

Е.С. ЛЕВШИН, Н.А. БУЛЬЕНКОВ, Х.И. МАКЕЕВ

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ ПОРИСТОСТЬ  
В ИСКУССТВЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ КОРУНДА

Кристаллизация корунда из расплава, находящегося в тигле, происходит в условиях частичной диссоциации расплава с растворением в нем газа. Газ скапливается на фронте кристаллизации и в виде пузырьков захватывается растущим кристаллом, образуя в нем поры [1]. Не исключена также возможность образования пор вследствие захвата кристаллом частиц расплава и их последующей кристаллизационной усадкой [2]. Хотя явление захвата изучалось неоднократно [3–7], противоречивость полученных результатов свидетельствует, по-видимому, о недостаточно полном учете основных факторов реального кристаллообразования. Так, при анализе условий захвата растущим кристаллом корунда включений другой фазы не учитывалась шероховатость поверхности фронта кристаллизации, которая, как показано в [8], играет важную роль в образовании пористости. Противоречивость выводов различных авторов об образовании пористых включений в корунде вызвана также тем, что поры не были дифференцированы по различным причинам их образования.

Изучение реальных условий образования пористости имеет важное практическое значение, так как в настоящее время кристаллы корунда высокого качества (по плотности и структурному совершенству) получают при довольно низких скоростях кристаллизации, а повышение скорости ограничено, прежде всего, возникновением пористости.

Цель настоящей работы – изучение строения и условий возникновения пористости в корунде, получаемого методом Чохральского при повышенных скоростях выращивания. Особое внимание заслуживает пористость, возникающая в центральной области кристаллов и поэтому наиболее "вредная" для их раскрытия и наиболее чувствительная к изменению технологических параметров (скорость выращивания, стабилизация тепловых условий, качество сырья и др.).

## Типы пористости

Поры в искусственных кристаллах корунда, в частности выращенных методом Чохральского, образуют скопления и значительно реже встречаются в виде единичных образований.

Зонами наиболее часто и закономерно повторяющегося скопления пор в кристаллах являются (рис. 1): зона затравления и начала разращивания конуса ( $a, d$ ), зона перехода от конуса к постоянному диаметру ( $b$ ), конец слитка ( $z$ ) и участки резких изменений диаметра слитка ( $e$ ). Таким образом, пористость возникает в первую очередь там, где неизбежна (или наиболее вероятна) спонтанная кристаллизация, что соответствует наблюдениям, приведенным в [1]. Расположение, форма пор и их ориентировка в скоплениях различны.

Скопления, возникающие при относительно плавном разращивании конуса слитка (рис. 1,  $a$ ), состоят из мелких (обычно  $< 0,1$  мм) пор шаровидной формы. Поры образуют расходящиеся от оси слитка цепочки, в основном ориентированные по определенным кристаллографическим направлениям.

При затравлении на излишне холодном расплаве, резком разращивании конуса и особенно при использовании недостаточно чистого сырья образуются скопления с крупными вытянутыми примерно вдоль оси слитка порами (рис. 1,  $d$ ). На концах этих пор часто наблюдаются повышенное содержание окрашивающей примеси или инородные твердые частицы. Форма вытянутых пор, их ориентировка и другие характерные особенности (рис. 2,  $a$ ) свидетельствуют о том, что их возникновение обусловлено проплавлением прозрачного кристалла корунда непрозрачной тугоплавкой частицей, например включением вольфрама, или скоплением окрашиваю-

