

На правах рукописи

Воронцов Дмитрий Анатольевич

**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА И СТЕХИОМЕТРИИ
РАСТВОРА НА КИНЕТИКУ РОСТА КРИСТАЛЛОВ DKDP И KDP**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нижний Новгород – 2008

Работа выполнена в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент
Портнов Вадим Николаевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Рашкович Леонид Николаевич

кандидат физико-математических наук, с.н.с.
Каверин Борис Сергеевич

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится 24 сентября 2008 г., в 16.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.01 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ННГУ им. Н. И. Лобачевского.

Автореферат разослан "4" августа 2008 г.

Отзывы направлять по адресу: 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук,
профессор

А. И. Машин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В диссертационной работе исследуется влияние примесного микро- и макросостава раствора на процессы кристаллизации водорастворимых кристаллов DKDP ($K(D_xH_{1-x})_2PO_4$) и KDP (KH_2PO_4). Актуальность темы связана с перспективами практического применения результатов исследований в технологии выращивания большеапертурных монокристаллов группы KDP. Совершенствование скоростных методов выращивания кристаллов группы KDP высокого оптического качества является одним из приоритетных направлений в технологии создания кристаллических материалов [1]. Кристаллы KDP и DKDP используются как необходимый материал для изготовления нелинейно-оптических элементов – модуляторов и преобразователей частоты лазерного излучения в мощных установках. Наличие в растворе примесей двух- и трехвалентных металлов существенно изменяет кинетику роста, дефектность и, как следствие, оптическое качество полученных монокристаллов группы KDP. В литературе до настоящего времени отсутствует необходимая для технологии роста количественная информация о влиянии примесей трехвалентных металлов на кристаллизацию DKDP. Мало исследованными остаются явления, возникающие при высоких (0.1–0.3 % вес.) концентрациях примеси трехвалентных металлов в растворе (нитевидный рост кристаллов KDP). Литературные данные о кинетике роста граней кристаллов KDP в растворах нестехиометрического состава противоречивы, так как получены в неодинаковых условиях (температуре, пересыщении, гидродинамических условиях, концентрации примесей в реактивах), и поэтому не позволяют провести точный количественный анализ зависимости скоростей роста граней KDP от состава раствора. Данные исследования полезны также в связи с развитием теории роста некоселевских кристаллов, когда элементарная ячейка состоит из нескольких структурных единиц, часть из которых находится в симметрично неэквивалентных положениях. Теория роста таких кристаллов находится на этапе разработки, а экспериментальных исследований в этой области мало.

Целью работы является исследование кинетики роста кристаллов DKDP в растворах с добавками ионов железа (III); установление закономерностей роста кристаллов KDP при очень высоком содержании примеси ионов алюминия в растворе; исследование особенностей роста кристаллов KDP в растворах нестехиометрического состава.

Научная новизна работы.

1) Впервые получены экспериментальные данные по кинетике роста граней {100} кристаллов DKDP в зависимости от пересыщения раствора при различной температуре и величине добавки примеси ионов трехвалентного железа. На основе результатов проведенных измерений установлены

особенности влияния примеси на процесс роста естественных граней кристаллов DKDP.

2) Найдена взаимосвязь скорости роста и средних поперечных размеров нитевидных кристаллов KDP с пересыщением раствора и концентрацией примеси азотнокислого алюминия. Объяснено явление нитевидного роста на гранях {101} кристаллов KDP.

3) Экспериментально установлен вид зависимости скорости роста граней {100} кристаллов KDP от стехиометрии раствора при постоянном пересыщении. Показано, что такая зависимость может быть интерпретирована на основе модели роста бинарного кристалла.

Основные положения, выносимые на защиту:

1) Величина критического пересыщения, выше которого начинается рост граней {100} кристаллов DKDP, линейно увеличивается с концентрацией примеси Fe^{3+} при постоянной температуре раствора, что связано с адсорбцией примеси на торцах ступеней.

2) Рост нитевидных кристаллов KDP, появляющихся при высоких пересыщениях и концентрациях примеси Al^{3+} , происходит по механизму двумерного зародышеобразования, а влияние примеси может быть объяснено на основе представлений модели Кабреры-Вермили.

3) Зависимость скорости роста граней {100} кристаллов KDP от стехиометрии раствора при постоянном пересыщении и температуре проходит через минимум в растворах стехиометрического состава, что обусловлено увеличением растворимости KH_2PO_4 в растворах с добавками как KOH, так и H_3PO_4 .

Практическое значение работы. Измерена кривая растворимости KH_2PO_4 в растворителе из D_2O и кислоты H_3PO_4 , необходимая для приготовления растворов в технологии выращивания кристаллов DKDP. Получены экспериментальные зависимости нормальной скорости роста R граней {100} DKDP от пересыщения σ в номинально чистых растворах и при добавках примеси Fe^{3+} , по которым оценивается пригодность рабочих растворов к использованию в технологии выращивания крупногабаритных кристаллов DKDP. Материал по исследованию роста нитевидных кристаллов KDP при добавках примеси Al^{3+} был включен в учебное пособие по образованию и росту кристаллов, на основе которого читается курс лекций в Нижегородском государственном университете. Данные о кинетике роста KDP в растворах с добавками H_3PO_4 и KOH могут быть использованы в управлении соотношением скоростей граней кристалла.

Апробация работы. Результаты, приводимые в данной диссертации, опубликованы в 17 печатных работах, из которых 5 статей в реферируемых изданиях, 11 тезисов докладов конференций и 1 статья в сборнике трудов физического факультета ННГУ. Результаты исследований докладывались автором на X и XII Национальных конференциях по росту кристаллов (Москва, 2002, 2006); 5-й и 6-й Международных конференциях «Рост

монокристаллов и тепломассоперенос» (Обнинск, 2003, 2005); X Международном симпозиуме по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Франкфурт-на-Майне, Германия, 2004); XX Конгрессе международного союза кристаллографов (Флоренция, Италия, 2005); XXIV научных чтениях имени академика Н.В. Белова (Нижний Новгород, 2005); IV Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация» (Иваново, 2006); 13-й Международной летней школе по росту кристаллов и 15-й Международной конференции по росту кристаллов (Солт-Лейк-Сити, Юта, США, 2007); 4-й Азиатской конференции по росту кристаллов и технике кристаллов (Сендай, Япония, 2008); семинарах ИПФ РАН.

