

О МЕХАНИЗМЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНОСТИ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ОБРАЗОВАНИЕ В САПФИРЕ МИКРОЧАСТИЦ ВТОРОЙ ФАЗЫ

Н.П. Катрич, А.Т. Будников

НТК «Институт монокристаллов», г. Харьков, Украина

Впервые сделана попытка связать расстехиометрию монокристаллов сапфира с разрывом ионно-ковалентных связей в кристаллической решетке с образованием в результате этого газ-вакансионных комплексов, в составе которых примесные атомы углерода и матричные атомы Al и O диффундируют к поверхности, затем десорбируются. Получены уравнения зависимости концентраций избыточных катионных и анионных вакансий от констант скоростей разрыва химических связей, коэффициентов диффузии D^j атомов Al и O, времени их десорбции из объема и доли атомов, поступающих на поверхность сапфира из газовой среды. Высказывается предположение, что предложенная модель механизма нестехиометричности справедлива для всех оксидных и других кристаллических соединений, состоящих из химических элементов, температура плавления которых (кристаллов Al, Na, K, твердых O_2, Cl) меньше температуры плавления кристаллических соединений ($Al_2O_3, NaCl, KCl$).

Микрочастицы неизвестной фазы размерами ≤ 1 мкм, плотность которых может достигать 10^8 см^{-3} и более, образуются в монокристаллах сапфира, выращиваемых горизонтальной направленной кристаллизацией расплава в инертной газовой среде при давлении $5 \cdot 10^2 \dots 10^3 \text{ мм рт.ст.}$ и в форвакууме $\approx 10^{-1} \text{ мм рт.ст.}$ Эксперименты показали, что их образование не зависит от чистоты сырья, используемого для выращивания сапфира, и примесных газов (H_2, CO), вводимых в инертную газовую среду для уменьшения эрозии вольфрамовых нагревателей и теплоизолирующих экранов под воздействием кислорода, выделяющегося из кристалла и расплава. Эти результаты экспериментальных исследований послужили поводом для предположения, что микрочастицы образуются в результате расстехиометрии кристалла (расплава) в условиях, когда парциальное давление атомов Al в газовой среде на много порядков превышает парциальное давление кислорода. Механизм образования нестехиометричности, влияние ее на образование микрочастиц второй фазы в сапфире и его расплаве рассматривается в данной работе.

Химический анализ показал, что в кристаллах NaCl, нагретых в парах натрия, образуется избыток натрия. Кроме того, кристалл желтеет, становится полупроводником n-типа, его плотность уменьшается. В [1] предложен механизм образования нестехиометричности кристаллов, согласно которому ионизованные на поверхности атомы Na занимают узлы кристаллической решетки, одновременно образуются вакансии хлора, преобразующиеся в F-центры окраски. Объяснить образующуюся нестехиометричность кристаллов NaCl можно, также, предполагая, что при нагревании в парах натрия из их объемов диффундируют на поверхность, а затем десорбируются атомы хлора. Это приводит к образованию в кристалле избыточных атомов Na и равного им количества анионных вакансий, преобразующихся в F-центры. Подобный механизм диффузии и выделения атомов установлен нами при исследовании изотермической десорбции из сапфира примесных атомов и атомов кислорода в составе CO, $CO_2, O_2,$

H_2, H_2O . Скорости их изотермической десорбции увеличиваются во времени до некоторых максимальных величин, затем уменьшаются по мере уменьшения их концентрации в объеме сапфира [2].

