

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛОФИЗИКИ

На правах рукописи

ПАВЛОВА
Елена Петровна

УДК 548.5

**ВАКАНСИОННЫЙ И ПРИМЕСНЫЙ МЕХАНИЗМЫ
ОБРАЗОВАНИЯ ДИСЛОКАЦИЙ
В МОНОКРИСТАЛЛАХ ЦИНКА И МЕДИ,
ВЫРАЩИВАЕМЫХ ИЗ РАСПЛАВА**

01.04.07 —
физика твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Киев 1994



00756550 (S)

аллофізики АН України

Научний керівитель: доктор фізико-математических наук
ЗАСИМЧУК І.К.

Официальные оппоненты: доктор техніческих наук БАРАВАШ О.М.
(Інститут металлофізики АН України)

доктор фізико-математических наук
ЛОЦКО Д.В.

(Інститут проблем матеріалознавства
АН України)

Ведущая організація: Інститут напівпровідників АН України

Защита состоится "10" МАЯ 1994 г. в 14 часов на
заседании специализированного совета К 016.37.01 Института
металлофізики АН України.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Институ-
та металлофізики АН України.

Отзывы, заверенные печатью, просим направлять по адресу:
252690, ГСП, г.Киев-142, просп.Вернадского, 36, Институт
металлофізики АН України.

Автореферат разослан "9" АПРЕЛЯ 1994 г.

Ученый секретарь специализированного
совета К 016.37.01, доктор фізико-
математических наук

ФЕДОРОВ О.П.

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследование механизмов формирования дислокационной структуры при росте кристаллов из расплава является одним из наиболее важных направлений физики кристаллизации. От его результатов зависит решение проблемы получения монокристаллов, в частности металлических, высокой степени структурного совершенства, включая бездислокационные. Это — актуальная проблема как с точки зрения технического применения монокристаллов, так и для постановки фундаментальных исследований в области физики твердого тела, физики металлов. Интенсивные работы в этой области ведутся со второй половины 50-х годов, но до настоящего времени в понимании происхождения структурных несовершенств остаются невыясненные вопросы. К началу 60-х годов были получены бездислокационные монокристаллы чистых полупроводников — Ge и Si , а в 70-х годах бездислокационные по данным рентгеновской топографии металлические монокристаллы из высокочистой меди. Расчетно-экспериментальное исследование, выполненное в Институте металлофизики АН Украины показало, что критическим фактором, определяющим получение таких кристаллов является уровень температурных напряжений, причем для меди критический уровень существенно ниже, чем для полупроводников. Однако, в случае металлов следует ожидать на основании теоретических и экспериментальных данных существенного влияния на процесс структурообразования собственных точечных дефектов — вакансий, концентрация которых при температуре плавления на несколько порядков выше, чем в полупроводниках. Образующиеся в результате их конденсации призматические дислокационные петли могут служить самостоятельным источником дислокаций, а также центрами гетерогенного зарождения дислокаций под действием температурных напряжений, снижая их критический уровень. Этим, а не только более высокой пластичностью, можно объяснить большие трудности в получении высокосовершенных металлических монокристаллов по сравнению с полупроводниками, в частности, неудачные попытки вырастить бездислокационные монокристаллы чистого цинка в условиях, обеспечивающих очень низкий уровень температурных напряжений в системах легкого скольжения. Однако, специального исследования механизма образования дислокаций в этих

кристаллах не проводилось.

Другим источником дислокаций вне зависимости от уровня температурных напряжений в растущем кристалле может быть неоднородное распределение примесей. Несмотря на то, что к началу диссертационной работы уже было выполнено очень много исследований, посвященных влиянию растворимых примесей на структурное совершенство монокристаллов и установлены важные закономерности этого влияния, механизм образования дислокаций под действием концентрационных напряжений выяснен недостаточно полно для успешного контроля плотности дислокаций выращиваемых монокристаллов. Основная причина состоит, по-видимому, в том, что во всех предыдущих работах влияние примеси изучалось на фоне действия других, недостаточно контролируемых факторов — температурных напряжений, прорастания дислокаций из затравки. Поэтому представляло интерес провести серию исследований влияния растворимых примесей на новом уровне — при использовании разработанных в ИМФ АН Украины условиях получения бездислокационных монокристаллов чистого металла-основы.

Цель работы — экспериментальное исследование механизмов образования дислокаций при росте из расплава металлических монокристаллов — цинка и меди — при низком уровне температурных напряжений $\tau \leq 10^{-6}$ ГПа.

Основные задачи исследования:

1. Исследовать действие вакансионного механизма образования дислокаций и его эффективность в металлах высокой чистоты / 99,999% Me / с существенно различающимися значениями энергии дефектов упаковки, концентрации вакансий в точке плавления, физико-химическими свойствами поверхности кристалла — цинке и меди.
2. Исследовать зависимость дислокационной структуры монокристаллов разбавленных твердых растворов на основе меди от концентрации легирующей добавки и ее типа / величины коэффициента распределения k_0 и несоответствия атомных радиусов добавки и $\Delta r / r$ / при их выращивании в условиях, обеспечивающих получение бездислокационных монокристаллов чистой меди.
3. Выяснить возможность и условия получения бездислокационных монокристаллов твердых растворов на основе меди.

