

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.715:532.785

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ГРАВИТАЦИОННОГО ПОЛЯ
НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Cu ПРИ НАПРАВЛЕННОМ РОСТЕ
МОНОКРИСТАЛЛА СПЛАВА Al–0.005 ВЕС. % Cu

© 2023 г. В. О. Есин^а, *, **, А. С. Кривоносова^а, И. Ж. Саттыбаев^а,
Т. Г. Федорова^а, Л. В. Елохина^а

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620137 Россия

*e-mail: yesin@imp.uran.ru

**e-mail: yesinvo@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.02.2023 г.

После доработки 13.09.2023 г.

Принята к публикации 22.10.2023 г.

Методами количественного рентгеноспектрального анализа и металлографии определены распределение концентрации меди в α -твердом растворе Al и плотности дислокаций в монокристаллах сплава Al–0.005 вес. % Cu, выращенных из расплава при различных значениях давления аргона (Ar) и составляющей гравитационного поля ($g_{\text{MГ}}$), направленной вдоль поверхности фронта кристаллизации. Обнаружена сильная неоднородность в концентрации меди, измеренной в соседних участках поверхности поперечного сечения кристалла, и ее корреляция с неоднородностью распределения дислокаций в монокристаллах сплава, зависящей от давления и составляющей гравитационного поля. Рассмотрен механизм релаксации избыточного свободного объема фазового превращения, выделяющегося в области межфазной границы в процессе роста кристалла.

Ключевые слова: кристаллизация расплава, давление, монокристаллы сплава, гравитационное поле, седиментация компонентов

DOI: 10.31857/S0015323023601800, EDN: CJJOZY

ВВЕДЕНИЕ

Известно, чем выше структурное совершенство и однородность получаемых материалов (чем меньше содержится в них неконтролируемых примесей или структурных дефектов), тем лучше их механические и электрофизические характеристики. Поэтому решение задачи максимально возможного повышения чистоты материала и уменьшения структурной неоднородности представляет большой интерес не только для материаловедения, но и для многих областей микроэлектроники. Выбор метода очистки конкретного материала определяется его физико-химическими свойствами. Вместе с тем, для достижения наибольшего эффекта предпочтительным является сочетание различных методов рафинирования, что связано с различной физической природой разделяемых элементов.

При выращивании монокристаллов методом Бриджмена обычно наблюдается постепенное увеличение концентрации примесей с коэффициентом распределения, меньшим единицы, к концу кристалла. В условиях существования составляющей гравитационного поля (СПГ), на-

правленной вдоль поверхности фронта кристаллизации, помимо обычного увеличения концентрации примесей в направлении роста кристалла обнаружено резко выраженное неоднородное перераспределение примесей в поперечном направлении (так называемая “поперечная седиментация”) [1]. Происходит разделение различающихся по массе компонентов сплава с существенным увеличением концентрации тяжелого элемента на боковой поверхности кристалла в направлении действия составляющей гравитационного поля.

Целью настоящей работы являлось определение концентрации меди в α -твердом растворе алюминия в монокристаллах сплава Al–0.005 вес. % Cu, выращенных из расплава при различных давлениях аргона (Ar) и составляющей гравитационного поля, и распределения плотности “ростовых” дислокаций в кристаллах. А также анализ причин и механизма возникновения обнаруженной в работе сильной неоднородности (дисперсии) в распределении концентрации меди в монокристаллах сплава, измеренной в соседних участках межфазной поверхности “поперечного” сечения кристалла.

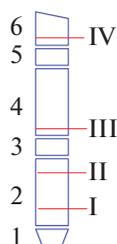


Рис. 1. Схема препарирования монокристаллов и положение поперечных (фрагменты 1, 3, 5) и продольных (фрагменты 2, 4, 6) сечений, на которых измеряли концентрацию меди и плотность дислокаций (I–IV — положение уровней, на которых проводили измерения в продольных фрагментах монокристаллов).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследования были выполнены на монокристаллах алюминия с добавками меди в количестве 0.005 вес. % Cu. Для выращивания кристаллов использовали метод Бриджмена, со скоростью перемещения плавильной печи 1.667×10^{-3} см/с (1 мм/мин). Для этой скорости ориентация “затравки” (001) является направлением преимущественного роста металлических кристаллов с ГЦК-структурой. Как и в предыдущих экспериментах [1, 2], монокристаллы имели длину 12.0 см, диаметр 2.0 см. Выращивание кристаллов производили в вакууме и в среде аргона (Ar) под давлениями $P(\text{Ar})$: 0.15, 0.25 и 0.30 МПа.