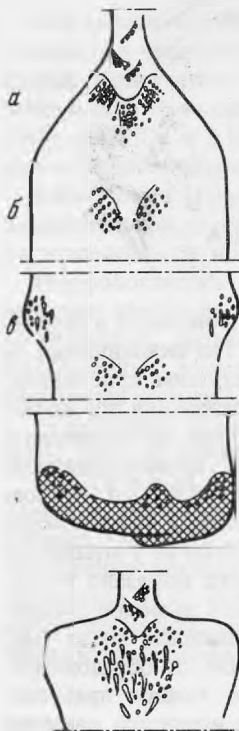
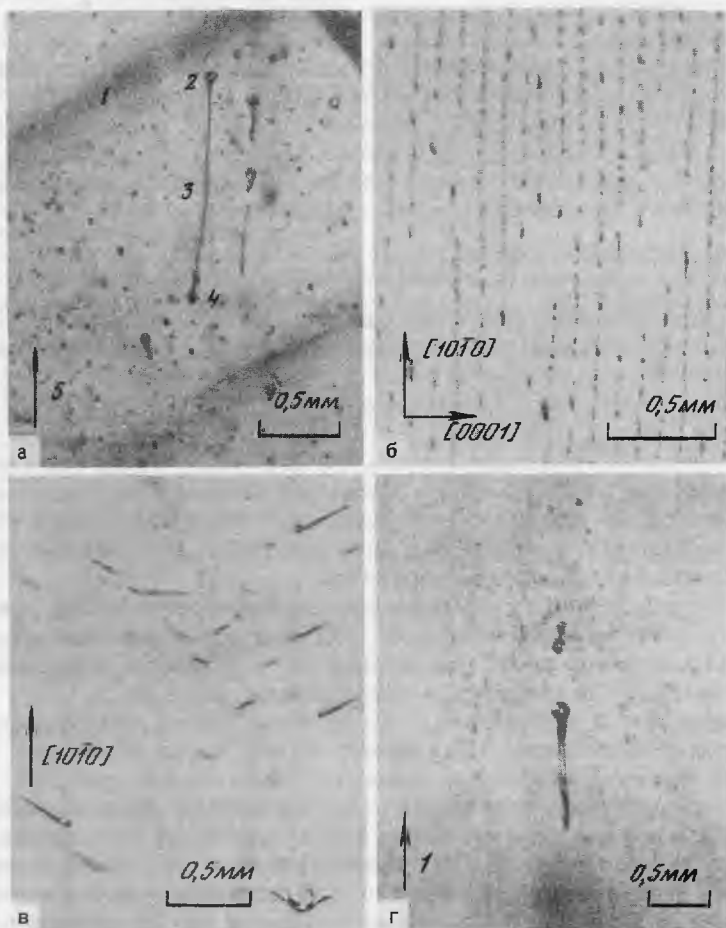


Рис. 1. Скопления пор в различных частях кристаллов корунда

*a* — зона затравления и начала разрастания конуса; *b* — зона перехода от конуса разрастания к постоянному диаметру; *в* — участок, соответствующий резкому изменению диаметра кристалла; *г* — пористость в конце слитка; *д* — зона пористости, обусловленная быстрым разрастанием кристалла

Рис. 2. Типы пор в кристаллах корунда

*a* — пора, образованная проплавлением кристалла перегретой тугоплавкой частицей: 1 — фронт кристаллизации, выделенный окрашиванием; 2 — первичный газовый пузырек, захваченный кристаллом с нерастворимой тугоплавкой частицей; 3 — канал в кристалле, проплавленный тугоплавкой частицей; 4 — инородная тугоплавкая частица; 5 — направление оси выращивания; *б, в* — структурно-морфологическая ориентированная пористость в центральной части кристалла, обусловленная соответственно двух- и трехгранным рельефом на поверхности фронта кристаллизации; *г* — "собирательная" пора в центральной части кристалла (1 — направление выращивания)



щих растворимых примесей, которые способны аккумулировать лучистую энергию. Ориентация таких пор всегда параллельна оси роста, так как перемещение в кристалле перегретых частиц происходит под действием силы тяжести. Аналогичные скопления пор, содержащие включения, могут возникать также при резком увеличении диаметра слитка (рис. 1, а) вследствие увеличения скорости кристаллизации.

Возникновение крупных, вытянутых индивидуальных пор может быть также обусловлено поглощением растворенного в расплаве газа пузырьком, частично захваченным фронтом кристаллизации. Развитие такой "собирающей" поры происходит в направлении, нормальном к фронту кристаллизации, и приводит к уменьшению концентрации мелких пор в смежных с ней областях. При "обрыве" "собирающей" поры концентрация мелких пузырьков возрастает вновь (рис. 2, з).