Сравнивая размеры атомов углерода и алюминия с размерами тетраэдрических пустот в сапфире ($r_1=0,03 \text{ нм}$) [3], авторы пришли к выводу, что атомы углерода не могут занимать тетраэдрические пустоты, что они наравне с атомами алюминия занимают узлы кристаллической решетки, т.е. октаэдрические пустоты ($r_0=0,077 \text{ нм}$). Соответственно этому для объяснения увеличивающихся во времени скоростей изотермической десорбции CO, O_2 авторы предложили механизм, согласно которому в сапфире действует постоянный источник образования газ-вакансионных комплексов ($2V \cdot M^i$). Комплекс состоит из двух вакансий, в одной из которых первоначально находится ион, другая нейтральная – свободная. При разрыве ионно-ковалентных связей образовавшиеся атомы перемещаются в свободные нейтральные вакансии комплексов, где за время $\tau = \tau_0 \exp(\mathcal{E}_1/RT)$ ионно-ковалентные связи восстанавливаются. Этот повторяющийся во времени процесс рассматривается авторами как образование и диффузия комплексов. Так как при изотермической выдержке сапфира в глубоком вакууме при предплавильной температуре их нестехиометричность практически не изменяется, авторы предположили, что из сапфира выделяются не только примесные матричные атомы кислорода, но и матричные атомы алюминия. Механизм разрыва ионно-ковалентных связей принят следующим. В сапфире валентные электроны атомов алюминия большую часть времени находятся на орбиталях атомов кислорода, электроотрицательность которых выше, чем у атомов алюминия. В этот промежуток времени атомы находятся в ионизованном состоянии Al^{3+}, O^{2-} , т.е. существует ионно-ковалентная связь. Когда электроны возвращаются на орбитали атомов алюминия, ионно-ковалентные связи разрушаются, образуются атомы Al и O ($Al^{3+}+O^{2-}=Al^{1+}+O, Al^{1+}+O^{2-}=Al+O^{1-}, O^{1-}+Al^{3+}=O+Al^{2+}, Al^{2+}+O^{2-}=Al+O$ и др.). Су-

ществуют они промежуток времени, достаточный для перехода в соседние нейтральные вакансии.

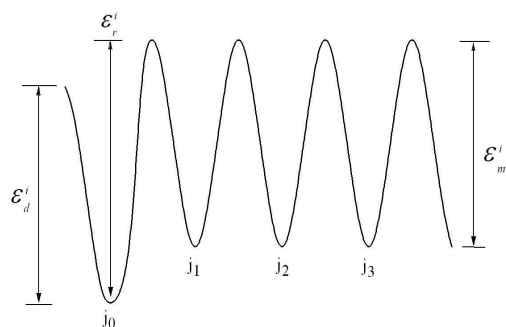


Рис.1. Потенциальная кривая диффузии атомов из объема сапфира на поверхность и их десорбции:

ε_m^i - энергия активации диффузии, равная энергии активации перехода атомов из j_1 в j_0 ; ε_r^i - энергия активации перехода атомов из j_0 в j_1 ;
 ε_d^i - энергия активации десорбции; j_0 - поверхность, j_1, j_2, j_3 - кристаллографические плоскости

Комплексы в первой кристаллографической плоскости j_1 (рис.1) распадаются в результате перехода атомов в адсорбированное состояние j_0 . Одна часть атомов десорбируется, безактивационно рекомбинируя в молекулы CO, CO₂, O₂, другая – десорбируется, не рекомбинируя. При диффузии комплексов из объема сапфира в j_1 (где из-за перехода атомов в j_0 их концентрация меньше, чем в объеме) формируются градиенты их концентраций. Величины градиентов концентраций во времени асимптотически приближаются к некоторым максимальным величинам. Соответственно этому увеличиваются скорости

$$C^i(x,t) = \frac{h^2 q_{0V}^i \sin \mu_1 \cos \mu_1 \frac{x}{h}}{\mu_1^3 D^i} \left[e^{-C_V^i K_1^i t} - e^{-\left(\frac{\mu_1^2 D^i}{h^2} + C_V^i K_1^i\right) t} \right], \quad (3)$$

уравнения для изотермической десорбции атомов

$$\frac{dn^i}{dt} = \delta K_d^i \frac{2h^2 q_{0V}^i \sin \mu_1 \cos \mu_1}{\mu_1^3 D^i} \left[e^{-C_V^i K_1^i t} - e^{-\left(\frac{\mu_1^2 D^i}{h^2} + C_V^i K_1^i\right) t} \right] (1 - \beta^i) \quad (4)$$

и молекул

$$\frac{dn^i}{dt} = \delta \theta K_d^i \frac{2h^2 q_{0V}^i \sin \mu_1 \cos \mu_1}{\mu_1^3 D^i} \left[e^{-C_V^i K_1^i t} - e^{-\left(\frac{\mu_1^2 D^i}{h^2} + C_V^i K_1^i\right) t} \right] (1 - \beta^i), \quad (5)$$

$$\theta^O K_d^i = \frac{D^i}{\delta h} \mu_1 \operatorname{tg} \mu_1, \quad K_d^i = \frac{D^i}{\delta h} \mu_1 \operatorname{tg} \mu_1,$$