Составляющая гравитационного поля (СГП), направленная вдоль поверхности фронта кристаллизации ($g_{\text{мг}} = g_0 \sin(\varphi)$), создавалась наклонной ростовой установкой по отношению к направлению гравитационного поля Земли g_0 на углы $\varphi = 10^\circ$ и $\varphi = 20^\circ$ и имела значения $g_{\text{мг}} = g_0 \sin(\varphi) \sim 174$ и $0.342 g_0$ соответственно.

Для проведения структурных исследований использовали методы металлографии и количественного рентгеноспектрального анализа. Измерения концентрации меди производили на рентгеновском микроанализаторе “Superprobe-733”. При исследовании дислокационной структуры кристаллов использовали метод выявления дислокаций с помощью фигур травления [3–5]. Для измерения плотности дислокаций использовали оптический микроскоп “Neophot-2”.

Схема резки монокристаллов для проведения исследований (фрагменты I–6) показана на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Особенности распределения меди в монокристаллах алюминия

Измерения концентрации меди в монокристаллах алюминия были проведены с шагом ~ 0.03 см на поперечных сечениях кристаллов

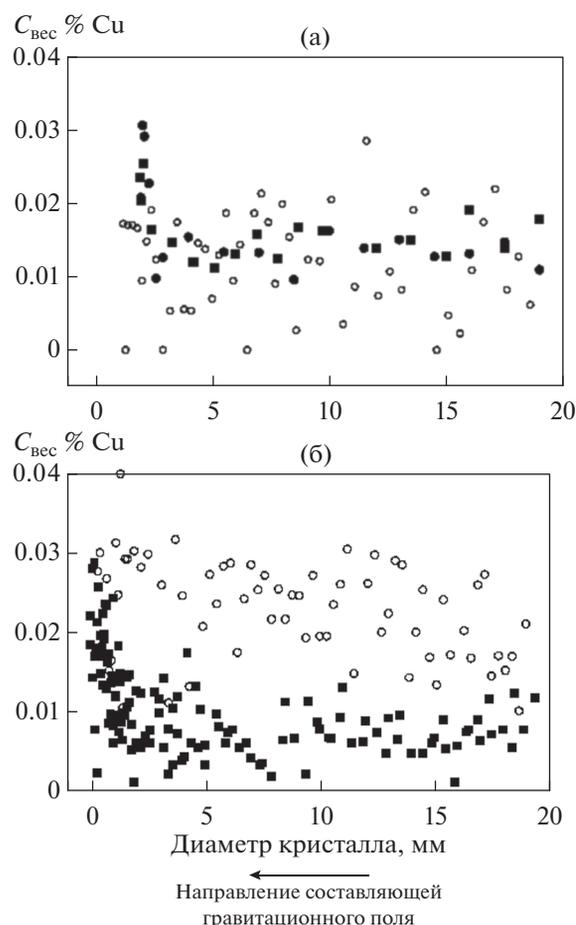


Рис. 2. Распределение концентрации меди на поперечных шлифах монокристаллов алюминия (фрагменты 3, 5), выращенных при давлениях аргона 0.15 (○) и 0.30 (●, ■) МПа, на расстояниях: 4.0 (а) и 9.0 см (б) от “затравки” (угол наклона установки 10° ; $g_{\text{мг}} \sim 0.174 g_0$).

(фрагменты 3, 5, рис. 1) вдоль диаметра, лежащего в плоскости наклона ростовой установки в гравитационном поле. При угле наклона $\varphi = 10^\circ$ СГП вдоль поверхности фронта кристаллизации расплава имела значения $g_{\text{мг}} \sim 0.174 g_0$.

