующего графитового колокола, 3)- вертикальный разрез локальной 3D модельной сетки, 4)-тепловой узел, 5)- запатентованная система ТМФ KRISTMAG[©].

Данная установка позволяла выращивать кристаллы германия массой до 4 кг и диаметром до 100 мм. Графитовый колокол погружался в расплав на 20 мм, центральная печь была снабжена системой ТМФ KRISTMAG[©] для возможности создания перемещаемого магнитного поля. Дополнительные резистивные нагреватели устанавливались под и над тиглем. Частота вводимых вибраций составляла 10 Гц при амплитуде 1 мм. В случае использования магнитного поля частота составляла 20 Гц, сдвиг фазы между колебаниями вектора магнитного поля-100°.

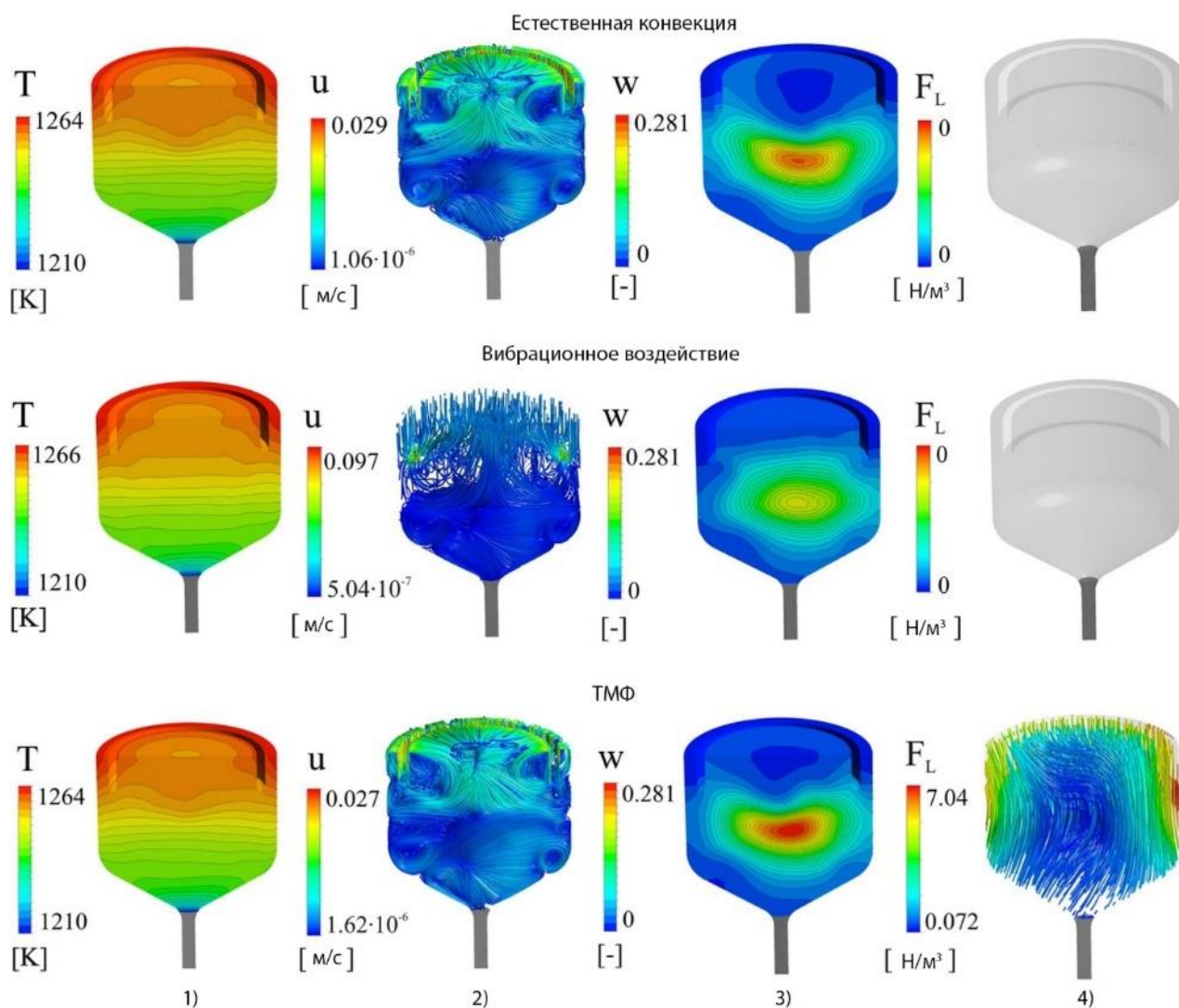


Рис. 1.30 Моделирование процесса выращивания кристаллов [47]. 1)- Распределение температур, 2)-распределение потоков, 3)-массовая доля трейсера, 4)-распределение плотности силы Лоренца.

Результаты моделирования (Рис. 1.30) показали, что применение аксиальных низкочастотных вибраций ведет к увеличению скоростей течений в расплаве по сравнению, как с режимом естественной конвекции, так и в случае использования метода ТМФ, приводит к уменьшению пограничного диффузионного слоя и, наконец, улучшает осевое концентрационное распределение примесей.

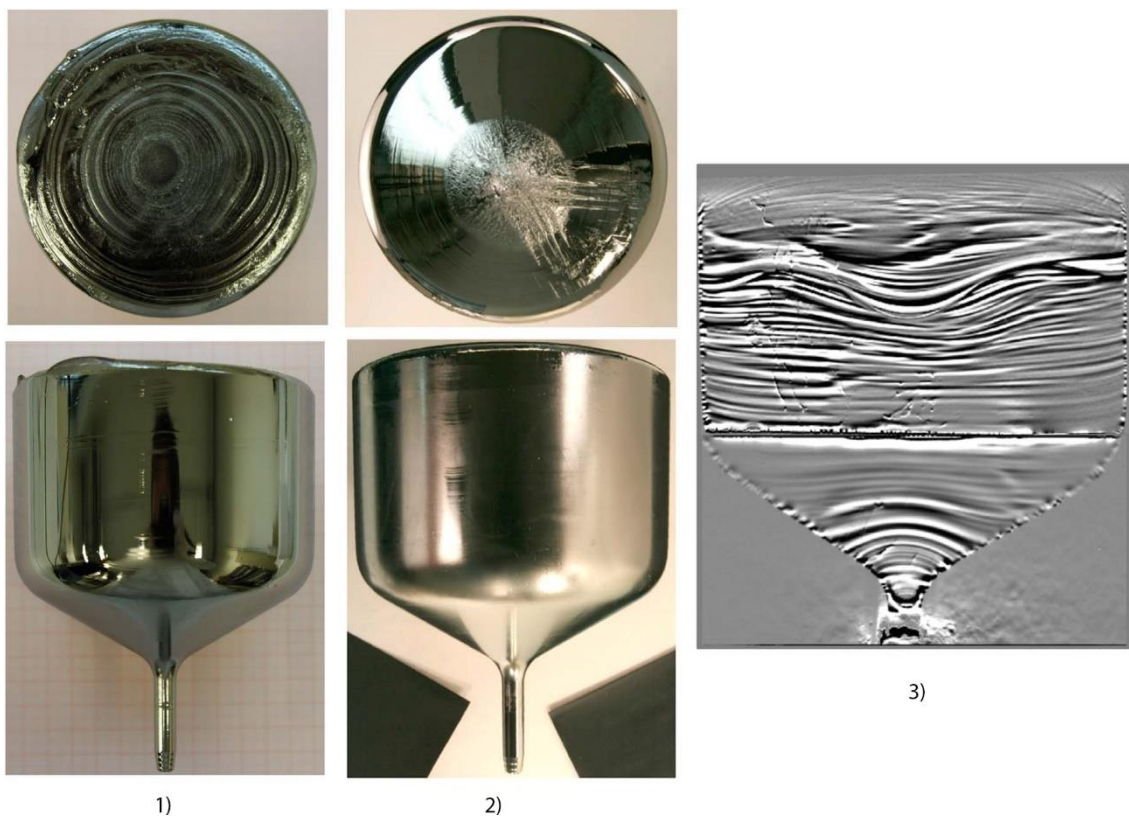


Рис. 1.31 1)-кристалл германия, выращенный при помощи комбинированного метода АНВ + ТМФ, 2)-кристалл, выращенный при помощи метода ТМФ, 3)-рентгеновская топография кристалла, выращенного с применением АНВ [47].

По результатам моделирования были определены оптимальные параметры и выращены кристаллы с использованием комбинированного метода АНВ+ТМФ и, с использованием только метода ТМФ, для исследования влияния данных методов на распределение примеси. Для этого каждый из кристаллов был легирован сурьмой. Результаты исследований аксиального и радиального распределения приведены на Рис. 1.32 и Рис. 1.33.

Исследования показали, что использование комбинированного метода значительно улучшает как аксиальное, так и радиальное распределение примесей и приближает их к равновесному.

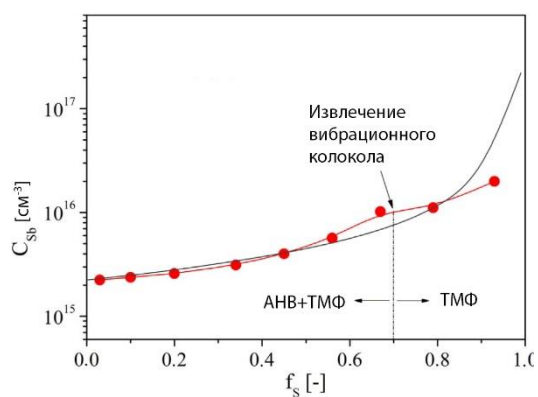


Рис. 1.32 Аксиальное распределение сурьмы в кристалле германия, выращенного с применением комбинированной техники АНВ+ТМФ в сравнении с равновесным распределением [47].

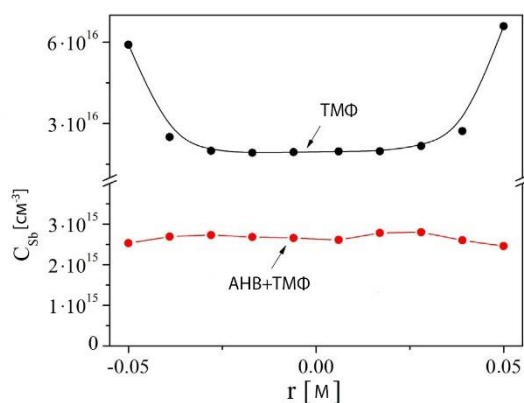


Рис. 1.33 Радиальное распределение сурьмы в кристаллах германия выращенных с использованием метода ТМФ и комбинированного метода АНВ+ТМФ [47].

1.3 Выбор объектов исследования

Как уже отмечалось выше, при выращивании кристаллов из водных растворов существует ряд проблем, связанных с неоптимальными режимами тепло-массообмена. В разделе 1.2 показано, какие методы используются для решения схожих проблем при выращивании кристаллов из расплавов, показаны достижения, полученные при использовании техники АНВ. Для комплексного исследования воздействия аксиального низкочастотного воздействия на процесс выращивания кристаллов из водных растворов было решено исследовать два материала перспективных с точки зрения промышленного использования. Ими стали молибдат лития и сульфат калия-кобальта гексагидрат.

1.3.1 Молибдат лития

Молибдат лития является перспективным материалом для применения в качестве элемента приемника в криогенных сцинтилляционных болометрах [48] и датчиках влажности [64]. Кристаллы Li_2MoO_4 относят к тригональной сингонии и пространственной группе $R\bar{3}_2$, с кристаллической решеткой - типа фенакита, параметры ячейки $a = 1,4362$ нм, $c = 0,9602$ нм, $Z = 18$ [54]. Основными методами

получения кристаллов молибдата лития из конгруэнтного расплава являются метод Чохральского [49] и метод Бриджмена [50]. Температура плавления кристалла составляет 701°C. Синтез шихты в работах [49, 50] проводили путем смешения стехиометрических количеств Li_2CO_3 и MoO_3 с дальнейшим нагревом до 450°C и выдерживанием при этой температуре в течение 5-10 часов. Кристаллы выращивались методом Чохральского в условиях низкого градиента температуры LTG CZ [49] с применением платиновой оснастки на воздухе при градиенте температуры 0,05-0,1 °C/см. Скорость вытягивания составляла 0,3 мм/час, время ростового процесса 300 часов. Диаметр кристалла составил 55 мм, длина 100 мм.

Водный раствор молибдата лития характеризуется относительно высоким значением вязкости $12,3 \times 10^3 \text{ Па} \cdot \text{с}$ [51] при плотности 1,4 г/см³ и ретроградной растворимостью, высоким значением растворимости и слабой её зависимостью от температуры [52].

Таблица 1.1 – Данные о растворимости Li_2MoO_4 [52].

Температура, °C	Растворимость, мас. %
0	45,24
20	44,30
25	44,81
30	44,26
40	43,83
98	42,50

1.3.2 Сульфат калия-кобальта гексагидрат

Кристаллы сульфата никеля гептагидрата $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и солей Туттона, применяются в современных приборах, функционирующих в «солнечно слепой» области спектра 200 - 300 нм, таких как системы активной противоракетной защиты, аппараты для локации лесных пожаров, контроля озонового слоя и высоковольтных линий электропередачи [53]. В массовом производстве, в основном, применяются кристаллы сульфата никеля гептагидрата и сульфата калия-кобальта гексагидрата, так как оптический фильтр, собранный из элементов,

изготовленных из этих кристаллов, полностью исключает возможность засвечивания в других областях спектра, кроме желаемой [55]. Кристаллы относятся к моноклинной сингонии, пространственной группе $P2_1/c$, $Z=2$. Фазовая диаграмма тройной системы приведена на Рис. 1.34.

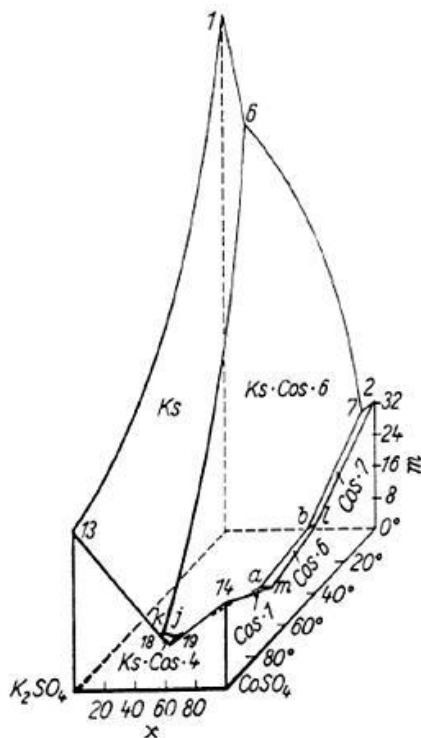


Рис. 1.34 Фазовая диаграмма системы $K_2SO_4 - CoSO_4 - H_2O$ [56].

Растворимость сульфата калия-кобальта гексагидрата описывается формулой [55]:

$$c = (8,3 \pm 0,6) + (0,423 \pm 0,013) \times T, \quad (1.16)$$

где c – концентрация сульфата калия-кобальта гексагидрата, мас.%, T – температура, $^{\circ}C$.

Кристаллы $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ были впервые выращены [65] из водных растворов. Выращивание осуществлялось путем охлаждения раствора (скорость охлаждения не более $0,02^{\circ}C/сут$) при низких пересыщениях. В работе [53] описано исследование примесного состава выращенных кристаллов сульфата калия-кобальта гексагидрата. Было обнаружено увеличение концентрации ионов Rb, Ca, Ni, Mn, Zn и незначительное уменьшение концентрации Mg, Cu, Al.

Исследование влияния рН на процесс кристаллизации показало, что при значении рН=3.5 и более наблюдается включение маточного раствора в {010}, {100}, {201} секторах роста. При рН=2.5 включения почти отсутствовали, а при рН менее 1.5 вновь наблюдались включения раствора в секторе {010}. У образцов выращенных кристаллов было измерено пропускание в диапазоне 200-900 нм (Рис. 1.35). Наилучшие результаты продемонстрировал кристалл, выращенный при рН=2.3, пропускание в УФ области ~80%.

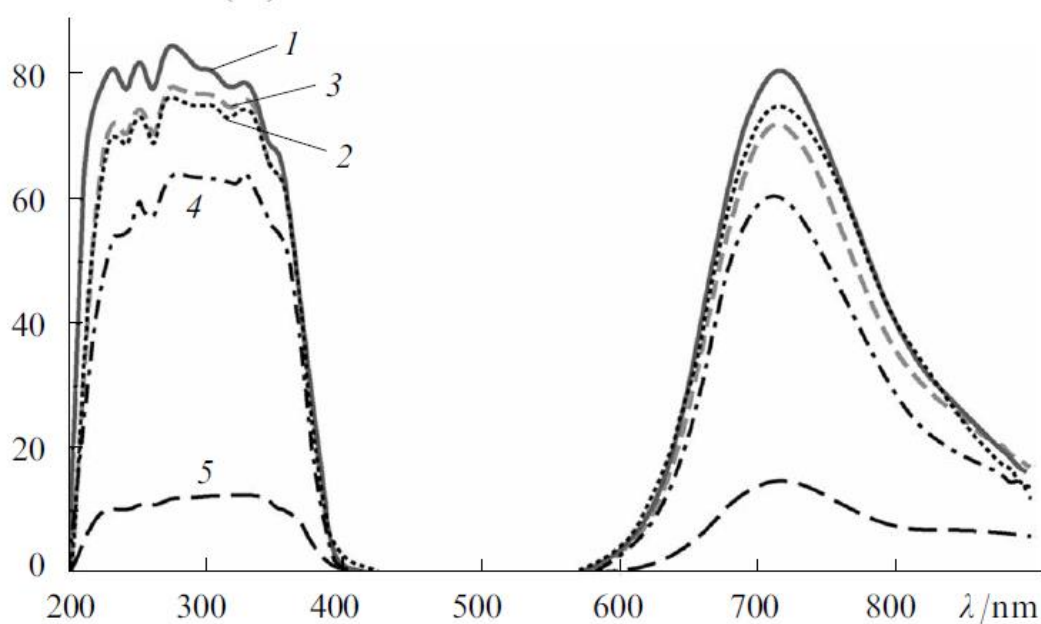


Рис. 1.35 Спектр оптического пропускания кристаллов, выращенных при: 1-рН 2.3, 2- рН 2.9, 3- рН 3.5, 4- рН 4.1, 5-рН 5.5 [55].

Блокирующее воздействие примесей наблюдалось уже при пересыщении 1,8-2,0 %, что приводило к образованию видимых дефектов в растущих кристаллах, при скорости движения раствора 15-20 см/с. В результате из 5 л раствора удалось получить кристаллы весом до 530 г (Рис. 1.36), во всех случаях наблюдалось активное запаразививание. Результаты рентгеновской топографии (Рис. 1.37) показали, что в секторах {201} и {110} наблюдаются включения раствора, помимо этого, четко различимая граница между секторами свидетельствует о неравномерном распределении примесей гранями [110] и [201]. Время выращивания составило 70 часов, скорость создания пересыщения 0,355 г/час.

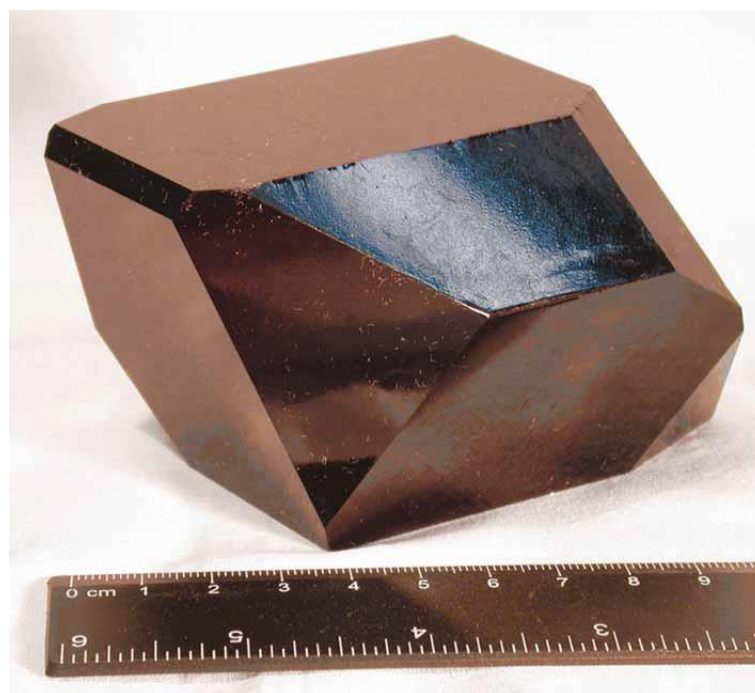


Рис. 1.36 Фото кристалла $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [53].

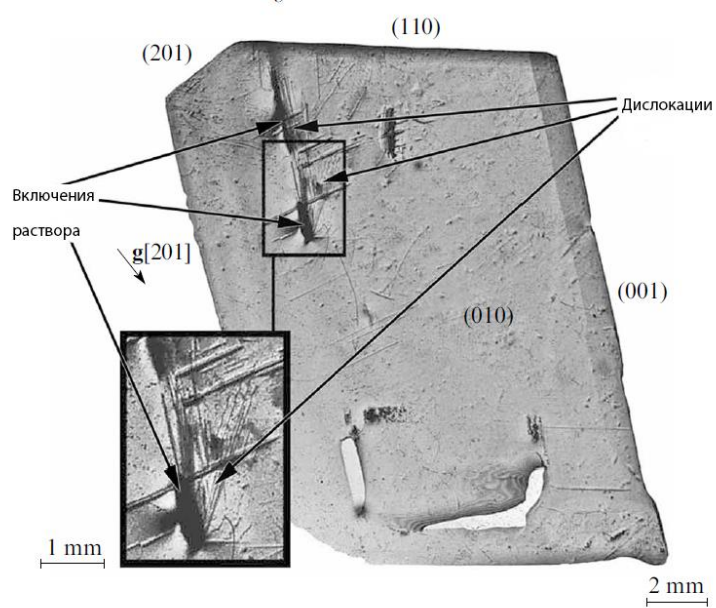


Рис. 1.37 Рентгеновская топография кристалла $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [53].

1.4 Выводы из обзора литературы

Технология выращивания кристаллов из водных растворов, обладает рядом существенных недостатков, таких как относительно низкая скорость кристаллизации, снижение структурного качества и эксплуатационных характеристик выращиваемых кристаллов из-за захвата растворителя. Для решения этих проблем был разработан метод скоростного выращивания, основной идеей которого является выращивание кристаллов из сильно пересыщенных растворов. Одним из требований, необходимых для реализации этого метода является значительное уменьшение толщины диффузионного слоя. Был испытан ряд методов, таких как применение разного рода перемешивающих механизмов и ультразвукового воздействия, призванных улучшить параметры теплопереноса. Однако эти методы либо не позволяют реализовать полноценный контроль параметров течений и одновременно регулировать интенсивности и направление потоков в различных областях ростового объема, либо являются сложными с технической точки зрения, что затрудняет их промышленное использование.

Применение технологии аксиального низкочастотного вибрационного воздействия показало достаточно много положительных эффектов при выращивании кристаллов из расплава. Было продемонстрировано улучшение структурного качества, уменьшение количества включений у выращенных кристаллов. Результаты компьютерного и физического моделирования подтвердили возможность создания контролируемых течений в ростовом объеме путем изменения, как параметров вибрационного воздействия, так и формы осциллирующего тела. Таким образом, наличие вышеописанных проблем, присущих методам низкотемпературной кристаллизации из раствора и положительные прогнозы относительно применения техники АНВ послужили причиной выбора данного направления исследования.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материалы и реактивы

Таблица 2.1 Используемые вещества.

