Физика кристаллизации. Вып.15. Тверь, ТГУ, 1992. Стр. 24-30

-24-

УДК 548.5

Г.В.РУССО

С.В. ЧЕБАНОВ

О.М. БОЛДЫРЕВА

Ленинградский государственный университет

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ БИФТАЛАТА КАЛИЯ (БФК) ИЗ РАСТВОРОВ, ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПРИМЕСЯМИ

На примере кристаллов бифталата калия, выращиваемых из растворов, рассмотрены реальные возможности получения малодефектных кристаллов из реактивов с высоким спектром примесей.

В современном кристаллогенезисе господствует представление о том, что чем чище реактив, который используется для выращивания кристаллов, и, соответственно, чем меньше примесей встраивается в кристаллическую решетку, тем реже в кристаллах протекают процессы автодеформациониого дефектообразования. Эта концепция стимулирует производство особо чистых реактивов для выращивания монокристаллов. Однако в практической деятельности приходится сталкиваться и с обратной ситуацией: оптимальными для воспроизводимого получения качественных кристаллов зачастую оказываются не максимально очищенные реактивы.

Нами изучалась кристаллизация бифталата калия – вещества, кристаллы которого интенсивно расщепляются в процессе роста. Расщепление является автодеформационным процессом [1], поэтому дефектообразование кристаллов БФК должно быть тесно связано с наличием примесей в среде кристаллизации.

Получение кристаллов БФК осуществлялось из реактива квалификации "ХЧ". В качестве примеси использовалось не одно химическое соединение, как обычно принято при изучении влияния примесей на процессы роста кристаллов, а смесь одиннадцати соединений (так называемый комплекс примесей). Концентрация каждой компоненты примеси в растворе БФК варьировалась в пределах 10-6-10-3 г•л-1. Список реактивов, использованных для приготовления комплекса примесей, а также список ионов, вводимых в раствор при растворении комплекса примесей в воде (без учета сольватации), приведены в таблице 1.

Введение комплекса примесей в раствор БФК осуществлялось следующим образом. Предварительно готовился раствор, содержащий все перечисленные в таблице 1 вещества в концентрациях 1 грамм на литр.

В качестве растворителя для БФК (растворимость 125 г•л-1при температуре 30°С) использовали смеси воды и раствора комплекса примесей в соотношениях, приведенных в таблице 2.

- 25-

Таблица 1

|  |  |
| --- | --- |
| Ионные компоненты комплекса примесей | Реактивы, использованные для приготовления раствора комплекса примесей |
| Ba2+, Sr2+, K+, Rb+, Ca2+, NH4+, Cs+, Cd2+, Li+  IO4-, IO3-, BrO3-, NO3-, Br-, Cl-, I-, CNS- | BaCl2, SrCl2, KCNS, RbYO3, CaI2, NH4Br, CsNO3, CdBr2, LiIO3, KIO4, KBrO3 |

Таблица 2

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Объемные соотноше-ния воды и раствора комплекса примесей в растворителе | 1000:0 | 998:2 | 980:20 | 800:200 |
| Концентрация каждой компоненты примеси в растворе БФК, г•л-1 | - | 10-6-10-5 | 10-3 -10-4 | 10-4-10-3 |
| Число опытов | 24 | 9 | 32 | 11 |
| Доля расщепленных кристаллов БФК в осадке | 0.69-0.77 | 0.62-0.68 | 0.37-0.47 | 0.42-0.46 |

Кристаллизация БФК осуществлялась за счет снижения температуры раствора с 30° до 22°С. Объем раствора во всех опытах был одним и тем же (100 мл). Время о начала опыта до момента наблюдения составляло 24 часа, все кристаллы имели приблизительно одинаковые размеры. В каждом опыте просматривалось 100-200 кристаллов, подсчитывалось количество расщепленных и нерасщепленных кристаллов и вычислялась доля расщепленных кристаллов (ДРК).

Результаты подсчетов доли расщепленных кристаллов приведены в таблице 2. Величины ДРК, полученные при кристаллизации из растворов одинакового состава, оказались довольно устойчивыми – различия между максимальным и минимальным значениями ДРК составляли до 10%, что хорошо согласуется с обычными для этой величины экспериментальными разбросами [2]. Поэтому различия значений ДРК, которые имеют место для кристаллов БФК, возникающих в растворах разного состава, заслуживают внимания. Из таблицы следует, что минималь-

-26-

ные значения ДРК наблюдаются при кристаллизации из растворов, в которых содержалось 10-5-10-4 г•л-1 каждого компонента комплекса примесей. При увеличении концентраций компонентов от 10-5-10-4 до 10-4-10-3 г•л-1величина ДРК существенно не изменяется.