Была обнаружена сильная неоднородность в концентрации меди, измеренной в соседних участках поверхности поперечного сечения кристалла. На рис. 2а, 2б приведены результаты, полученные при измерениях распределения концентрации меди на “поперечных шлифах” монокристаллов алюминия, выращенных при давлениях аргона 0.15 и 0.30 МПа, дающие наглядное представление о характере и степени неоднородности этого распределения.

Показано изменение концентрации меди для двух различных сечений кристалла на расстояниях (рис. 2а) 4.0 и (рис. 2б) 9.0 см от начала процес-

са направленного затвердевания расплава – от “затравки” (фрагменты 3, 5).

Это происходит в условиях, когда скорость движения межфазной границы (МГ) не превышает 1.667×10^{-3} см/с (1 мм/мин), т.е. является скоростью, обычно используемой как для выращивания монокристаллов, так и для рафинирования материалов (например, при зонной перекристаллизации того же алюминия).

Сильный разброс (дисперсия) в значениях концентрации меди в монокристаллах алюминия, выращенных методом направленной кристаллизации расплава на “затравках” с кристаллографической ориентацией $\langle 001 \rangle$ поверхности межфазной границы, зависит от условий кристаллизации: наблюдается существенное уменьшение разброса при воздействии на процесс затвердевания расплава давления инертной газовой среды (аргона) в кристаллизационной камере. При статистической обработке всех проведенных измерений концентрации меди в выращенных монокристаллах алюминия получены средние значения этой концентрации: на расстоянии 4.0 см от “затравки” – при давлении Ar 0.15 МПа – 0.0120 вес. %, и при 0.30 МПа – 0.0121 вес. %; на расстоянии 9.0 см от “затравки” при давлении Ar 0.15 МПа – 0.0237 вес. %, и при 0.30 МПа – 0.0079 вес. %. При направленной кристаллизации сплава происходит увеличение концентрации меди (коэффициент распределения меди в сплаве Al–0.005 вес. % Cu равен $k_{Cu} = 0.15$) в направлении роста кристалла. При этом конечные его участки оказываются наиболее сильно обогащены медью.

При выращивании кристаллов в наклонной установке, в условиях действия на расплав СГП, направленной вдоль поверхности фронта кристаллизации, обнаружены следующие особенности в распределении второго компонента. Как следует из графиков при давлении 0.30 МПа происходит существенное увеличение концентрации меди вблизи боковой поверхности кристалла в направлении действия СГП, которое сохраняется на протяжении всей длины кристалла. При давлении 0.15 МПа “поперечное” перераспределение примеси практически отсутствует. Происходит обычное отгеснение меди движущимся фронтом кристаллизации к концу кристалла, так что концентрация этого компонента в конечном итоге оказывается более высокой, чем при давлении 0.30 МПа (рис. 2б). Наблюдаемое распределение концентрации меди свидетельствует о том, что седиментация примесей наиболее эффективно осуществляется при направленной кристаллизации расплава под “оптимальным” по величине давлением (0.30 МПа), в условиях экстремально высокой подвижности межфазной границы.

Возникновение высокой подвижности межфазной границы кристалла с расплавом обусловлено увеличением обменных атомных потоков между твердой и жидкой фазами под действием приложенного к системе некоторого “оптимального” по величине внешнего давления. В этих условиях на границе, даже при ее движении (при росте кристалла), сохраняется состояние, близкое к равновесному состоянию, так что достигаемая при этом полнота разделения компонентов между фазами фактически соответствует равновесной диаграмме состояния сплава.

Основной причиной выявленного в работе разброса (большой дисперсии) значений концентрации меди в монокристаллах алюминия необходимо, по-видимому, считать развитие в области межфазной границы (МФГ) растягивающих напряжений, обусловленных выделением в процессе роста кристалла избыточного свободного объема (ИСО) фазового превращения. Возникающая при этом дилатация в области МФГ вызывает интенсификацию процесса “кавитационных флюктуаций плотности” [6], релаксация которых сопровождается появлением низкочастотных акустических волн в расплаве (явление акустической эмиссии, или “акустический эффект кристаллизации” [7–12]). При этом происходит акустическая трансляция ИСО фазового превращения из области локальной дилатации на МФГ кристалла на внешние границы расплава. В этих условиях этот механизм релаксации избыточного свободного объема фазового превращения, выделяющегося на МФГ при росте кристалла, становится преобладающим.