№	Вещество	Квалификация	Примечания
1	Сульфат калия	ХЧ	ГОСТ 4145-74
2	Сульфат кобальта	ХЧ	ГОСТ 4462-78
3	Молибдат лития	ХЧ	СТП ТУ КОМП 0-520-12
4	Изопропанол	Абсолютированный	ГОСТ 9805-84
5	Ацетон	ХЧ	ГОСТ 61-75
6	Вода	дистиллированная	ГОСТ 6709-72
7	Уголь активированный БАУ	БАУ-МФ	ГОСТ 30558-98
8	Уголь активированный КАУ	КАУСОРБ-224	ТУ 2162-210-05795731-2006
9	Хинолин	ОСЧ	CAS 91-22-5
	ЭДТА	ЧДА	ГОСТ 10652-73
	Нитрилоуксусная кислота	Ч	ГОСТ 10329-74
	Кислота Серная	ОСЧ	ГОСТ 14262-78
	Гицерин	ЧДА	ГОСТ 6259-75

Таблица 2.2 Используемые конструкционные и вспомогательные материалы.

№	Материал	Характеристика
1	Профиль алюминиевый конструкционный анодированный	ГОСТ 22233-2001
2	Дюраль Д-16	ГОСТ 4784-97
3	Нихромовая проволока	X20H80 диаметр 0,4 мм
4	Шамотный легковесный кирпич	ГОСТ 390-96
5	Наждачная бумага	P800, P1000, P1200
6	Фторопласт-4	ГОСТ 10007-80
7	Карбид кремния зеленый	ГОСТ 26327-84
8	Оргстекло Plexiglas	прозрачное неокрашенное
9	Стекло оконное марки М4	ГОСТ 111-90
10	Труба из прозрачного кварцевого стекла	ГОСТ 15177-70

№	Материал	Характеристика
11	Фольга алюминиевая	ГОСТ 25905-83
12	Полимерные частицы Pliolite VTLTM	$\rho \approx 1.01$ г/см ³ Dсфер = 0.01-0,1 мм производство Goodyear Chemical Co
13	Шприцевой фильтр Millipore Sterivex	0,22 мкм, PTFE мембрана

2.2 Методика измерения вязкости раствора $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$

Для проведения компьютерного моделирования было необходимо определить зависимость вязкости насыщенного раствора сульфата калия-кобальта от температуры. Измерение производили капиллярным вискозиметром (Ubbelohde-Viskosimeter с пересчетным коэффициентом $K = 0,005$) (Рис. 2.1).

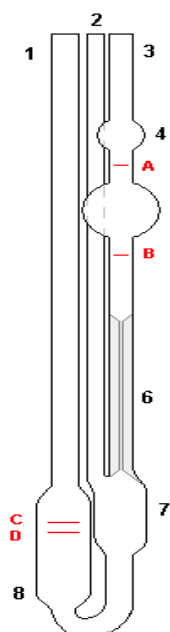


Рис. 2.1 Капиллярный вискозиметр.

По данным растворимости [55], готовили раствор, насыщенный при температуре измерения.

Через трубку (1) раствор вливали в вискозиметр. С помощью резиновой груши через трубку (3) уровень раствора поднимали до риски (А), на трубку (2) устанавливали резиновый переходник с зажимом. Измеряли время (τ , сек.), за которое уровень раствора проходил от верхней риски (А) до нижней (В).

Расчет вязкости проводили по формуле (3.3).

$$\eta = K \cdot \tau, [\text{мм}^2/\text{с}] \quad (2.1)$$

Капиллярный вискозиметр рассчитан на проведение измерений при температуре 20°C, для определения отклонения, был проведен контрольный эксперимент с использованием дистиллированной воды (Таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Калибровка вискозиметра по воде.

Температура, $\pm 0,05^\circ\text{C}$	Кинематическая вязкость $\times 10^6$, ($\text{м}^2/\text{с}$)	Кинематическая вязкость $\times 10^6$, ($\text{м}^2/\text{с}$) справочные данные [57]
26	0,866	0,87
30	0,794	0,8
36	0,689	0,69
40	0,654	0,66
44	0,597	0,6

Погрешность измерений оказалась не более 1%, что говорит о достоверности полученных данных. Результаты измерений вязкости насыщенных растворов сульфата калия-кобальта приведены в Таблица 2.4.

Таблица 2.4 – Зависимость вязкости насыщенного раствора $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ от температуры.

Измерение вязкости раствора	
Т раствора, $\pm 0,05^\circ\text{C}$	Вязкость раствора, $\text{мм}^2/\text{с} \pm 0,01$
30	1,16
35	0,99
40	1,09
45	0,99

По результатам проведенных измерений была получена температурная зависимость вязкости насыщенного раствора $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ (Рис. 2.2).

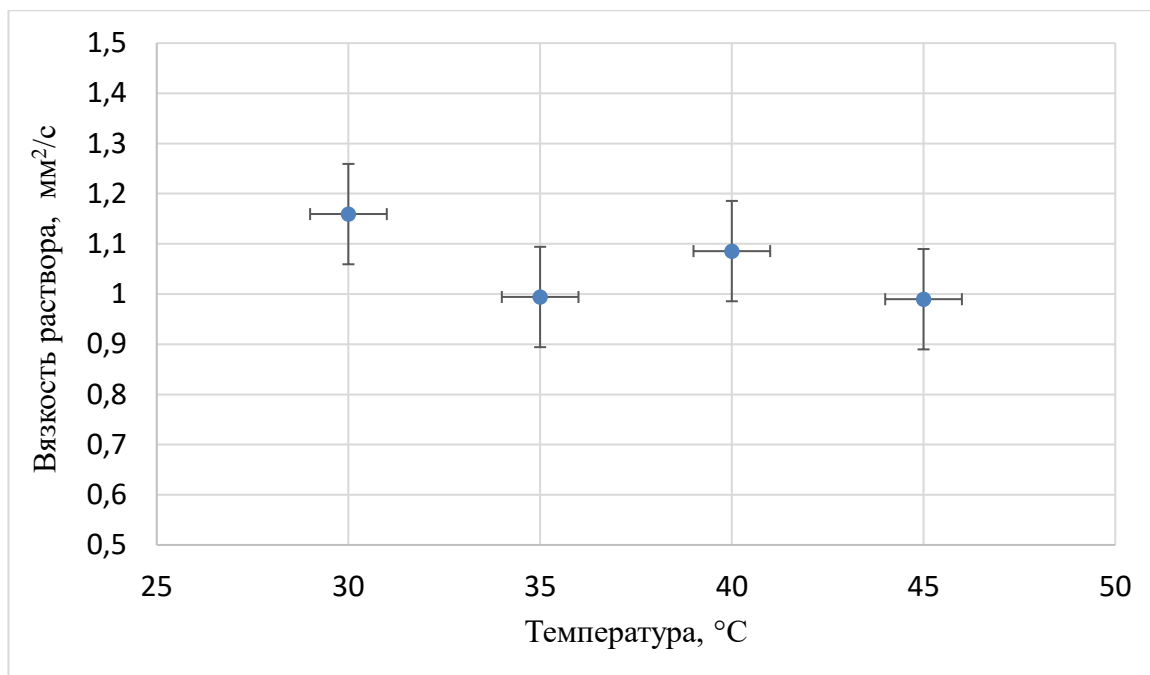


Рис. 2.2 Зависимость вязкости насыщенного раствора $K_2Co(SO_4)_2$ от температуры.

2.3 Методика подготовки насыщенного раствора

Насыщенный раствор получали при помощи установки, позволяющей осуществлять вымешивание с последующей горячей фильтрацией раствора (Рис. 2.3). Конструкция установки представляла собой коническую колбу, помещенную в термостатирующую емкость. Регулирование температуры производили с помощью термостата VEB MLW PRUFGERATE – WERK MEDINGEN SITZ FREITAL, точность поддержания температуры составляла $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

В процессе насыщения раствора колбу закрывали притертой крышкой. Для удаления нерастворенных частиц применяли шприцевой фильтр Millipore Sterivex с мембраной, выполненной из PTFE. Размер пор составлял 0,22 мкм. Фильтр подключали к коллектору насыщенного раствора при помощи ПВД трубки диаметром 6 мм. Коллектор представлял собой колбу диаметром 10 мм и длиной 200 мм выполненную из кварцевого стекла, для герметизации применялся фланец грибового типа, выполненный из ПММА толщиной 10 мм. Чтобы предотвратить выпадение кристаллов во время фильтрации, трубка и коллектор раствора нагревали отдельным термостатом до температуры выше температуры насыщения. Коллектор насыщенного раствора вакуумировали при помощи

мембранного насоса.

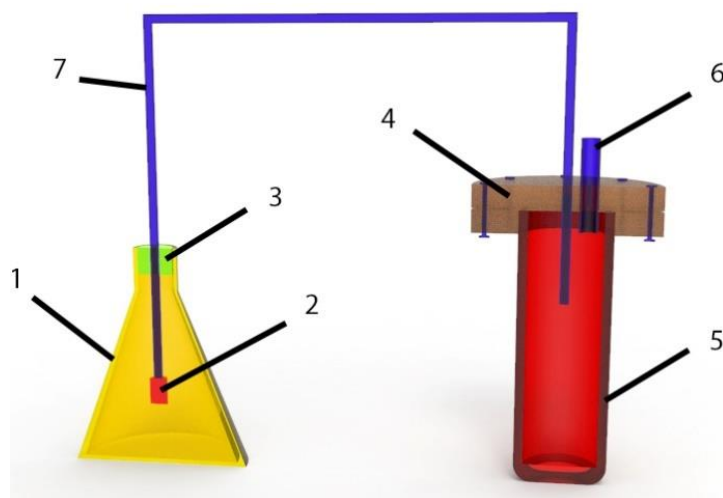


Рис. 2.3 Фотография (слева) и схема устройства (справа) установки для получения насыщенного раствора. 1 – емкость для вымешивания, 2 - фильтр, 3 – фильтрующая заглушка, 4 – грибовый фланец, 5 приемник раствора, 6 – штуцер системы откачки, 7 – подогреваемая трубка.

Насыщенный раствор готовили по следующей схеме:

- По данным растворимости брали навеску препарата – в случае молибдата лития использовалось само вещество, а в случае сульфата калия-кобальта гексагидрата, использовали сульфат калия и сульфат кобальта гептагидрат. Навеску помещали в коническую колбу, добавляли необходимое количество воды, якорь магнитной мешалки. Колбу укупоривали притертой крышкой.
- Коническую колбу устанавливали в стакан с дополнительным слоем теплоизоляции, выполненным из каменной ваты и асбестовой ткани.
- Стакан устанавливали на магнитную мешалку, накрывали

теплоизоляционной пенополиуретановой пластиной. Трубки от питающего термостата опускали в стакан через отверстия в крышке и закрепляли на штативе при помощи зажимов.

- На регулирующем термостате устанавливали необходимую температуру, включали перемешивание.
- Процесс вымешивания занимал 24 часа.
- После окончания процесса вымешивания, мешалку выключали, притертую пробку удаляли, устанавливали пластиковую пробку с отверстием, через которое пропускали патрубок с закрепленным фильтром. Включали термостат, отвечающий за нагрев фильтрующей трубки и приемника фильтрата, патрубок грибкового фланца подключали к мембранному насосу.

Методика определения насыщения раствора

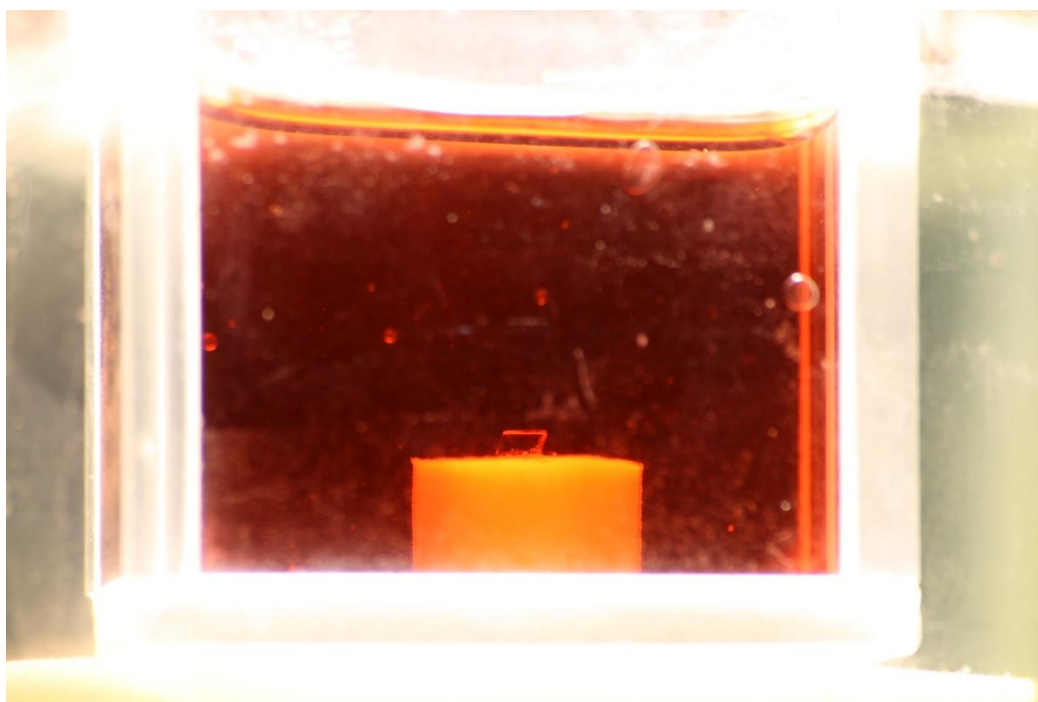


Рис. 2.4 Ячейка для определения насыщения раствора.

Для уточнения температуры насыщения раствора была разработана следующая методика. После процесса фильтрации часть раствора отбирали в оптическую ячейку, установленную в термостатированной емкости. В ячейку заранее помещали кристалл, установленный на пьедестале, выполненном из фторопласта, для исключения ошибок, связанных с испарением растворителя, ячейку

накрывали предметным стеклом Рис. 2.4. Определение несоответствия концентрации определяли по наличию восходящих или нисходящих потоков и изменению размеров кристалла, которые регистрировали методом фотосъемки с использованием оптического микроскопа.

2.4 Методика выращивания кристаллов

С целью выращивания кристаллов была спроектирована и сконструирована установка с возможностью введения аксиальных низкочастотных вибраций (Рис. 2.5).

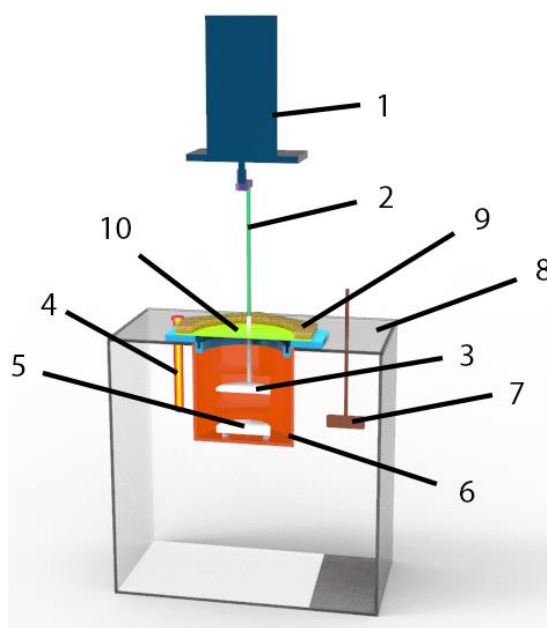
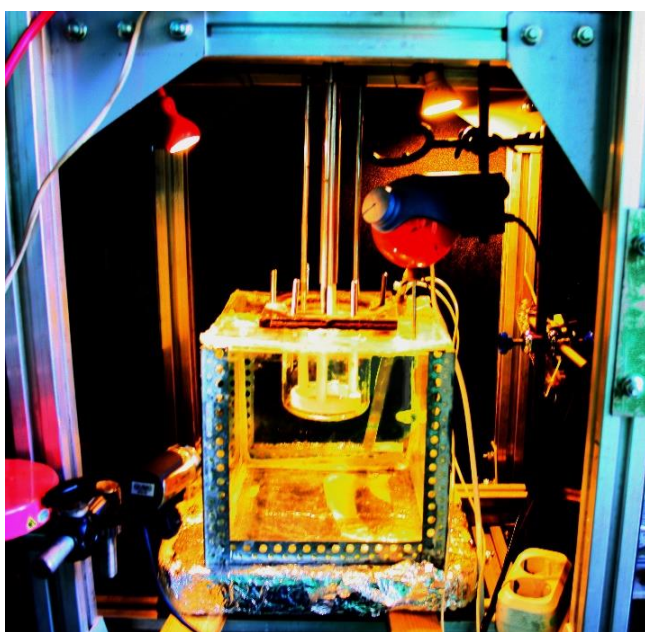


Рис. 2.5 Ростовая установка: фото (слева) и схема (справа). 1 - линейный электромагнитный двигатель, 2 - направляющие, угол между которыми - 120о, 3 - вибрирующее тело - диск, 4 - нагреватель, 5 -затравкодержатель, 6 - кристаллизатор, 7 - мешалка, 8 - внешний термостатированный объем, 9 - верхний прижимной фланец, 10 - мембрана.

Каркас установки была изготовлена из анодированного алюминиевого конструкционного профиля 50×50 мм. На верхней раме устанавливался линейный электромагнитный двигатель. Управление двигателем осуществлялось при помощи задающего генератора низких частот ГЗ-112/1 и усилителя ВВК АВ-230. Термостатирующая емкость была изготовлена из стекла толщиной 5 мм, габаритные размеры 400×400×400 мм. Нагревание термостатирующей емкости

производили патронным нагревателем номинальной мощностью 2 кВт. Управление нагревателем осуществляли терморегулятором EURO THERM 3504 (SCHNIDER ELECTRONICS, Германия), точность поддержания температуры 0,01 °С. Перемешивание жидкости в термостатирующей емкости осуществляли роторной мешалкой.

Кристаллизатор представляет собой цилиндрическую ёмкость объёмом 500 мл, выполненную из химически стойкого стекла. Крепление его к рубашке осуществляли с помощью резиновой прокладки и прижимания крышки фланцевым соединением. Компьютерное моделирование ростовой установки показало высокую степень термостабилизации ростового контейнера (Рис. 2.6), разница температур не превышала 0,2 °С.

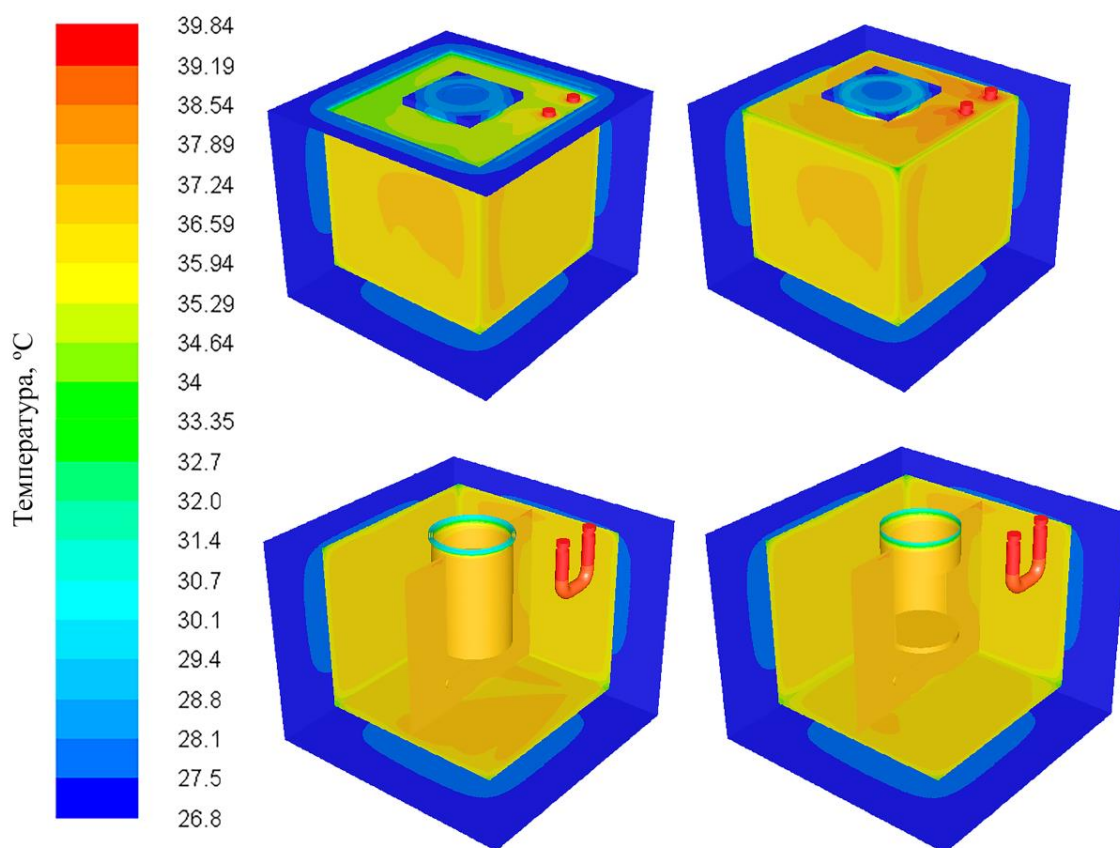


Рис. 2.6 Компьютерная модель распределения температуры. 1

1 Автор благодарит н.с. кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, к.х.н., Суханову Е.А., за проведение компьютерного моделирования теплового распределения в ростовой системе.

При выращивании кристаллов в режиме естественной конвекции для герметизации применяли фланец, выполненный из оргстекла толщиной 10 мм. Внешний вид кристаллизатора представлен на Рис. 2.7.

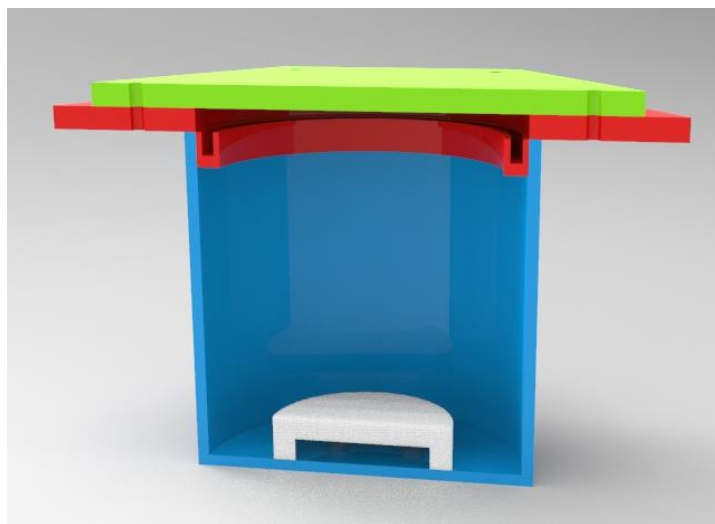


Рис. 2.7 Схема кристаллизатора для выращивания кристаллов в режиме естественной конвекции в разрезе.

В случае использования роторного перемешивания применялась лопастная мешалка, которая была выполнена из фторопласта. Для герметизации использовали сплошной фланец, выполненный из оргстекла толщиной 10 мм с отверстием для мешалки. Герметичность системы обеспечивалась гидрозатвором, внутреннее пространство которого заполнялось глицерином. Рис. 2.8.

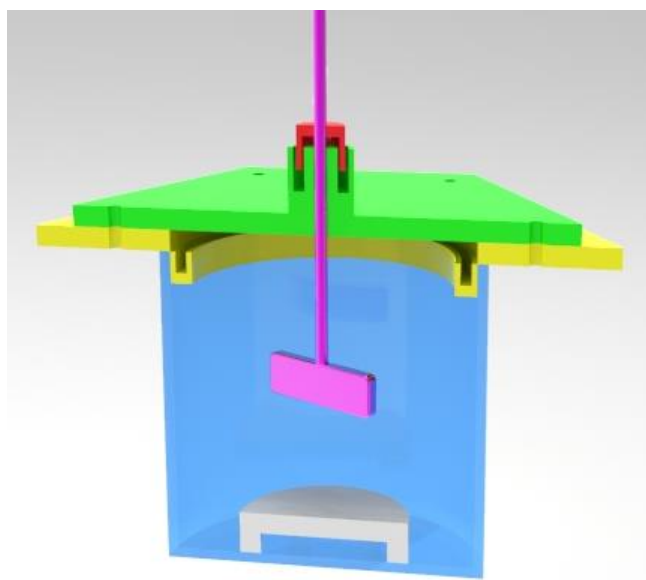


Рис. 2.8 Схема кристаллизатора для выращивания кристаллов при перемешивании роторной мешалкой в разрезе.