Научная новизна. В работе впервые методом трансмиссионной рентгеновской топографии детально исследована морфология и кристаллография дислокаций, содержащихся в объемных малодислокационных / $10^4 \text{ см} / \text{см}^3$ / монокристаллах высокочистых цинка и меди, выращенных в условиях, при которых генерирование дислокаций под действием температурных напряжений подавлено. Показано, что большая часть дислокационных конфигураций, обнаруживаемых в этих кристаллах, развивается в результате конденсации термически неравновесных вакансий. Таким образом, впервые экспериментально доказана важная роль вакансионного механизма в формировании дислокационной структуры металлических монокристаллов. Установлено, что эффективность его в цинке выше, чем в меди, что связывается с большей скоростью роста совершенных дислокационных петель в цинке по сравнению с несовершенными /содержащими дефекты упаковки/ в меди и коррелирует с различием в энергии дефектов упаковки этих кристаллов, а также с особыми физико-химическими свойствами поверхности, вследствие которых последняя не является стоком для вакансий.

Впервые исследованы концентрационные зависимости дислокационной структуры монокристаллов разбавленных металлических твердых растворов, выращенных в условиях получения бездислокационных монокристаллов чистого металла-основы /меди/, и получены следующие новые экспериментальные результаты:

- Монокристаллы твердого раствора на основе меди растут бездислокационными до тех пор, пока увеличение концентрации растворимой примеси не приводит к потере устойчивости плоского фронта кристаллизации и образованию ячеистой микросегрегации.

- С возрастанием концентрации второго компонента возрастание плотности дислокаций и углов разориентации субзерен для всех используемых примесей и кристаллографических направлений роста имеет монотонный характер в отличие от обычных условий выращивания, характеризующихся существенным влиянием температурных напряжений.

- Теоретическая модель Тиллера, используемая для оценки плотности дислокаций, обусловленных концентрационными неоднородностями при ячеистом росте, завышает действительную плотность. Несоответствие теоретических данных с экспериментальными возрастает с уменьшением сегрегационной способности растворимой добавки / с приближением k_0 к 1/.

Практическая ценность. Работа является важным шагом в разработке физических основ получения высокосовершенных металлических монокристаллов. Выяснены условия получения бездислокационных монокристаллов твердых растворов на основе меди, что открывает перспективы развития новых технологий получения металлических монокристаллов высокого структурного совершенства и с улучшенными свойствами с использованием легирования.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Дислокационная структура монокристаллов цинка и меди высокой чистоты, выращиваемых при исключении влияния температурных напряжений и прорастания дислокаций из затравки, определяется процессом конденсации термически неравновесных вакансий.

В цинковых монокристаллах обусловленная вакансионным механизмом плотность дислокаций превышает $10^4 \text{ см}/\text{см}^3$.

Меньшая эффективность вакансионного механизма в меди позволяет выращивать бездислокационные монокристаллы, содержащие микродефекты.

2. Растворимые добавки не нарушают бездислокационный рост монокристаллов меди до тех пор, пока сохраняется устойчивость плоской межфазной границы. Плотность дислокаций, обусловленная ячеистой концентрационной неоднородностью ниже, чем следует из теоретической оценки /по Тиллеру/, основанной на ступенчатой модели распределения примеси, неадекватно учитывающей упругую деформацию кристаллической решетки.

3. В разбавленных твердых растворах на основе меди, выращиваемых в отсутствие температурных напряжений, плотность дислокаций и угловая разориентация возрастают монотонно с концентрацией второго компонента. Наличие максимума на концентрационной зависимости углов разориентации субзерен в монокристаллах, выращиваемых в обычных условиях, является результатом совместного влияния концентрационной неоднородности и температурных напряжений.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на: Конференции "Динамическое рассеяние рентгеновских лучей искаженными кристаллами", г. Киев, 1984 г.

VI Всесоюзной конференции по росту кристаллов, Агворан, Армянская ССР, 1985 г.

VII Всесоюзной конференции по росту кристаллов, г. Москва, 1988 г.

Конференции "Динамическое рассеяние рентгеновских лучей искаженными кристаллами", г. Киев, 1990г.

VIII Всесоюзной конференции по росту кристаллов, г. Харьков, 1992г.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в семи печатных работах, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов, заключения, списка литературы. В диссертации содержится 194 страницы / из них текста - 128 страниц/, таблиц - 7, рисунков - 65, 135 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе дается обзор литературы, посвященной экспериментальному и теоретическому изучению влияния термически неравновесных вакансий и растворимых примесей на образование дислокаций в процессе роста металлических монокристаллов из расплава и на структурное совершенство. В конце главы подводятся итоги обзора, дается постановка задачи диссертационной работы.