Работа выполнялась при частичной поддержке РФФИ (гранты № 05-02-27041, 06-02-27207, 06-02-17494, 07-02-08556, 08-02-08178), ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы» (проект № 2007-3-1.3-25-06-013), CRDF (грант № REC-NN-001).

Структура и объем диссертационной работы. Работа состоит из введения, четырех глав, списка литературы и одного приложения. Она изложена на 135 страницах и содержит 70 рисунков, 12 таблиц и список литературы из 166 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении работы приводится обоснование актуальности работы, сформулированы цель работы, научная новизна и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведены литературные сведения о росте нитевидных кристаллов разных веществ и механизмах их кристаллизации. Приведен обзор основных публикаций по росту кристаллов группы KDP из растворов с примесями катионов двух- и трехвалентных металлов. Выявлено, что различными методами изучены избирательный характер влияния добавок ионов трехвалентных металлов на морфологические и кинетические особенности роста граней разных индексов кристаллов KN_2PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в растворах, приготовленных из веществ различной степени очистки; структура дислокационных источников в зависимости от кислотности раствора, температуры, концентрации примесей; определены элементарные параметры кристаллизации; исследованы процессы группирования ступеней при различном пересыщении раствора; коэффициенты сегрегации примесей Me^{3+} и расположение ионов Me^{2+} и Me^{3+} в структуре KDP; установлены вид и условия устойчивости комплексов металлов в растворах KDP. Показано, что адсорбционная активность примеси может как уменьшаться, так и возрастать с изменением pH раствора [2]. Установлено, что лазерная прочность, оптическое качество кристаллов группы KDP зависят от примесного состава растворов. В работах, посвященных изучению роста

кристаллов DKDP ($K(D_xH_{1-x})_2PO_4$), описаны диаграммы тройной системы $K_2O-P_2O_5-D_2O$ и способы получения кристаллов DKDP, определены области существования моноклинной и тетрагональной фаз в зависимости от степени дейтерирования, влияние специальных добавок на устойчивость растворов DKDP к спонтанной кристаллизации, определено соотношение степени дейтерирования выращенных кристаллов и маточных растворов. Большая часть предложенных объяснений влияния примесей металлов Me^{2+} и Me^{3+} на рост граней кристаллов группы KDP основывается на базе классической модели Кабреры-Вермили. Анализ литературы показывает, что сведений по действию примесей на кристаллы DKDP существенно меньше, чем на KDP. Согласно литературным источникам, оптическое качество и зонарное строение кристаллов KDP существенно зависят от стехиометрического состава раствора. Однако литературные данные о кинетике роста граней кристаллов группы KDP в растворах нестехиометрического состава с добавками кислоты H_3PO_4 или щелочи KOH противоречивы и не дают однозначного и ясного представления о закономерностях роста и происходящих физико-химических изменениях в растворах и пограничном слое на границе раздела грань–раствор, а в имеющихся теоретических рассмотрениях взаимодействие частиц растворенного вещества с растворителем и влияние состава раствора на плотность изломов и частоты отрыва строительных единиц не учитываются. Приведены основные соотношения теории послойного роста кристаллов для случаев, когда источниками ступеней являются винтовые дислокации и двумерные зародыши. Приведена принципиальная схема и описан принцип работы атомно-силового микроскопа. Даны сведения о геометрии ростовых дислокационных холмиков на гранях $\{101\}$ и $\{100\}$ кристаллов KDP.

Вторая глава посвящена исследованию кинетики роста граней $\{100\}$ кристаллов DKDP в зависимости от концентрации ионов Fe^{3+} в растворе и температуры раствора. Приведено описание интерференционно-поляризационной установки, на которой измерялась скорость роста граней, и методики приготовления растворов и проведения опытов. Степень дейтерирования растворов составляла 84.3–87.9%. Пересыщение вычислялось по формуле $\sigma = \ln(C/C_0)$, где C и C_0 – действительная и равновесная массовые концентрации раствора в г KH_2PO_4 /г р-ра. Примесь добавлялась в виде $FePO_4$, растворенного в кислоте H_3PO_4 . Определена кривая растворимости KH_2PO_4 в растворителе, состоящем из D_2O и 9.8% вес. H_3PO_4 .

Результаты измерений нормальной скорости роста R граней $\{100\}$ DKDP в зависимости от пересыщения σ (рис.1) показывают, что на всех кинетических кривых $R(\sigma)$ обнаруживается характерная область пересыщений (мертвая зона), в которой отсутствует рост граней $\{100\}$. Из рис.1б следует, что с добавкой примеси Fe^{3+} мертвая зона увеличивается,

т.е. ее наличие связано с отравляющим действием примеси. С повышением температуры раствора влияние примеси ослабляется и мертвая зона уменьшается (рис. 1а).

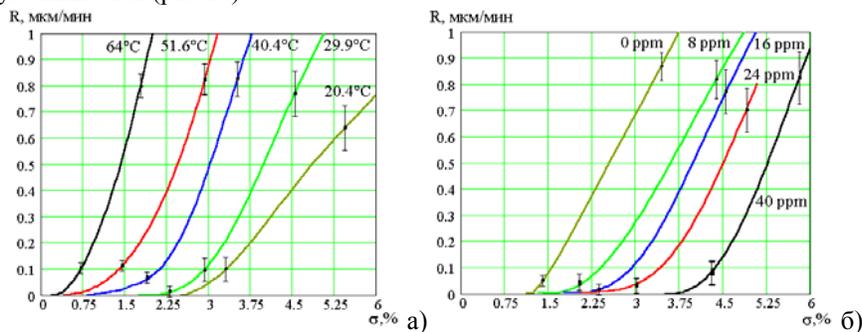


Рис.1. Скорость роста граней {100} DKDP в условиях естественной конвекции в зависимости от (а) пересыщения при различных температурах насыщения раствора с концентрацией Fe^{3+} 16 ppm и (б) от добавки примеси ионов Fe^{3+} ; температура насыщения раствора 30°C. На каждой усредненной кривой $R(\sigma)$ двумя вертикальными линиями обозначены интервалы ошибок для скорости роста.