Введение АНВ воздействия осуществляли при помощи двух систем: цилиндрического диска с выносными консолями, выполненного из фторопласта Рис. 2.9, и комбинированной системы «диск-кольцо» Рис. 2.10.

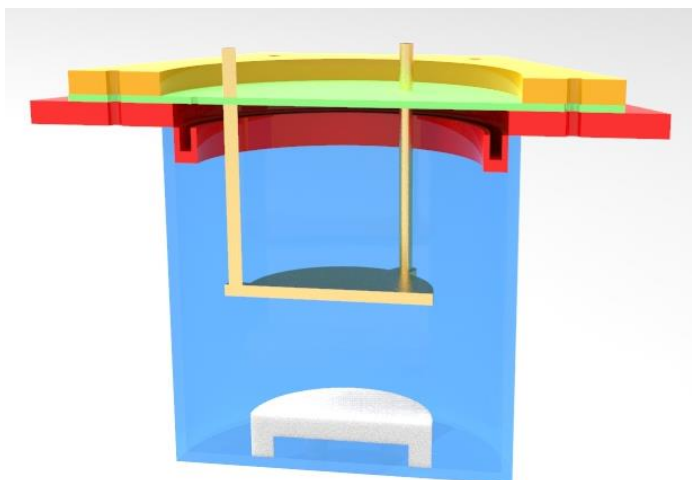


Рис. 2.9 Схема кристаллизатора для выращивания кристаллов с применением осциллирующего диска в разрезе.



Рис. 2.10 Схема кристаллизатора для выращивания кристаллов с применением осциллирующей системы «диск-кольцо» в разрезе.

Для герметизации кристаллизатора, через крышку которого проходят направляющие с диском, сконструирована система, закрывающая отверстия для направляющих с помощью мембраны из вакуумной резины толщиной 3 мм.

Выращивание кристаллов молибдата лития производили методом изотермического испарения растворителя.

Система удаления конденсированного растворителя состояла из двух основных элементов: фланца с отборником растворителя Рис. 2.11, который устанавливался в ростовую емкость и имел отверстие для возможности установки вибрационного диска. Во фланце была проделана проточка для сбора конденсата. В эту проточку через резиновую крышку помещали PTFE капилляр с внутренним диаметром 0,3 мм. Удаление конденсата производилось системой контролируемого отбора Рис. 2.12. Она состояла из шприца объемом 50мл к которому через резиновый переходник подключался капилляр. Поршень шприца присоединялся к механизму вытягивания, управляемому шаговым двигателем.

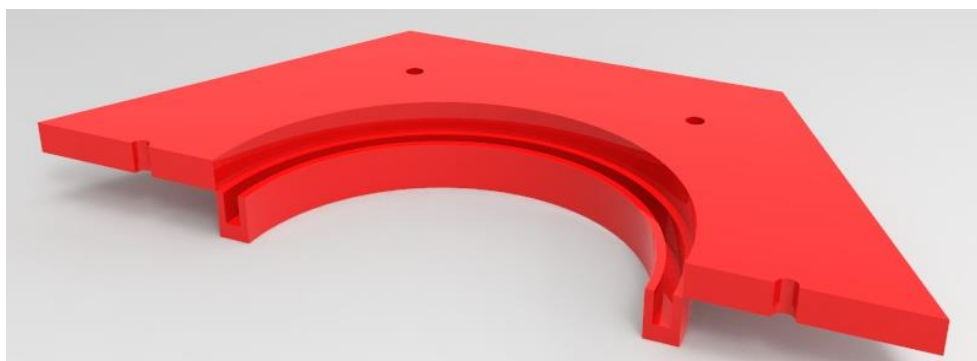


Рис. 2.11 Схема фланца с кольцевой проточкой для отбора конденсата.

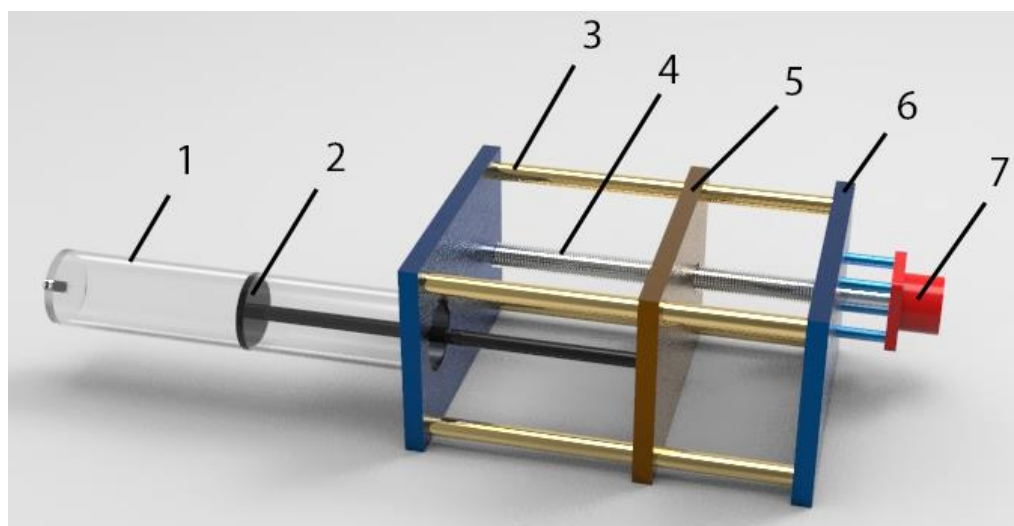


Рис. 2.12 Схема системы отбора растворителя. 1 – шприц, 2 – поршень, 3 – направляющие, 4 – ходовой винт, 5 – подвижная платформа, 6 – пластина, 7 – шаговый двигатель.

2.4.1 Методика выращивания кристаллов молибдата лития

- 1 По методике, описанной в пункте 2.3, подготавливали раствор, насыщенный при температуре 60°C.
- 2 На дно кристаллизатора устанавливали затравкодержатель, выполненный из фторопласта с затравочным кристаллом.
- 3 Кристаллизатор помещали в термостатированную емкость и прогревали до температуры на 5°C выше температуры ростового процесса.
- 4 Раствор перекачивали в кристаллизатор.
- 5 При необходимости устанавливали роторную мешалку со сплошным фланцем, с гидрозатвором или вибрационный диск с мембраной.
- 6 На кристаллизационную емкость устанавливали верхний прижимной фланец и фиксировали 6-ю болтами, капилляр отборника конденсата через отверстие во фланце погружали в проточку до необходимого уровня.
- 7 Температуру плавно снижали до температуры ростового процесса 60°C и поддерживали постоянной на протяжении всего ростового процесса, который составлял 80 часов.
- 8 Включали устройство контролируемого удаления конденсата, роторную мешалку или блок управления АНВ.
- 9 После окончания ростового процесса через специальное отверстие во фланце отработанный раствор откачивали в коллектор и применяли для дальнейших ростовых процессов, кристалл извлекали, протирали фильтровальной бумагой и помещали в Zip-lock пакет.

2.4.2 Методика по выращиванию сульфата калия-кобальта гексагидрата

Кристаллы сульфата калия-кобальта гексагидрата выращивали методом постепенного снижения по следующей схеме:

- 1 По методике, описанной в разделе 2.2 подготавливали насыщенный раствор.
- 2 На дно кристаллизатора устанавливали затравкодержатель,

выполненный из фторопласта с затравочным кристаллом.

- 3 Кристаллизатор помещали в термостатированную емкость и прогревали до температуры 50°C.
- 4 Раствор перекачивали в кристаллизатор.
- 5 При необходимости устанавливали роторную мешалку со сплошным фланцем, с гидрозатвором или вибрационный диск с кольцевым фланцем.
- 6 Температуру плавно снижали до температуры начала ростового процесса 45°C.
- 7 При помощи терморегулятора устанавливали задание, включалась роторная мешалка или блок управления АНВ.
- 8 После окончания ростового процесса через специальное отверстие во фланце отработанный раствор откачивали в коллектор и применяли для дальнейших ростовых процессов, кристалл извлекали, протирали фильтровальной бумагой и помещали в Zip-lock пакет.

2.5 Методика определения микроколичеств примесных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Современное аналитическое оборудование позволяет определять химические элементы, и их изотопы, при этом обладая крайне высоким пределом чувствительности. В настоящей работе применялся метод МС-ИСП (масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой) при помощи спектрометра NexION 300D (Perkin Elmer, USA) (Рис. 2.13). Пределы обнаружения составляет 10^{-9} – 10^{-12} г/г, для различных химических элементов.

Объектами анализа в методе МС-ИСП выступают растворы. Твердые образцы требуют тщательной пробоподготовки – растворения в воде или минеральных кислотах с низким содержанием примесей.

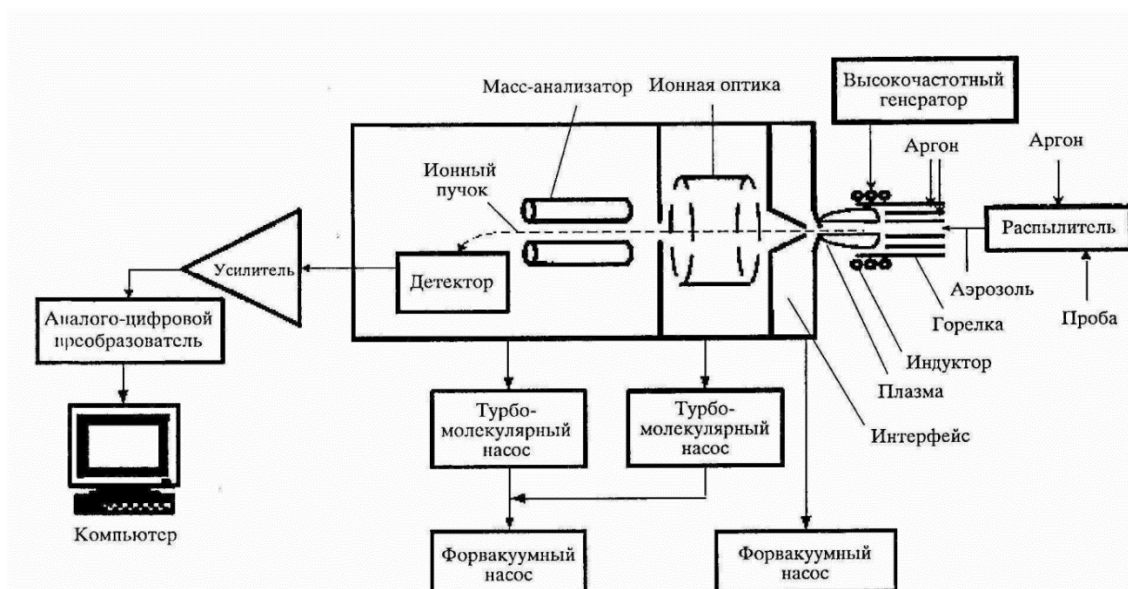


Рис. 2.13 Схема масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой [58].

Применение данной методики позволяет качественно и количественно определять 68 примесных элементов. Пробирка с подготовленной пробой помещалась в прободержатель, далее при помощи перистальтического насоса раствор подавался в распылитель, где потоком высокочистого аргона переносился к плазменной горелке с температурой пламени 7000°K. Далее происходила диссоциация и ионизация пробы, далее, с помощью ионной оптики, заряженные ионы попадали в масс-анализатор, где ионы разделялись по соотношению массы к заряду (m/z), а также детектировались их интенсивности. Далее приведены характеристики работы масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой (Таблица 2.5).

Таблица 2.5 Характеристики работы масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ².

Параметр прибора	Установленное значение
Распыляющий поток аргона, л/мин	1,02
Вспомогательный поток аргона, л/мин	1,1
Охлаждающий поток аргона, л/мин	15
Мощность, подводимая к плазме, Вт	1400

²Автор благодарит с.н.с. кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, к.х.н., Можевитину Е. Н., за проведение микропримесного анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Параметр прибора	Установленное значение
Потенциал на аналоговом сегменте детектора, В	-1700
Потенциал на импульсном сегменте детектора, В	1050
Порог дискриминации детектора	11
Потенциал на дефлекторе, В	-10.4
Потенциал на стержнях квадруполья, В	-11
Ускоряющее напряжение на входе в ячейку, В	-7
Ускоряющее напряжение на выходе из ячейки, В	-23
Потенциал на стержнях ячейки, В	-14
Потенциал аксиального поля, В	474
Постоянная составляющая потенциала, приложенного к стержням квадруполья ячейки, В	0
Высокочастотная составляющая потенциала, приложенного к стержням квадруполья ячейки, В	0,24
Поток коллизионного газа, л/мин	4,5
Число циклов сканирования на цикл чтения	7
Число циклов чтения на реплику	1
Время анализа образца, мин	2,5

2.6 Методика исследования комбинационного рассеяния света

Исследования структурных свойств выращенных кристаллов проводилось методом КРС. Для измерений спектров комбинационного рассеяния света применялся измерительный комплекс OceanOptics, в состав комплекса входит спектрофотометр QE65000, возбуждающий лазер (длина волны излучения 785 нм), волоконно-оптические линии подвода и отвода излучения. Съемку проводили в режиме обратного рассеяния. Фокусное расстояние между зондом и исследуемым объектом составляло 7,5 мм. Частотный сдвиг фиксировался в диапазоне 200-2200 см^{-1} с шагом 2,13 см^{-1} .

2.7 Методика исследования спектров пропускания

Исследование спектров пропускания производили при помощи спектрофотометра US-VIS UNICO 2800 (Таблица 2.6) в диапазоне 190-1100 нм.

Для проведения исследований из кристаллов при помощи установки для струнной резки со свободным абразивом вырезали пластины параллельно кристаллографическим плоскостям. Вырезанные пластины шлифовали и полировали на планшайбе с применением свободного абразива и абразивных паст. Готовые пластины крепили к держателю при помощи пластилина и устанавливали в спектрофотометр для проведения спектральных измерений.

Таблица 2.6 Характеристики спектрофотометра UNICO 2800.

Технические характеристики	Модель 2800
Спектральный диапазон длин волн	190-1100нм
Спектральная полоса пропускания	1,8нм
Разрешение	0,1нм
Погрешность определения % пропускания	<1%
Погрешность установки длины волны	$\pm 0,8$ нм
Повторяемость установки длины волны	$\pm 0,5$ нм
Скорость сканирования	До 1000нм/мин
Рассеянный свет (помехи лучистой энергии)	<0,15% (220-340 нм)
Фотометрический диапазон	0-200% Т, -0,3-2,8 А
Шум	<0,001 А при 500 нм
Дрейф нулевой линии	<0,002 А/ч при 500 нм
Напряжение питающей сети	110 В/60 Гц или 220 В/50 Гц
Потребляемая электрическая мощность	Не более 80 Вт
Габариты (ШхДхВ), масса	550x420x270, 18кг
Источник света	Галогенная (вольфрамовая) или дейтериевая лампа

2.8 Методика сканирующей электронной микроскопии

Сканирующая электронная микроскопия применяется для комплексного анализа, позволяющего одновременно исследовать топографию поверхности образца. Высокое разрешение СЭМ обеспечивает возможность проведение анализа поверхности с последующим детальным морфогенетическим анализом кристаллов, что, в свою очередь, позволяет исследовать влияние различных факторов на процесс роста кристаллов.

Принцип действия СЭМ основан на использовании ряда эффектов, возникающих при взаимодействии поверхности образца с сфокусированным пучком электронов–зондом. В результате взаимодействия электронов с образцом генерируются ряд сигналов. Основными из них являются: поток отраженных, вторичных, поглощенных и прошедших через образец электронов, Оже-электронов, а также катодолюминесцентное и рентгеновское излучения.

В рамках метода СЭМ используются вторичные, отраженные и поглощенные электроны.

Таблица 2.7 Характеристики сканирующего электронного микроскопа³.

Электронная оптика	
Источник электронов	Вольфрамовый катод
Разрешение	2 нм при 30 кВ
Увеличение	До 1 000 000
Поле обзора	До 7,5 мм
Количество рабочих режимов	5
Ускоряющее напряжение	До 30 кВ
Ток пучка электронов	От 1 Па ДО 2 мкА

2.9 Методика исследования дефектной структуры кристаллов методом ямок травления

Метод ямок травления является одним из способов измерения, направленных на исследование дефектной структуры кристаллов, он основан на селективном травлении кристаллов, с дальнейшим анализом получившихся фигур травления [62]. Для проведения данного исследования крупные грани кристаллов шлифовали и полировали при помощи абразивных порошков и паст. Далее изготавливали травящая смесь: этиловый спирт-вода. При помощи пипетки капля травящей смеси наносили на поверхность кристалла на 1 минуту, после – протирали при помощи фильтровальной бумаги. Кристалл закрепляли на предметном

³Автор благодарит н.с. кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева Сайфутярова Р.Р., за проведение исследований методом сканирующей электронной микроскопии.

стекле и помещали на столик микроскопа ПМТ-3. Вывод и регистрацию изображения осуществляли при помощи зеркального фотоаппарата Canon 350D.

2.10 Очистка исходных препаратов

2.10.1 Очистка сульфата калия методом испарения растворителя⁴

Примесная чистота исходных реактивов играет значимую роль в процессе выращивания кристаллов, поэтому примесная чистота исходных реактивов была исследована методом ИСП-МС. По результатам измерений было установлено, что химическая чистота сульфата кобальта составила 99,997 мас.% (ТУ 6-09-01-589-79), а химическая чистота сульфата калия - 99,956 мас.% (ГОСТ 4145-65). Таким образом, можно считать, что сульфат калия является основным источником загрязнений и в первую очередь нуждается в очистке. Ионы Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} негативно влияют на процесс роста кристаллов [55]. Очистка сульфата калия методом перекристаллизации при испарении растворителя проводилась с использованием следующих модификаций:

1. Добавление серной кислотой (pH=2);
2. Комплексообразование с ЭДТА;
3. Комплексообразование с нитрилотриуксусной кислотой;
4. Комплексообразование с хинолином.
5. Абсорбция углем марки БАУ;
6. Абсорбция углем марки КАУ.

Результаты анализов полученных препаратов приведены ниже (Таблица 2.8, Таблица 2.9).

⁴ Ермоченков И.М., Жарков Д.О., Хромова Е.С., Можевитина Е.Н., Садовский А.П., Аветисов И.Х. Получение высокочистого сульфата калия // ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА И МАТЕРИАЛЫ. ПОЛУЧЕНИЕ, АНАЛИЗ, ПРИМЕНЕНИЕ. XVI Всероссийская конференция и IX Школа молодых ученых, посвященные 100-летию академика Г.Г. Девярых, Нижний Новгород, 28-31 мая 2018 г . Р. 115.

Таблица 2.8 Содержание примесных элементов в исходных препаратах $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ и K_2SO_4 по результатам ИСП-МС.

Элемент	$\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	K_2SO_4
	мас.%	мас.%
Li	< 2,34E-07	< 3,11E-06
Be	< 1,52E-08	< 1,41E-06
B	< 2,14E-07	< 5,20E-06
Na	5,99E-05	4,57E-03
Mg	6,57E-05	1,33E-03
Al	6,49E-07	< 1,82E-05
Si	< 2,47E-06	< 1,38E-04
K	6,67E-05	matrix
Ca	1,11E-05	3,56E-02
Sc	< 3,38E-09	< 3,42E-07
Ti	< 1,10E-07	< 1,05E-05
V	1,42E-08	< 4,34E-07
Cr	1,87E-07	< 8,02E-07
Mn	8,49E-05	< 9,77E-06
Fe	1,03E-06	8,10E-06
Co	matrix	< 1,86E-07
Ni	1,78E-05	< 3,57E-07
Cu	2,17E-07	< 3,06E-07
Zn	3,97E-06	1,88E-06
Ga	8,62E-08	3,93E-06
Ge	< 1,69E-08	5,52E-07
As	< 4,10E-07	< 2,60E-06
Se	< 1,26E-07	< 8,12E-05
Rb	3,79E-07	2,79E-04
Sr	< 7,71E-08	1,71E-03
Y	< 2,31E-08	1,50E-07
Zr	1,92E-08	1,35E-06
Nb	1,88E-08	< 2,81E-07
Mo	< 3,76E-08	< 1,26E-05
Ru	< 6,75E-10	< 6,70E-07
Rh	1,88E-09	1,73E-07

Элемент	CoSO ₄ ×7H ₂ O	K ₂ SO ₄
	мас.%	мас.%
Pd	< 6,75E-10	< 8,46E-08
Ag	3,31E-07	4,73E-07
Cd	< 1,02E-07	< 1,88E-06
In	< 7,60E-09	< 4,77E-07
Sn	1,36E-08	1,41E-06
Sb	< 7,95E-09	1,21E-06
Te	< 5,48E-07	1,56E-04
Cs	< 5,25E-09	< 1,03E-06
Ba	< 7,15E-07	1,00E-04
La	4,53E-09	6,73E-08
Ce	< 3,03E-09	1,66E-07
Pr	7,88E-10	2,95E-07
Nd	< 2,78E-08	< 2,32E-06
Sm	< 2,87E-09	< 3,52E-08
Eu	< 8,44E-10	< 3,88E-08
Gd	1,74E-09	< 3,52E-08
Tb	< 3,38E-10	< 1,73E-08
Dy	2,31E-09	< 3,52E-08
Ho	1,18E-09	< 1,41E-08
Er	1,18E-09	< 3,52E-08
Tm	7,31E-10	< 3,52E-08
Yb	< 3,38E-10	< 3,52E-08
Lu	1,07E-09	< 2,11E-08
Hf	< 3,38E-10	< 3,52E-08
Ta	< 5,06E-10	< 1,76E-08
W	7,57E-09	< 7,05E-08
Re	< 3,38E-10	< 3,52E-08
Os	< 3,38E-10	< 3,52E-08
Ir	3,94E-10	< 3,52E-08
Pt	< 4,43E-09	< 5,73E-07
Au	< 1,52E-09	< 9,87E-08
Hg	< 1,98E-08	< 1,30E-06
Tl	< 6,46E-10	4,27E-07

Элемент	CoSO ₄ ×7H ₂ O	K ₂ SO ₄
	мас.%	мас.%
Pb	4,24E-08	3,98E-07
Bi	1,86E-09	9,26E-07
Th	< 3,38E-10	1,85E-07
U	< 3,38E-10	< 7,05E-09
Суммарное содержание примесей мас.%	0,0003	0,044
Содержание основного вещества, мас.%	99,9997	99,956

Таблица 2.9 Результаты ИСП-МС (мас.%) для очищенного сульфата калия методом выпаривания растворителя и его модификациями.