Таким образом, имеем противоречие: примеси по отдельности  
должны, согласно существующим представлениям, повышать интенсивность расщепления, а примеси в комплексе – понижают. В такой ситуации возникает необходимость проверки влияния на расщепление кристаллов БФК каждой компоненты комплекса примесей.

При приготовлении растворов БФК в качестве растворителя использовались смеси воды и раствора какого-либо вещества (в концентрации 1 г•л-1), содержащего один из ионов, входящих в комплекс примесей. Объемное соотношение воды и раствора 8:2, что соответствует концентрации примесного элемента 10-4-10-3 г•л-1. Концентрация на порядок превышала концентрацию того же элемента в комплексе примесей с целью компенсации возможного интегрального влияния составляющих комплекса. Последовательность индивидуального воздействия ионов, входящих в вещества, составляющие комплекс примесей, была следующей. В раствор вводилась какая-либо соль калия, если заметного воздействия на величину ДРК она не оказывала, делался вывод о том, что и ее анион не изменяет значение ДРК, а следовательно, соли, включающие этот анион, можно использовать для выяснения других катионов. Результаты опытов, приведенные в таблице 3, свидетельствуют о том, что примеси комплекса по отдельности либо не изменяют интенсивности расщепления кристаллов БФК, либо увеличивают ее, что хорошо согласуется с представлениями о причинах процесса расщепления. Налицо снижение величин ДРК при введении в раствор комплекса примесей, наряду с отсутствием аналогичного воздействия каждой компоненты комплекса по отдельности.

Таким образом, установлено, что примеси вызывают снижение интенсивности расщепления кристаллов БФК только при их совместном воздействии.

Общепринятый в настоящее время механизм расщепления кристаллов – механизм снятия внутренних напряжений путем поверхностной полигонизации [1] – объясняет расщепление не наличием примесей, а напряжениями, связанными о присутствием примесей. Такие напряжения обусловливаются обычно вхождением в кристалл одной примеси либо нескольких, не компенсирующих действие друг друга. Но если подобрать условия, в которых примеси, входящие в кристалл, будут

-27-

Таблица 3

Воздействие отдельных примесей на частоту расщепления кристаллов бифталата калия

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | |  |
| Компонент примеси | Реактив, используемый для введения в раствор примесного иона | Доля расщепленных кристаллов (ДРК) (по 6-12 измерениям) |
| Ba2+ | BaCl2, Ba(NO3)2 | 0.75-0.77 |
| Sr2+ | SrCl2, Sr(NO3)2 | 0.73-0.75 |
| Rb+ | RbNO3 | 0.81-0.87 |
| Ca2+ | CaY2 | 0.68-0.72 |
| NH4+ | NH4NO3 | 0.72-0.78 |
| Cs+ | CsNO3 | 0.66-0.74 |
| Cd2+ | Cd(NO3)2 | 0.62-0.76 |
| Li+ | LiNO3 | 0.66-0.74 |
| YO3- | KYO3 | 0.72-0.84 |
| YO4- | KYO4 | 0.74-0.76 |
| BrO3- | KBrO3 | 0.71-0.73 |
| NO3- | KNO3 | 0.71-0.75 |
| Br- | KBr | 0.77-0.87 |
| Cl- | KCl | 0.86-0.89 |
| I- | KI | 0.70-0.78 |
| CNS | KCNS | 0.65-0.73 |

-28-

взаимодействовать так, чтобы устранять влияние друг друга на кристаллическую решетку основного вещества, то даже большие концентрации примесей не будут вызывать дефектообразования за счет внутренних напряжений.

Рассмотрим на качественном уровне, что может происходить при росте кристалла из раствора, содержащего в качестве примесей практически полный набор химических элементов. Кристалл будем рассматривать как систему, которая сама оптимизирует свой химический состав так, чтобы не допустить разрушения своей кристаллической структуры. Можно предположить следующий механизм формирования состава. На поверхности растущего кристалла осаждается частица *i*-ой примеси. Конфигурация частиц, энергетика на этом участке поверхности становятся отличными от тех же характеристик на участках поверхности, сложенных частицами основного кристаллизующего вещества. Если в растворе, вблизи этого участка поверхности кристалла, найдется частица *j*-ой примеси, некоторые свойства которой (например, заряд и т.п.) отличаются от свойств частиц основного вещества в сторону, противоположную отличиям частицы *i*-ой примеси от основного вещества, то осаждение на кристалл этой частицы может компенсировать воздействие частицы *i*-ой примеси. Если же "подходящей" частицы в растворе нет, участок поверхности с *i*-ой примесью перекрывается веществом растущего кристалла, и в объеме кристалла возникает микронапряжение. Таким образом, обеспечивая кристаллу богатый выбор "строительного материала", можно существенно уменьшить вероятность возникновения в нем напряжений.

Более общее объяснение эффекта можно дать с позиций общей морфологии [3-6].