Во второй главе описаны методы получения и исследования дислокационной структуры монокристаллов цинка и меди. Материалами для исследования служили чистые металлы чистотой 99,999 мас. % /Zn₅ и Cu₅/ и разбавленные сплавы на основе меди: Cu-Al, Cu-Ni, Cu-Sn с различной концентрацией второго компонента в интервале от сотых долей до нескольких атомных процентов.

Монокристаллы цинка в форме круглого цилиндра диаметром 8мм выращивали методом Бриджмена при таких условиях, когда отсутствуют касательные напряжения в системах легкого скольжения {0001} <1120>. Это достигалось выравниванием температурного поля благодаря соответствующей конструкции нагревателя, выбором ориентации <0001> и ограничением скорости роста /большая часть кристаллов была выращена со скоростью $8,3 \cdot 10^{-4}$ см/с/. В других системах {1011} <1210> и {1010} <1210> критические напряжения, необходимые для движения и размножения дислокаций почти на два порядка выше, чем в системах легкого скольжения, и в процессе выращивания при используемых температурных условиях не достигаются в большинстве случаев.

Монокристаллы меди и разбавленных сплавов на ее основе /Cu - Al, Cu - Ni, Cu - Sn/ были получены методом Чохральского в условиях бездислокационного роста монокристаллов чистой меди, определяемых малыми скоростями роста $/3,3 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}/$ и охлаждения $/4 \cdot 10^{-4} \text{ К/с}/$, толщиной шейки $< 0,5 \text{ мм}$ и ограниченной толщиной кристалла $< 6 \text{ мм}$. Часть монокристаллов чистой меди была получена при некоторых отклонениях условий роста от оптимальных - увеличении толщины шейки свыше $0,5 \text{ мм}$, увеличении толщины кристалла до $7,8 \text{ мм}$, увеличении скорости охлаждения.

Для системы Cu - Sn были также получены монокристаллы в обычных условиях выращивания, характеризующихся существенным влиянием температурных напряжений.

Монокристаллы меди выращивали в направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$; монокристаллы Cu - Al, Cu - Ni - $\langle 100 \rangle$, Cu - Sn - $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$.

Полученные монокристаллы с помощью бездеформационной химической ориентированной резки разрезались для исследования на образцы по различным относительно направления роста кристаллографическим плоскостям. Последующим химическим сполировыванием образцы утонялись до требуемой толщины в зависимости от метода исследования их дислокационной структуры с помощью трансмиссионной рентгеновской топографии. Топограммы снимались для всех доступных векторов дифракции с использованием двухкристального спектрометра и острофокусных источников излучения.

Плотность отдельно разрешаемых дислокаций определяли прямым измерением протяженности дислокационных линий на топограммах. Для определения векторов Бюргерса дислокаций использовали полукачественный анализ, основанный на представлении интегральной интенсивности прямого изображения дислокации $/\bar{I}/$ как функции \bar{b} , \bar{g} и \bar{a} в виде: $\bar{I} = \bar{g}\bar{b} + K\bar{g}\bar{b} \times \bar{a}$, где \bar{g} - вектор дифракции; \bar{b} - вектор Бюргерса; \bar{a} - единичный вектор вдоль линии дислокации; $K < 1$. Направление \bar{b} определяли из условия практического исчезновения контраста, происходящего при обращении в 0 первого слагаемого и достаточно малой величины второго. Для определения типа призматических петель /внедрения или вычитания/ использовали топограммы, снятые при $\mu t = 1,5, 2, 5$, на которых проявляются эффекты динамического рассеяния.

Для изучения субзеренной структуры применялась рентгеновская топография по Бергу-Баррету с использованием точечного источника

с угловым сканированием образца и пленки /камера по схеме Гундарава-Есина/. Плотность дислокаций, образующих малугловые границы, рассчитывали на основании экспериментальных данных об углах разориентации субзерен и протяженности субграниц.

В третьей главе изложены результаты исследования роли термически неравновесных вакансий в формировании конечной дислокационной структуры монокристаллов цинка и меди в зависимости от условий их получения на основании изучения и анализа кристаллографических и морфологических характеристик дислокаций.

Цинк относится к металлам с относительно высокой энергией дефекта упаковки $\gamma = 140 \text{ Дж/м}^2$ и высокой концентрацией вакансий в точке плавления $\sim 5 \cdot 10^{-4}$. Поверхность цинковых кристаллов в процессе ее окисления может быть источником дополнительной концентрации вакансий. Эти факторы в значительной мере определяют эффективность проявления вакансионного механизма образования дислокаций.

Из сопоставления топограмм образцов разной кристаллографической ориентации в монокристаллах цинка обнаружена сильная кристаллографическая анизотропия дислокационной структуры. Дислокационные линии преимущественно расположены в базисных плоскостях $\{0001\}$, где их распределение изотропно. Отсюда следовала необходимость приготовления и исследования образцов, параллельных базисной плоскости.