Элемент	исходная	Простое выпаривание	Выпаривание с pH=2	С ЭДТА	С N(CH ₃ COO) ₃	С 8-хинолином	Уголь ВСК	Уголь БАУ
Li	< 3,11E-06	< 2,95E-06	< 3,11E-06	< 3,02E-06	< 3,35E-06	< 3,43E-06	< 1,3E-06	< 1,5E-06
Be	< 1,41E-06	< 1,34E-06	< 1,41E-06	< 1,37E-06	< 1,52E-06	< 1,56E-06	< 2,9E-07	< 3,2E-07
B	< 5,20E-06	< 4,93E-06	< 5,21E-06	< 5,05E-06	< 5,60E-06	< 5,74E-06	< 5,6E-06	< 6,1E-06
Na	4,57E-03	2,05E-04	4,74E-04	3,00E-03	2,23E-04	2,40E-04	3,4E-04	2,2E-04
Mg	1,33E-03	6,09E-05	1,47E-04	1,28E-04	5,23E-05	7,50E-05	1,1E-04	4,6E-05
Al	< 1,82E-05	< 1,73E-05	5,47E-05	< 1,77E-05	6,23E-05	< 2,01E-05	< 2,5E-05	< 2,8E-05
Si	< 1,38E-04	< 1,31E-04	< 1,39E-04	< 1,34E-04	< 1,49E-04	< 1,53E-04	< 2,3E-05	< 2,5E-05
Ca	3,56E-02	4,67E-02	2,21E-02	3,67E-02	3,22E-02	4,25E-02	6,3E-03	5,3E-03
Sc	< 3,42E-07	< 3,24E-07	< 3,42E-07	< 3,32E-07	< 3,68E-07	< 3,77E-07	< 2,9E-07	5,2E-07
Ti	< 1,05E-05	< 9,92E-06	< 1,05E-05	< 1,02E-05	< 1,13E-05	< 1,16E-05	< 7,0E-06	< 7,7E-06
V	< 4,34E-07	< 4,12E-07	< 4,35E-07	< 4,21E-07	< 4,68E-07	< 4,79E-07	< 5,2E-07	< 5,7E-07
Cr	< 8,02E-07	< 7,60E-07	1,13E-06	< 7,78E-07	< 8,63E-07	< 8,85E-07	< 4,5E-06	< 5,0E-06
Mn	< 9,77E-06	< 9,26E-06	< 9,78E-06	< 9,47E-06	< 1,05E-05	< 1,08E-05	< 1,2E-05	< 1,4E-05
Fe	8,10E-06	2,20E-05	7,47E-05	1,43E-05	3,29E-05	1,98E-05	< 1,8E-05	< 1,9E-05
Co	< 1,86E-07	1,07E-04	1,83E-05	4,93E-06	2,04E-06	2,58E-06	2,4E-07	5,9E-07
Ni	< 3,57E-07	< 3,38E-07	4,61E-07	< 3,46E-07	< 3,84E-07	< 3,94E-07	< 1,2E-06	< 1,3E-06
Cu	< 3,06E-07	1,43E-06	1,62E-06	3,89E-07	< 3,29E-07	< 3,38E-07	< 6,3E-07	< 6,9E-07

Элемент	исходная	Простое выпаривание	Выпаривание с рН=2	С ЭДТА	С N(CH ₃ COO) ₃	С 8- хинолином	Уголь ВСК	Уголь БАУ
Zn	1,88E-06	1,06E-05	7,70E-06	3,13E-06	3,30E-06	2,03E-06	< 2,4E-06	6,1E-06
Ga	3,93E-06	3,38E-06	< 9,74E-07	1,49E-06	< 1,05E-06	1,57E-06	< 1,2E-05	< 1,4E-05
Ge	5,52E-07	5,28E-07	1,10E-06	3,39E-07	1,80E-06	2,28E-06	< 1,9E-06	< 2,1E-06
As	< 2,60E-06	< 2,47E-06	< 2,60E-06	< 2,52E-06	< 2,80E-06	< 2,87E-06	< 9,2E-06	< 1,0E-05
Se	< 8,12E-05	< 7,70E-05	< 8,13E-05	< 7,88E-05	< 8,75E-05	< 8,97E-05	< 3,0E-06	< 3,3E-06
Rb	2,79E-04	9,17E-05	8,80E-05	1,24E-04	9,46E-05	9,79E-05	9,3E-05	6,5E-05
Sr	1,71E-03	2,90E-03	2,37E-03	2,32E-03	2,64E-03	2,62E-03	2,5E-04	2,7E-04
Y	1,50E-07	3,88E-07	6,28E-07	4,08E-07	5,68E-07	2,32E-07	< 2,3E-07	< 2,6E-07
Zr	1,35E-06	5,90E-07	3,75E-06	< 4,97E-07	< 5,52E-07	6,67E-07	< 4,9E-07	< 5,4E-07
Nb	< 2,81E-07	3,27E-07	4,47E-07	2,78E-07	< 3,02E-07	3,66E-07	3,0E-07	2,7E-07
Mo	< 1,26E-05	< 1,20E-05	< 1,27E-05	< 1,23E-05	< 1,68E-05	< 1,40E-05	< 5,1E-06	< 5,6E-06
Ru	< 6,70E-07	< 6,35E-07	< 6,70E-07	1,15E-06	< 7,21E-07	< 7,39E-07	< 5,2E-07	6,2E-07
Rh	1,73E-07	2,61E-06	1,35E-06	8,71E-07	1,00E-06	1,74E-06	2,6E-06	2,6E-06
Pd	< 8,46E-08	4,51E-07	5,55E-07	1,94E-07	6,00E-07	8,33E-07	3,4E-07	< 3,2E-07
Ag	4,73E-07	8,35E-07	1,60E-06	1,00E-06	9,34E-07	9,46E-07	2,5E-06	5,2E-07
Cd	< 1,88E-06	< 1,78E-06	< 1,88E-06	< 1,82E-06	< 2,02E-06	< 2,07E-06	< 1,6E-06	< 1,8E-06
In	< 4,77E-07	< 4,52E-07	< 4,78E-07	< 4,63E-07	< 5,14E-07	< 5,27E-07	< 2,9E-07	< 3,2E-07
Sn	1,41E-06	8,61E-07	4,62E-06	9,12E-07	< 6,49E-07	2,08E-06	7,2E-07	8,3E-07
Sb	1,21E-06	< 4,63E-07	9,30E-07	9,37E-07	8,00E-07	2,44E-06	< 7,3E-07	< 8,0E-07
Te	1,56E-04	3,44E-05	1,89E-05	< 9,04E-06	< 1,00E-05	< 1,03E-05	< 9,9E-06	< 1,1E-05
Cs	< 1,03E-06	< 9,76E-07	< 1,03E-06	< 9,98E-07	< 1,11E-06	< 1,14E-06	< 8,3E-07	< 9,1E-07

Элемент	исходная	Простое выпаривание	Выпаривание с рН=2	С ЭДТА	С N(CH ₃ COO) ₃	С 8- хинолином	Уголь ВСК	Уголь БАУ
Ba	1,00E-04	1,40E-04	1,18E-04	1,04E-04	1,26E-04	1,29E-04	8,3E-06	9,1E-06
La	6,73E-08	1,71E-07	1,91E-07	9,07E-08	1,91E-07	7,13E-08	1,2E-07	< 5,1E-08
Ce	1,66E-07	3,86E-07	3,66E-07	< 7,61E-08	< 8,45E-08	< 8,66E-08	< 1,3E-07	3,5E-07
Pr	2,95E-07	< 1,53E-07	< 1,62E-07	< 1,57E-07	< 1,74E-07	< 1,79E-07	< 2,0E-07	< 2,2E-07
Nd	< 2,32E-06	< 2,20E-06	< 2,32E-06	< 2,25E-06	< 2,50E-06	< 2,56E-06	< 8,7E-06	< 9,5E-06
Sm	< 3,52E-08	< 3,34E-08	< 3,53E-08	< 3,42E-08	1,24E-07	< 3,89E-08	< 7,2E-08	< 7,9E-08
Eu	< 3,88E-08	< 3,67E-08	< 3,88E-08	< 3,76E-08	< 4,17E-08	< 4,28E-08	< 7,3E-09	< 8,0E-09
Gd	< 3,52E-08	< 3,34E-08	< 3,53E-08	< 3,42E-08	< 3,79E-08	< 3,89E-08	< 1,3E-06	< 1,4E-06
Tb	< 1,73E-08	< 1,64E-08	< 1,73E-08	< 1,67E-08	< 1,86E-08	< 1,91E-08	< 1,9E-06	< 2,1E-06
Dy	< 3,52E-08	< 3,34E-08	< 3,53E-08	< 3,42E-08	< 3,79E-08	< 3,89E-08	6,6E-08	< 8,0E-09
Ho	< 1,41E-08	< 1,34E-08	< 1,41E-08	< 1,37E-08	< 1,52E-08	< 1,56E-08	1,4E-08	< 9,7E-09
Er	< 3,52E-08	< 3,34E-08	< 3,53E-08	< 3,42E-08	< 3,79E-08	< 3,89E-08	< 7,3E-09	5,8E-08
Tm	< 3,52E-08	< 3,34E-08	< 3,53E-08	< 3,42E-08	< 3,79E-08	< 3,89E-08	< 7,3E-09	< 8,0E-09
Yb	< 3,52E-08	< 3,34E-08	< 3,53E-08	< 3,42E-08	< 3,79E-08	< 3,89E-08	< 7,3E-09	< 8,0E-09
Lu	< 2,11E-08	< 2,00E-08	< 2,12E-08	< 2,05E-08	< 2,28E-08	< 2,33E-08	< 3,5E-08	< 3,9E-08
Hf	< 3,52E-08	< 3,34E-08	< 3,53E-08	< 3,42E-08	< 3,79E-08	< 3,89E-08	< 7,3E-09	< 8,0E-09
Ta	< 1,76E-08	< 1,67E-08	< 1,76E-08	< 1,71E-08	< 1,90E-08	< 1,94E-08	< 7,3E-09	< 8,0E-09
W	< 7,05E-08	4,81E-07	3,81E-06	< 6,84E-08	2,40E-07	6,15E-07	< 4,1E-07	< 4,5E-07
Re	< 3,52E-08	< 3,34E-08	< 3,53E-08	< 3,42E-08	< 3,79E-08	< 3,89E-08	< 7,3E-09	< 8,0E-09
Os	< 3,52E-08	< 3,34E-08	< 3,53E-08	< 3,42E-08	< 3,79E-08	< 3,89E-08	< 7,3E-09	< 8,0E-09
Ir	< 3,52E-08	< 3,34E-08	< 3,53E-08	< 3,42E-08	< 3,79E-08	< 3,89E-08	< 2,8E-08	< 3,1E-08

Элемент	исходная	Простое выпаривание	Выпаривание с pH=2	С ЭДТА	С N(CH ₃ COO) ₃	С 8- хинолином	Уголь ВСК	Уголь БАУ
Pt	< 5,73E-07	1,14E-05	7,39E-06	6,93E-06	7,88E-06	6,86E-06	3,5E-06	3,5E-06
Au	< 9,87E-08	< 9,35E-08	< 9,88E-08	< 9,57E-08	< 1,06E-07	< 1,09E-07	< 1,2E-07	< 1,3E-07
Hg	< 1,30E-06	< 1,23E-06	< 1,30E-06	< 1,26E-06	< 1,40E-06	< 1,43E-06	< 4,6E-07	< 5,1E-07
Tl	4,27E-07	5,31E-07	4,16E-07	6,18E-07	4,34E-07	4,85E-07	< 1,0E-07	< 1,2E-07
Pb	3,98E-07	1,16E-05	7,49E-06	1,16E-07	2,28E-06	5,91E-08	1,1E-06	< 9,6E-08
Bi	9,26E-07	4,95E-06	3,31E-06	3,07E-06	3,42E-06	3,45E-06	< 2,7E-07	< 2,9E-07
Th	1,85E-07	< 8,85E-08	< 9,34E-08	< 9,05E-08	< 1,00E-07	< 1,03E-07	< 2,5E-07	< 2,7E-07
U	< 7,05E-09	< 6,68E-09	3,31E-08	< 6,84E-09	1,02E-08	< 7,78E-09	< 1,4E-08	< 1,5E-08
Суммарное содержание примесей мас.%	0,044	0,051	0,026	0,042	0,036	0,046	0,009	0,008
Содержание основного вещества, мас.%	99,956	99,950	99,976	99,958	99,965	99,954	99,992	99,994

Предварительное пропускание раствора через окисленные угли, изготовленные из активированных углей марки БАУ и ВСК, показало наибольшую эффективность по удалению ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} , а также ионов Mg^{2+} и Rb^+ . Содержание ионов Fe^{2+} снизилось ниже предела обнаружения. Применение комплексообразователей не позволило значительно снизить содержание примесей вследствие их низкой концентрации. При использовании ЭДТА обнаружено повышение концентрации ионов Na^+ .

2.10.2 Очистки сульфата калия методом постепенного охлаждения

Очистка сульфата калия методом перекристаллизации с постепенным охлаждением (ПО) раствора (скорость 10 град/час) проводилась в следующих модификациях:

1. Добавление серной кислоты (pH=2);
2. Комплексообразование нитрилотриуксусной кислоты;
3. Комплексообразование с добавлением хинолина;

Таблица 2.10 Результаты ИСП-МС (мас.%) для очищенного сульфата калия методом постепенного охлаждения и его модификациями.

Элем.	Исходное	Простое охлажд.	Охлажд. с pH=2	С $\text{N}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	С Хинолином
Li	< 3,11E-06	< 1,4E-06	< 1,4E-06	< 1,4E-06	< 1,4E-06
Be	< 1,41E-06	< 3,1E-07	< 3,1E-07	< 3,0E-07	< 3,2E-07
B	< 5,20E-06	< 5,9E-06	< 6,0E-06	< 5,8E-06	< 6,1E-06
Na	4,57E-03	8,2E-04	5,3E-04	6,5E-04	7,6E-04
Mg	1,33E-03	1,9E-04	1,2E-04	1,2E-04	1,7E-04
Al	< 1,82E-05	< 2,7E-05	4,4E-05	< 2,6E-05	< 2,7E-05
Si	< 1,38E-04	< 2,4E-05	< 2,4E-05	< 2,3E-05	< 2,5E-05
Ca	3,56E-02	3,0E-02	3,7E-02	3,4E-02	3,8E-02
Sc	< 3,42E-07	< 3,0E-07	< 3,1E-07	< 3,0E-07	< 3,1E-07
Ti	< 1,05E-05	< 7,4E-06	< 7,5E-06	1,4E-05	1,3E-05
V	< 4,34E-07	< 5,5E-07	< 5,6E-07	< 5,4E-07	< 5,7E-07
Cr	< 8,02E-07	< 4,8E-06	< 4,9E-06	< 4,7E-06	< 4,9E-06
Mn	< 9,77E-06	< 1,3E-05	< 1,3E-05	< 1,3E-05	< 1,4E-05

Элем.	Исходное	Простое охлажд.	Охлажд. с pH=2	С N(CH ₃ COO) ₃	С Хинолином
Fe	8,10E-06	< 1,9E-05	< 1,9E-05	< 1,8E-05	< 1,9E-05
Co	< 1,86E-07	1,4E-06	3,6E-07	4,3E-07	3,0E-07
Ni	< 3,57E-07	< 1,3E-06	< 1,3E-06	< 1,2E-06	< 1,3E-06
Cu	< 3,06E-07	< 6,7E-07	< 6,8E-07	< 6,6E-07	7,5E-07
Zn	1,88E-06	2,8E-06	1,5E-05	< 2,5E-06	< 2,7E-06
Ga	3,93E-06	< 1,3E-05	< 1,3E-05	< 1,3E-05	< 1,3E-05
Ge	5,52E-07	< 2,0E-06	< 2,1E-06	< 2,0E-06	< 2,1E-06
As	< 2,60E-06	< 9,7E-06	< 9,8E-06	< 9,5E-06	< 1,0E-05
Se	< 8,12E-05	< 3,2E-06	< 3,2E-06	< 3,1E-06	< 3,3E-06
Rb	2,79E-04	9,1E-05	8,4E-05	9,3E-05	9,6E-05
Sr	1,71E-03	3,9E-03	3,9E-03	4,1E-03	3,9E-03
Y	1,50E-07	< 2,5E-07	< 2,5E-07	3,7E-07	< 2,5E-07
Zr	1,35E-06	1,2E-06	1,7E-06	2,0E-06	1,2E-06
Nb	< 2,81E-07	2,4E-07	2,8E-07	2,4E-07	< 2,1E-07
Mo	< 1,26E-05	< 5,3E-06	< 5,4E-06	< 5,3E-06	< 5,5E-06
Ru	< 6,70E-07	< 5,5E-07	< 5,5E-07	< 5,4E-07	< 5,6E-07
Rh	1,73E-07	1,8E-07	1,6E-07	2,3E-06	2,6E-06
Pd	< 8,46E-08	< 3,0E-07	< 3,1E-07	4,8E-07	< 3,1E-07
Ag	4,73E-07	5,7E-07	2,4E-07	< 2,3E-07	2,9E-07
Cd	< 1,88E-06	< 1,7E-06	< 1,7E-06	< 1,7E-06	< 1,8E-06
In	< 4,77E-07	< 3,1E-07	< 3,1E-07	< 3,0E-07	< 3,2E-07
Sn	1,41E-06	7,8E-07	2,1E-06	2,0E-06	4,1E-07
Sb	1,21E-06	1,0E-06	< 7,8E-07	1,0E-06	< 7,9E-07
Te	1,56E-04	< 1,0E-05	< 1,1E-05	< 1,0E-05	< 1,1E-05
Cs	< 1,03E-06	< 8,7E-07	< 8,9E-07	< 8,6E-07	< 9,0E-07
Ba	1,00E-04	1,5E-04	1,7E-04	1,6E-04	1,5E-04
La	6,73E-08	< 4,9E-08	5,2E-08	< 4,8E-08	< 5,0E-08
Ce	1,66E-07	< 1,4E-07	3,9E-07	< 1,4E-07	< 1,4E-07
Pr	2,95E-07	< 2,1E-07	< 2,2E-07	< 2,1E-07	< 2,2E-07
Nd	< 2,32E-06	< 9,1E-06	< 9,3E-06	< 9,0E-06	< 9,4E-06
Sm	< 3,52E-08	< 7,6E-08	< 7,7E-08	< 7,5E-08	8,1E-08
Eu	< 3,88E-08	< 7,7E-09	3,1E-08	< 7,5E-09	2,5E-08
Gd	< 3,52E-08	< 1,3E-06	< 1,3E-06	< 1,3E-06	< 1,4E-06

Элем.	Исходное	Простое охлажд.	Охлажд. с pH=2	С N(CH ₃ COO) ₃	С Хинолином
Tb	< 1,73E-08	< 2,0E-06	< 2,1E-06	< 2,0E-06	< 2,1E-06
Dy	< 3,52E-08	< 7,7E-09	4,5E-08	< 7,5E-09	< 7,9E-09
Ho	< 1,41E-08	< 9,4E-09	< 9,5E-09	< 9,2E-09	< 9,7E-09
Er	< 3,52E-08	< 7,7E-09	< 7,8E-09	< 7,5E-09	< 7,9E-09
Tm	< 3,52E-08	< 7,7E-09	< 7,8E-09	< 7,5E-09	< 7,9E-09
Yb	< 3,52E-08	< 7,7E-09	< 7,8E-09	< 7,5E-09	< 7,9E-09
Lu	< 2,11E-08	< 3,7E-08	< 3,8E-08	< 3,7E-08	< 3,8E-08
Hf	< 3,52E-08	< 7,7E-09	< 7,8E-09	< 7,5E-09	< 7,9E-09
Ta	< 1,76E-08	< 7,7E-09	< 7,8E-09	< 7,5E-09	< 7,9E-09
W	< 7,05E-08	< 4,3E-07	8,3E-07	< 4,2E-07	< 4,4E-07
Re	< 3,52E-08	< 7,7E-09	< 7,8E-09	< 7,5E-09	< 7,9E-09
Os	< 3,52E-08	< 7,7E-09	< 7,8E-09	< 7,5E-09	< 7,9E-09
Ir	< 3,52E-08	< 3,0E-08	< 3,0E-08	< 3,0E-08	< 3,1E-08
Pt	< 5,73E-07	< 4,6E-07	< 4,7E-07	8,5E-06	6,9E-06
Au	< 9,87E-08	< 1,3E-07	< 1,3E-07	< 1,2E-07	< 1,3E-07
Hg	< 1,30E-06	< 4,9E-07	< 5,0E-07	< 4,8E-07	< 5,0E-07
Tl	4,27E-07	4,9E-07	5,6E-07	3,6E-07	4,0E-07
Pb	3,98E-07	1,4E-06	6,2E-06	3,5E-06	8,9E-07
Bi	9,26E-07	< 2,8E-07	< 2,8E-07	< 2,8E-07	< 2,9E-07
Th	1,85E-07	< 2,6E-07	< 2,7E-07	< 2,6E-07	< 2,7E-07
U	< 7,05E-09	< 1,5E-08	4,3E-08	< 1,5E-08	< 1,5E-08
Суммарное содержание примесей	0,044	0,036	0,042	0,040	0,044
Содержание основного вещества	99,956	99,964	99,958	99,960	99,956

Применение метода ПО продемонстрировало схожую динамику, при этом содержание основного вещества для соответствующих методов оказалось даже выше, по сравнению с методом ИР. Однако невысокий выход метода постепенного охлаждения и большее время проведения единичного цикла, не позволили использовать его. Таким образом, метод испарения растворителя с предварительной очисткой при помощи окисленного угля марки БАУ был выбран для повышения химической чистоты K₂SO₄.

3. ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ СОЗДАНИИ ВИБРАЦИОННЫХ ПОТОКОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Исследование форм и скоростей вынужденных потоков, образующихся при АНВ воздействии, было проведено путем физического моделирования, которое представляло собой фотосъемку модельных жидкостей с визуализирующими частицами с длительным временем экспозиции. В ростовую емкость наливали модельную водно-глицериновую смесь с вязкостью, соответствующей насыщенному раствору исследуемого вещества. В экспериментах варьировались частота и амплитуда колебаний вибрирующего диска, и были определены оптимальные значения этих параметров, при которых обеспечивалось полное перемешивание раствора по всему объему. Моделирование выращивания кристаллов молибдата лития проводили с использованием плоского диска и диска с П-образным профилем в двух положениях. Моделирование выращивания сульфата калия-кобальта гексагидрата с использованием комбинированной системы диск+кольцо. Дополнительно следует отметить, что при вибрационном течении полимерные частицы обладают спиралеобразной траекторией движения (Рис. 3.1), поэтому реальная скорость частицы превышает скорость потока в 5-8 раз.

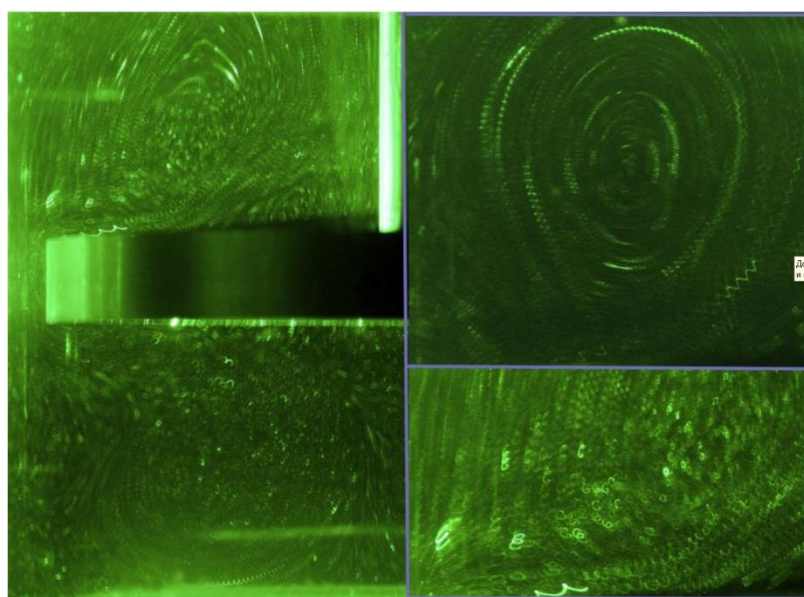


Рис. 3.1 Фото реальных траекторий частицы при вибрационном течении.

3.1 Моделирование техники АНВ с цилиндрическим диском

Первоначально было решено провести моделирование с использованием классического плоского диска с тремя выносными консолями.