изотермической диффузии и десорбции атомов Al, O и молекул. Диффузия комплексов и последующий их распад в плоскости j_1 приводят к уменьшению концентрации вакансий в объеме кристалла, образованию в плоскости j_1 избыточных вакансий. Одна часть их, диффундируя в объем кристалла, увеличивает концентрации вакансий до первоначальных, термодинамически равновесных величин. За счет другой части их в объеме кристалла образуются избыточные вакансии, преобразующиеся в центры окраски. Соответственно принятому нами механизму изотермической десорбции примесных и матричных атомов уравнения для скоростей образования газ-вакансионных комплексов принимают вид:

$$q_V^C = [C_0^C - C_a^C(t)] C_V^{ct} K_1^{ct};$$

$$q_V^{Al} = [C_0^{Al} - C_a^{Al}(t)] C_V^{ct} K_1^{ct}; \quad (1)$$

$$q_V^O = [C_0^O - C_a^O(t)] C_V^a K_1^a, \quad C_a^i = \frac{1}{h} \int_0^t \frac{dn^i}{dt} dt$$

$$\text{или } q_V^i = q_{0V}^i e^{-C_V^i K_1^i t}; \quad q_{0V}^i = C_0^i C_V^i K_1^i,$$

где C_0^C, C_0^{Al}, C_0^O – начальные концентрации атомов C, Al, O, см⁻³; $C_a^C(t), C_a^{Al}(t), C_a^O(t)$ – концентрации атомов C, Al, O, на которые уменьшилась их начальная концентрация в результате десорбции за время t , см⁻³; C_V^{ct}, C_V^a – термодинамически равновесные концентрации нейтральных катионных и анионных вакансий в относительных единицах.

Решая уравнение диффузии для сапфира с равномерно распределенными в объеме источниками образования комплексов $2V^i-M^i$

$$\frac{\partial C^i(x,t)}{\partial t} = D^i \frac{\partial^2 C^i(x,t)}{\partial x^2} + q_V^i(t), \quad (2)$$

авторы получили уравнение для распределения комплексов:

где δ – длина скачка атома из занимаемой им вакансии комплекса в соседнюю, свободную, см; K_d^i –

константа скорости десорбции атомов (молекул), определяемая уравнением Аррениуса, c^{-1} ; h – толщина кристалла, см; D^i – коэффициент диффузии атомов в составе комплексов (вакансий), $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; μ_1 – корень характеристического уравнения; β^i – доля атомов (молекул), возвращающихся на поверхность сапфира из газовой среды; θ – доля активных центров адсорбции, занятых атомами кислорода. Величины параметров D^i , μ_1 , вычисленные из результатов изотермической десорбции молекул CO , O_2 , приведены в [2].

При выращивании монокристаллов сапфира горизонтальной кристаллизацией в вакууме парциальное давление кислорода в полости теплового узла из-за его химической откачки пренебрежимо мало. Атомы алюминия конденсируются преимущественно на холодных стенках кристаллизационной камеры после многократных столкновений со стенками канала теплового узла. Вследствие этого парциальное давление их над расплавом и растущим кристаллом в полости теплового узла может на много порядков превышать парциальное давление кислорода. В этих условиях концентрация на поверхности сапфира атомов Al, возвращающихся на поверхность, может на много порядков превышать концентрацию атомов кислорода. Однако в кристаллической решетке сапфира с термодинамической равновесной концентрацией вакансий растворяться они не могут. Возможно лишь замещение одних атомов в узлах кристаллической решетки другими. Этот механизм широко используется при изучении самодиффузии изотопов кислорода в оксидных кристаллах.

С увеличением β^{Al} от нуля до единицы, скорость десорбции атомов Al соответственно уменьшается. При $\beta^O = 0$ скорость десорбции кислорода максимальна и не изменяется. В результате в сапфире образуются избыточные кислородные вакансии. Им соответствует такое же количество атомов алюминия. Образуются они не в результате растворения (как это принято считать), а при разрыве ионно-ковалентных связей. Действуя как положительно заряженные центры, кислородные вакансии могут захватывать электроны, высвобождающиеся при ионизации атомов Al. Таким мы представляем механизм образования F-центров окраски в сапфире. Таким, по-видимому, он является и в щелочно-галогидных кристаллах NaCl, KCl, нагреваемых в парах металлов. Если все избыточные кислородные вакансии преобразуются в центры окраски, то выполняется главное требование к кристаллам – их зарядовая электронейтральность.