Любой кристаллический индивид стремится к максимальному воплощению в своей фигуре потенциальной кристаллической формы. Поскольку форме имманентно присуща целостность, можно говорить об относительной целостности индивидуальных кристаллов. Известно, что распределение компонентов (под компонентом в данном контексте, можно понимать химический элемент) целостной системы может быть описано распределениями с неопределенными центральными моментами (типа распределений Ципфа, Лотки, Мандельброта, которые задаются уравнением вида *ni=A-γ*, где *A* и *γ* – константы; *i* – номер класса в ранговом распределении, где *i*=1 присвоено классу с наибольшим числом элементов, *i*=2 – с числом элементов, следующим

-29-

по величине, и т.д., а *ni* – численность элементов *i*-го класса [7]. Распределения типа ципфовского обладают тремя важными для данного рассмотрения свойствами.

Во-первых, класс распределений, к которому принадлежит и распределение Ципфа, можно получить, рассматривая некоторую целостную систему, в которой существует лимитирование некоторого фактора, в отношении которого идет конкуренция компонентов. В данном случае атомы различных примесей и основного вещества конкурируют за место в кристаллической структуре.

Во-вторых, из свойств распределения следует, что число типов элементов, которые будут встречены только единожды (число уникальных элементов), равно разности численностей первого и второго классов. Так, даже в кристалле соединения типа АВ количества атомов А и В неизбежно должны быть весьма существенно различны – за счет точечных дефектов, за счет нарушений решетки у ядер дислокаций, за счет поверхностных нарушений и т.д. Значит, для того чтобы кристаллический индивид сохранил целостность, в нем должно содержаться большое число сортов частиц, каждый из которых представлен единичной частицей (или более мягкое требование – небольшим количеством атомов конкретного элемента). Иначе говоря, каждый кристалл стремится включить в себя все химические элементы и их изотопы (что согласуется с законом "всюдности" химических элементов В.И.Вернадского), но подавляющее большинство из них – в количестве нескольких "штук".

Следовательно, в среде, из которой происходит рост кристаллов, должны находиться все химические элементы и их изотопы в таком количестве, чтобы хотя бы несколько частиц каждой примеси имели возможность встроиться в структуру кристалла. В реактиве, из которого производится выращивание кристаллов, вне зависимости от его квалификации, всегда присутствует определенный набор химических элементов-примесей, но высокая степень очистки может привести к тому, что некоторые элементы будут присутствовать в реактиве в количествах, недостаточных для вхождения в кристалл хотя бы одного атома. Введение в раствор комплекса примесей приводит к появлению в растворе не только тех семнадцати элементов, которые перечислены в таблице 1, но и тех элементов, которые являются примесями в одиннадцати реактивах, использованных для приготовления комплекса примесей. Разнообразие элементов-примесей в растворе, таким образом, значительно увеличивается и, видимо, приближается к разнообразию элементов в природе.

-30-

В-третьих, для распределения типа ципфовского не существует характеристической выборки, то есть, для того чтобы составить представление о генеральной совокупности, ее нужно изучить всю. В данном контексте это означает, что для того, чтобы установить в кристалле наличие уникальных элементов, химическому анализу нужно подвергать кристалл целиком. Точность аналитических методов при этом должна позволять обнаружить даже единичные частицы химических элементов. Такой точности в настоящее время не дает ни один из методов анализа химического состава.

Оба приведенные выше объяснения снижения интенсивности расщепления кристаллов БФК в присутствии большого числа примесей в концентрациях 10-5-10-4 г•л-1 хорошо согласуются с эмпирически установленными закономерностями. Есть основания полагать, что описанный эффект может иметь весьма широкое распространение и его дальнейшая проработка может привести к снижению требований к степени очистки реактивов, используемых для выращивания монокристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пунин Ю.О. Расщепление кристаллов // Записки Всесоюзного минералогического общества. Л., 1981. Ч. 110. Сер. 6. С. 666-686.

2. Руссо Г.В. Расщепление кристаллов гипса // Там же. Сер. 2. С. 167-171.

3. Чебанов С.В. Представление о форме в естествознании и основания общей морфологии // Теория органической формы. Тарту, 1984. С. 25-40.

4. Руссо Г.В., Чебанов С.В. Основные понятия кристалломорфологии в системе кристаллографических и морфологических дисциплин // Физика кристаллизации. Калинин, 1985. С. 113-123.

5. Руссо Г.В., Чебанов С.В. Форма, стерезис и энлогия кристаллов // Теория и методология минералогии. Сыктывкар, 1985. С. 81-86.

6. Руссо Г.В., Чебанов С.В. Примеси в особо чистых веществах: общеморфологические аспекты // Физика кристаллизации. Калинин, 1987. С. 92-97.

7. Шрейдер Ю.А., Шаров А.А. Системы и модели. М., 1982. 152 с.

Получено 27.06.91