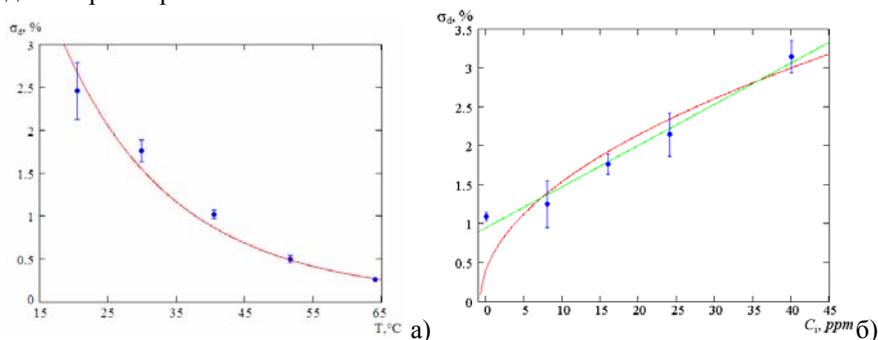


Рис.2. Зависимость величины мертвой зоны граней {100} DKDP от (а) температуры насыщения раствора с добавкой ионов Fe^{3+} 16 ppm и (б) концентрации примеси Fe^{3+} при температуре насыщения раствора 30°C.

Зависимости величины мертвой зоны σ_d на рис.2 от концентрации примеси и температуры удается объяснить на основе механизма Кабреры-Вермили. Участок ступени, закрепленный стопорами примеси, остановится, когда диаметр критического зародыша, который обратно пропорционален пересыщению, будет больше или равен среднему расстоянию между стопорами L_{si} на грани. Согласно рис.1б, замедляющее действие примеси сохраняется при пересыщениях больших σ_d . Это связано с увеличением кривизны участков ступени, проходящих сквозь ряд стопоров. Из теории Бартона-Кабреры-Франка (БКФ) можно получить, что искривленная

ступень движется медленнее прямолинейной в $(1-\sigma_d/\sigma)$ раз. Если примесь закрепляется на террасах между ступенями, образуя двумерные образования на грани, то поверхностная концентрация стопоров C_{is} пропорциональна L_{si}^{-2} , и для величины мертвой зоны нужно ожидать, что $\sigma_d \sim C_{is}^{1/2}$. Когда примесь подвижна и отравляет торцы ступеней, распределяясь цепочками по линиям краев ступеней на грани, то $C_{is} \sim L_{si}^{-1}$, и, следовательно, $\sigma_d \sim C_{is}$. Как видно из рис.2б, линейная зависимость величины мертвой зоны граней {100} DKDP от содержания примеси лучше согласуется с экспериментальными точками. Это, на наш взгляд, является одним из важных и несколько неожиданных результатов работы. Так, для кристаллов KDP и ADP в большинстве публикаций отмечается, что σ_d пропорциональна квадратному корню концентрации примеси. Однако в работе [3] сообщается, что влияние примеси Fe^{3+} и Cr^{3+} на кристаллизацию KDP может быть описано равно как линейной зависимостью $\sigma_d(C)$, так и квадратным корнем.

После аппроксимации экспериментальных данных на рис.2 функцией

$$\sigma_d = \frac{4\omega\alpha C_{vDKDP}(T)}{a M_{DKDP} kTA e^{-E_{ad}/kT}} (C_{i ppm} + C_{i 0 ppm}),$$

где ω – молекулярный объем DKDP, α – свободная поверхностная энергия торца ступени, a – параметр решетки, E_{ad} – энергия адсорбции примеси, $C_{vDKDP}(T)$ – концентрация DKDP в растворе в (г/см³ раствора), $C_{i 0 ppm}$ – концентрация примесей в номинально чистом растворе в эквиваленте Fe^{3+} , M_{DKDP} – молярная масса KD_2PO_4 , A – постоянная, характеризующая отношение плотностей потоков адсорбции и десорбции примеси, и подстановки значений $\omega=9.71 \cdot 10^{-23}$ см³ (для $D=90\%$), $\alpha=15$ эрг/см², $a=7.48 \cdot 10^{-8}$ см, $M_{DKDP}=138$ г/моль, получим оценку величин $A \sim (4.1-4.8) \cdot 10^3$, $C_{i 0 ppm} \sim 18$ ppm и найдем величину энергии адсорбции примеси Fe^{3+} на гранях {100} DKDP $E_{ad}=11.9 \pm 1.6$ ккал/моль, которая близка к литературным данным для других веществ.

По найденным значениям A , $C_{i 0 ppm}$ и E_{ad} оценено в зависимости от температуры и концентрации Fe^{3+} среднее расстояние между стопорами примеси L_i , которое для 0–40 ppm Fe^{3+} равняется 100–30 параметрам решетки и соответствует размерам критического зародыша при пересыщениях равных σ_d . Местами присоединения частиц примеси на ступенях должны являться изломы. Практически одинаковый наклон линейных участков кривых $R(\sigma)$ на рис.1б, полученных при разных добавках Fe^{3+} , обусловлен тем, что уменьшение за счет примеси доли свободных изломов незначительно в силу их высокой плотности, характерной для граней {100} кристаллов группы KDP. Нормальная скорость роста грани пропорциональна скорости ступеней. С ростом концентрации примеси, блокирующей изломы, кинетический коэффициент

ступени должен уменьшаться $\beta_i = k_i \beta_0$, где β_0 – кинетический коэффициент в беспримесной системе, а k_i равняется

$$k_i = \rho / \rho_0 = \left(1 - \frac{a}{\rho_0 L_i} \right) = \left(1 - \frac{C_{iv}}{\rho_0 A e^{-E_{ad}/kT}} \right),$$

где ρ – плотность активных изломов на ступени, ρ_0 – равновесная плотность изломов, которая считается постоянной при малых пересыщениях. Ожидаемое уменьшение наклона линейных участков зависимостей $R(\sigma)$ по отношению к $R(\sigma)$ при 0 ppm Fe^{3+} составляет лишь 0.3–0.9%, что не удается обнаружить из экспериментальных данных на рис. 1б.