Для стехиометричного сапфира $Al_2^{3+}O_3^{2-}$, $V_2^{3-}V_3^{2+}$ требование электронейтральности выполняется независимо от того, ионизованы или не ионизованы вакансии.

$$6e^+ + 6e^- + 6e^- + 6e^+ = 0,$$

$$6e^+ + 6e^- + 6e_3^- + 6e_3^+ = 0,$$

где e_3^-, e_3^+ – эффективные заряды неионизованных катионных и анионных вакансий.

Для нестехиометричного сапфира $Al_2^{3+}O_{3-y}^{2-}$, $V_2^{3-}V_{3+y}^{2+}$ с ионизованными и неионизованными вакансиями, имеем:

$$6e^+ + 6e^- - 2ye^- + 6e^- + 6e^+ + 2ye^+ \neq 0. \quad (6)$$

Из (6) видно, что зарядовая электронейтральность сапфира нестехиометричного по кислороду с ионизованными и неионизованными вакансиями не соблюдается. Она соблюдается, если избыточные анионные вакансии преобразуются в F-центры окраски ($2ye^+ \rightarrow 2ye^-, 2ye_3^+ \rightarrow 2ye_3^-$).

К аналогичным результатам приходим, рассматривая сапфир, нестехиометричный по атомам Al, $Al_{2-x}O_3$. Зарядовая электронейтральность его соблюдается, если избыточные катионные вакансии преобразуются в V-центры окраски. Кристаллы нестехиометричные по катионам и анионам с избыточными вакансиями, преобразованными в центры окраски, не только зарядово электронейтральные, но термодинамически равновесные.

Нами рассмотрено зарядовое и термодинамическое состояние нестехиометричного сапфира. Теперь рассмотрим кинетику его образования за счет изотермического выделения из кристалла матричных атомов кислорода и алюминия. Для этого концентрацию кислорода в нестехиометричном сапфире Al_2O_{3-y}

$$R = (3 - y)C_1^O \quad (7)$$

с учетом выделения кислорода из кристалла запишем в виде

$$R = 3C_1^O - (1 - \beta^O) \frac{1}{h} \int_0^t \frac{dn^O}{dt} dt. \quad (8)$$

Заметим, что μ_1 – неявная функция времени. Из-за этого в [2] μ_1 определяли, анализируя экспери-

ментальные зависимости $\frac{dn^i}{dt}(t)$ при $t_m > t \geq t_1$,

где $\mu_1 \approx const$ (t_m – время максимальной скорости десорбции). Промежуток времени $0 < t < t_1$

(где $\mu_1 = f(t)$) мал, поэтому им пренебрегали. Интегрируя (8) при $\mu_1 \approx const$ и приравнявая (7) и (8), получаем уравнение для приблизительной оценки нестехиометричности сапфира по кислороду:

$$y \approx 3AC_V^O K_1^O (1 - \beta^O) B_1, \quad (9)$$

$$\text{где } A = \frac{2 \sin^2 \mu_1}{\mu_1^2}, \quad B_1 \approx \frac{1}{C_V^O K_1^O} \left(1 - e^{-C_V^O K_1^O t} \right) - \frac{1}{\mu_1^2 D^O / h^2 + C_V^O K_1^O} \left[1 - e^{-\left(\frac{\mu_1^2 D^O}{h^2} + C_V^O K_1^O \right) t} \right].$$

Аналогично получаем уравнение, определяющее образование в сапфире наведенной нестехиометричности по катионам $Al_{2-x}O_3$:

$$x \approx 2AC_V^{Al} K_1^{Al} (1 - \beta^{Al}) B_2, \quad (10)$$

$$B_2 \approx \frac{1}{C_V^{Al} K_1^{Al}} \left(1 - e^{-C_V^{Al} K_1^{Al} t} \right) - \frac{1}{\mu_1^2 D^{Al} / h^2 + C_V^{Al} K_1^{Al}} \left[1 - e^{-\left(\frac{\mu_1^2 D^{Al}}{h^2} + C_V^{Al} K_1^{Al} \right) t} \right].$$

Из (9) и (10) видим, что при заданной температуре нестехиометричность сапфира зависит от различия между константами скоростей разрыва ионно-ковалентных связей в кристаллической решетке для катионов и анионов, коэффициентов диффузии атомов, концентраций нейтральных анионных и катионных вакансий, доли атомов, возвращающихся на поверхность из газовой среды, и времени десорбции атомов (молекул).

При заданных коэффициентах диффузии с уменьшением K_1^O, K_1^{Al} нестехиометричность кристаллов должна уменьшаться, с увеличением – увеличиваться.