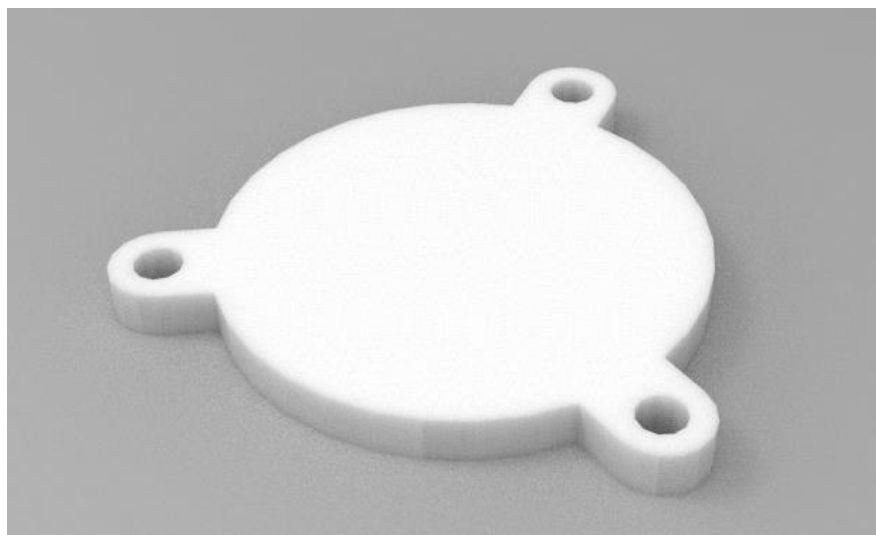


Рис. 3.2 Внешний вид плоского диска.

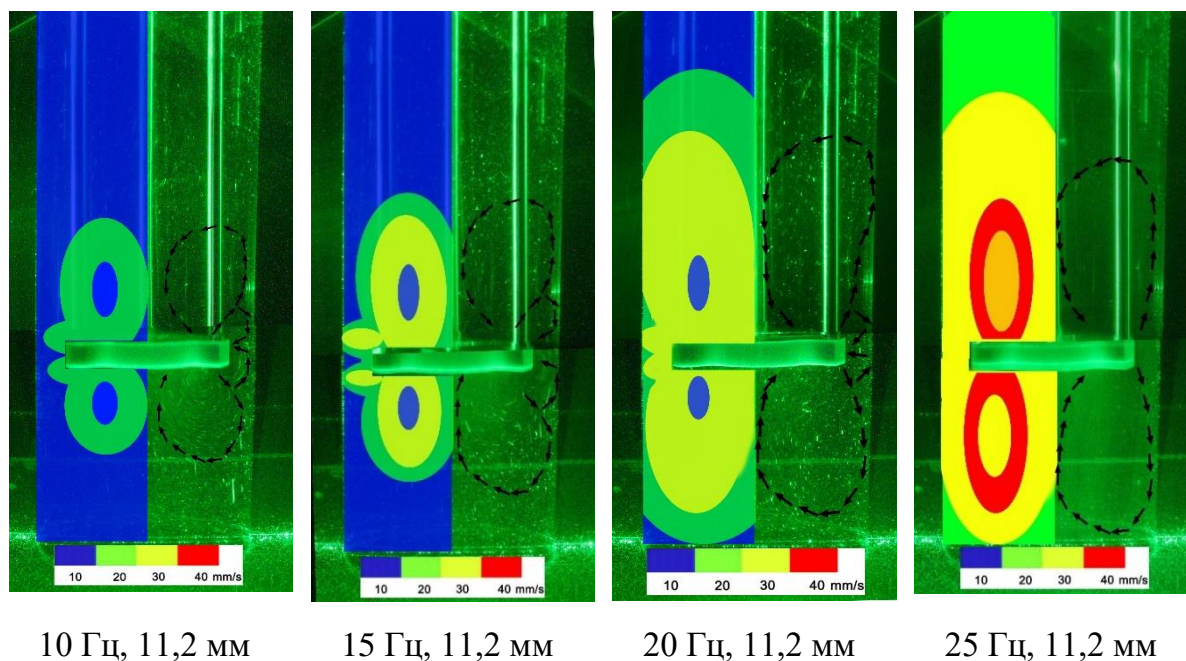


Рис. 3.3 Физическое моделирование вынужденных вибрационных течений при использовании плоского диска.

При частоте вибрационного воздействия до 10 Гц, эффективность вибрационного воздействия достаточно мала: в центральной части возникают характерные потоки, однако и эффективная глубина перемешивания и скорости течений не превышают 20 мм/с (Рис. 3.3). Участки раствора в

пристеночной области, у поверхности и у дна остаются застойными. С увеличением частоты до 15 Гц, глубина перемешивания увеличивается, предельная скорость возрастает до 30 мм/с, однако застойные области все равно остаются. При частоте 20 Гц, активно перемешивается уже почти весь объем, но в донной и приповерхностной областях еще не развиваются потоки достаточной скорости. Наконец, при частоте 25 Гц скорости потоков достигают 40 мм/с, и весь объем раствора перемешивается в достаточной степени.

3.2 Моделирование техники АНВ с цилиндрическим диском с П-образной образующей⁵

Наличие проточки в диске (Рис. 3.4) позволяет изменять форму потоков, течения приобретают более овальную форму, глубина перемешивания, по сравнению с плоским диском, возрастает примерно на 15-20 % без увеличения скоростей потоков (Рис. 3.5). В остальном результаты схожи с моделированием для плоского диска – эффективное перемешивание наступает только при частоте 25 Гц.

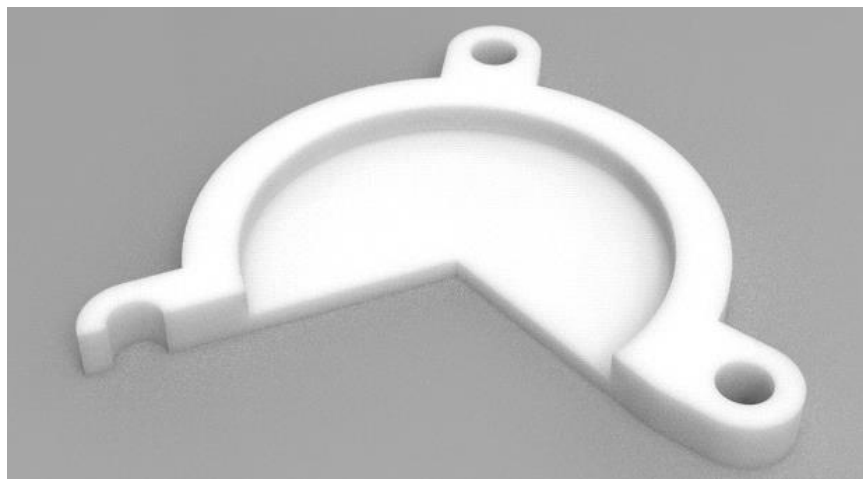
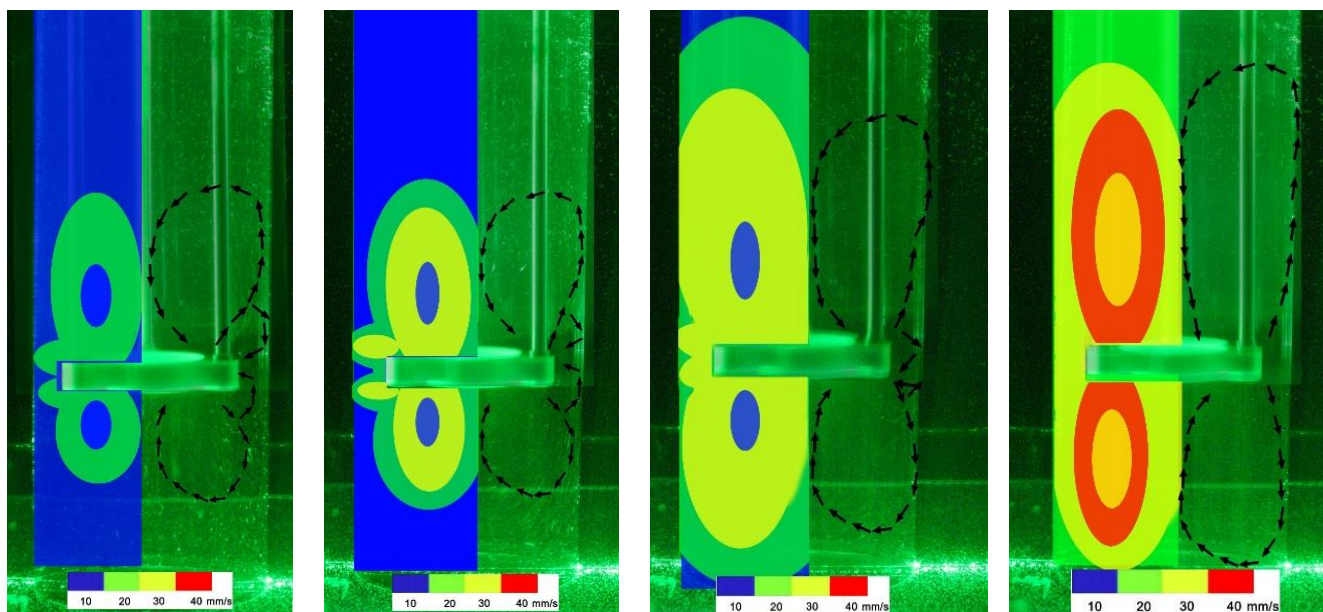


Рис. 3.4 Внешний вид вибрирующего диска с П-образной образующей.

⁵ Barinova O.P., **Ermochenkov I.M.**, Kuchuk Z.S., Kirsanova S.V., Belov S.D., Sadvovskii A.P., Mozhevitina E.N., Khomyakov A.V., Avetisov I.Kh. Growth of Li₂MoO₄ Crystals from Activated Water Solutions // Glass and Ceramics. 2016. V. 72. P. 425-429.



10 Гц, 11,2 мм

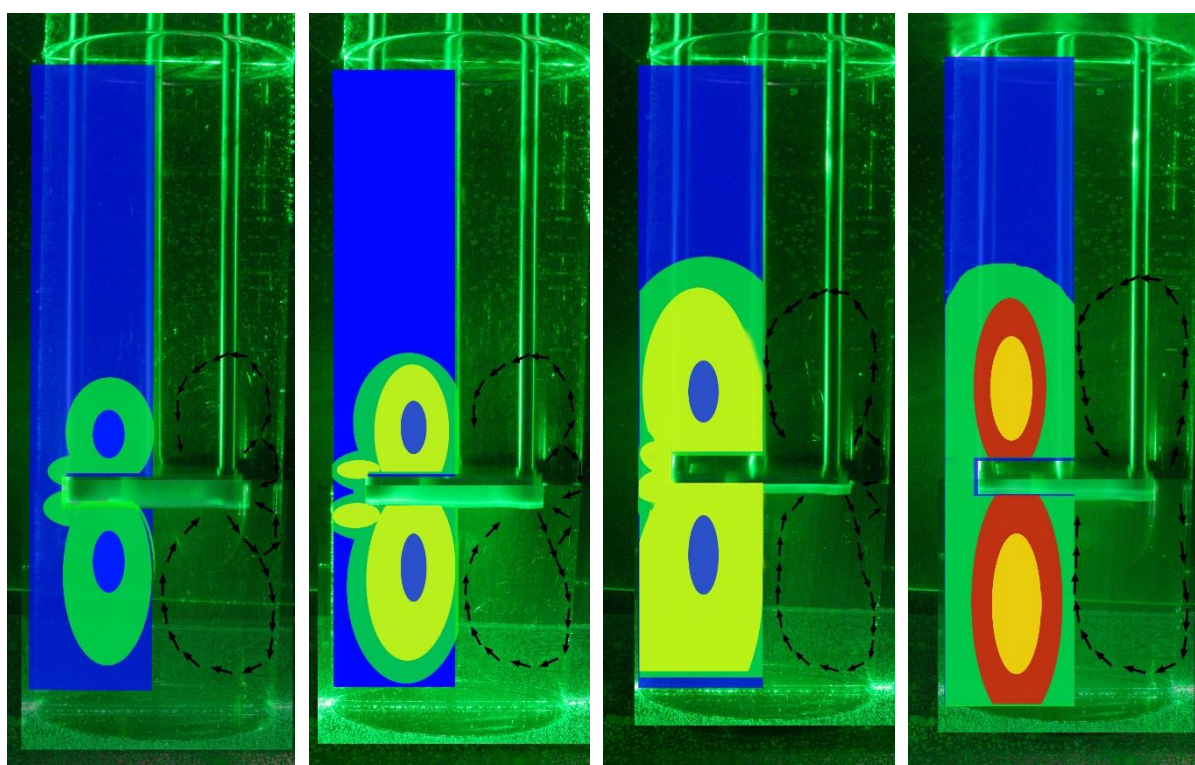
15 Гц, 11,2 мм

20 Гц, 11,2 мм

25 Гц, 11,2 мм

Рис. 3.5 Физическое моделирование вынужденных вибрационных течений при использовании диска с П-образным профилем выемкой вверх.

При установке вибрирующего диска выемкой вниз была получена почти полностью симметричная картина (Рис. 3.6).



10 Гц, 11,2 мм

15 Гц, 11,2 мм

20 Гц, 11,2 мм

25 Гц, 11,2 мм

Рис. 3.6 Физическое моделирование вынужденных вибрационных течений при использовании диска с П-образным профилем выемкой вниз.

Из-за направленности выемки вниз область под диском перемешивалась более интенсивно по сравнению с областью над диском. Таким образом, установка вибрационного диска позволяет значительно улучшить массоперенос в области растущего кристалла. Однако такая методика обладает существенным недостатком: при установке диска в выемке может остаться пузырь воздуха, который дестабилизирует потоки (Рис. 3.7).

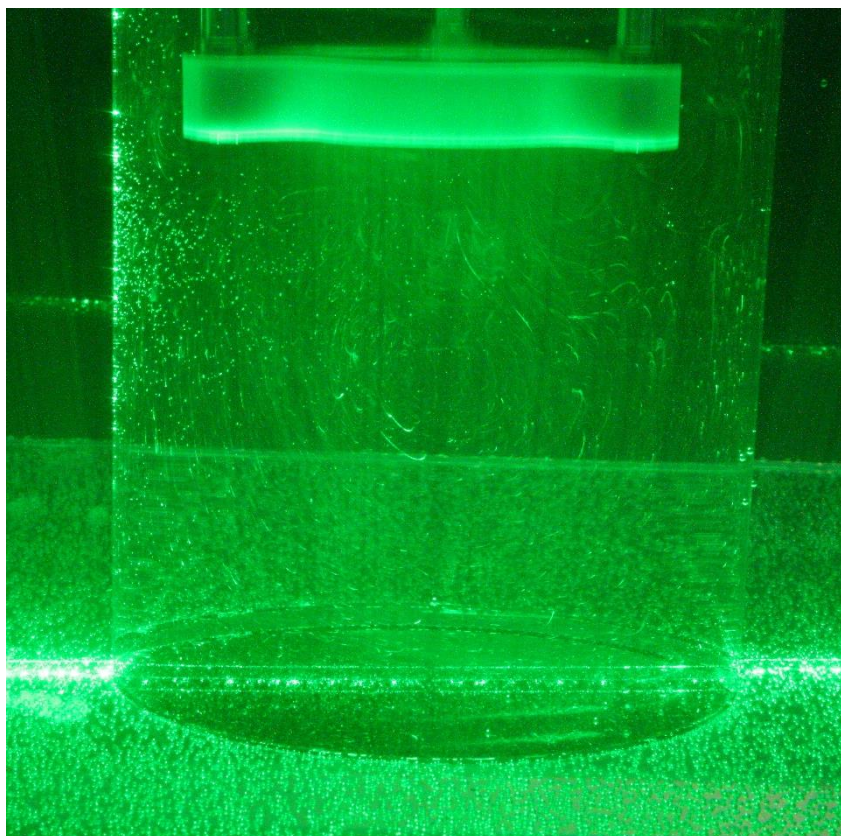


Рис. 3.7 Дестабилизация потоков при наличии воздушного пузыря в выемке вибрационного диска.

3.3 Моделирование техники АНВ с комбинированным телом⁶

Выращивание кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ традиционно производится из водных растворов методом снижения температуры. При этом используется разделение ростового объема при помощи пьедестала с

⁶ Sadovsky, A., Ermochonkov, I., Dubovenko, E., Sukhanova, E., Bebyakin, M., Dubov, V., Avetissov, I Potassium-cobalt sulphate crystal growth assisted by low frequency vibrations //Journal of Crystal Growth. – 2018. – Т. 483. – С. 31-38.

подставками. В «мертвый объём» за счет потоков, создаваемых роторной мешалкой, удаляются паразитные кристаллы, образующиеся на поверхности пьедестала. Это предотвращает возможность их срастания с целевым кристаллом. С точки зрения технологии выращивания крупных монокристаллов представляет интерес поиск способа устранения таких потерь. С целью растворения паразитных кристаллов в области под пьедесталом и возвращения вещества в объём была разработана комбинированная система диск + кольцо, которое устанавливалось с зазором на уровне пьедестала. Оценка совместного влияния компонентов и сравнение эффективности комплексного воздействия комбинированного осциллирующего тела и компонентов в отдельности представляла значительный интерес, поэтому было проведено физическое моделирование для диска и кольца по отдельности, после этого исследовалась единая система.

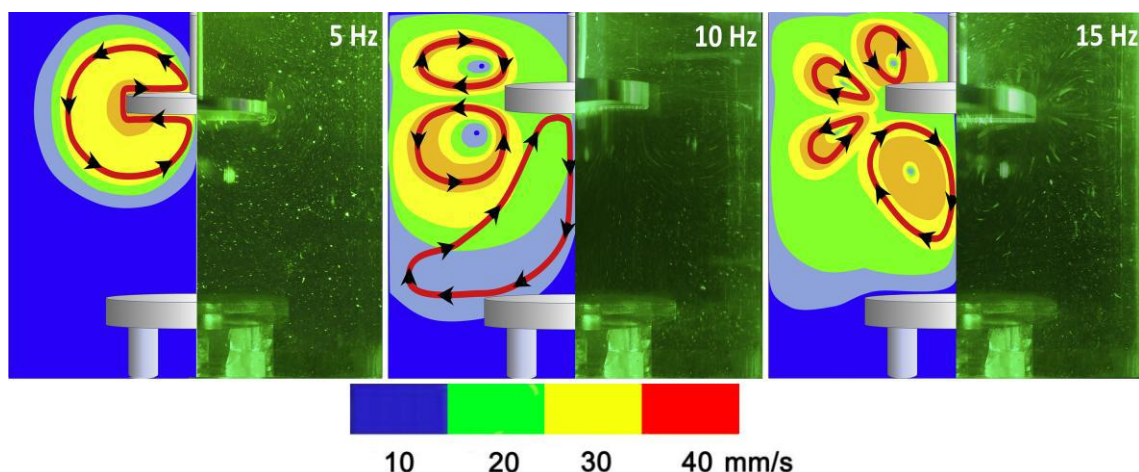


Рис. 3.8 Физическое моделирование вынужденных вибрационных течений при использовании плоского диска.

Использование диска такого размера (соотношение диаметра диска и диаметра кристаллизатора составляет 1:2,5) показало, что в системе создаются течения с недостаточными скоростями даже при частоте 25 Гц и амплитуде 11,2 мм (Рис. 3.8).

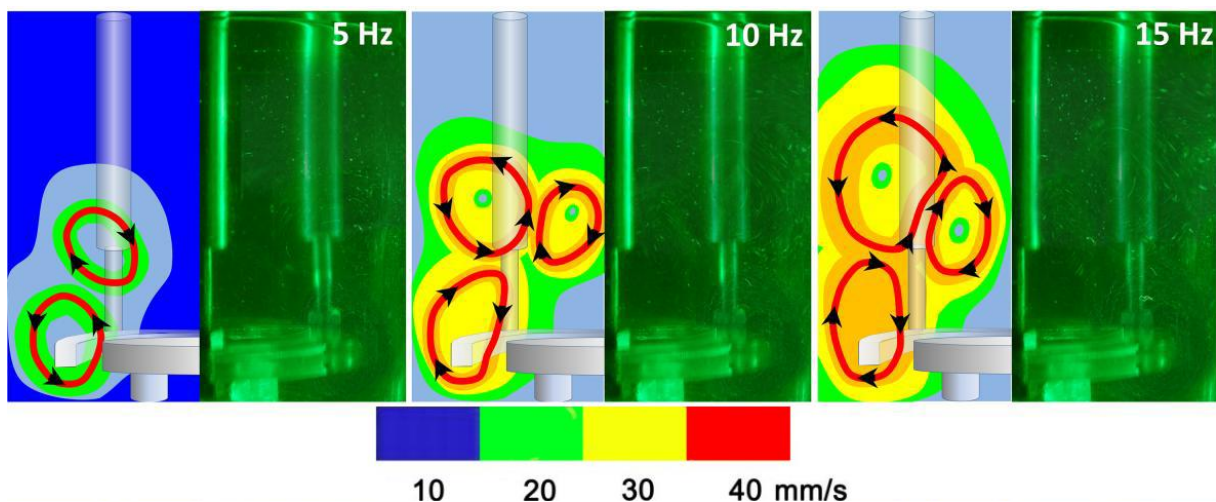


Рис. 3.9 Физическое моделирование вынужденных вибрационных течений при использовании кольца.

Применение кольца создает достаточно интенсивные потоки в области пьедестала, однако в центральной области и приповерхностном слое присутствуют застойные зоны даже при частоте 25 Гц и амплитуде 11,2 мм (Рис. 3.9)⁷.

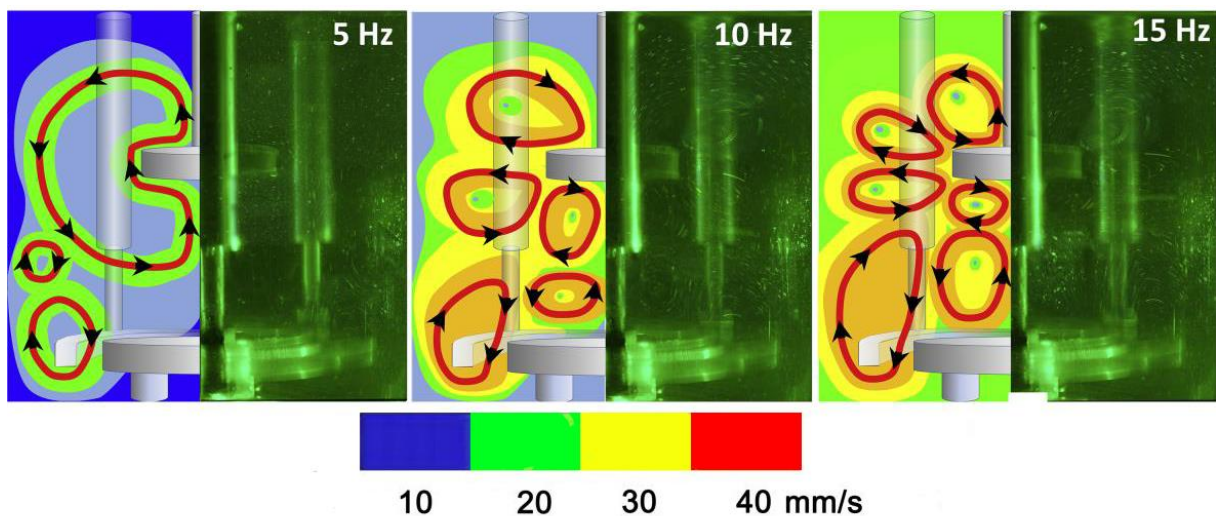


Рис. 3.10 Физическое моделирование вынужденных вибрационных течений при использовании системы диск + кольцо.

Использование комбинированной системы (Рис. 3.10) положительно

⁷ Ермоченков И.М., Дубовенко Е.В., Садовский А.П., Корнилова А.С., Аветисов И.Х., Суханова Е.А. Влияние конфигурации вибрирующего тела на эффективность теплопереноса в жидкой фазе при выращивании кристаллов // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». Том XXXI. 2017. № 4. С. 77-79.

влияет на массоперенос в ростовой системе, позволяет избежать образования застойных зон как в области затравкодержателя, так и в центральной части кристаллизатора и приповерхностном слое раствора, и, при этом, не обладает какими-либо явными недостатками, поэтому использование комбинированной системы является предпочтительным.

3.4 Моделирование влияния износа вибрирующего диска на интенсивность тепломассопереноса

Процесс диссипации энергии на острых кромках вызывает эрозию материала вибрирующего тела. Для симуляции процесса износа производилось поэтапное стачивание кромки под углом 45° к плоскости диска. Вибрирующее тело представляло собой диск толщиной 20 мм выполненный из алюминия, в качестве модельной среды использовалась водно-глицериновая смесь плотностью 1000 сП, для визуализации потоков применялась полимерная крошка сходной плотности.