Получен набор экспериментальных зависимостей скорости роста граней {100} DKDP от пересыщения в номинально чистых растворах для температур 20–61°C, которые вместе с кривыми $R(\sigma)$ на рис. 1а применяются в специальной методике [4] оценки пригодности рабочего раствора для использования в технологии выращивания крупногабаритных кристаллов DKDP.

Зависимости скорости роста граней {100} от пересыщения, полученные в условиях вынужденной конвекции, сопоставлены с кривыми $R(\sigma)$, рассчитанными по модели БКФ и объемно-диффузионной модели А.А.Чернова. Кривые $R(\sigma)$ на рис. 1б, полученные при естественной конвекции, аппроксимировались только по формуле Чернова с учетом поправки на зависимость толщины диффузионного слоя от скорости роста грани. Для пересыщений в области выхода из мертвой зоны расчетные значения скорости роста находятся выше экспериментальных. По-видимому, это связано с тем, что в теоретических моделях не учитываются процессы группирования ступеней и совместного движения макроступеней и элементарных ступеней.

В третьей главе представлены результаты исследования особенностей роста кристаллов KDP при очень высоком содержании примесей ионов алюминия в растворе (0.1–0.3 масс. %). Обнаружено, что в данных условиях наблюдается мертвая зона не только для граней {100}, но и {101}. Существует критическое пересыщение для граней {101}, выше которого начинается движение ступеней на ограниченное расстояние, в результате грани {101} распадаются на отдельно растущие нитевидные кристаллы. Приведено описание экспериментальной установки и методики измерений. Нитевидные кристаллы выращивались в термостатированной ячейке без перемешивания раствора. Пересыщение вычислялось по формуле $\sigma = \ln(C/C_0)$, где C и C_0 – действительная и равновесная массовые концентрации раствора в г $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{г р-ра}$. При приготовлении растворов сначала растворялась примесь в виде $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, а затем $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Выявлено, что действие примеси ионов алюминия на рост граней кристаллов KDP может быть объяснено на базе модели Кабреры-Вермили.

Начальные стадии образования нитевидных кристаллов изучались методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) *ex situ* на микроскопе Topometrix TMX-2100 Asigex. Снимки топографии образцов с разной выдержкой в растворе с примесью позволяют проследить эволюцию морфологии граней $\{101\}$. Стопоры примеси, адсорбируясь на террасах, препятствуют продвижению ступеней по грани. Если среднее расстояние между стопорами сравнимо с размером критического зародыша, то участок ступени остановится. Равномерный рост грани прекращается, появляются ямки (рис.3а), боковая поверхность которых образована рядом ступеней. Размеры последующих слоев роста ограничены площадью слоя основания. В результате формируются обособленные выступы (рис.3б), видимо, представляющие собой основания появляющихся нитевидных кристаллов. При критической концентрации примеси ступени останавливаются, и грань не растет (рис.3в).

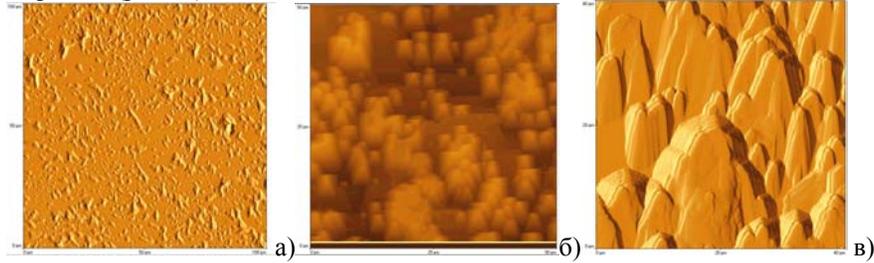


Рис.3. Топография грани (101) KDP после выдержки в растворе с разной концентрацией примеси $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: а) 5 сек ($\sigma=0.426, c=0.7$ г/л, 100 мкм); б) 9 сек ($\sigma=0.426, c=0.7$ г/л, 50 мкм); в) 3 сек ($\sigma=0.477, c=1.2$ г/л, 40 мкм).

Вклад механизма двумерного зародышеобразования в рост граней $\{101\}$ KDP при пересыщении раствора больше 0.1 должен быть преимущественным [5]. Согласно нашим АСМ данным (рис.3), дислокационных холмиков на гранях $\{101\}$ KDP обнаружено не было.

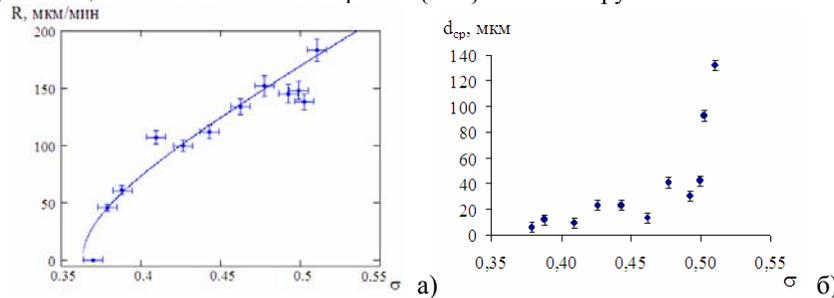


Рис.4. Зависимость (а) скорости роста и (б) среднего поперечного размера нитевидных кристаллов KDP от пересыщения раствора ($T=21^\circ\text{C}$, концентрация примеси $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ составляет 0.7 г/л).