Возникновение скоплений пор в центральной части слитка (рис. 1, б, в) является наиболее чувствительным к различной нестабильности процесса роста и величине скорости кристаллизации. Скопления здесь состоят, как правило, из закономерно ориентированных цепочек мелких пор (рис. 2, б) или также закономерно ориентированных вытянутых пор в виде одно-, двух- и трехмерных реберных фигур (рис. 2, в). В распределении скоплений наблюдается определенная закономерность. Скопления пор в виде одномерных цепочек обычно компланарны плоскости (0001) (рис. 2, б). В другом виде закономерных скоплений пористости в центральной части кристалла (рис. 2, в) поры ориентированы по  $\{10\bar{1}1\}$ , т.е. по ребрам морфологического ромбоэдра.

Таким образом, вывод о механизме образования того или иного вида пористости необходимо делать с учетом формы, ориентации и положения их скоплений в кристалле.

Кроме ориентированной пористости (в отмеченных выше частях кристалла), образование всех остальных видов пор может быть относительно легко исключено без существенного снижения производительности процесса выращивания (использование более чистого сырья, плавное разрачивание конуса, более точный подбор температуры загрева и т.д.). Кроме того, эти виды пористости приходится на те части кристалла, которые отрезаются при его дальнейшей обработке. Поэтому наиболее важным для получения совершенных кристаллов корунда (при повышенных скоростях выращивания) является изучение закономерностей образования ориентированной пористости.

### Структурно-морфологическая пористость

Если образование ориентированной пористости связано с проявлением граней  $\{10\bar{1}1\}$  и  $\{0001\}$  на фронте кристаллизации, то форма скоплений пор должна соответствовать форме поверхности фронта. Это соответствие может быть установлено с помощью окрашивания кристалла периодическим легированием расплава, например окисью хрома. На рис. 3, а показана выявленная периодическим окрашиванием форма фронта кристаллизации и соответствие ее "конусам" ориентированной пористости в центральной части кристалла. Форма изотерм кристаллизации в расплаве, составленная по формам фронтов кристаллизации, представлена на рис. 3, б.

Характерно, что с увеличением заглубления фронта кристаллизации градиент температуры уменьшается. Поэтому центральная часть кристалла формируется в условиях наибольшей нестабильности фронта (увеличенное расстояние между изотермами), что соответствует проявлению грубого гранного рельефа в этой части фронта кристаллизации. Наши опыты по деконтированию кристалла из расплава и аналогичные данные [9] действительно подтверждают, что гранный рельеф, образованный  $\{10\bar{1}1\}$  и  $\{0001\}$ , характерен только для самого конца конуса фронта кристаллизации. Изучение морфологии поверхности конуса фронта кристаллизации (рис. 4, а) и ориентированной пористости под этим же участком поверхности (рис. 4, б) показывает соответствие ориентации пор ребрам 3-гранного рельефа, образованного гранями  $\{10\bar{1}1\}$ . Ориентированные скопления пористости в виде параллельных цепочек, подобные представленным на рис. 2, б, наблюдаются также в кристаллах корунда, полученных другими методами [1]. На рис. 5, помимо скоп-

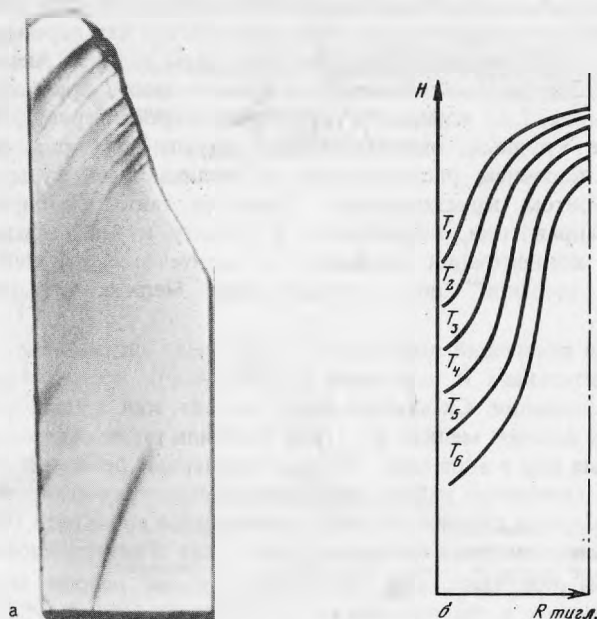


Рис. 3. Ход изотерм кристаллизации (б), выявленный периодическим окрашиванием кристалла при выращивании (а)

лений ориентированных пор в виде цепочек, виден и "сопряженный" с ним двухгранный рельеф.