В монокристаллах цинка обнаруживаются два различающихся типа дислокационных конфигураций. Дислокации первого типа - прямые линии, образующие изломы - имеют векторы Бюргера типа $\vec{b} = 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$, т.е. относятся к базисной системе скольжения. Дислокации второго типа - это петли, спирали призматического типа с векторами Бюргера $\vec{c} = \langle 0001 \rangle$ или $\vec{c} + \vec{a} = 1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$ не лежащими в плоскости залегания петли. В результате анализа четырех десятков петель, расположенных в базисных плоскостях, установлено, что все они являются призматическими относятся к типу вычитания, т.е. имеют лишнюю полуплоскость с внешней стороны петли /противоположной центру кривизны/. Это дает основание связывать их происхождение с конденса-

цией термически неравновесных вакансий в процессе роста и охлаждения монокристаллов. Вывод о вакансионном механизме развития призматических дислокаций следует также из анализа их конфигураций. В большинстве случаев их можно трактовать как простые /рис. 1а/ или осложненные источники размножения дислокаций типа Бардина-Херринга /некомпланарный /рис. 1б/; однополюсная спираль /рис. 1в/; двойной/.



Рис. 1. Источники размножения дислокаций: а-простой; б-некомпланарный; в-однополюсная спираль.

Предполагаемому механизму развития петель, основанном на диффузионном массопереносе, соответствует наблюдаемая сильная зависимость размеров петель l_{max} от скорости охлаждения /табл. I/

Таблица I

Зависимость характеристик дислокационной структуры монокристаллов цинка от скорости охлаждения

Номер кристалла	Скорость охлаждения К/с	l_{max} , 10^{-1} см	N_d , 10^4 см/см ³	n , %	Скорость роста см/с
1	$1,3 \cdot 10^{-1}$	0,2	9,5	85	$1 \cdot 10^{-2}$
2	$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,2	6,5	65	$3,3 \cdot 10^{-1}$
3	$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,4	5,0	75	" - "
4	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,5	4,5	70	" - "
5	$4,0 \cdot 10^{-3}$	1,0	5,5	30	$2 \cdot 10^{-4}$

n - доля призматических петель от числа всех дислокаций.

Как показали исследования в широком интервале скоростей роста и охлаждения призматические петли являются превалирующим типом дислокаций в монокристаллах цинка. Это означает, что при используемых условиях выращивания вакансионный механизм является определяющим в формировании дислокационной структуры монокристаллов цинка. Увеличение доли скользящих базисных дислокаций

в кристалле, выращенном и охлажденном с самыми низкими скоростями /табл. 1/, связано, по нашему мнению, с эффективным протеканием в условиях медленного охлаждения взаимодействий между дислокациями с векторами Бюргерса $1/3\langle 11\bar{2}3 \rangle$ согласно реакции:
 $1/3\langle 1\bar{1}23 \rangle + 1/3\langle 2\bar{1}\bar{1}3 \rangle = 1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

Таким образом, в монокристаллах цинка, выращенных при низком уровне температурных напряжений, вакансионный механизм является определяющим для формирования конечной дислокационной структуры, обеспечивая в массивном кристалле их плотность $> 10^7 \text{ см}^{-2}$, и является главным препятствием для получения бездислокационных монокристаллов. Теоретическая оценка плотности призматических дислокаций, образующихся в результате конденсации вакансий с концентрацией, соответствующей равновесному значению в точке плавления $\sim 5 \cdot 10^{-4}$, дает величину на 1-2 порядка превышающую экспериментально определяемую N_g /табл. 1/. Это означает, что не все избыточные вакансии участвуют в формировании дислокационной структуры, выявляемой топографически.

В отличие от цинка медь относится к металлам с более низкой энергией дефекта упаковки / $\sigma = 70 \text{ Дж} / \text{м}^2$ / и более низкой концентрацией вакансий в точке плавления / $2 \cdot 10^{-4}$ /. Поверхность медных кристаллов является эффективным стоком для вакансий. Поэтому, следовало ожидать, что проявление вакансионного механизма образования дислокаций в меди будет отличаться от его проявления в цинке.

В монокристаллах меди в зависимости от условий получения обнаружено несколько типов структурных дефектов: 1/ точечные дефекты; 2/ гладкие дислокационные линии; 3/ мелкие призматические и скользящие петли; 4/ геликоиды; 5/ частичные дислокации.