Результаты измерений скорости роста нитевидных кристаллов KDP при концентрации азотнокислого алюминия 0.7 г/л и различном пересыщении раствора на рис.4а были аппроксимированы функцией вида

$$R(\sigma) = A \sigma^{5/6} \exp\left(-\frac{B}{\sigma}\right) \left(1 - \frac{\sigma_d}{\sigma}\right)^{1/2} \quad \left(A = C_e \beta_l (\omega^2 h^4 a n_s)^{1/3}, \quad B = \frac{\pi}{3} \omega h \left(\frac{\alpha}{kT}\right)^2\right),$$

которая описывает нормальную скорость роста грани, растущей по механизму двумерного зародышеобразования с учетом влияния примеси, действующей согласно представлениям модели Кабреры-Вермили. Здесь C_e – равновесная концентрация растворенного вещества, β_l – кинетический коэффициент ступени, равный $(2\pi akT/h)\exp(-E_a/kT)$, E_a – энергия активации для присоединения строительных единиц к зародышам, ω – удельный объем частицы KN_2PO_4 в кристалле, h – высота ступеней, a – характерный размер строительной единицы, n_s – плотность на поверхности грани адсорбированных молекул растворенного вещества, α – свободная поверхностная энергия торца ступени.

Рост граней отсутствует при пересыщениях $\sigma_d < 0.363 \pm 0.006$. Для каждого значения пересыщения проведена серия опытов. Параметры А и В найдены по методу наименьших квадратов. После подстановки значений $C_e = 8.41 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $\beta_l = 0.69 \text{ см/с}$ (при $E_a = 9.7 \text{ ккал/моль}$), $\omega = 9.7 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$, $h = 5.1 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $a = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и $T = 294.15 \text{ К}$ получим оценку для $\alpha = 8.1 \pm 2.1 \text{ эрг/см}^2$, близкую к литературным данным (5.9–11.8 эрг/см²) в случае роста на двумерных зародышах.

Как видно из рис.4б, с увеличением пересыщения σ образуются нитевидные кристаллы большей толщины. Это обусловлено тем, что диаметр критического зародыша обратно пропорционален σ , и ступени легче просачиваются сквозь частокол примесных стопоров с ростом пересыщения. Для кристаллов тоньше 40 мкм скорость роста практически не зависела от толщины, и предполагалось, что их вершины растут в режиме близком к кинетическому.

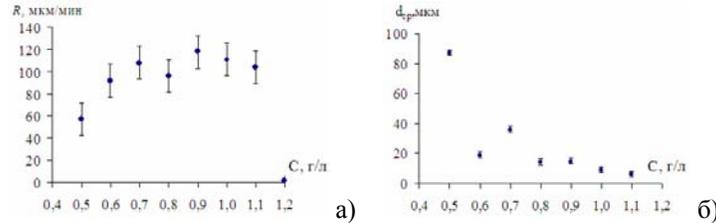


Рис.5. Зависимость (а) скорости роста и (б) среднего поперечного размера нитевидных кристаллов KDP от концентрации примеси $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в растворе ($\sigma = 0.477$, $T = 18^\circ\text{C}$).

На рис.5 представлены результаты измерений скорости роста и толщины нитевидных кристаллов при пересыщении 0.477 и различном

содержании примеси азотнокислого алюминия. Нитевидные кристаллы появляются при добавке примеси 0.5 г/л. Специфический вид зависимости скорости роста от концентрации примеси (рис.5а) обусловлен влиянием толщины нитевидного кристалла на диффузионную доставку строительного вещества к его вершине и, видимо, неравновесной адсорбцией примеси. К сожалению, в литературе приводятся характерные времена адсорбции τ ионов трехвалентных металлов на гранях KDP, определенные лишь с точностью до порядка величины. Однако выполненные нами расчеты для $\tau_{Al}=4 \cdot 10^{-4}$ сек показывают качественное согласие с экспериментальными результатами. Предполагалась независимость высоты ступеней от концентрации примеси. Увеличение количества примеси способствует образованию более тонких кристаллов (рис.5б). Из-за лучшего питания вершины тонкого кристалла скорость движения ступеней возрастает, а время экспозиции террас между ступенями становится сопоставимым с характерным временем адсорбции примеси. Среднее расстояние между стопорами станет больше равновесного, и замедляющее действие примеси ослабляется. Так, согласно сделанным оценкам, если бы концентрация примеси успевала достигнуть равновесного значения, то рост нитевидных кристаллов должен прекратиться при $c \approx 1.0-1.1$ г/л ($\sigma=0.477$, $T=18^\circ\text{C}$). В действительности же это происходит, когда c равняется 1.2 г/л (рис.5а).

В четвертой главе приведены результаты исследований кинетики роста граней $\{100\}$ кристаллов KDP в растворах разного стехиометрического состава. Дано описание методики измерений и приготовления растворов. Растворы KDP готовились с добавками H_3PO_4 и KOH. Относительное содержание калия и фосфора в различных формах задавалось величиной $\varepsilon=N_p/N_k$, где N_p и N_k – число атомов фосфора и калия в растворе. Смещение кислотно-основных равновесий при добавках H_3PO_4 и KOH увеличивает растворимость KH_2PO_4 . Для задания молярных концентраций растворов определенного состава нами были получены зависимости плотности раствора различных концентраций от температуры и уточненные кривые растворимости KH_2PO_4 . Пересыщение вычислялось

согласно формуле:
$$\sigma = \frac{1}{2} \cdot \ln \left(\frac{a_K a_{\text{H}_2\text{PO}_4}}{a_{K_e} a_{\text{H}_2\text{PO}_4_e}} \right) = \frac{1}{2} \cdot \ln \left(\frac{C_K C_{\text{H}_2\text{PO}_4}}{C_{K_e} C_{\text{H}_2\text{PO}_4_e}} \right),$$
 где a_K ,

$a_{\text{H}_2\text{PO}_4}$ и a_{K_e} , $a_{\text{H}_2\text{PO}_4_e}$ – активности ионов K^+ и H_2PO_4^- , а C_K , $C_{\text{H}_2\text{PO}_4}$ и C_{K_e} , $C_{\text{H}_2\text{PO}_4_e}$ – молярные концентрации компонентов в пересыщенном и равновесном растворе. В случае малых пересыщений отношение коэффициентов активности можно считать близким единице и заменить активности концентрациями.