Частота и амплитуда вибрационного воздействия составляли 15 Гц и 2 мм соответственно. Съемка производилась фотоаппаратом со временем выдержки 10 секунд. В качестве исходного был диск с радиусом скругления кромки менее 20 мкм.

Было установлено, что при изменении состояния кромки от первоначального радиуса скругления (< 20 мкм) до конечного 400 мкм (Рис. 3.11-Рис. 3.15) произошло снижение средней линейной скорости движения потоков жидкости на 50 – 60 %, и глубина эффективного перемешивания уменьшилась на 20 – 30%.

Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что даже незначительный износ вибрирующего тела вносит существенные изменения в режим массопереноса в процессе выращивания кристаллов.

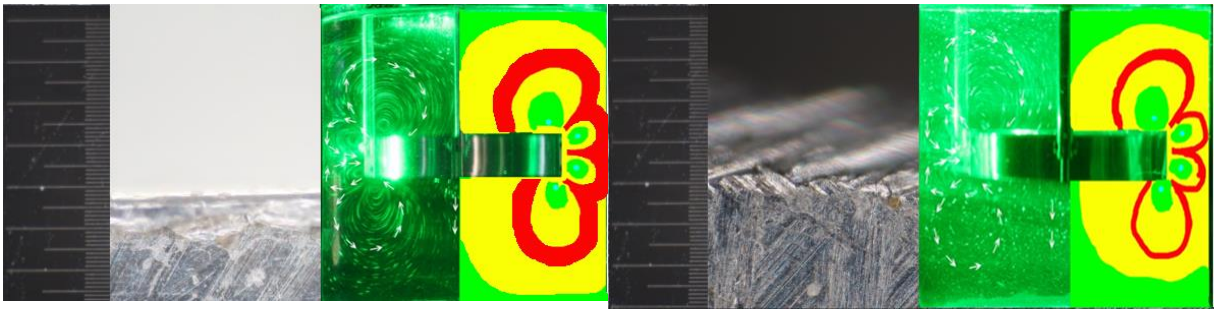


Рис. 3.11 Начальное состояние диска, Рис. 3.12 Радиус скругления 250 мкм.
 радиус скругления < 20 мкм.

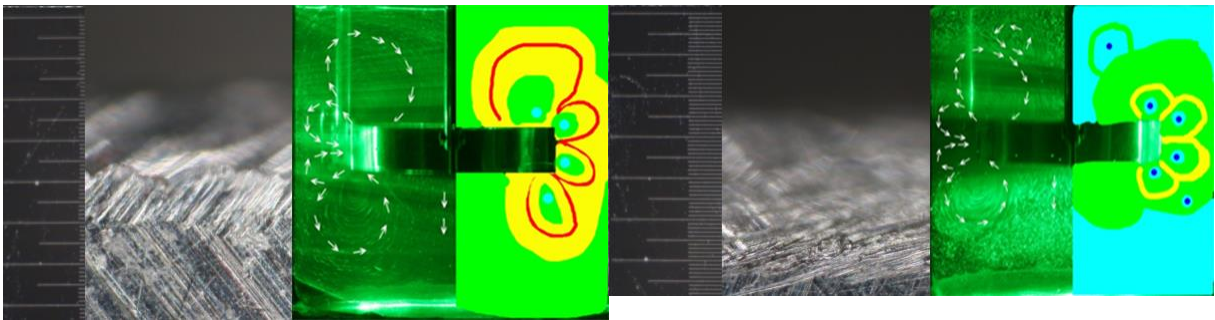


Рис. 3.13 Радиус скругления 300 мкм. Рис. 3.14 Радиус скругления 400 мкм.

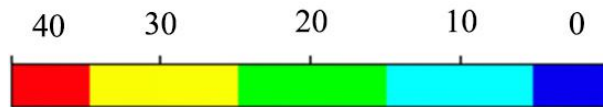


Рис. 3.15 Шкала скоростей, мм/с.

Из этого можно сделать вывод, что скорость разрушения кромки является важным технологическим параметром, и должна учитываться как в процессе подбора материала диска, так и в процессе физического моделирования и определения оптимальных вибрационных режимов.

4. ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ Li_2MoO_4 и $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$

4.1 Исследования растворимости

В процессе выращивания кристаллов Li_2MoO_4 было обнаружено аномальное увеличение растворимости при АНВ-активации раствора. Для количественного измерения изменения растворимости в емкость для вымешивания наливалось 100 мл воды и с избытком добавляли препарат молибдат лития. Далее устанавливали либо лепестковую мешалку, либо вибрационный диск, систему герметизировали при помощи крышки с гидрозатвором. Далее емкость термостатировали при температуре насыщения, включали мешалку, либо вибрационную систему. После 24 часов вымешивания раствор фильтровали через фильтр с размером пор 0,22 мкм в коллектор, переливали в хим. стакан объемом 500 мл и взвешивали на аналитических весах. Далее стакан помещали в печь на 12 часов, температура постепенно повышали до 300°C. При этом происходило выпаривание растворителя. После выпаривания остаток взвешивали, и по разнице масс определяли растворимость.

В результате было установлено увеличение растворимости, составляющее примерно 10% от равновесного значения (Таблица 4.1).

Таблица 4.1 Данные измерения растворимости Li_2MoO_4 .

Температура, $\pm 0,1^\circ\text{C}$	Литературные данные по растворимости, мас.%	Растворимость при перемешивании мешалкой, мас.%	Растворимость при приложении вибраций, мас.%
25	44,14	44,32	46,47
25,9	44,10	43,97	46,42
26,4	44,0841	44,04	46,38
25,5	44,12159	44,22	46,49
28.5	43,99642	43,97	46,27

4.2 Выращивание кристаллов Li_2MoO_4

Кристаллы Li_2MoO_4 выращивали методом испарения растворителя в

условиях естественной конвекции, роторного перемешивания мешалкой и АНВ-активации.

4.2.1 Выращивание кристаллов Li_2MoO_4 при скорости отбора раствора 20 мл/сут

Серия экспериментов была проведена при скорости отбора конденсата 20 мл в сутки, массы кристаллов, выращенных в условиях естественной конвекции, перемешивания роторной мешалкой и при воздействии АНВ составили 0,84, 1,15 и 1,56 г, соответственно (Рис. 4.1)⁸.



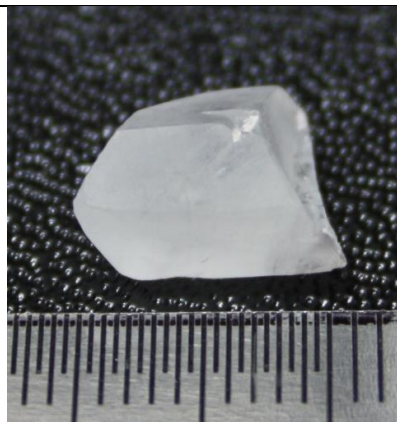
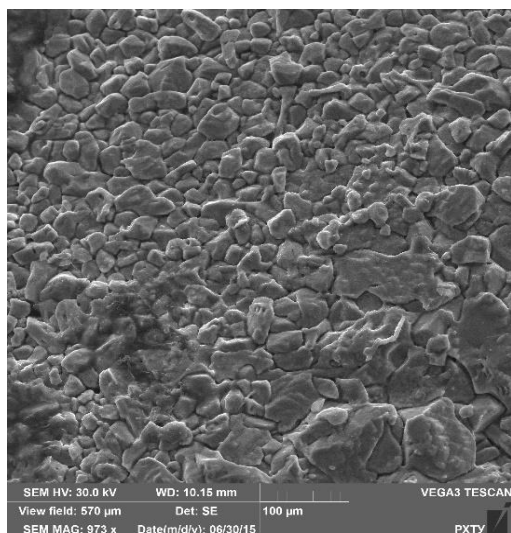
Естественная конвекция	Роторная мешалка	АНВ
		
Масса 0,84 г	Масса 1,15 г	Масса 1,56

Рис. 4.1 Фотографии кристаллов Li_2MoO_4 , выращенных при скорости отбора 20 мл/сут.

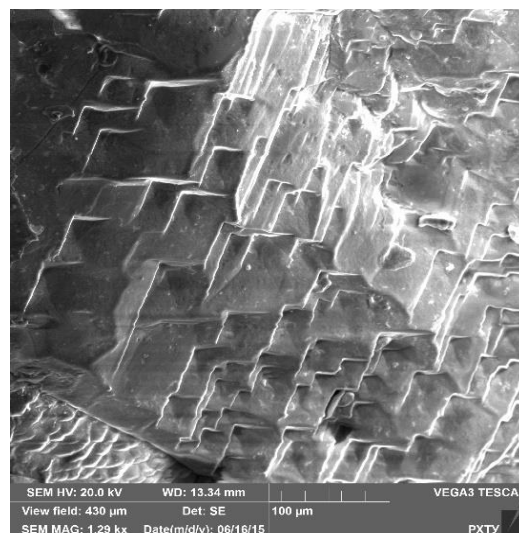
Результаты исследования кристаллов методом сканирующей электронной микроскопии (Рис. 4.2) показали, что принудительное перемешивание раствора приводит к изменению морфологии граней выращиваемых кристаллов, по нашему мнению, данное явление может быть вызвано сменой механизмов роста кристаллов с механизма роста 3д зародышами на механизм послойного роста. При сравнении применения роторной мешалки и

⁸ Barinova O., Sadovskiy A., **Ermochenkov I.**, Kirsanova S., Sukhanova E., Kostikov V., Belov S., Mozhevitina E., Khomyakov A., Kuchuk Z., Zharikov E., Avetissov I. Li_2MoO_4 crystal growth from solution activated by low-frequency vibrations // Journal of Crystal Growth. 2017. V 457. P. 151-157.

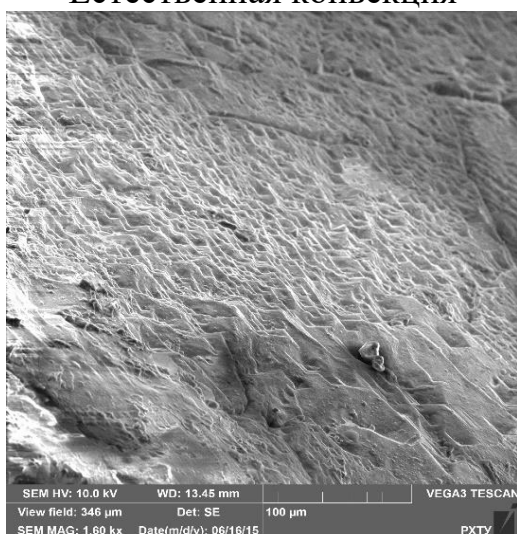
техники АНВ, было замечено уменьшение размера ступеней роста в случае использования последней, это можно объяснить как за счет более эффективного уменьшения толщины диффузионного слоя, так и за счет изменения структуры жидкой фазы.



Естественная конвекция



Перемешивание роторной мешалкой



АНВ

Рис. 4.2 СЭМ изображения топологии поверхности образцов Li_2MoO_4 , выращенных в различных условиях.

Измерение спектров пропускания кристаллов, было проведено на вырезанных пластинах толщиной 5 мм. Кристалл, выращенный с применением техники АНВ обладал наибольшей прозрачностью во всем диапазоне измеряемой величины (190-1100 нм), по сравнению с кристаллами выращенными с применением роторной мешалки и в условиях естественной конвекции, для сравнения приведен спектр поглощения кристалла молибдата лития, выращенного из расплава по методу Чохральского (Рис. 4.3).

Кристалл, выращенный с применением АНВ, оказался в среднем на 10-15% более прозрачным, по сравнению с кристаллом, выращенным с применением роторной мешалки и на 30% - по сравнению с кристаллом, выращенным в условиях естественной конвекции⁹.

Спектры поглощения в ИК-области показали (Рис. 4.3), что в кристаллах, выращенных из водных растворов, присутствует значительное количество воды, которой соответствует поглощения в диапазоне 2600-3800 см⁻¹.

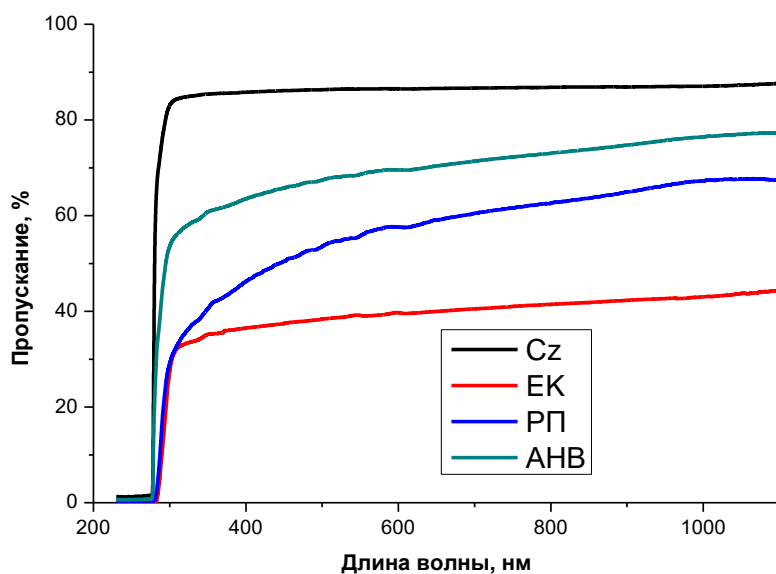


Рис. 4.3 Спектры оптического пропускания образцов молибдата лития Li_2MoO_4 выращенных при скорости отбора растворителя 20 мл/сут.

⁹ Barinova O., Sadovskiy A., **Ermochenkov I.**, Kirsanova S., Khomyakov A., Zykova M., Kuchuk Z., Avetissov I. Solid solution $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ crystal growth and characterization // Journal of Crystal Growth. 2017. V. 468. P. 365-368. (WoS, Scopus)

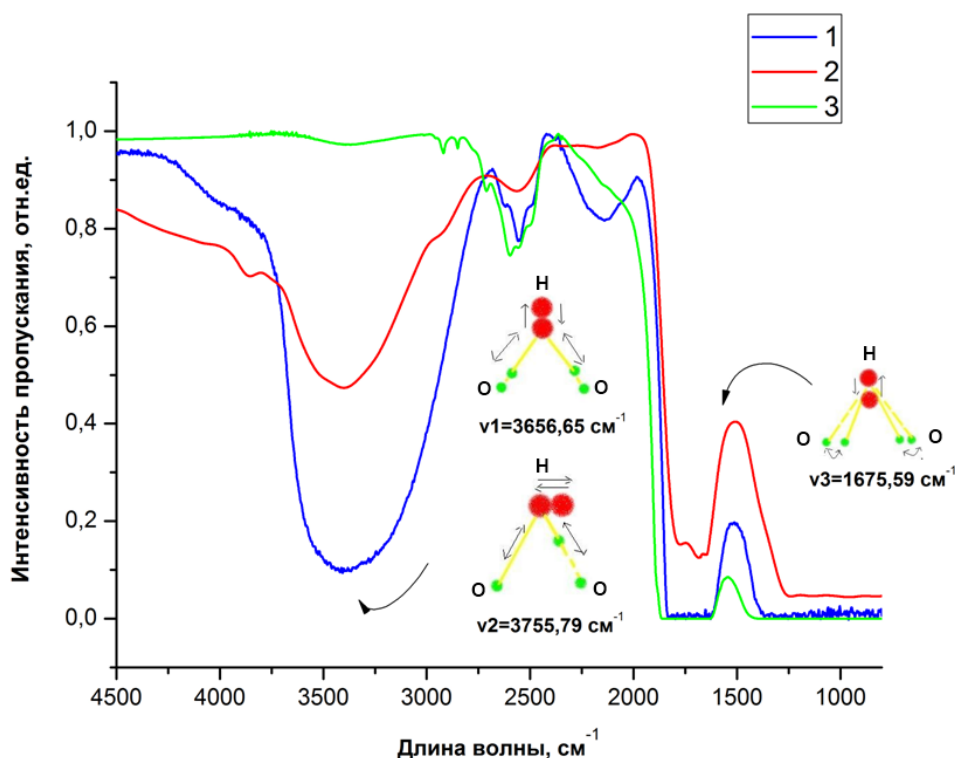


Рис. 4.4 Спектры пропускания образцов молибдата лития Li_2MoO_4 в ИК-области. 1 – кристалл, выращенный без перемешивания; 2 – АНВ кристалл; 3 – кристалл выращенный методом Чохральского.

Однако в АНВ-кристаллах пики, соответствующие колебательным модам воды ($\nu_1 = 3755,79 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 3656,65 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 1675,59 \text{ cm}^{-1}$) в структуре кристалла, обладают меньшими интенсивностями и ширинами. Это означает, что количество воды в этих кристаллах меньше, чем в кристаллах, выращенных без вибраций. Это может быть связано с тем, что при использовании техники АНВ изменяется структура раствора и частицы обладают меньшими размерами, поэтому в процессе адсорбции частиц и последующей кристаллизации происходит меньший захват воды.

Исследование спектров комбинационного рассеяния света (Рис. 4.5) показало, что кристалл, выращенный с применением АНВ обладал наименьшими показателями FWHM (Таблица 4.2), что говорит о повышении структурного качества, относительно остальных кристаллов.

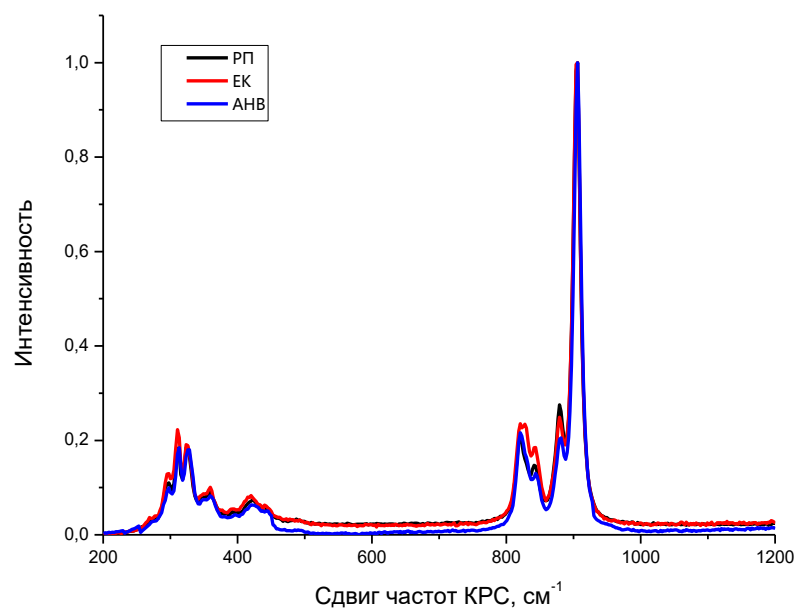


Рис. 4.5 Спектры комбинационного рассеяния кристаллов Li_2MoO_4 .

Таблица 4.2 Сравнения показателя FWHM кристаллов, выращенных при различных условиях.

Номер пика	Положение пика	FWHM Конвекция	FWHM Перемешивание	FWHM АНВ
1	298	28,90	27,08	17,64
2	312	8,40	7,29	2,12
3	325	28,97	14,61	13,86
4	355	39,15	30,51	19,94
5	422	63,89	53,53	46,49
6	821	22,18	19,32	18,67
7	843	20,66	19,94	18,31
8	881	22,38	21,98	21,47
9	905	14,43	14,32	14,28

4.2.2 Выращивание кристаллов Li_2MoO_4 при скорости отбора раствора 40 мл/сут

При скорости отбора конденсата 40 мл в сутки, в условиях естественной конвекции был получен сросток из двух кристаллов, общая масса составила 1,19 г. Кристалл, выращенный с применением роторной мешалки, обладал правильной формой с незначительными включениями маточного раствора, масса кристалла составила 1,82 г.


Естественная конвекция	Роторная мешалка	АНВ
		
Масса 1,19	Масса 1,82 г	Масса 3,45 г

Рис. 4.6 Фотографии кристаллов Li_2MoO_4 , выращенных при скорости отбора 40мл/сут.

Кристалл, выращенный с применением АНВ, обладал большей прозрачностью и еще меньшим количеством включений, масса 3,45 г (Рис. 4.6).

4.2.3 Выращивание кристаллов Li_2MoO_4 при скорости отбора растворителя 80 мл/сут

При скорости отбора растворителя 80 мл в сутки было проведено три ростовых процесса с использованием различных методов воздействия на процесс теплопереноса в жидкой фазе (Рис. 4.7).




Естественная конвекция	Роторная мешалка	АНВ
		
Масса более 5 г	Масса 2,35 г	Масса 5,12 г.

Рис. 4.7 Фотографии кристаллов Li_2MoO_4 , выращенных при скорости отбора 80мл/сут.

Как видно, в отсутствии принудительного перемешивания вместо роста

одного кристалла происходит процесс массовой кристаллизации, в случае использования роторной мешалки был получен поликристалл неправильной формы с массой 2,35 грамм, при использовании АНВ воздействия был получен кристалл правильной формы массой 5,12 г. Оба кристалла отличались большим количеством включений маточного раствора.

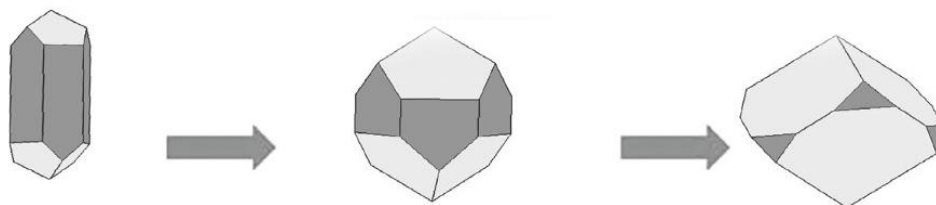


Рис. 4.8 Моделирование форм огранения выращенных кристаллов Li_2MoO_4 .

Моделирование форм огранения выращенных кристаллов (Рис. 4.8) показало, что для кристаллов, выращенных в условиях естественной конвекции, характерно преобладание граней гексагональной призмы для всех скоростей выращивания, у кристаллов, выращенных при перемешивании роторной мешалкой также наблюдается преобладание граней гексагональной призмы при высоких скоростях выращивания, однако при снижении скорости увеличивается вклад граней ромбоэдра. У кристаллов, выращенных с применением АНВ, грани ромбоэдра преобладают во всех случаях.

4.3 Выращивания кристаллов $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$

4.3.1 Выращивание кристаллов $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ при скорости снижения температуры 6°C в сутки

Процесс выращивания кристаллов проводился в диапазоне $45-30^\circ\text{C}$, объем раствора 400 мл, время 80 часов, скорость создания пересыщения 0,6 г/час.

Образец, выращенный в условиях естественной конвекции, отличался большим количеством захваченного маточного раствора по всему объему, масса кристалла составила 24,46 г (выход 66,5%). Кристалл, выращенный с использованием роторной мешалки, также отличался наличием включений

маточного раствора на гранях [110], [201], масса кристалла составила 26,87 г (выход 73,1%). У кристалла, выращенного с применением АНВ не наблюдалось крупных включений, масса 31,15 г (выход 84,78%).

Естественная конвекция	Роторная мешалка	АНВ
		
Масса 24,46	Масса 26,87г	Масса 31,15 г

Рис. 4.9 Фотографии кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, выращенных скорости снижения температуры $6^\circ C$ в сутки.

Кристаллы, выращенных при скорости снижения температуры $6^\circ C$ в сутки выращенные с применением АНВ оказались в среднем на 12% более прозрачными, по сравнению с кристаллами, выращенными при перемешивании роторной мешалкой и на 25% - в сравнении с кристаллами, выращенными в условиях естественной конвекции (Рис. 4.10.).