Таким образом, образование ориентированной пористости связано с реберными формами 3- и 2-гранного рельефа, созданного активными гранями роста на поверхности фронта кристаллизации в зонах его наибольшей неустойчивости. Поэтому такую ориентированную пористость целесообразно называть структурно-морфологической как обусловленную реберными формами гранного рельефа, проявляющегося на фронте кристаллизации, которые соответствуют векторам ПЦС в структурной морфологии корунда [10].

Оставляя в стороне вопрос о механизме образования пор путем захвата газовой либо жидкой фазы по реберным вершинам обычных или входящих граничных углов, рассмотрим другой практически важный вопрос о взаимосвязи закономерного проявления скоплений структурно-морфологической пористости с направлением роста и формой фронта кристаллизации.

#### Особенности симметрии трехгранного рельефа на поверхности конуса

Рассмотрим условия образования отрицательных трехгранных фигур (что равноценно рассмотрению обычных, выпуклых форм) на конусе фронта кристаллизации, которые ответственны за образование конических скоплений пористости в центральной зоне кристалла.

В морфологии вынужденных форм роста кристаллов корунда, выращенных по методу Чохральского [11] и на деконтурированной из расплава конической поверхности фронта кристаллизации (рис. 4, а) проявляются только наиболее активные грани роста  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{\bar{0}001\}$  и ребра (вектора ПЦС)  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ ,  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ,  $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ ,  $\langle 0001 \rangle$ .

Для определения условий возможного образования трехгранного рельефа (безразлично, с обычными или входящими углами) на "конусе роста" фронта кристаллизации вполне достаточно рассмотрение одной грани и противоположного ей ребра (из числа активных форм роста, перечисленных выше).

Обозначим угол полураствора конуса  $k$ , угол между осью конуса и одним из ребер трехгранного рельефа —  $r$  и угол между осью конуса и противоположащей ребру гранью —  $p$ . Исследуя взаимное положение ребра ( $R$ ) и противоположащей ему грани ( $P$ ) относительно конуса ( $K$ ) с различными углами полураствора (без учета кон-

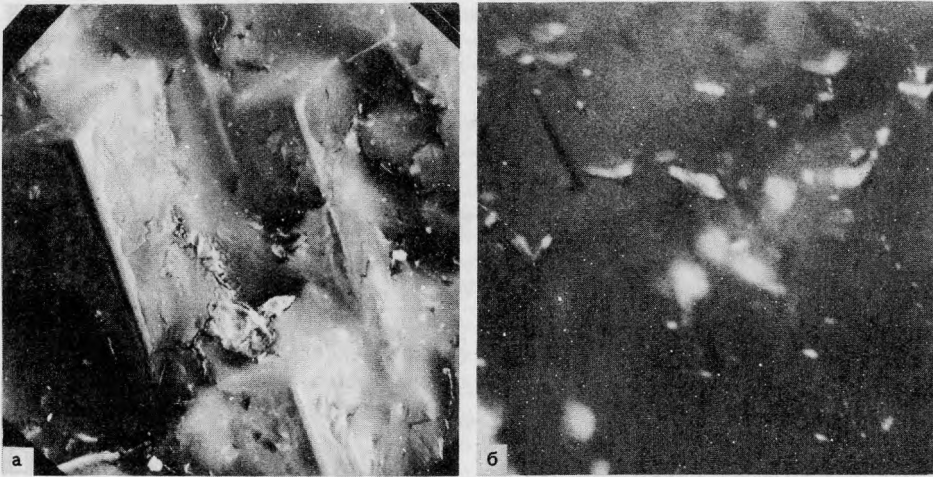


Рис. 4. Гранный рельеф деконтированной поверхности фронта кристаллизации (а) и форма пор под этим рельефом (б)