На рис.6 приведены экспериментальные зависимости скорости роста R граней $\{100\}$ KDP от пересыщения σ , полученные в растворах разного состава. На графике рис.7 построена зависимость скорости роста от

параметра стехиометрии ϵ для пересыщения 0.04, из которой видно, что скорость роста минимальна, когда стехиометрия кристалла и раствора совпадают ($\epsilon=1$), и увеличивается в 2–5 раз при добавках КОН и H_3PO_4 . Точки, отмеченные знаком \bullet , соответствуют скоростям роста R , измеренным при температуре T от 50°C ($\epsilon=1$) до 53.2°C ($\epsilon=1.83$), а точки, обозначенные крестиком, скоростям роста R_{50} , которые были пересчитаны для одной температуры $T_{50}=323.15\text{ K}$ по формуле $R/R_{50} = \exp(-\Delta E/k_b T)/\exp(-\Delta E/k_b T_{50})$. Здесь ΔE – энергия активации, равная 9.7 ккал/моль [6], k_b – постоянная Больцмана.

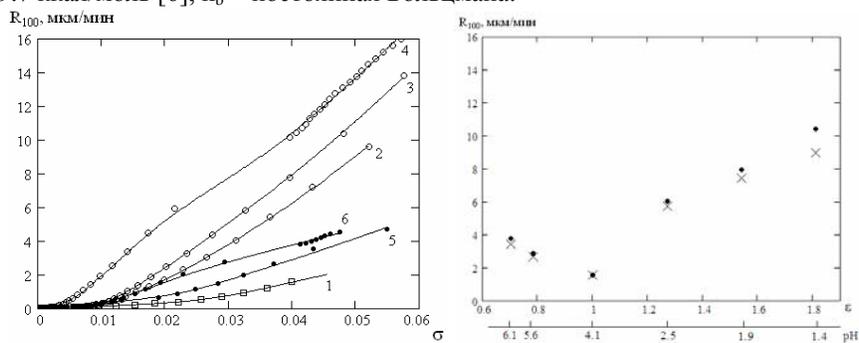


Рис.6. Зависимости скорости роста граней $\{100\}$ KDP от пересыщения в растворах: 1) из индивидуального KH_2PO_4 ($\epsilon=1$); 2–4) с добавкой H_3PO_4 ($\epsilon=1.277$ (2), $\epsilon=1.55$ (3), $\epsilon=1.83$ (4)); 5,6) с добавкой КОН ($\epsilon=0.783$ (5), $\epsilon=0.703$ (6)). Измерения скорости роста проведены в кинетическом режиме. Рис.7. Скорости роста граней $\{100\}$ KDP в растворах разного состава при пересыщении 0.04. Относительная погрешность ΔR не превышает 15%.

На основе условия материального баланса, принципа электронейтральности и данных о диссоциации фосфорной кислоты (димеризация кислоты не учитывалась) составлена система уравнений, из решения которой были рассчитаны молярные концентрации частиц (ионов и молекул) в растворах разной стехиометрии. Построенные зависимости относительных долей частиц в растворе KDP от его состава соответствуют закономерному превращению протонированных форм PO_4^{3-} при изменении pH. Качественно вычисленная зависимость pH раствора от параметра стехиометрии согласуется с экспериментальными данными, однако измеренные значения pH получаются несколько меньше расчетных. Это может быть связано с тем, что 1) найденные в литературе значения констант ступенчатой диссоциации фосфорной кислоты относятся к разбавленным растворам, в то время как в нашей работе использовались растворы, близкие к насыщенным; 2) коэффициенты активности компонентов считались равными единице.

Увеличение скорости роста граней {100} кристаллов KDP в нестехиометрических растворах может быть обусловлено ослаблением при добавках H_3PO_4 и KOH влияния замедляющих рост примесей (в частности соединений трехвалентных металлов), изменением плотности изломов, изменением соотношений между различными протонированными формами фосфат-иона в растворе.

Величина мертвой зоны для измеренных нами зависимостей $R(\sigma)$ меньше 0.002, и ее уменьшение в растворах с добавками H_3PO_4 и KOH и сдвиг кривой $R(\sigma)$ влево по горизонтальной оси не приводит к существенному увеличению скорости роста граней {100} при заданном значении пересыщения. Известно, что плотность изломов на ступенях граней {100} кристаллов KDP очень высока, поэтому ее возможное увеличение в нестехиометрических растворах будет мало, и вклад этого эффекта в изменение скорости роста можно считать незначительным. В некоторых работах изменение скорости роста в растворах с добавками H_3PO_4 и KOH связывается с уменьшением относительной доли ионов $H_2PO_4^-$, связанных в димеры $(H_2PO_4^-)_2$. Однако такие исследования были проведены с использованием реактивов, дающих величину мертвой зоны для граней {100} KDP 0.01–0.04, и увеличение скорости роста может быть связано с ослаблением замедляющего действия примесей. Необходимо также отметить, что абсолютное количество $H_2PO_4^-$ в нестехиометрических растворах возрастает, так как увеличивается растворимость KH_2PO_4 .