В бездислокационных монокристаллах меди, полученных в оптимальных условиях роста, рентгенотопографически обнаруживаются только точечные дефекты, изображения которых размером $3 \pm 25 \text{ мкм}$ в ряде случаев имеют вид 2-х лепестковых черно-белых розеток интенсивности. При этом не наблюдается погасание контраста изображения микродефектов ни при одном из используемых векторов дифракции. Предположение о том, что возникновение "точечного" контраста обусловлено наличием микрочастиц не получило экспериментального доказательства. Учитывая это обстоятельство и то, что обнаруживаемое чередование контраста вдоль вектора \vec{g} характерно для дефектов, деформирующих решетку по типу "вакансий", можно предположить,

что по крайней мере, некоторая часть микродефектов является результатом коагуляции собственных точечных дефектов, — вакансий. С этим предположением согласуется тот факт, что их размер увеличивается с ростом диаметра кристалла от 4 до 8 мм, когда в условиях медленного охлаждения при относительно низких температурах подавляется сток избыточных вакансий на внешнюю поверхность, и при максимальном диаметре в нескольких случаях были обнаружены крупные дефекты /60 мкм/, подобные тем, что присутствуют в быстроохлажденных после бездислокационного роста кристаллах диаметром 4 мм.

Когда выращивание кристалла осуществлялось с диаметром шейки больше 0,5 мм или его толщина превышала 6 мм в медленноохлажденных /0,03 К/с/ монокристаллах, кроме микродефектов, обнаруживается небольшое количество гладких дислокационных линий: плавно изогнутых и прямолинейных /дислокаций Ломера-Коттрелла/, геликоидов и мелких петель. Большая часть плавно изогнутых линий представляет полные дислокации смешанного типа с векторами Бюргера $1/2 \langle 110 \rangle$. Для 30% таких дислокаций плоскости залегания не совпадают с плоскостями их скольжения и находятся внутри стереографического треугольника (100) — (101) — (111). Это факт свидетельствует о том, что при их развитии наряду со скольжением имело место переползание, осуществление которого невозможно без участия избыточной концентрации вакансий.

Особый интерес представляют геликоиды. Анализ изменения их дифракционного контраста и геометрии изображений показал, что они обладают осью с винтовой ориентацией вдоль одного из направлений $\langle 101 \rangle$, составляющего угол 45° с направлением роста $\langle 001 \rangle$. Диаметр изображения геликоида 10+20 мкм. Образование геликоидальных дислокаций также невозможно без протекания процессов переползания в результате диффузии вакансий к дислокациям.

В медленно охлажденных монокристаллах меди также, как и в монокристаллах цинка, обнаруживаются призматические петли полных дислокаций, имеющие гораздо меньшие размеры ~ 150 мкм.

В наибольшей степени вкладом термически неравновесных вакансий определяется структура монокристаллов меди, быстрохлажденных $0,35$ К/с после бездислокационного роста. Характерными дефектами таких кристаллов являются шестигранные и треугольные петли Франка и др., содержащие дефект упаковки, размером до 60 мкм с плотностью $\sim 10^5$ см $^{-2}$. Наиболее вероятным механизмом их образования представляется коагуляция избыточных вакансий с последующим ростом коагулятов. Второй тип дефектов в быстрохлажденных монокристаллах меди — длинные прямые геликоиды и ряды призматических петель вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ с диаметром витка или петли до 25 мкм. Их происхождение также связано с конденсацией вакансий на прямолинейных дислокациях винтовой ориентации. Оценка показывает, что для образования присутствующих в быстрохлажденных кристаллах меди дислокационных петель и спиралей, как и в случае цинка, достаточно намного меньшая концентрация вакансий 10^{-6} , чем та, что содержится вблизи температуры кристаллизации. Согласно расчету, потеря избыточных вакансий за счет аннигиляции на поверхность при большой скорости охлаждения невелика. Поэтому, можно предположить присутствие в кристалле, кроме наблюдаемых рентгенотопографически, других, более мелких вакансионных коагулятов и петель, что подтверждают электронно-микроскопические снимки, на которых обнаруживаются дефекты размером $\sim 0,1$ мкм.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что эффективность вакансионного механизма в меди ниже, что проявляется в меньших размерах петель и возможности выращивания топографически бездислокационных монокристаллов меди, в то время, как минимальная плотность дислокаций, достигнутая в цинке, превышает 10^4 см $^{-2}$. Это различие связывается с меньшей скоростью роста петель в меди, содержащих дефект упаковки, по сравнению с совершенными дислокационными петлями в цинке и коррелирует с различием энергии дефектов упаковки в этих кристаллах. Торможение дислокационной структуры монокристаллов цинка происходит при значительно более высоком вакансионном пересыщении из-за экранирующего действия поверхности, и уменьшение их толщины не позволяет

снизить пересыщение, в отличие от случая меди. В этих условиях рост совершенных петель в цинке идет намного быстрее, чем петель с дефектами упаковки в меди.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния на структурное совершенство монокристаллов меди растворимых примесей, начиная с количества ниже критических концентраций, вызывающих потерю устойчивости плоского фронта кристаллизации, с последовательным увеличением концентрации примеси вплоть до предельных значений, при которых удается выращивать монокристаллы в используемых условиях бездислокационного роста чистой меди при малом градиенте температуры $\sim 3\text{K}/\text{см}$.