2. Особенности распределения плотности дислокаций в монокристаллах алюминия, выращенных при различных давлениях

В ряде работ показано существование корреляции между плотностью ростовых дислокаций в кристаллах алюминия, выявляемых методом химического травления (методом фигур травления), и содержанием в кристаллах примесей [2–4], что обусловлено особенностью травления данного металла. Поэтому метод выявления ростовых дислокаций с помощью фигур травления в монокристаллах алюминия можно использовать для изучения распределения в них примесей.

На рис. 3 приведено распределение плотности дислокаций, измеренное на поперечных сечениях монокристаллов алюминия, а на рис. 4 приведено распределение плотности дислокаций, измеренное на различных уровнях продольных шлифов (фрагменты 2, 4) монокристаллов алюминия, выращенных при давлениях 0.15 и 0.30 МПа. Как следует из графиков (рис. 4а, 4б) в монокристаллах, выращенных при 0.30 МПа, максимальная плотность дислокаций наблюдается в очень узкой об-

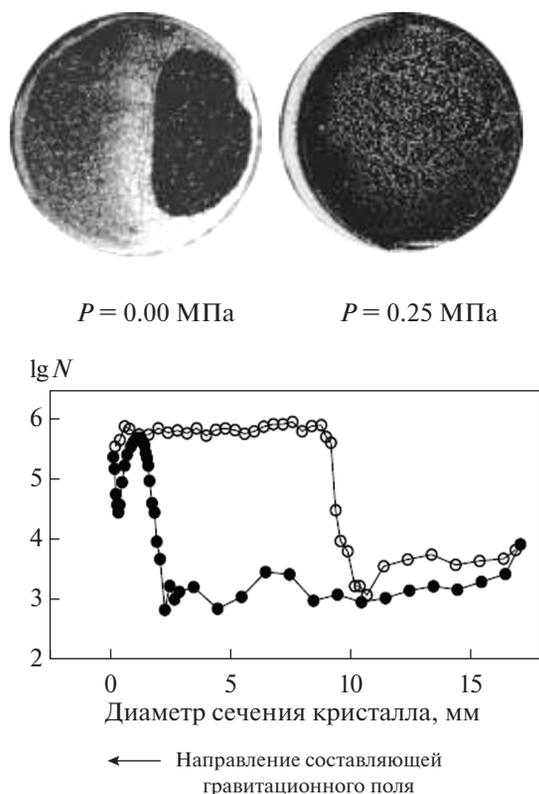


Рис. 3. Распределение плотности “ростовых” дислокаций на шлифах поперечных сечений (фрагмент 3) монокристаллов сплава Al–0.005 вес. % Cu, выращенных со скоростью 1.667×10^{-3} см/с в вакууме (○) и при давлении аргона 0.25 МПа (●), с углом наклона установки в гравитационном поле $\varphi = 10^\circ$ и $g_{\text{МГ}} \sim 0.174 g_0$.

ласти вблизи боковой поверхности кристалла в направлении действия СГП. В монокристаллах, выращенных при 0.15 МПа, бокового перераспределения дислокаций не происходит, но при этом плотность дислокаций в основной массе кристалла существенно выше, чем в кристаллах, выращенных при 0.30 МПа.

Измерения плотности дислокаций (LgN) в монокристаллах алюминия были проведены на продольных сечениях кристаллов (см. фрагменты 2, 4, рис. 1) вдоль диаметра, лежащего в плоскости наклона ростовой установки в гравитационном поле.

Сравнение результатов, полученных методами рентгеноспектрального анализа и металлографии (рис. 2, 4), показывает их полное качественное соответствие, что еще раз подтверждает правомерность использования фигур травления для изучения распределения примесей в монокристаллах алюминия.