Для объяснения вида зависимости $R(\epsilon)$ на рис.7 нами была использована модель роста бинарного кристалла [7,8], в которой через частоты присоединения и отрыва частиц вида А и В получена формула для скорости движения излома на ступени. Элементарная ячейка кристалла KH_2PO_4 включает в себя ионы $H_2PO_4^-$ и K^+ . Если частоты присоединения и отрыва частиц представить как $w_{\pm i} = \gamma_i C_i v_i \exp(-E_{ai}/k_b T) = F_i C_i (v_i, E_{ai}, \gamma_i, C_i - \text{частота колебаний, энергия активации, коэффициент активности и концентрация частиц } i\text{-го компонента})$ и приближенно считать $F_1 = F_2 = F$, тогда получится следующее выражение для скорости излома

$$v = 2aF \frac{C_1 C_2 - C_{1e} C_{2e}}{C_1 + C_2 + C_{1e} + C_{2e}} \quad (1),$$

где a – расстояние между строительными единицами ступени, C_1 и C_2 – молярные концентрации $H_2PO_4^-$ и K^+ , значения которых взяты из расчетов концентраций частиц в растворах разного состава. Обозначим $P = C_1 C_2$, $C_1 = (P \epsilon_1)^{1/2}$, $P_e = C_{1e} C_{2e}$, $C_{1e} = (P_e \epsilon_e)^{1/2}$. При условии $\sigma = 1/2 \cdot \ln(P/P_e) = \text{const}$ в растворах разной стехиометрии от ϕ . (1) можно перейти к следующей формуле для нормальной скорости роста грани:

$$R = k \frac{P^{1/2} (1 - e^{-2\sigma})}{\epsilon_1^{1/2} + \epsilon_1^{-1/2} + e^{-\sigma} (\epsilon_e^{1/2} + \epsilon_e^{-1/2})} = kX \quad (2),$$

где k – коэффициент, зависящий от высоты ступени, параметров элементарной ячейки кристалла KDP, плотности изломов на ступени и величин, входящих в параметр F , а величина X зависит от концентраций ионов H_2PO_4^- и K^+ и пересыщения. При отклонении состава раствора от стехиометрии увеличивается растворимость KH_2PO_4 , и, как следствие, входящее в ф. (2) произведение P концентраций C_1 и C_2 . Как видно из рис.8, коэффициент наклона прямой в случае добавок KOH оказывается меньше. Возможно, это вызвано преодолением значительных сил координационного взаимодействия при освобождении сильно гидратированных ионов K^+ от молекул воды, тогда как ионы H_2PO_4^- могут быть связаны с ней слабым ион-дипольным взаимодействием.

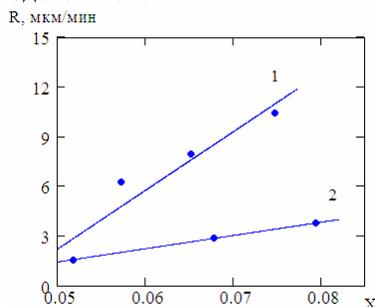


Рис.8. Зависимость скорости роста граней {100} KDP от стехиометрии раствора: 1) с добавкой H_3PO_4 ($\epsilon > 1$); 2) с добавкой KOH ($\epsilon < 1$); пересыщение 0.04. Относительная погрешность ΔR не превышает 15%.

Провести количественную оценку значения коэффициента k в ф. (2) затруднительно, так как неизвестны определяющие его величины коэффициентов активности, энергии активации, функции ϕ и плотности изломов, зависимость которых от параметра стехиометрии раствора не учитывалась.

Выводы содержат перечень основных результатов диссертационной работы.

В приложении приведен текст программы, которая на основе измеренных в интервале температур от 20 до 64°C зависимостей скорости роста R граней {100} DKDP от пересыщения σ позволяет получить кривую $R(\sigma)$ для заданной температуры насыщения раствора.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Показано, что влияние примеси Fe^{3+} на процесс роста граней {100} кристаллов DKDP обусловлено ее прочной адсорбцией в изломах на торцах ступеней.

2. Оценена величина энергии адсорбции примеси Fe^{3+} в изломах на ступенях граней $\{100\}$ кристаллов DKDP.
3. Получены экспериментальные данные, необходимые в технологии выращивания крупногабаритных кристаллов DKDP: а) определены зависимости скорости роста граней $\{100\}$ DKDP от пересыщения в растворах с добавкой 9.8% фосфорной кислоты для случаев номинально чистого раствора и при добавке 16 ppm Fe^{3+} в интервале температур 20–61°C; б) получена кривая растворимости $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в растворе из тяжелой воды с содержанием дейтерия 99.2% и фосфорной кислоты 9.8%.
4. Показано, что при добавках к раствору азотнокислого алюминия в количестве 0.1–0.3 масс. % существует характерная область пересыщений – мертвая зона роста не только для граней $\{100\}$, но и $\{101\}$. Выше критического пересыщения нарушается целостный рост монокристаллов KDP и на гранях $\{101\}$ образуются нитевидные кристаллы.
5. Установлено, что рост нитевидных кристаллов KDP осуществляется на основе двумерного зародышеобразования.
6. Определено, что влияние примеси Al^{3+} на рост нитевидных кристаллов KDP происходит по механизму Кабреры-Вермили.
7. Показано, что возрастание скорости роста граней $\{100\}$ кристаллов KDP при постоянном пересыщении по мере отклонения состава раствора от стехиометрического может быть связано с увеличением растворимости $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и объяснено на основе модели роста бинарного кристалла.

Литература:

1. Ким Е.Л., Кацман В.И., Воронцов В.В., Ершов В.П., Портнов В.Н., Воронцов Д.А. Ростовые дефекты профилированных кристаллов KDP, выращенных скоростным методом из точечной затравки. // Вестник ННГУ. Сер. Физическая. 2006. Вып. 1(9). С. 118–124.
2. Vorontsov D.A., Portnov V.N., Chuprunov E.V. Effect of impurity adsorption on the growth of Rochelle Salt crystals. // Crystallography Reports. 2005. V. 50. Suppl. 1. S. 82–87.
3. Rashkovich L.N., Kronsky N.V. Influence of Fe^{3+} and Al^{3+} ions on the kinetics of steps on the $\{100\}$ faces of KDP. // J. Crystal Growth. 1997. V. 182. P. 434–441.
4. Ершов В.П. Скоростной рост моносекториальных профилированных кристаллов группы KDP. Дисс. на соиск. уч. ст. к.ф.-м.н., 146 с. Н. Новгород, 2007.
5. De Yoreo J.J., Land T.A., Dair B. Growth morphology of vicinal hillocks on the $\{101\}$ face of $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$: from step-flow to layer-by-layer growth. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. P. 838–845.