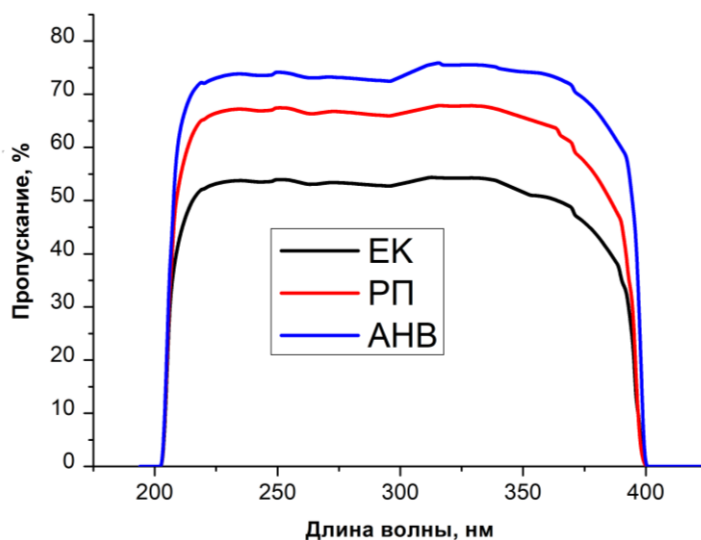


Рис. 4.10 Спектры поглощения кристаллов, скорость охлаждения $6^\circ C$ /сутки.

4.3.2 Выращивание кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ при скорости снижения температуры $12^\circ C$ в сутки

Процесс выращивания кристаллов проводился в диапазоне $45-30^\circ C$, объем раствора 500 мл, время 30 часов, скорость создания пересыщения $1,5$ г/час¹⁰.

Естественная конвекция	Роторная мешалка	АНВ
		
Масса 15,05	Масса 22,24 г	Масса 29,35 г

Рис. 4.11 Фотографии кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$, выращенных скорости снижения температуры $12^\circ C$ в сутки.

Образец, выращенный в условиях естественной конвекции, представлял собой сrostок из нескольких кристаллов массой 15,05 г. (выход 40,96%). У кристалла, выращенного с использованием роторной мешалки захват маточного раствора, преобладал на гранях $[110]$, $[201]$, масса кристалла составила 22,24 г. (выход 60,53%). Масса кристалла, выращенного с применением АНВ составила 29,35 г. (выход 79,89%). Также у него наблюдались области захвата маточного раствора на гранях $[110]$ и $[201]$, в поверхностном слое, толщиной 1-1,5 мм, что говорит о критическом пересыщении, достигнутом при такой скорости охлаждения. У кристаллов, выращенных в режиме естественной конвекции и при использовании роторной мешалки таких явлений, не наблюдалось, т.к. реальная массовая скорость роста кристаллов была ниже за счет значительного количества паразитных

¹⁰ Sadovsky A., Ermochenkov I., Dubovenko E., Sukhanova E., Bebyakin M., Dubov V., Avetissov I. Potassium-cobalt sulphate crystal growth assisted by low frequency vibrations // Journal of Crystal Growth. 2018. V 483. P. 31-38.

кристаллов. Кристаллы, выращенные с применением АНВ оказались на 23% более прозрачными в сравнении с кристаллами, выращенными в условиях естественной конвекции и на 8% по сравнению с кристаллом, выращенным при использовании роторной мешалки (Рис. 4.12).

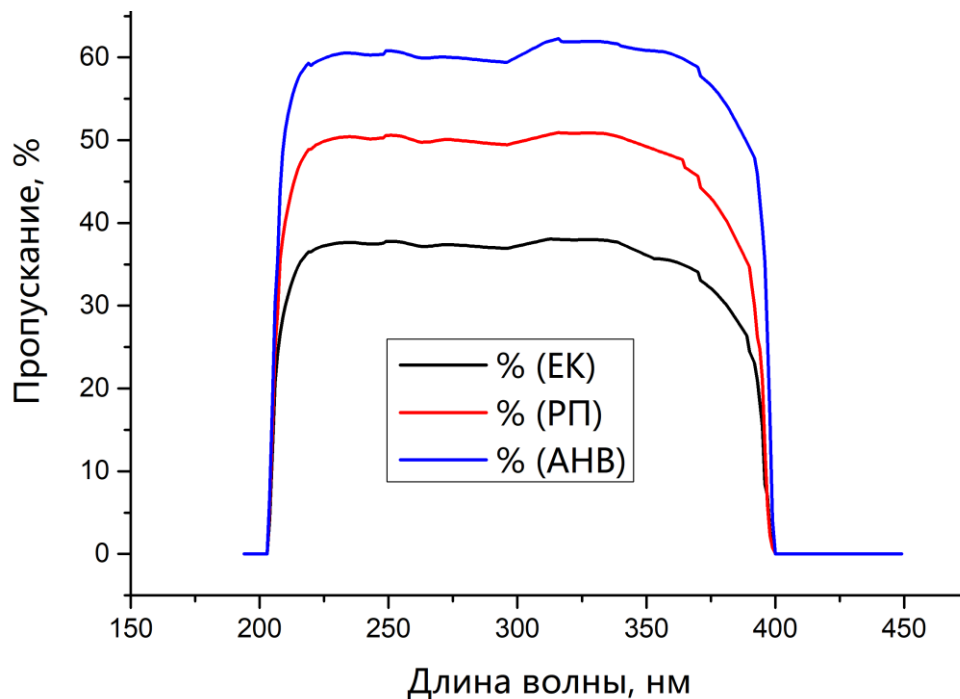


Рис. 4.12 Спектры пропускания кристаллов, выращенных при скорости охлаждения 12°C/сутки.

Результаты исследования ямок травления показали, что применение аксиальных низкочастотных вибраций позволило уменьшить количество дислокаций в 10-100 раз, по сравнению с кристаллами, выращенными без применения принудительной конвекции (Рис. 4.13).




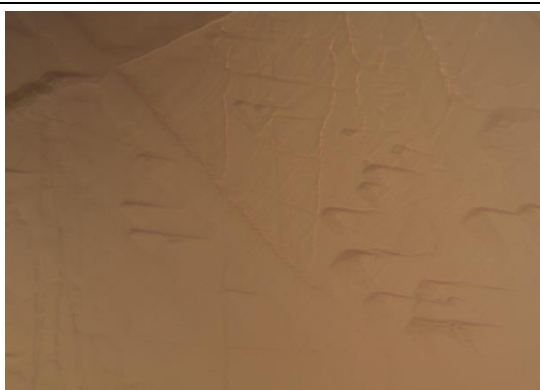
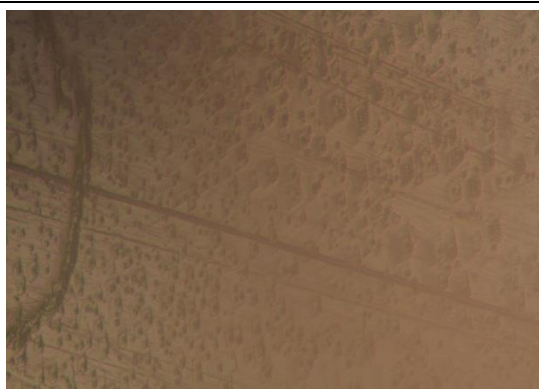
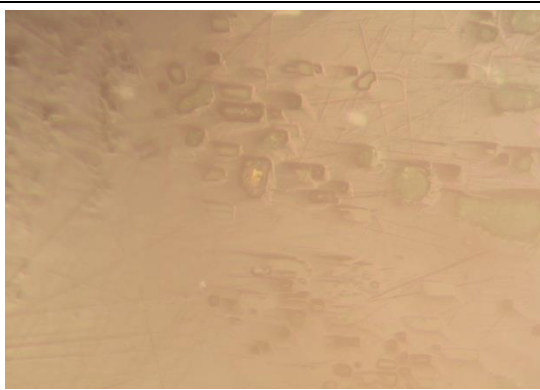
Грани	Кристалл, выращенный без применения АНВ	Кристалл, выращенный с применением АНВ
001		
	$2.5 \cdot 10^4$ шт/см ²	$4.0 \cdot 10^3$ шт/см ²
$1\bar{1}0$		
	$4,4 \cdot 10^3$ шт/см ²	$3,5 \cdot 10^2$ шт/см ²
110		
	$1,3 \cdot 10^4$ шт/см ²	$1,4 \cdot 10^2$ шт/см ²

Рис. 4.13 Исследование ямок травления кристаллов $K_2CoSO_4 \times 6H_2O$ выращенных при скорости охлаждения $12^\circ C/сутки$.

Результаты измерения спектров комбинационного рассеяния кристаллов сульфата калия-кобальта также показали (Рис. 4.14), что кристаллы, выращенные с применением АНВ обладали лучшим структурным качеством, о чем можно судить о меньшей интенсивности шумов и повышении значения показателя FWHM (Таблица 4.3).

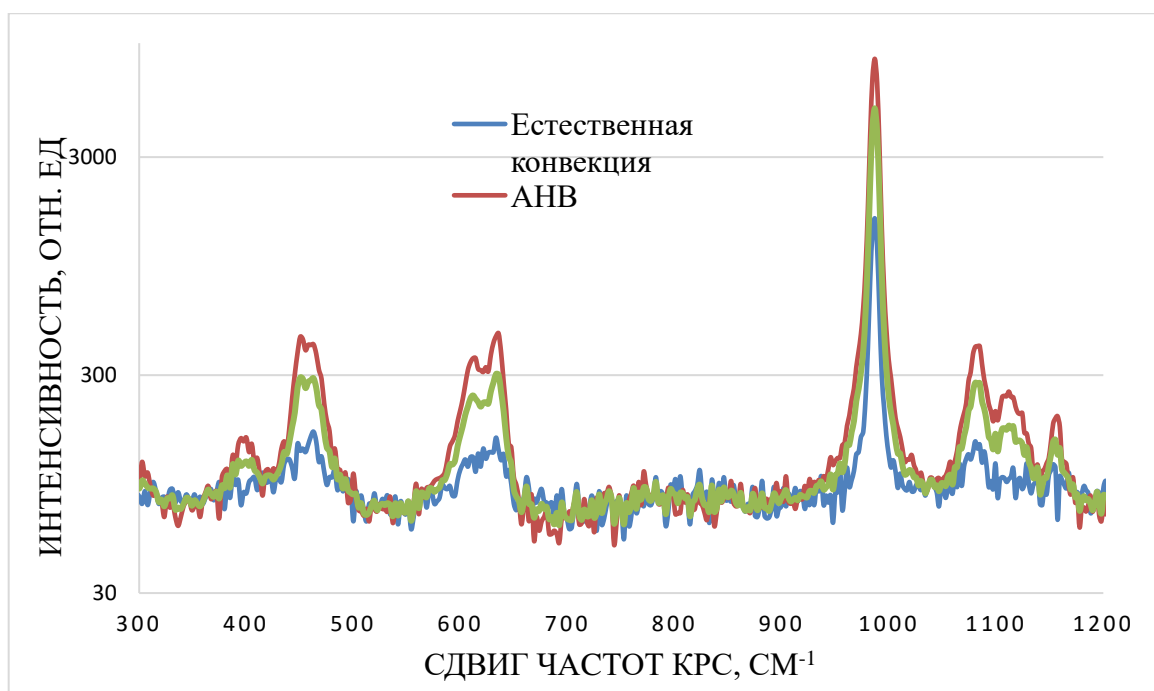


Рис. 4.14 Спектры комбинационного рассеяния кристаллов выращенных при скорости охлаждения $12^{\circ}\text{C}/\text{сутки}$, грань 110.

Таблица 4.3 Сравнение параметра FWHM кристаллов, выращенных в различных условиях теплопереноса.

Номер пика	Положение пика, см^{-1}	Конвекция FWHM, см^{-1}	Перемешивание FWHM, см^{-1}	АНВ FWHM, см^{-1}
1	462	221,03	37,44	5,81
2	478	71,16	29,466	21,78
3	616	37,59	36,87	19,17
4	665	19,34	11,32	10,95
5	986	8,17	8,17	8
6	1081	21,29	20,33	15,23
7	1114	235,92	30,44	30,26
8	1156	27,93	18,29	15,66

Для кристаллов, выращенных с применением АНВ и в условиях естественной конвекции, было проведено измерение микротвердости на грани [110] при помощи микротвердомера ПМТ-3 (Рис. 4.15). По результатам измерений было определено, что микротвердость кристалла, выращенного с применением АНВ немного ниже микротвердости кристалла, выращенного в условиях естественной конвекции, однако в диапазоне высоких нагрузок превышает её более чем на 30%.

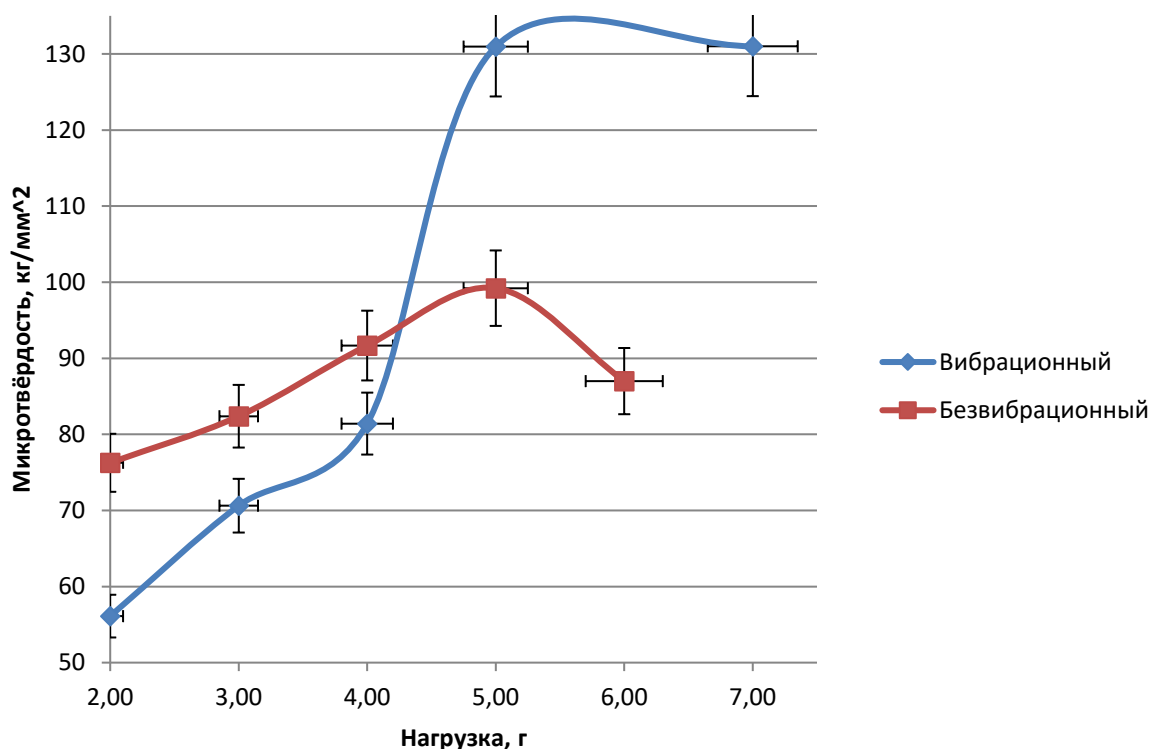


Рис. 4.15 Результаты измерения микротвердости кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$, грань 110.

4.3.3 Выращивание кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ при скорости снижения температуры $24^\circ C$ в сутки

Процесс выращивания кристаллов проводили в диапазоне $45-30^\circ C$, объем раствора 500 мл, время 15 часов, скорость создания пересыщения $2,8$ г/час¹¹.

¹¹ Дубовенко Е.В., Ермоченков И.М., Садовский А.П., Аветисов И.Х. Анализ структуры раствора при выращивании кристаллов сульфата кобальта-дикалия с активацией процесса аксиальными низкочастотными вибрациями // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». Том XXX. 2016. № 3. С. 126-127.


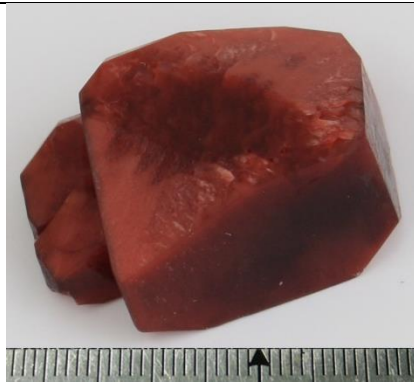
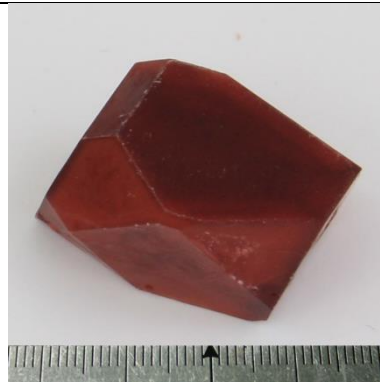
Естественная конвекция	Роторная мешалка	АНВ
		
Масса 6,38 г	Масса 17,53 г	Масса 23,56 г

Рис. 4.16 Фотографии кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, выращенных скорости снижения температуры $24^\circ C$ в сутки.

Образец, выращенный в условиях естественной конвекции, представлял собой сросток со значительным включением маточного раствора, масса сростка составила 6,38 г (выход 17,36%). Кристалл, выращенный с использованием роторной мешалки, также отличался значительными включениями маточного раствора и наличием паразитных кристаллов, образовавшихся между основным кристаллом и пьедесталом, масса кристалла составила 17,53 г. (выход 47,71%). У кристалла, выращенного с применением АНВ, также наблюдаются области захвата маточного раствора, масса 23,56 г. (выход 64,12%).

У кристаллов сульфата калия-кобальта гексагидрата также наблюдалось изменение формы огранения (Рис. 4.17) в кристаллах, выращенных с применением АНВ, полностью вырождались грани $11\bar{1}$, а площадь грани $20\bar{1}$ значительно уменьшалась¹².

¹² Дубовенко Е.В., Ермоченков И.М., Садовский А.П., Аветисов И.Х. Выращивание кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ с применением техники аксиальных низкочастотных вибраций // Сборник тезисов 1-го Российского кристаллографического конгресса (Москва, ВДНХ 21-26 ноября 2016 г.). – СПб.: Издательско-полиграфический комплекс «НП - Принт», 2016.С. 406.

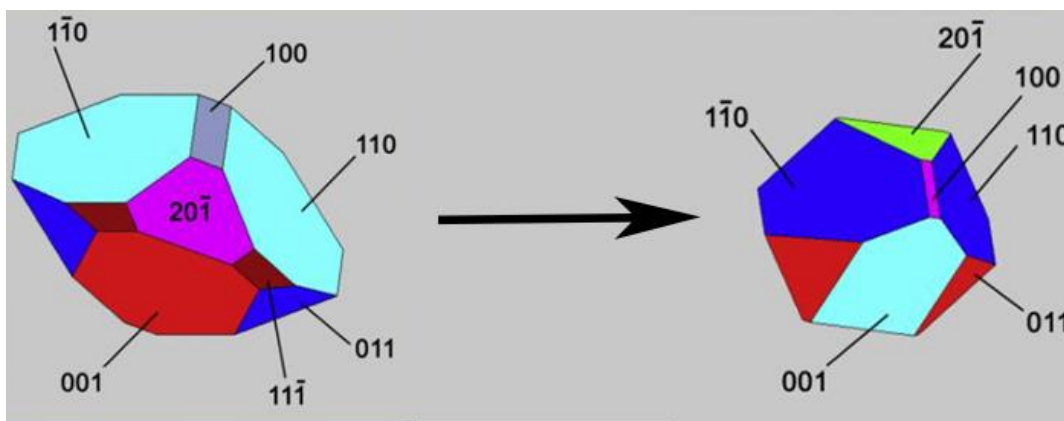


Рис. 4.17 Моделирование форм огранения выращенных кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ БВ (слева) и АНВ (справа).

4.4 Влияние интенсивности вибрационного воздействия на морфологические особенности растущих кристаллов

Для исследования влияния интенсивности вынужденных потоков при АНВ воздействия на процесс выращивания кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ была проведена серия экспериментов, в которой были выращены три кристалла при амплитуде 10 мм и частоте от 5 до 25 Гц, со скоростью охлаждения $12^\circ C/сутки$ (Рис. 4.18).

При частоте вибраций 5 Гц, в растворе не возникает потоков достаточной интенсивности, что приводит к образованию паразитных кристаллов, при частоте 15 Гц, был получен правильно сформированный кристалл. При частоте 25 Гц, наблюдается размытие верхних граней растущего кристалла, что говорит о излишне высоких скоростях вынужденных потоков.

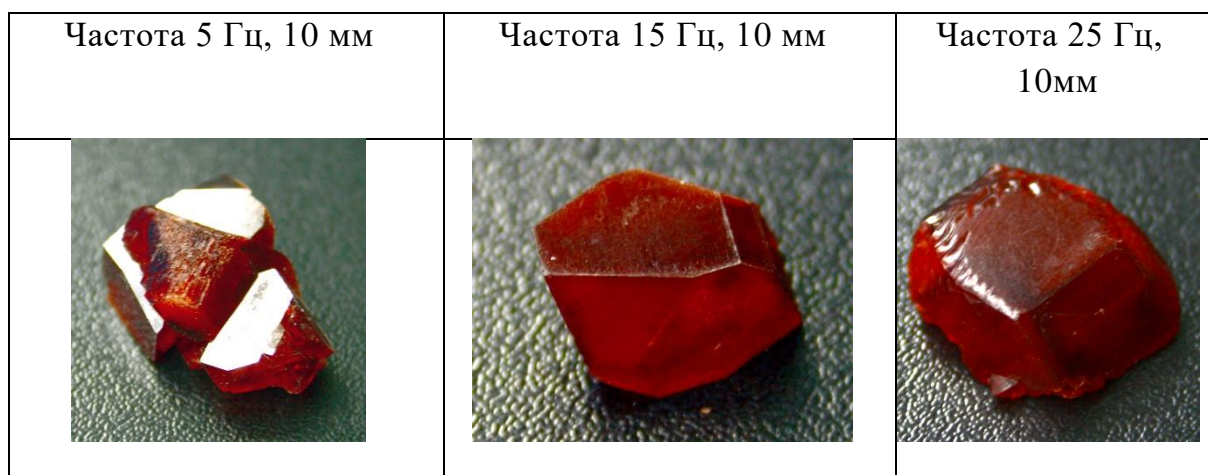


Рис. 4.18 Результаты исследования влияния интенсивности вибрационного воздействия на процесс выращивания кристаллов.

5. ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты данной работы подтвердили предположение о том, что использование техники аксиального низкочастотного вибрационного воздействия (АНВ) положительно влияет на процесс выращивания кристаллов из водных растворов. Данные изменения схожи с результатами, полученными для расплавных систем.

В экспериментах по выращиванию кристаллов нитрата натрия отмечалось повышение скорости выращивания кристаллов при сохранении или даже повышении структурного качества [45]. Во всех экспериментах с применением АНВ при выращивании кристаллов из водных растворов также наблюдалось увеличение массовой скорости выращивания кристаллов. Для кристаллов Li_2MoO_4 , выращенных с применением АНВ это увеличение в сравнении с кристаллами, выращенными с применением роторной мешалки и в условиях естественной конвекции, в зависимости от скорости отбора растворителя составило 30-89% и 85-105% соответственно.