На рис. 3 приведено распределение плотности дислокаций на поперечных сечениях монокристаллов алюминия, выращенных в вакууме и при давлении 0.25 МПа. При общем повышении

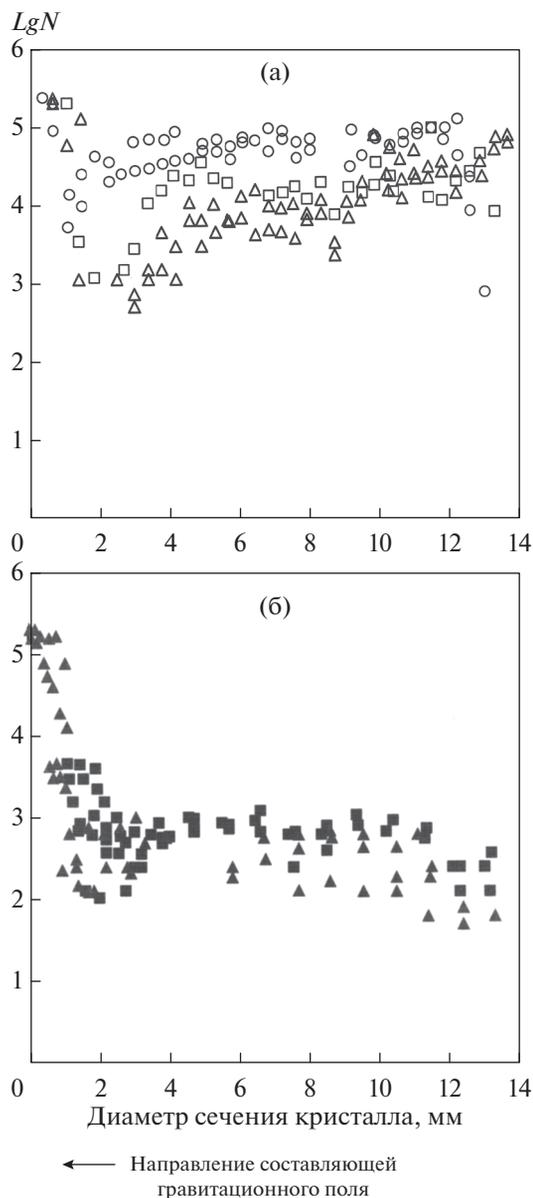


Рис. 4. Распределение плотности “ростовых” дислокаций на продольных шлифах монокристаллов алюминия (фрагменты 2, 4), выращенных при давлениях аргона 0.15 МПа (а): фрагмент 2 (Δ, □) и фрагмент 4 (○), и 0.30 МПа (б): фрагмент 2 (▲) и фрагмент 4 (■). При угле наклона установки $\varphi = 10^\circ$, СГП на МФГ кристалла с расплавом равна $g_{\text{МГ}} \sim 0.174 g_0$ [6].

плотности дислокаций по длине кристалла, наблюдается “скачкообразное” увеличение (на несколько порядков) плотности дислокаций в направлении действия гравитационного поля. При этом характер этого перераспределения плотности дислокаций существенно зависит от давления. Так, в монокристаллах, полученных в вакууме, боковое перераспределение дислокаций наблюдается только на более ранних стадиях