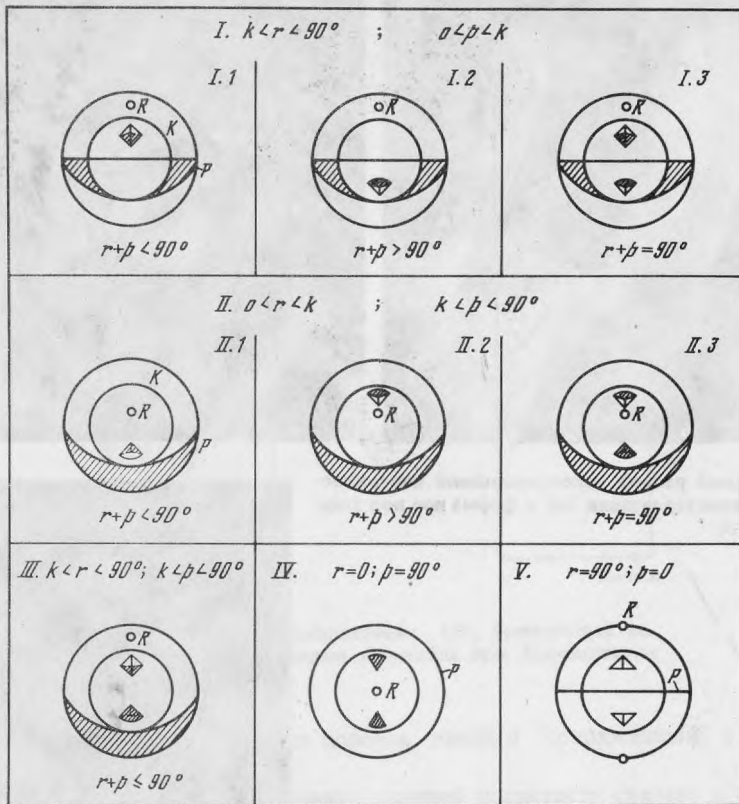
Рис. 5. Структурно-морфологическая пористость под двухгранным рельефом деконтированной поверхности фронта кристаллизации

кретных направлений выращивания и проявляющихся в корунде простых форм), не трудно найти, что, например, для рельефа с входящими углами  $\geq 90^\circ$  может быть 18 вариантов различного взаимного положения  $R, P$  и  $K$ . В табл. 1 проанализированы случаи: 1)  $0 < r < k, k < p < 90^\circ$ ; 2)  $k < r < 90^\circ, 0 < p < 90^\circ$ ; 3)  $k < r < 90^\circ, k < p < 90^\circ$ ; 4)  $r = 0, p = 90^\circ$ ; 5)  $r = 90^\circ, p = 0$ .

На рисунках табл. 1 заштрихованы области возможного положения плоскости противоположащей ребру грани ( $P$ ) вне и внутри малого круга проекции конуса, в пределах которых не происходит изменение положения зон образования трехгранных ямок и обусловленной им пористости относительно ребра ( $R$ ). В пределах заштрихованных областей не изменяется и ориентация трехгранных ямок (ребром вверх или вниз) в зонах их образования на поверхности конусов роста. На схемах стереографических проекций показана также ориентация ямок на поверхности конуса и их положение относительно ребра ямки.

Следует отметить, что все разобранные в табл. 1 случаи не учитывают симметрии кристалла по направлению оси выращивания, так как мы рассматриваем только одну пару "ребро – противоположащая грань". Однако из табл. 1 видно, что в ряде случаев (I.3, II.3, III, IV, V) имеет место образование симметричных зон ямок (т.е. пористости) на поверхности конуса роста, что не связано с симметрией направления роста кристалла. Имеется два типа симметричных зон ямок на поверхности конуса. В одном из типов зон ямки ориентированы одинаково по обе стороны оси конуса (зеркальная симметрия  $P - IV$  и  $V$  в табл. 1), в другом типе – они ориентированы

Таблица 1



противолежущим ребром в противоположные стороны (ось  $L_2$ , перпендикулярная оси роста, — I.3, II.3, III в табл. 1).

Ориентация ямок (ребро вверх и вниз) не имеет в принципе значения для образования на них пористости, поэтому в наблюдаемых реальных распределениях пор эти типы симметрии зон ямок не должны различаться.