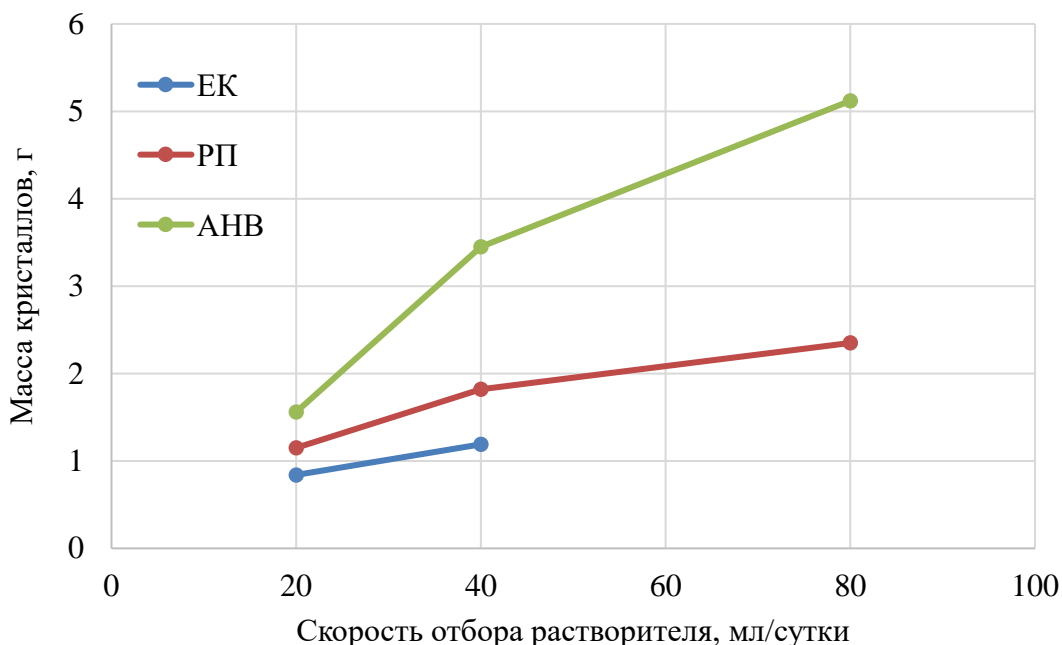


Рис. 5.1 Зависимость массы кристаллов Li_2MoO_4 от скорости отбора растворителя.

Масса кристаллов сульфата калия-кобальта гексогидрата выращенных с использованием техники АНВ также отказалась выше массы кристаллов,

выращенных с использованием роторной мешалки и в условиях естественной конвекции, выход возрос в среднем на 16 и 35% соответственно. Также стоит отметить, что снижение выхода при увеличении скорости снижения температуры (6-12-24°C в сутки) в случаях использования АНВ оказалось меньшим (9%), чем при использовании роторной мешалки (13%) или в условиях естественной конвекции (25%).

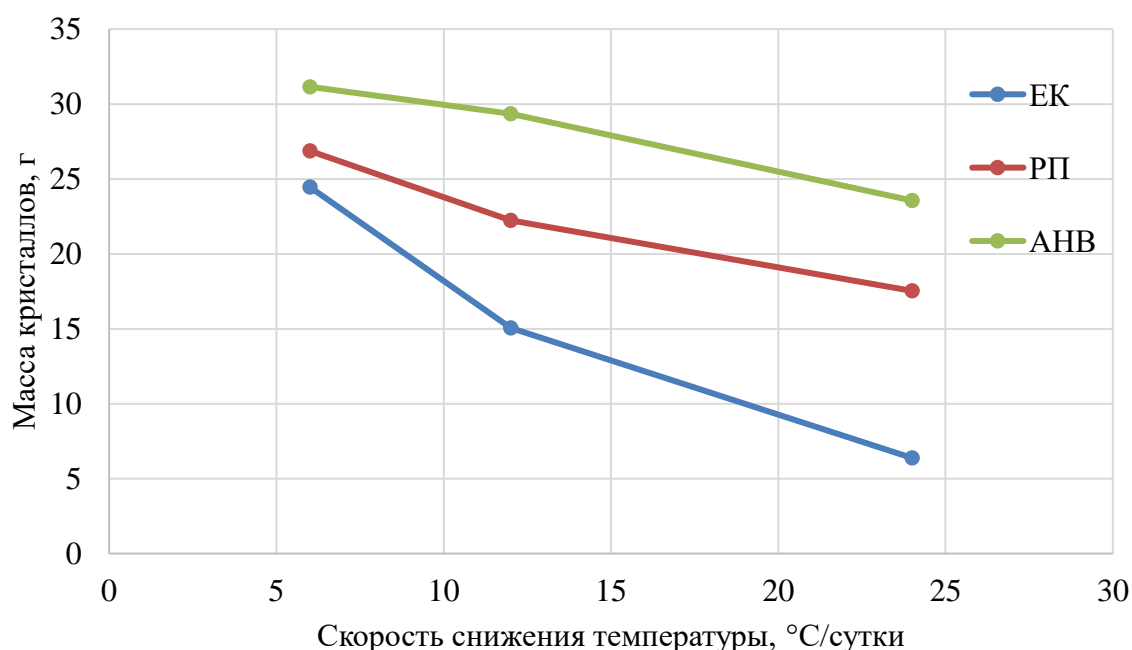


Рис. 5.2 Зависимость массы выращенных кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ от скорости снижения температуры.

У АНВ-кристаллов наблюдалось повышение структурного качества, о чем можно судить как по уменьшению плотности дислокаций в 10-100 раз, так и по уменьшению показателя FWHM пиков КРС. Увеличение микротвердости кристаллов сульфата калия-кобальта гексагидрата более чем на 30%, по нашему мнению, также следует связывать с улучшением структурного качества. В работах по выращиванию кристаллов нитрата натрия по методу Чохральского с применением техники АНВ также наблюдалось значительное повышение микротвердости [45].

Помимо этого, отмечалось увеличение прозрачности и уменьшение количества захваченной жидкости, что подтверждается увеличением пропускания в УФ, видимой и ИК областях. АНВ-кристаллы молибдата лития

продemonстрировали пропускание большее, чем кристаллы, выращенные с применением роторной мешалки и в условиях естественной конвекции в среднем на 10% и 30%, соответственно. Пропускание, измеренное у кристаллов сульфата калия-кобальта гексогидрата, возросло в среднем на 10 и 20% по сравнению с кристаллами, выращенными с применением мешалки и в условиях естественной конвекции.

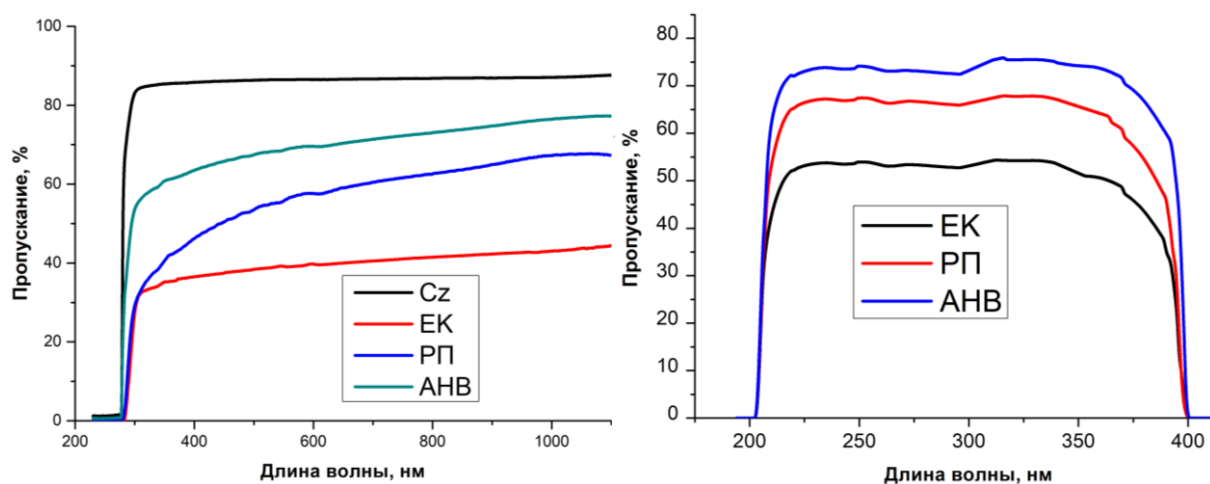


Рис. 5.3 Спектры пропускания кристаллов Li_2MoO_4 (слева) и кристаллов $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (справа).

Эти явления можно объяснить комплексной природой АНВ воздействия на макро- и микроуровнях. Из результатов физического моделирования видно, что при выбранных параметрах вибрационного воздействия в системе возникают устойчивые вынужденные потоки с достаточными скоростями, что приводит к уменьшению толщины диффузионного слоя. Это снижает вероятность формирования дефектов, захвата примесей и маточного раствора. Эту гипотезу подтверждает изменение форм ограничения кристаллов, наблюдавшееся как в случае молибдата лития, так и сульфата калия-кобальта гексагидрата.

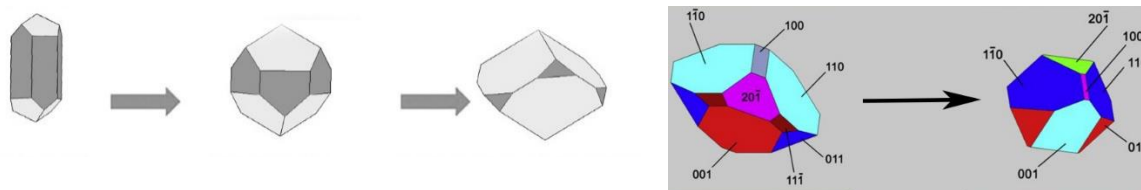


Рис. 5.4 Изменение форм ограничения кристаллов Li_2MoO_4 (слева) и кристаллов $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (справа).

По всей видимости, увеличение растворимости молибдата лития при применении АНВ имеет ту же природу, что и увеличение температуры кристаллизации, отмеченное в предыдущих работах при выращивании кристаллов нитрата натрия [63] и связанное с изменением качественных и количественных характеристик ассоциатов, существующих в конденсированной фазе.

6. ИТОГИ РАБОТЫ

1. Разработана методика повышения примесной чистоты кристаллического K_2SO_4 , которая позволила повысить содержание основного компонента до 99,99 мас.% при этом содержание ионов Na^+ , негативно влияющих на процесс выращивания монокристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$, снижено до $\sim 2 \times 10^{-4}$ мас.%.
2. Разработана конструкция и изготовлена установка для физического моделирования и выращивания монокристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ и Li_2MoO_4 из растворов, позволяющая создавать вынужденную конвекцию различными способами: перемешивание роторной мешалкой; с помощью аксиальных низкочастотных вибраций (АНВ).
3. Определены оптимальные параметры вибрационного воздействия при выращивании кристаллов Li_2MoO_4 и $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ из водных растворов по результатам физического моделирования процесса вынужденного массопереноса с применением гармонически осциллирующих тел различной формы.
4. Экспериментально показано, что зависимость растворимости Li_2MoO_4 в воде в интервале температур 25-28,5°C носит ретроградный характер при этом активация раствора аксиальными низкочастотными вибрациями приводит к увеличению растворимости на 6 ± 1 отн.%.
5. Экспериментально установлено, что создание вынужденной конвекции с помощью АНВ по сравнению с методом роторного перемешивания (РП) и естественной конвекции (ЕК) позволяет:
 - улучшить структурное качество монокристаллов;
 - увеличить выход (Q) монокристаллического материала:
для кристаллов Li_2MoO_4 $Q_{РП}/Q_{ЕК} = 136$ %, $Q_{АНВ}/Q_{ЕК} = 185$ %,
для кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ $Q_{РП}/Q_{ЕК} = 16$ %, $Q_{АНВ}/Q_{ЕК} = 35$ %;
 - повысить прозрачность (Т%) кристаллов Li_2MoO_4 в диапазоне 200-1100 нм более чем в 1,5 раза; кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ в диапазоне 200-280 нм на 10% ($T_{АНВ}-T_{РП}$) и на 24% ($T_{АНВ}-T_{ЕК}$).

7. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Scheel H. J. Historical aspects of crystal growth technology //Journal of Crystal Growth. – 2000. – V. 211. – №. 1-4. – P. 1-12.
2. von Weimarn P. Der kolloide Zustand als allgemeiner Zustand //Konzepte der Kolloidchemie. – Steinkopff, Heidelberg, 1975. – P. 18-22.
3. Hartley H., Thomas N. G. CV.—The solubility of triphenylmethane in organic liquids with which it forms crystalline compounds //Journal of the Chemical Society, Transactions. – 1906. – V. 89. – P. 1013-1033.
4. Noyes A. A., Whitney W. R. The rate of solution of solid substances in their own solutions //Journal of the American Chemical Society. – 1897. – V. 19. – №. 12. – P. 930-934.
5. Berg W. F. Crystal growth from solutions //Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences. – 1938. – V. 164. – №. 916. – P. 79-95.
6. Bohm J. The history of crystal growth //Acta Physica Hungarica. – 1985. – V. 57. – №. 3-4. – P. 161-178.
7. Scheel H. J., Schulz-Dubois E. O. Flux growth of large crystals by accelerated crucible-rotation technique //Journal of Crystal Growth. – 1971. – V. 8. – №. 3. – P. 304-306.
8. Verneuil A. V. L. Mémoire sur la reproduction artificielle du rubis par fusion. – 1904.
9. Brinkman W. F., Haggan D. E., Troutman W. W. A history of the invention of the transistor and where it will lead us //IEEE Journal of Solid-State Circuits. – 1997. – V. 32. – №. 12. – P. 1858-1865.
10. Uecker R. The historical development of the Czochralski method //Journal of Crystal Growth. – 2014. – V. 401. – P. 7-24.
11. Tomaszewski P. E. Jan Czochralski—father of the Czochralski method //Journal of Crystal Growth. – 2002. – V. 236. – №. 1-3. – P. 1-4.
12. Аншелес О. М., Татарский В. Б., Штернберг А. А. Скоростное выращивание однородных кристаллов из растворов //Ленинградское газетно-журнальное и книжное издательство. – 1945.
13. Vesselinov M. I. Crystal growth for beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy. – World scientific, 2016.

14. Nyvlt J. Kinetics of industrial crystallization. – Elsevier Science Pub. Co., Inc.[distributor], 1984.
15. Sangwal K. Recent developments in understanding of the metastable zone width of different solute– solvent systems //Journal of Crystal Growth. – 2011. – V. 318. – №. 1. – P. 103-109.
16. Pritula I., Sangwal K. Fundamentals of crystal growth from solutions //Handbook of Crystal Growth: Bulk Crystal Growth (Second Edition). – 2015. – P. 1185-1227.
17. Sangwal K. Some features of metastable zone width of various systems determined by polythermal method //CrystEngComm. – 2011. – V. 13. – №. 2. – P. 489-501.
18. Knoops H. C. M. et al. Handbook of Crystal Growth. – 2015.
19. Чернов А. А. и др. Современная кристаллография //Т. – 1980. – Т. 3. – С. 7.
20. Шубников А. В. Как растут кристаллы. – Рипол Классик, 2013.
21. Chernov A. A. Present-day understanding of crystal growth from aqueous solutions //Progress in crystal growth and characterization of materials. – 1993. – V. 26. – P. 121-151.
22. Zaitseva N., Carman L. Rapid growth of KDP-type crystals //Progress in crystal growth and characterization of materials. – 2001. – V. 43. – №. 1. – P. 1-118.
23. Nayak P. K. Moore D. T., Wenger B., Nayak S., Haghghirad A. A., Fineberg A. Mechanism for rapid growth of organic–inorganic halide perovskite crystals //Nature communications. – 2016. – V. 7. – P. 13303.
24. Singiresu S. R. et al. Mechanical vibrations. – Addison Wesley, 1995.
25. Atkins P. W., De Paula J. Phys. Chem. – 2002.
26. Baird J. K., Su C. H. Acoustic vibration effects in classical nucleation theory //Journal of Crystal Growth. – 2018. – V. 487. – P. 65-71.
27. Bari A. H., Chawla A., Pandit A. B. Sono-crystallization kinetics of K₂SO₄: Estimation of nucleation, growth, breakage and agglomeration kinetics //Ultrasonics sonochemistry. – 2017. – V. 35. – P. 196-203.
28. Wood R. W., Loomis A. L. XXXVIII. The physical and biological effects of high-frequency sound-waves of great intensity //The London, Edinburgh, and Dublin philosophical magazine and journal of science. – 1927. – V. 4. – №. 22. – P. 417-436.

29. Ramisetty K. A., Pandit A. B., Gogate P. R. Ultrasound-assisted antisolvent crystallization of benzoic acid: effect of process variables supported by theoretical simulations //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – V. 52. – №. 49. – P. 17573-17582.
30. Lakerveld R. Verzijden, N. G., Kramer, H., Jansens, P., Grievink, J. Application of ultrasound for start-up of evaporative batch crystallization of ammonium sulfate in a 75-L crystallizer //AIChE Journal. – 2011. – V. 57. – №. 12. – P. 3367-3377.
31. Alatalo H. M. Hatakka, H., Louhi-Kultanen, M., Kohonen, J., Reinikainen, S. P. Closed-Loop Control of Reactive Crystallization. Part I: Supersaturation-Controlled Crystallization of L-Glutamic Acid //Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology. – 2010. – V. 33. – №. 5. – P. 743-750.
32. Kurotani M., Hirasawa I. Polymorph control of sulfamerazine by ultrasonic irradiation //Journal of Crystal Growth. – 2008. – V. 310. – №. 21. – P. 4576-4580.
33. Gracin S., Uusi-Penttilä M., Rasmuson Å. C. Influence of ultrasound on the nucleation of polymorphs of p-aminobenzoic acid //Crystal growth & design. – 2005. – V. 5. – №. 5. – P. 1787-1794.
34. Harzali H., Espitalier F., Louisnard O., Mgaidi A. Sono-crystallization of $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ //Physics Procedia. – 2010. – V. 3. – №. 1. – P. 965-970.
35. Hem S. L. The effect of ultrasonic vibrations on crystallization processes //Ultrasonics. – 1967. – V. 5. – №. 4. – P. 202-207.
36. Nalajala V. S., Moholkar V. S. Investigations in the physical mechanism of sonocrystallization //Ultrasonics Sonochemistry. – 2011. – V. 18. – №. 1. – P. 345-355.
37. Grossier R., Louisnard O., Vargas Y. Mixture segregation by an inertial cavitation bubble //Ultrasonics Sonochemistry. – 2007. – V. 14. – №. 4. – P. 431-437.
38. Kordylla A. Krawczyk T., Tumakaka F., Schembecker G. Modeling ultrasound-induced nucleation during cooling crystallization //Chemical Engineering Science. – 2009. – V. 64. – №. 8. – P. 1635-1642.

39. Bari A. H., Pandit A. B. Ultrasound-facilitated particle breakage: Estimation of kinetic parameters using population balance modelling //The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2014. – V. 92. – №. 12. – P. 2046-2052.
40. Doktycz S. J., Suslick K. S. Interparticle collisions driven by ultrasound //Science. – 1990. – V. 247. – №. 4946. – P. 1067-1069.
41. Kozhemyakin G. N., Nemets L. V., Bulankina A. A. Simulation of ultrasound influence on melt convection for the growth of $GaxIn_{1-x}Sb$ and Si single crystals by the Czochralski method //Ultrasonics. – 2014. – V. 54. – №. 8. – P. 2165-2168.
42. Витовский Б. В. Повышение скорости роста кристалла подачей на него колебаний звуковой частоты //Труды ИКАН СССР. – 1955. – №. 11. – С. 1.
43. Verezub N. A. Zharikov E. V., Myal'Dun A. Z., Prostomolotov A. I., Tolochko N. K.. Study of melt flow at low-frequency vibrations of a crystal grown by the Czochralski method //Crystallography Reports. – 1996. – V. 41. – №. 1. – P. 151-157.
44. Zhang Y. Liu Y., Jiang W., Pan X. H., Jin W. Q., Ai F.. Vertical Bridgman growth of $Bi_{12}SiO_{20}$ crystal with axial vibration //Journal of Crystal Growth. – 2008. – V. 310. – №. 24. – P. 5432-5436.
45. Avetissov I. C. Sadvoskii A. P., Sukhanova E. A., Zharikov E. V., Belogorokhov A. I. Levonovich B. N. Czochralski crystal growth assisted by axial vibrational control technique //Journal of Crystal Growth. – 2010. – V. 312. – №. 8. – P. 1104-1108.
46. Avetissov I. Kostikov V., Meshkov V., Sukhanova E., Grishechkin M., Belov S., Sadvoskiy A. Modeling of axial vibrational control technique for CdTe VGF crystal growth under controlled cadmium partial pressure //Journal of Crystal Growth. – 2014. – V. 385. – P. 88-94.
47. Dropka N., Frank-Rotsch C., Rudolph P. Influence of peripheral vibrations and traveling magnetic fields on VGF growth of Sb-doped Ge crystals //Journal of Crystal Growth. – 2016. – V. 453. – P. 27-33.
48. Barinova O. P. Danevich F. A., Degoda V. Y., Kirsanova S. V., Kudovbenko V. M., Pirro S., Tretyak V. I. First test of Li_2MoO_4 crystal as a cryogenic scintillating bolometer //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2010. – V. 613. – №. 1. – P. 54-57.

49. Grigorieva V. Shlegel V., Bekker T., Ivannikova N., Giuliani A., de Marcillac P. Li₂MoO₄ crystals grown by low-thermal-gradient Czochralski technique //Journal of Materials Science and Engineering B. – 2017. – V. 7. – №. 63.
50. Chen P. Jiang L., Chen Y., Chen H., Xue M., Zhang Y., Xu Z. Bridgman growth and luminescence properties of Li₂MoO₄ single crystal //Materials Letters. – 2018. – V. 215. – P. 225-228.
51. Hibino T., Tsunashima A. Synthesis of paramolybdate intercalates of hydrotalcite-like compounds by ion exchange in ethanol/water solution //Chemistry of materials. – 1997. – V. 9. – №. 10. – P. 2082-2089.
52. Кожан Б. В., Фридман В. М., Кафаров В. В. Справочник по растворимости. – Изд-во Академии наук СССР, 1961. – Т. 1.
53. Manomenova V. L., Rudneva E. B., Voloshin A. E. Crystals of the simple and complex nickel and cobalt sulfates as optical filters for the solar-blind technology //Russian Chemical Reviews. – 2016. – V. 85. – №. 6. – P. 585.
54. Kolitsch U. The crystal structures of phenacite-type Li₂ (MoO₄), and scheelite-type LiY (MoO₄)₂ and LiNd (MoO₄)₂ //Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 2001. – V. 216. – №. 8. – P. 449-454.
55. Маноменова В. Л., Руднева Е. Б., Волошин А. Э. Кристаллы простых и сложных сульфатов никеля и кобальта как оптические фильтры для приборов солнечно-слепой технологии //Успехи химии. – 2016. – Т. 85. – №. 6. – С. 585-609.
56. Benrath A., Ritter G. Das reziproke Salzpaar CoSO₄+(KCl)₂= CoCl₂+K₂SO₄, II //Journal für Praktische Chemie. – 1939. – V. 154. – №. 1-2. – P. 40-56.
57. Вукалович М. П., Ривкин С. Л., Александров А. А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. – 2006.
58. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.
59. Шефталъ Н. Н. Рост кристаллов //Успехи физических наук. – 1957. – Т. 62. – №. 6. – С. 191-196.
60. Bernalov V. I. Bredikhin V. I., Ershov V. P., Katsman V. I. High-rate growth of large-size profiled monosectorial water-soluble (KDP, DKDP) crystals //Jemna Mechaika a Optika. – 1995. – №. 5-6. – P. 156-159.

61. Spaeth M. L., Manes K. R., Kalantar D. H., Miller P. E., Heebner J. E., Bliss E. S., Baisden P. A.. Description of the NIF Laser //Fusion Science and Technology. – 2016. – V. 69. – №. 1. – P. 25-145.
62. Sangval K. Etching of crystals //Theory, Experiment, and Application. – 1987.
63. 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. – №. 12. – P. 2213-2219.
64. Barinova O. P., Kirsanova S. V. Moisture-sensitive ceramics of the $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ system //Glass and Ceramics. – 2008. – V. 65. – №. 9. – P. 362-365.
65. Soboleva L. V., Kirpichnikova L. F. Growth of $\text{R}_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single crystals with due regard for solubility diagrams of the $\text{R}_2\text{SO}_4\text{-MeSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ systems ($\text{R} = \text{K}, \text{NH}_4$; $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}$) //Crystallography Reports. – 2001. – V. 46. – №. 2. – P. 306-309.
66. Kozhemyakin G. N. Influence of ultrasonic vibrations on the growth of semiconductor single crystals //Ultrasonics. – 1998. – V. 35. – №. 8. – P. 599-604.
67. Kozhemyakin G. N. Influence of solid–liquid interface shape on striations during CZ InSb single crystal growth in ultrasonic fields //Journal of Crystal Growth. – 2012. – V. 360. – P. 35-37.