В качестве растворимых добавок были выбраны Al ($k_0 < 1$), Ni ($k_0 > 1$) и Sn ($k_0 \ll 1$), обладающие различной склонностью к сегрегации в меди и различной степенью несоответствия атомных радиусов по отношению к меди $|\Delta r/r|$. Выбор концентрации второго компонента и оценку ожидаемой морфологии межфазной границы проводили с использованием так называемой функции неустойчивости $f = -\frac{mc(1-k_0)r}{L\Delta T}$ где D — коэффициент диффузии в расплаве, получаемой из известного условия концентрационного переохлаждения. В пределах используемых концентраций Al и Ni фронт кристаллизации мог изменяться от плоского к ячеистому. В связи с высокой сегрегационной склонностью олова возможный интервал варьирования его концентрации в используемых условиях роста весьма ограничен. Поэтому были выбраны две критических концентрации. В качестве минимальной была выбрана концентрация 0,008 ат.%, которой, согласно расчету, соответствует значение функции неустойчивости $f = 5$. Для f это критическая точка, в которой при обычных условиях роста $\sim 25\text{K}/\text{см}$, когда действуют температурные напряжения и прорастание дислокаций из затравки, возникает сильно разориентированная структура, которой соответствует максимум на концентрационной зависимости углов разориентировки. Выбор второй концентрации 0,04 ат.% обусловлен наличием второй критической точки для $f = 26$, которой в обычных условиях роста соответствует слабо разориентированная структура и минимум на концентрационной зависимости углов разориентировки.

Как следует из эксперимента /табл.2/ минимальные добавки Al /0,05 ат.%/ и Ni /0,01 ат.%/, которые, согласно расчету, не приводят к потере устойчивости плоского фронта кристаллизации ($f < 1$),

не вызывает также и образование дислокаций. Эти монокристаллы растут бездислокационными, как и кристаллы чистой меди. На топограммах присутствуют только изображения микродефектов.

Таблица 2

Характеристики дислокационной структуры и значения функции f для монокристаллов разбавленных сплавов на основе меди

Примесь	k_0	$\frac{m(1-k)}{k_0}$	$\frac{\Delta z}{z}$	C, ат. %	f	Тип морфологии	Плотность дислокаций см/см ³	
							теор.	эксп.
Al	0,75	0,43	0,117	0,05	0,3	пл. фронт	3·10 ⁶ 1,1·10 ⁷	0
				0,10	1,2	теряет уст		2·10 ³
				1,0	6,0	удл. ячейки		5·10 ³
				2,5	15	равноосн. яч		3·10 ⁵
Ni	3,0	5,3	-0,023	0,01	0,74	пл. фронт	2·10 ⁴ 3·10 ⁵	0
				0,015	1,1	потеря уст		5·10 ³
				0,03	2,2	нерегул. яч		1·10 ⁴
				0,15	11	равноосн. яч		1·10 ⁵
				0,5	37	яч. - дендр.		1·10 ⁶
Sn	0,16	63	0,210	0,008	5	нерегул. яч	8·10 ⁵ 3,2·10 ⁶	1·10 ⁴
				0,04	26	равноосн. яч		2·10 ⁵

m - наклон линии ликвидус

При увеличении концентрации Al до 0,1 ат. % и Ni до 0,015 ат. % которым, согласно расчету, соответствуют значения $f = 1,1 + 1,2$, кристаллы растут вблизи критических условий, с потерей стабильности плоского фронта кристаллизации. Это приводит к возникновению примесных сегрегаций, вызывающих концентрационные напряжения и дислокации. Дислокационная структура этих кристаллов характеризуется плотностью дислокаций $\sim 10^3$ см/см³, которые однородно распределены по всему сечению образца.

При дальнейшем увеличении концентрации растворимой примеси в условиях бездислокационного роста чистой меди происходит монотонное увеличение плотности дислокаций и углового интервала рассеяния кристаллом рентгеновских лучей.

При концентрациях растворимой примеси Al, Ni и Sn, которым соответствуют, согласно расчету, значения f в интервале 2+6, в

монокристаллах $Cu + 1 \text{ ат. \% Al}$ и $Cu + 0,008 \text{ ат. \% Sn}$, $Cu + 0,03 \text{ ат. \% Ni}$ присутствуют ранние формы ячеистой морфологии – вытянутые или нерегулярные ячейки. В сплаве $Cu + 1 \text{ ат. \% Al}$ дислокационная структура обнаруживается на фоне удлинённых примесных ячеек с плотностью $\sim 5 \cdot 10^3$. В сплаве $Cu + 0,008 \text{ ат. \% Sn}$ при направлении выращивания $\langle 100 \rangle$ обнаруживается нерегулярная ячеистая структура. При изменении направления выращивания на $\langle 110 \rangle$ морфология ячеистой структуры в сплаве $Cu + 0,008 \text{ ат. \% Sn}$ меняется от нерегулярных к вытянутым ячейкам, что проявляется в возникновении анизотропии дислокационной структуры: при направлении роста $\langle 100 \rangle$ участки, соответствующие местам максимальной сегрегации олова, присутствующие на топограммах в виде белых пятен, расположены изотропно, а при направлении роста $\langle 110 \rangle$ – строчками, параллельными следам плоскостей $\{100\}$. Отличительной особенностью монокристаллов

$Cu - Ni$ является более высокая однородность структурного состояния. Во всех случаях $/Al, Ni, Sn/$ монокристаллы не содержат малоугловых границ и ширина кривых качания, полученных от этих кристаллов, остается малой $\sim 1,5 \cdot 10^{-4}$ рад./.