При выращивании сапфира в вакууме одновременно десорбируются атомы Al и O. В [2] показано, что $D^{Al} > D^O$. Следовательно, в кристалле должна уменьшиться концентрация атомов Al, образоваться численно равная ей концентрация избыточных катионных вакансий, которую можно вычислить по формуле

$$x - y = 2AC_V K_1 (B_2 - B_1). \quad (11)$$

Зависимость $x - y$ от времени десорбции t для $T = 2325$ К показана на рис.2. Видим, что с увеличением t $x - y$ увеличивается, достигая при больших t предельной величины. В расчетах использованы величины $D^{Al} = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, $D^O = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, $C_V K_1 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, взятые из [2].

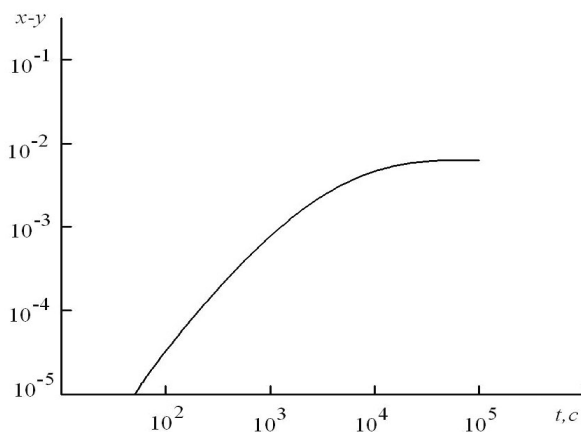


Рис.2. Зависимость концентрации катионных вакансий в сапфире от времени одновременного выделения в вакууме атомов Al и O ($\beta^O=0, \beta^{Al}=0$); $T=2325$ К; $h=1$ см

При $\beta^O=0, \beta^{Al}=1$ (т.е. в парах Al) в сапфире должны образоваться избыточные анионные вакансии. Зависимость их концентрации от времени десорбции атомов кислорода в парах Al показана на рис.3. Видим, что с увеличением t у, увеличиваясь, достигает предельной величины. Анионные вакансии, действуя как положительно заряженные центры, могут захватывать электроны, высвобождающиеся при ионизации атомов Al, образовавшихся при разрыве ионно-ковалентных связей и преимущественном выделении кислорода. В результате образуются F-центры окраски. При выращивании сапфира в кислородной среде или при отжиге сапфира в атмосфере кислорода ($B^O=0, B^{Al}=0$) атомы кислорода в отличие от атомов Al из сапфира не выделяются. В результате этого в сапфире образуются атомы кислорода и равное им количество избыточных катионных вакансий.

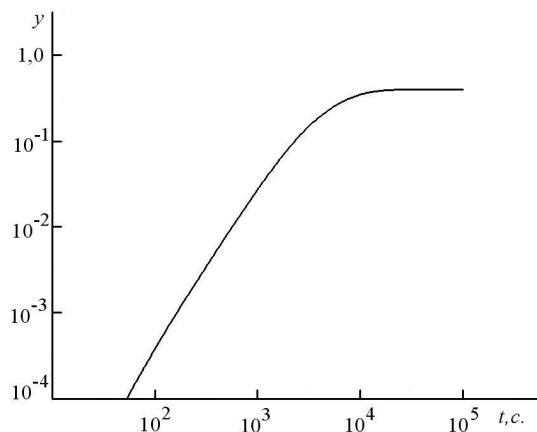


Рис.3. Зависимость концентрации анионных вакансий в сапфире от времени выделения атомов кислорода в парах алюминия ($\beta^O=1, \beta^{Al}=0$); $T=2325$ К; $h=1$ см

Зависимость x от t показана на рис.4. Видим, что при больших t x достигает предельной величины. Действуя как отрицательно заряженные центры, катионные вакансии захватывают электронные дырки, образовавшиеся в ионах Al при перемещении электронов на оболочки атомов кислорода. Катионные вакансии и связанные с ними электронные дырки образуют V-центры окраски. Если все избыточные катионные и анионные вакансии преобразуются

в V- и F-центры окраски – кристалл становится электрически нейтральным и термодинамически равновесным. В таких кристаллах частицы второй фазы и вакансионные поры не могут образоваться. Эксперименты показали, что при сколь угодно длительном отжиге сапфира при предплавленных температурах в вакууме, в атмосфере воздуха и в инертной газовой среде частицы второй фазы и вакансионные поры действительно не образуются. Это свидетельствует, что все избыточные вакансии преобразуются в центры окраски.