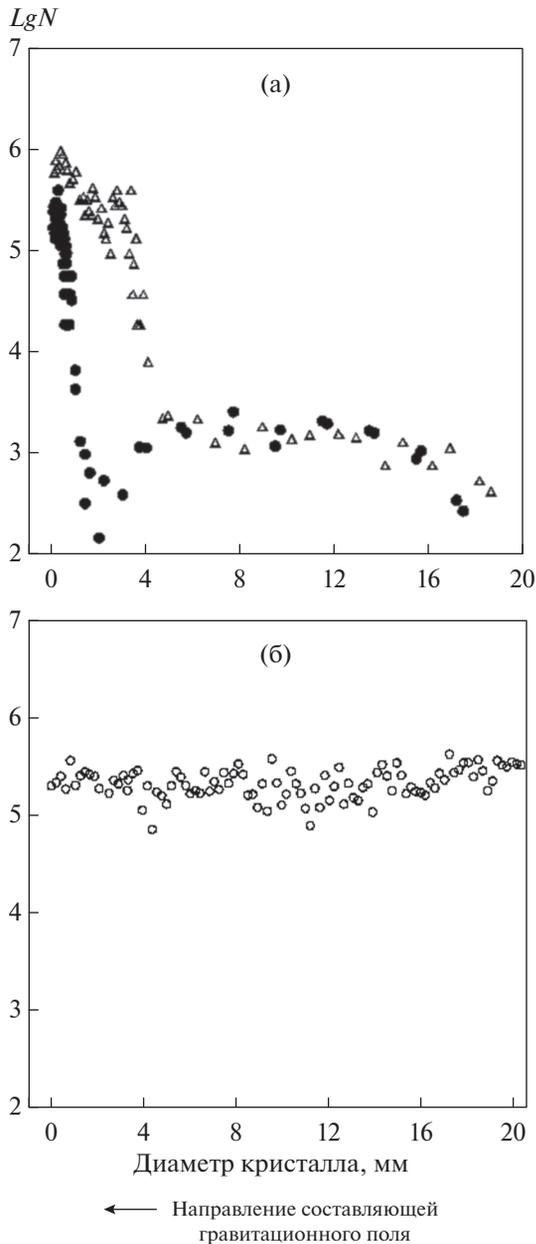


Рис. 5. Распределение плотности “ростовых” дислокаций на продольных шлифах монокристаллов алюминия, выращенных при давлении аргона 0.15 МПа с углом наклона установки $\varphi = 20^\circ$ (а): фрагмент 2 – (Δ) и фрагмент 4 – (\bullet) и с углом наклона $\varphi = 10^\circ$ (б): фрагмент 6 (\circ).

процесса кристаллизации. При этом к концу кристалла область с низкой плотностью дислокаций существенно уменьшается. Нужно отметить, что получаемые результаты измерений для фрагментов 3 и 5 качественно совпадают. Перераспределение плотности дислокаций в монокристаллах, выращенных при давлении 0.25 МПа, наиболее ярко выражено и происходит на протяжении всего периода роста кристалла так же, как в моно-

кристаллах, выращенных при давлении 0.30 МПа (см. рис. 4).

Перераспределение плотности дислокаций в “поперечном” направлении обусловлено седиментацией растворенных примесей под действием СГП, что подтверждается результатами количественного рентгеноспектрального анализа (рис. 2). Таким образом, наиболее эффективная поперечная седиментация примесей происходит при кристаллизации под давлениями 0.25–0.30 МПа. Как было показано ранее [1, 2], эти давления являются “оптимальными” по величине и обеспечивают наибольшую подвижность межфазной границы кристалл–расплав.

При давлении 0.15 МПа преобладает обычное отнесение примесей с $k_0 < 1$ к концу кристалла. При выращивании монокристаллов в вакууме имеет место промежуточный вариант.

На рис. 5а приведены кривые распределения плотности дислокаций в монокристаллах алюминия, выращенных при давлении 0.15 МПа с углом наклона установки $\varphi = 20^\circ$. Изменение профилей кривых по сравнению с кривыми на рис. 3 (угол $\varphi = 10^\circ$) показывает, что с ростом СГП даже при неэффективном давлении 0.15 МПа наблюдается значительное увеличение плотности дислокаций около боковой поверхности кристалла. Причем перераспределение дислокаций происходит вплоть до самых верхних участков кристаллов. На рис. 5б для сравнения показано распределение плотности дислокаций в конечных участках монокристаллов (фрагмент б), выращенных при давлении 0.15 МПа с углом наклона установки $\varphi = 10^\circ$. В этом случае дислокации распределены равномерно по всему сечению кристалла.

Перераспределение плотности дислокаций в монокристаллах, выращенных при давлении 0.15 МПа и $\varphi = 20^\circ$ (рис. 5а), наиболее ярко выражено и происходит на протяжении всего периода роста кристалла так же, как в монокристаллах, выращенных при давлении 0.25 МПа и $\varphi = 10^\circ$ (см. рис. 3). Мы полагаем, что наблюдаемое перераспределение плотности дислокаций в “поперечном” направлении обусловлено седиментацией растворенных примесей под действием СГП, направленной вдоль поверхности фронта кристаллизации вдоль диаметра, лежащего в плоскости наклона ростовой установки.