6. Чернов А.А., Рашкович Л.Н., Мкртчян А.А. Интерференционно-оптическое исследование поверхностных процессов роста кристаллов KDP, DKDP и ADP. // Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 737–754.
7. Chernov A.A., Petrova E.V., Rashkovich L.N. Dependence of the CaOx and MgOx growth rate on solution stoichiometry. Non-Kossel crystal growth. // J. Crystal Growth. 2006. V. 289. P. 245–254.
8. Нардов А.В., Мошкин С.В. Движение ступени по поверхности бинарного кристалла, лимитированное встраиванием частиц в изломы. // Кристаллография и кристаллохимия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. Вып. 4. С. 42–46.

**Основные результаты диссертационной работы
представлены в следующих публикациях:**

1. Воронцов Д.А., Портнов В.Н. Образование нитевидных кристаллов на гранях бипирамиды кристаллов дигидрофосфата калия в присутствии азотнокислого алюминия в растворе. // Структура и свойства твердых тел. Н.Новгород. Изд-во ННГУ. 1999. С. 9–11.
2. Ким Е.Л., Воронцов Д.А., Портнов В.Н. Зависимость скорости роста нитевидных кристаллов KDP от переохлаждения раствора. // Тезисы докладов Международной конференции «Кристаллогенезис и минералогия». С.-Петербург. 2001. С. 426.
3. Бужан И.В., Воронцов Д.А., Воронцова М.Н., Ковшова Ю.А., Ким Е.Л., Портнов В.Н. Изменение формы роста кристаллов KDP, растущих из растворов с примесями. // Вестник ННГУ. Сер. Инновации в образовании. 2002. Вып. 1(3). С. 48–53.
4. Воронцов Д.А., Ким Е.Л., Филатов Д.О. Возможный механизм формирования нитевидных кристаллов KDP на гранях {101} затравочного кристалла из раствора в присутствии примеси. // Тезисы докладов НКРК-2002. Москва. 2002. С. 290.
5. Vorontsov D.A., Portnov V.N., Chuprunov E.V., Filatov D.O. Formation and growth of the KDP whiskers from solution with impurities. // Proceedings of the 5-th International conference «Single crystal growth and heat & mass transfer». Obninsk. 2003. V. 1. P. 292–295.
6. Воронцов Д.А., Ким Е.Л., Портнов В.Н., Чупрунов Е.В. Рост нитевидных кристаллов KDP при введении в раствор $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. // Кристаллография. 2003. Т. 48. С. 372–375.
7. Vorontsov D.A., Portnov V.N., Filatov D.O. The investigation of the impurity influence on KDP crystal growth by Atomic Force Microscopy. // Proceedings of the conference «Scanning Probe Microscopy». N.Novgorod. 2004. P. 176.

8. Vorontsov D.A., Portnov V.N., Filatov D.O. The study of the adsorption impurity influence on water-soluble crystal growth. // *An International Journal of Petrology, Geochemistry and Mineralogy*. 2004. Suppl. to V.73. Nos.1-2. S. 117.
9. Vorontsov D.A., Portnov V.N., Chuprunov E.V. Growth of the KDP filamentary crystals from solutions with impurities. // *Acta Crystallography*. 2005. Section A61. P. 438.
10. Воронцов Д.А., Ершов В.П., Портнов В.Н. Рост граней {100} кристаллов DKDP в зависимости от температуры и примесного состава раствора. // *Материалы 6-й международной конференции «Рост монокристаллов и тепломассоперенос»*. Обнинск. 2005. Т. 1. С. 105–108.
11. Воронцов Д.А., Портнов В.Н. Рост граней призмы кристаллов DKDP из растворов, содержащих катионы металлов Me^{3+} . // *Тезисы докладов XXIV научных чтений им. Н.В.Белова*. Нижний Новгород. 2005. С. 82.
12. Воронцов Д.А., Ершов В.П. Методика оценки качества растворов для выращивания кристаллов DKDP // *Вестник ННГУ. Сер. Физическая*. 2006. Вып. 1(9). С. 132–136.
13. Воронцов Д.А., Ершов В.П. Рост граней призмы и бипирамиды кристаллов KDP из растворов с разной стехиометрией. // *Материалы IV Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация»*. Иваново. 2006. С. 133.
14. Воронцов Д.А., Ершов В.П. Рост нелинейно-оптических кристаллов DKDP в зависимости от примесного состава раствора. // *Тезисы докладов XII Национальной конференции по росту кристаллов*. Москва. 2006. С. 21.
15. Vorontsov D.A., Portnov V.N., Ershov V.P. Effect of temperature of a solution and ferric ions addition on the growth kinetics of the {100} faces of DKDP crystals. // *Proceedings of the 13-th International Summer School on Crystal Growth*. Park-City, Utah, USA. 2007. P. 57; *Proceedings of the 15-th International International Conference on Crystal Growth*. Salt-Lake-City, Utah, USA. 2007. <http://www.crystalgrowth.us/iccg15/index.php?PID=1>.
16. Воронцов Д.А., Портнов В.Н., Ершов В.П. Кинетика роста граней {100} кристаллов KDP в нестехиометрических растворах. // *Тезисы докладов 2-й Международной конференции "Кристаллогенезис и минералогия"*. С.-Петербург. 2007. С. 8–10.
17. Vorontsov D.A., Portnov V.N., Ershov V.P. The growth kinetics of the {100} faces of KDP crystals in non-stoichiometric solutions. // *Proceedings of the 4-th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology*. 2008. P. 134.