Рассмотренные в табл. 1 случаи можно использовать как своеобразные шаблоны для определения характера распределения зон пористости и ориентации ямок на поверхности конуса в зависимости от взаимного положения ребра и грани ямок по отношению к образующей конуса.

Очевидно, что на симметричное распределение зон пористости на "конусе роста", обусловленное только определенным взаимным положением грани ( $P$ ) и ребра ( $R$ ) ямок относительно конуса роста, будет накладываться симметрия кристалла по направлению выращивания.

Положение ребра ( $R$ ) и грани ( $P$ ) относительно поверхности конуса при заданном направлении выращивания можно изменить только за счет изменения угла полураствора конуса роста, тем самым меняя картину распределения зон структурно-морфологической пористости на разных этапах выращивания одного и того же кристалла (рис. 6).

#### Распределение скоплений структурно-морфологической пористости в кристаллах, выращенных по $[11\bar{2}0]$

Рассмотрим влияние величины угла полураствора "конуса роста" на изменение характера распределения областей структурно-морфологической пористости в центральной части кристалла, выращенного по  $[11\bar{2}0]$ . В табл. 2 на схемах стереографических проекций показаны возможные положения образующей конуса относительно ребер  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$  и граней  $\{10\bar{1}1\}$  и  $\{0001\}$  при выращивании кристалла по  $[11\bar{2}0]$ .



Рис. 6. Изменение распределения структурно-морфологической пористости с изменением угла полураствора конуса фронта кристаллизации

Рассмотрены также случаи, когда конусная поверхность вырождается в цилиндрическую или плоскость. Ориентация и форма возможных ямок на поверхности конуса, цилиндра и плоскости, их положение относительно ребра ямок показаны на осевых сечениях, параллельных одному из ребер  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ , и аксонометрических рисунках. На сечениях положения ребер нанесены в виде сплошной толстой линии, а положения слоев противлежащих граней и поверхности конуса фронта кристаллизации — соответственно в виде двойной и тонкой линии.

Используя схемы табл. 1 и 2, можно определить возможные зоны структурно-морфологической пористости, обусловленной 3-гранным рельефом поверхности фронта кристаллизации.

На стереографической проекции по оси  $[11\bar{2}0]$  (рис. 7) нанесены дуги больших кругов и направления, соответствующие граням  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{0001\}$  и векторам ПЦС  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ ,  $\langle 0001 \rangle$  в кристаллах корунда. На ту же проекцию нанесены малые круги "конусов роста" (от 0 до  $60^\circ$ ), которые можно наблюдать на поверхностях фронтов кристаллизации.


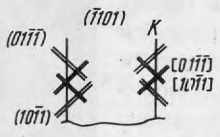
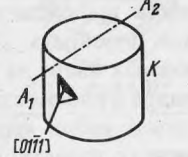
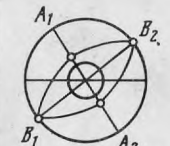
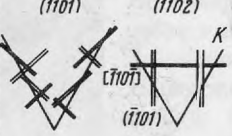

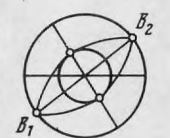
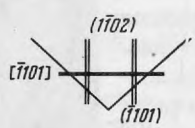
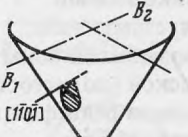