3. Особенности гравитационной седиментации примесей

Мы полагаем, что основной причиной структурных и концентрационных неоднородностей, наблюдаемых в монокристаллах алюминия с добавками меди, является пространственное разделение различающихся по массе компонентов в слое расплава на границе с кристаллом под влия-

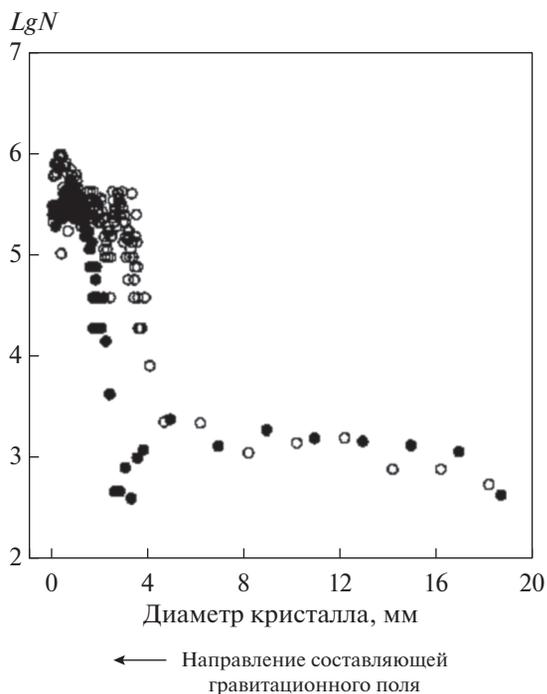


Рис. 6. Распределение плотности “ростовых” дислокаций на конечных участках продольных шлифов (фрагмент б) монокристаллов алюминия, выращенных при давлениях аргона 0.15 (○) и 0.25 МПа (●) с углом наклона установки $\varphi = 20^\circ$.

нием СГП [1, 2]. При этом нельзя полностью исключить и другую возможную причину данного явления. При наклоне ростовой установки возникают радиальные температурные градиенты, совпадающие по направлению с СГП. Однако увеличение эффективности поперечной седиментации примесей с увеличением величины СГП свидетельствует о том, что вероятнее всего происходит именно гравитационная седиментация примесей, а не перераспределение, связанное с асимметрией теплового поля.

Следует отметить, что при больших значениях СГП ($\varphi = 20^\circ$), более эффективное перераспределение примесей происходит также при давлении 0.15 МПа (рис. 5а). При этом давлении область с низкой плотностью дислокаций (а значит и примесей) занимает существенно больший объем монокристалла. Об этом свидетельствует изменение кривых распределения плотности дислокаций в конечных участках кристаллов (фрагмент б).

Сильная неоднородность в распределении концентрации второго компонента в монокристаллах бинарного сплава фактически означает существование такой же сильной неоднородности в обменных атомных потоках на границе между кристаллом и расплавом, определяющих подвижность МФГ.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки (тема “Давление”, Г.р. № АААА-А18-118020190104-3).

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований обнаружено, что при направленной кристаллизации расплава в условиях плоского фронта кристаллизации происходит гравитационное разделение компонентов расплава. Установлено аномально неравномерное распределение концентрации меди и плотности дислокаций по диаметру кристалла с существенным увеличением этих параметров в направлении действия составляющей гравитационного поля.

Эффективность разделения различающихся по массе компонентов расплава зависит от величины давления инертного газа, при котором происходит процесс кристаллизации. При давлениях 0.25–0.30 МПа поперечная седиментация меди в направлении действия СГП наиболее ярко выражена. При давлении 0.15 МПа поперечная седиментация выражена слабо и преобладает свойственное методу выращивания оттеснение примеси с $k_0 < 1$ к концу кристалла. Степень эффективности “поперечной” седиментации увеличивается с увеличением СГП.