При концентрациях растворимой примеси, которым соответствуют значения f в интервале $10 \div 30$, в кристаллах следует ожидать присутствия хорошо развитой равноосной ячеистой структуры. Действительно, в сплавах $Cu + 2,5 \text{ ат. \% Al}$, $Cu + 0,15 \text{ ат. \% Ni}$ и $Cu + 0,04 \text{ ат. \% Sn}$ возникает субзеренная структура, коррелирующая с ячеистой. Для сплава $Cu + 0,04 \text{ ат. \% Sn}$ присутствие её подтверждено также и травлением и декантацией расплава с межфазной поверхности. Разориентировки между соседними субзернами невелики до $1 \div 2$ минут, но так как они имеют преимущественно один знак, то общая разориентировка в пределах кристалла достигает нескольких минут.

Поскольку в нашем эксперименте формирование дислокационной структуры определяется сегрегацией растворимых добавок по границам ячеек, представляло интерес провести сопоставление экспериментально найденных значений плотности дислокаций с вычисленными по формулам известной теории Гиллера для случаев вытянутых и гексагональных ячеек $/f = 2 \div 6$ и $f = 11 \div 25$, соответственно, табл. 2/ Во всех случаях расчетное значение превышает экспериментально измеренную величину. Особенно велико различие для наиболее слабо-сегрегирующей добавки $/Al/$ и для ранней формы ячеистой структуры. Основная причина расхождения, по нашему мнению, в том, что в действительности вместо ступенчатого распределения примеси на гра-

нице ячейки, принятого Тиллером, имеет место некоторое плавное изменение концентрации в объеме ячейки, ускоряющееся к ее границе. Ступенчатая модель не позволяет учесть в должной мере роль упругой деформации ϵ . По-видимому, оценка по формулам Тиллера может быть полезна только в случае сильно сегрегирующих примесей.

Представленные результаты исследования концентрационных зависимостей дислокационной структуры монокристаллов разбавленных сплавов на основе меди, полученных в условиях бездислокационного роста чистой меди, отличаются от установленных ранее на $Zn-Al$ при выращивании их в обычных условиях, характеризующихся высокими температурными градиентами, неоднородностью температурного поля. Для сравнения на системе $Cu-Sn$ было проведено исследование концентрационной зависимости дислокационной структуры монокристаллов, выращенных и по стандартной методике, при высоких значениях температурного градиента и напряжений $\sigma = 25 \text{ к/см}^2$. Были выращены монокристаллы чистой меди и с добавками олова в количествах 0,01; 0,072; 0,14 ат.%, которым соответствовали, согласно расчету, значения функции неустойчивости 3,20,40. Обнаружено, что минимальная добавка 0,01 ат.% Sn при $f=3$ приводит к возникновению в кристалле сильно разориентированной структуры, которой соответствует максимум на концентрационной зависимости углов разориентировки, составляющий $60'$. При дальнейшем повышении концентрации Sn до 0,072 ат.% при $f=20$ в кристалле возникает слабо разориентированная структура с максимальными разориентировками субзерен до 10 угловых минут. Ей соответствует морфология равноосных ячеек. Дальнейшее повышение концентрации олова приводит к переходу от ячеек к дендритам и резкому снижению структурного совершенства. Таким образом, наблюдаемая немонотонная зависимость подобна той, что ранее наблюдалась для других металлов. При этом, в отличие от прежних работ, эта зависимость получена для кристаллографического направления роста с высокой симметрией $\langle 100 \rangle$, при которой начальной формой ячеистой структуры являются скорее нерегулярные ячейки, чем вытянутые. Этот результат доказывает, что особенность концентрационной зависимости структурного совершенства монокристаллов твердых растворов на основе меди, выращенных в условиях роста бездислокационных монокристаллов меди / отсутствие максимума при $f=2+6$ / не связана с какой-либо особенностью выбранной металлической системы или кристаллографической ориентации монокристаллов. Она обуслов-

лена отличием условий выращивания монокристаллов. В отсутствие существенных температурных напряжений и прорастания дислокаций из заправки общая их плотность в растущем кристалле мала и перестройка в малоугловые границы малоэффективна, что и обуславливает отсутствие максимума угловой разориентации. Образование малоугловых границ, совпадающих с границами ячеек, в интервале существования развитой равноосной ячеистой структуры $f = 10+25/\%$, по-видимому, уже в значительной мере обусловлено неправильным сращиванием соседних ячеек. Этот механизм образования малоугловых границ становится особенно эффективным при дендритной морфологии.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Из кристаллографических и морфологических характеристик дислокационной структуры, изученных методом рентгеновской трансмиссионной топографии, следует, что в монокристаллах чистого Zn , выращиваемых при условии достаточно низких температурных напряжений, основным источником дислокаций является конденсация термически неравновесных вакансий, определяющая плотность дислокаций в крупных кристаллах $\sim 5 \cdot 10^4 \text{ см}/\text{см}^3$.