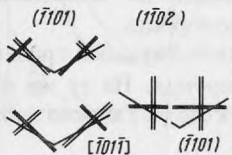
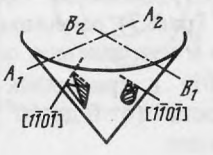
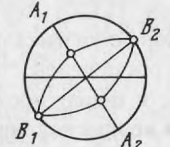
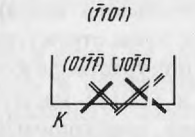
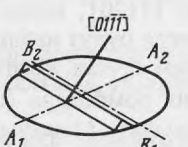
Независимо от величины угла полураствора "конуса роста" на кристаллах, выращенных по  $[11\bar{2}0]$ , вдоль азимутального направления  $[1\bar{1}02]$  перпендикулярно оси роста всегда будут наблюдаться зоны структурно-морфологической пористости, за исключением случая, когда угол полураствора конуса роста равен  $\sim 47^\circ$ . При этом угле обе грани ромбоэдра  $(01\bar{1}\bar{1})$  и  $(10\bar{1}1)$  касательны к поверхности конуса и не могут образовывать 3-гранный рельеф, необходимый для возникновения структурно-морфологической пористости по этому азимутальному направлению. По азимутальному направлению  $[1\bar{1}0\bar{1}]$  пористость также может наблюдаться при всех возможных конусах роста, за исключением фронта кристаллизации в виде цилиндра ( $k = 0^\circ$ ), так как 3-гранный рельеф может быть образован во всех случаях гранями  $(\bar{1}101)$ ,  $(10\bar{1}1)$  и  $(01\bar{1}\bar{1})$ , но и при благоприятной цилиндрической форме заглабленного фронта кристаллизации, когда параллельно оси роста  $[11\bar{2}0]$  расположены важные морфологические грани  $\{0001\}$  и  $\{10\bar{1}1\}$ , все-таки возможно возникновение структурно-морфологической пористости в азимутальном направлении  $[1\bar{1}02]$  и  $[0001]$ .

В этом случае 3-гранный рельеф обусловлен гранями  $(01\bar{1}\bar{1})$ ,  $(10\bar{1}1)$  и соответствующими им ребрами  $[01\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}0\bar{1}1]$ . Направление роста  $[11\bar{2}0]$  в структуре корунда совпадает с двойной осью симметрии, поэтому независимо от величины угла полураствора конуса симметричный характер расположения полудуг зон пористости на поверхности "конуса роста" не изменяется. В азимутальном направлении  $[0001]$  в образовании рельефа на фронте кристаллизации принимают участие две грани ромбоэдра  $(10\bar{1}1)$ ,  $(01\bar{1}\bar{1})$  и пинакоида.

Для выращивания в ориентации  $[11\bar{2}0]$  характерно отсутствие структурно-морфологической пористости для всех конусов роста по азимутальному направлению  $[\bar{1}100]$ . Все возможные зоны 3-гранного рельефа на поверхности "конусов роста" с различными углами полураствора показаны на рис. 7 штриховкой. Это распределение гранного рельефа совпадает с распределением ориентирован-



Таблица 2

Взаимное положение ребер $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ и плоскостей $\{10\bar{1}1\}$ , $\{0001\}$ с образующей фронта кристаллизации	Общее сечение поверхности фронта кристаллизации	Вид ямок на поверхности фронта кристаллизации
$K=0$ 		
$0 < K < 47^\circ$ 		
$K=47^\circ$ 		
$47^\circ < K < 90^\circ$ 		
$K=90^\circ$ 		

ной пористости, наблюдаемой в кристаллах при выращивании их по  $[11\bar{2}0]$  (рис. 8, а, б).

Для направлений роста, не соответствующих элементам симметрии, изменение азимутальных направлений распределения пористости на поверхности "конуса роста" носит несимметричный характер и изменяется в зависимости от угла полураствора конуса. На рис. 9 показано распределение зон пористости на поверхности фронта кристаллизации с изменяющимся углом полураствора конуса, снятое по оси роста, отклоняющейся от  $[10\bar{1}0]$  примерно на  $15^\circ$ . Таким образом, имеется полное соответствие между распределением ориентированной пористости, наблюдаемой в центральных областях кристалла, и возможным проявлением гранного рельефа, образованного важнейшими формами структурной морфологии корунда.

Пористость в кристаллах корунда, выращенных из расплава, различается по форме, размеру и характеру распределения. Скопления мелкой пористости в зависимости от причин образования имеет закономерно-повторяющееся или случайное строение. Крупные вытянутые поры в зависимости от причин их образования ("проплавливающие" или "собирательные" процессы) различаются по ориентации относительно оси роста и нормали к фронту кристаллизации.

Закономерные скопления мелкой пористости в центральной части кристалла обусловлены гранным рельефом на поверхности фронта кристаллизации, в котором проявляются наиболее активные простые формы корунда.