Основной причиной выявленного в работе разброса (большой дисперсии) значений концентрации меди в монокристаллах алюминия необходимо, по-видимому, считать развитие в области МФГ растягивающих напряжений, обусловленных выделением в процессе роста кристалла избыточного свободного объема фазового превращения. Возникающая при этом дилатация в области МФГ вызывает интенсификацию процесса “кавитационных флуктуаций плотности”, релаксация которых сопровождается появлением низкочастотных акустических волн в расплаве (явление акустической эмиссии или “акустический эффект кристаллизации”). При этом происходит акустическая трансляция избыточного свободного объема фазового превращения из области локальной дилатации на МФГ кристалла на внешние границы расплава. И этот механизм релаксации избыточного свободного объема фазового превращения, выделяющегося на МФГ при росте кристалла, становится преобладающим.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Есин В.О., Кривоносова А.С., Саттыбаев И.Ж., Федорова Т.Г., Елохина Л.В. Влияние давления на структуру монокристаллов алюминия и седиментацию растворенных компонентов при кристаллизации во внешнем потенциальном поле // ФММ. 2005. Т. 100. № 2. С. 63–69.

2. *Есин В.О., Кривоносова А.С., Федорова Т.Г., Ревун С.А., Дякина В.П.* Корреляция плотности дислокаций и относительного остаточного электросопротивления в монокристаллах алюминия // ФММ. 1982. Т. 53. Вып. 4. С. 830–832.
3. *Инденбаум Г.В., Розин К.М.* Оценка распределения примесей в алюминии, очищенном зонной плавкой, с помощью металлографического наблюдения фигур травления // Заводская лаборатория. 1967. № 6. С. 724–727.
4. *Wyon G., Lacombe P.* On defects in crystalline solids / Bristol conference. London. Phys. Soc. 1955. P. 187–196.
5. *Frank F.C.* On defects in crystalline solids / Bristol conference. London. Phys. Soc. 1955. P. 159–170.
6. *Esin V.O.* Supermobility of Crystal – Melt Interface / ICCG-10. The Tenth International Conference on Crystal Growth 1992, San Diego, California, USA. P. A154.
7. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Изд. Ленингр. отд. “Наука”, 1975. 592 с.
8. *Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б., Шокаров Х.Б.* Акустический эффект кристаллизации и плавления вещества // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. Вып. 4. С. 1315–1320.
9. *Жекамухов М.Х., Шокаров Х.Б.* О природе высоко частотных акустических волн, возникающих при кристаллизации и плавлении веществ / 21_АЕ_2000.
10. *Есин В.О.* Релаксация избыточного свободного объема фазового превращения на межфазной границе кристалла с расплавом // ФММ. (в печати).
11. *Vorontsov V.B., Katalnikov V.V.* Analysis of acoustic emission effect accompanying metal crystallization / 13th International Conference on Liquid and Amorphous Metals. Journal of Physics: Conference Series. 2008. V. 98. P. 052005.
12. *Воронцов В.Б., Журавлев Д.В.* Связь структуры сигналов акустической эмиссии при кристаллизации Al с механизмом формирования твердой фазы из расплава // Вестник Новг. ГУ. 2012. № 67. С. 8–13.
13. *Vorontsov V.B., Pershin V.K.* Experimental research of phase transitions in a melt high-purity aluminum // Journal of Crystal Growth. 2017. V. 480. P. 170–174.

Effect of Pressure and Gravitational Field on the Distribution of Cu during the Directed Growth of a Single Crystal of the Alloy Al–0.005 wt % Cu

V. O. Esin^{1, *, **}, A. S. Krivonosova¹, I. Zh. Sattybaev¹, T. G. Fedorova¹, and L. V. Elokhina¹

¹*Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

**e-mail: yesin@imp.uran.ru*

***e-mail: yesinvo@yandex.ru*

Abstract—Using quantitative X-ray spectral analysis and metallography, the distribution of copper concentration in the α -solid solution of Al and the dislocation density in single crystals of the Al alloy–0.005 wt % Cu, grown from the melt at different values of argon pressure (Ar) and the gravitational field component (gmg) directed along the surface of the crystallization front. A strong inhomogeneity in the copper concentration measured in adjacent areas of the cross-sectional surface of the crystal and its correlation with the inhomogeneity of the distribution of dislocations in single crystals of the alloy, which depends on pressure and the gravitational field component, were discovered. The mechanism of relaxation of the excess free volume of the phase transformation released in the region of the interphase boundary during crystal growth is considered.

Keywords: melt crystallization, pressure, alloy single crystals, gravitational field, sedimentation of components