2. Конденсация термически неравновесных вакансий является важным фактором формирования структурных дефектов и в монокристаллах чистой меди. Однако, эффективность вакансионного механизма в меди ниже, чем в цинке, что проявляется в меньших плотности дислокаций и размерах дислокационных петель при сопоставимых условиях получения монокристаллов и позволяет выращивать топографически бездислокационные монокристаллы ограниченной толщины $\leq 6 \text{ мм}$ при ограничении температурных напряжений уровнем $\tau < 10 \text{ КПа}$. Это различие связывается с меньшей скоростью роста содержащих дефекты упаковки дислокационных петель в меди по сравнению с совершенными петлями в цинке, коррелирует с различием энергии дефектов упаковки этих кристаллов и согласуется с экспериментально выявленными качественными различиями в дислокационной структуре в монокристаллах этих металлов высокой степени структурного совершенства.

3. Механизмами развития дислокационной структуры в цинке и меди в условиях вакансионного пересыщения является зарождение, по-видимому, гетерогенное, дислокационных петель и действие различного типа источников размножения дислокаций.

4. В условиях роста топографически бездислокационных монокристаллов чистой меди монокристаллы разбавленных твердых растворов на основе меди также получают бездислокационными / $Cu + 0,05 \text{ ат. \% Al}$; $Cu + 0,01 \text{ ат. \% Ni}$ /, если содержание растворимой добавки ниже уровня, вызывающего концентрационное переохлаждение расплава.

5. Плотность дислокаций, образующихся в результате потери устойчивости плоской межфазной границы и возникновения ячеистой структуры, когда концентрация второго компонента превышает критический уровень, существенно ниже, чем следует из теоретической оценки, основанной на ступенчатой модели /Тиллера/ распределения примеси в ячейках. Несоответствие теоретических данных эксперименту обусловлено неадекватным учетом упругой деформации кристаллической решетки, вызванной концентрационными перепадами.

6. Из сопоставления экспериментально установленных для твердых растворов на основе меди концентрационных зависимостей углов разориентации субзерен в монокристаллах, выращенных в условиях получения бездислокационных монокристаллов чистой меди и в обычных условиях, следует, что максимум, соответствующий начальным формам ячеистой структуры, обусловлен совместным влиянием концентрационных и температурных напряжений. Он отсутствует, если температурные напряжения пренебрежимо малы.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Засимчук И.К., Живолуб Е.Л., Павлова Е.П. Кристаллоструктурные нарушения, возникающие вблизи поверхности при резании металлических монокристаллов // Поверхность. - 1984. - №9. - С.142-148.

2. Засимчук И.К., Павлова Е.П. Кристаллографические и морфологические характеристики дислокаций в малодислокационных монокристаллах цинка, выращенных из расплава // Кристаллография. - 1988. - Т.33. - С.673-678.

3. Засимчук И.К., Павлова Е.П., Кочерга О.В. Структурные нарушения в малодислокационных монокристаллах меди, выращенных из расплава // Металлофизика. - 1989. - Т.11, №2. - С.3-9.

4. Засимчук И.К., Павлова Е.П. Влияние добавок алюминия на дислокационную структуру монокристаллов меди // Высокочистые вещества. - 1988. - № 4. - С.114-118.

5. Засимчук И.К., Павлова Е.П. Влияние добавок олова на структурное совершенство монокристаллов меди // Металлофизика.- 1991.- Т.13, №10.- С.59-65.

6. Засимчук И.К., Павлова Е.П. Влияние добавок никеля на структурное совершенство монокристаллов меди // Металлофизика.- 1992.- Т.14, №7.- С.42-46.

7. Засимчук И.К., Павлова Е.П. Дислокационная структура монокристаллов меди, обусловленная микросегрегацией легирующих добавок. // Расширенные тезисы 8 Всесоюзной конференции по росту кристаллов.- 1992, февр.- Т. III, ч. I.- С. II8-II9.

Подп. в печ. 07.04.94. Формат 60x84/16. Бум. офс. № 2 офс. печ.
Усл. печ. л. 0,93. Усл. кр.-отт. 1,18. Уч.-изд. л. 0,98. Тираж 100
экз. Зак. 90. Бесплатно.

ИЭС им. Е.О.Патона. 252650 Киев 5, ГСП, ул. Горького, 69.
ПОП ИЭС им. Е.О.Патона. 252650 Киев 5, ГСП, ул. Горького, 69.

Бесплатно

AB 29.614
AB 29.614