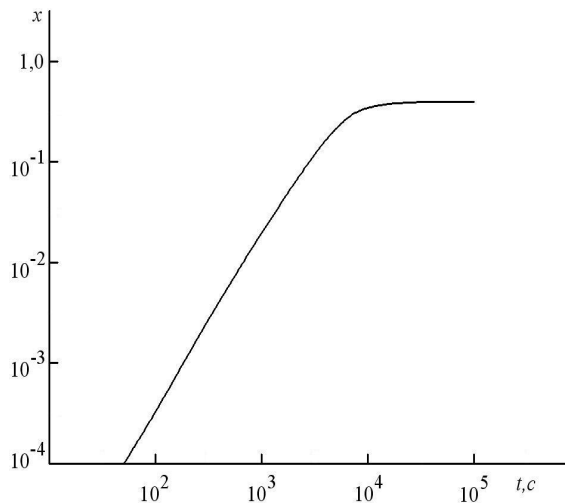


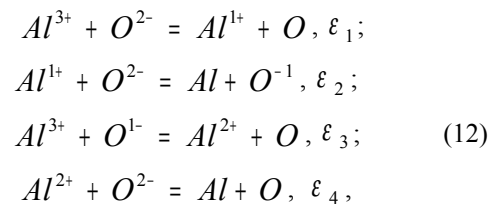
Рис. 4. Зависимость концентрации катионных вакансий в сапфире от времени выделения атомов Al в атмосфере кислорода ($\beta^O=1, \beta^{Al}=0$); $T=2325\text{ K}; h=1\text{ см}$

Электроны в F-центрах и дырки в V-центрах находятся в дискретных энергетических состояниях. Этому соответствуют полосы поглощения в сапфире, ширина которых увеличивается с увеличением температуры.

В кристаллах NaCl атомы Na одновалентны, поэтому химическая реакция разрыва ионных связей одноэтапна. Следовательно $K_1^{Na} = K_1^{Cl}$. При разрыве ионных связей образуются равные количества атомов Na и Cl. Из кристаллов, находящихся в парах Na ($\beta^{Na} = 1, \beta^{Cl} = 0$), выделяются только атомы Cl. В результате образуются избыточные анионные вакансии и равное им количество атомов Na. Анионные вакансии, действуя как положительно заряженные центры, захватывают валентные электроны атомов Na. Таким образом, происходит ионизация атомов Na и образование F-центров окраски. Нет необходимости привлекать к образованию F-центров окраски растворение атомов Na из паровой фазы, которые могут только замещать атомы Na, находящиеся в узлах кристаллической решетки.

В сапфире реакция разрыва ионно-ковалентных связей многоэтапна, при которой, по-видимому, об-

разуются следующие промежуточные продукты:



где ε_i – энергии разрыва ионно-ковалентных связей промежуточных реакций. Они нам неизвестны, поэтому провести анализ нестехиометричности сапфира с учетом многоэтапности химической реакции разрыва ионно-ковалентных связей не представляется возможным. В зависимости от величин ε_i соотношения между скоростями разрыва ионно-ковалентных связей для катионов и анионов могут принимать различные значения. В работе [2] нами принято $K_1^{Al} / K_1^O = 1,5$. Полученное при этом равенство $C_V^{Al} K_1^{Al} = C_V^O K_1^O$ и соотношение $q_V^O / q_V^{Al} = 1,5$ упростило анализ экспериментальных результатов исследования изотермической десорбции атомов из объема сапфира. Это упрощает и анализ нестехиометричности.

Показанные на рис.2-4 зависимости нестехиометричности сапфира от времени десорбции атомов Al и O получены для примерных величин D^i, C_V^i, K_1^i , поэтому их следует рассматривать как качественные.

Нами рассмотрены условия, вызывающие расстехиометрию сапфира при выращивании кристаллов в вакууме, при отжиге кристаллов в парах Al и в кислородной среде. В инертной газовой среде над поверхностью расплава образуется диффузионный слой газа, который приводит к нестехиометричному испарению расплава. Поверхность расплава становится нестехиометричной. На стехиометричность всего объема расплава это не влияет. Нестехиометричность расплава может образоваться только за счет диффузионного выделения атомов из его объема. Но скорости диффузионного выделения атомов из расплава пренебрежимо малы в сравнении со скоростями испарения продуктов диссоциации расплава из поверхности [4]. Как показано в [5], расплав Al_2O_3 , плотность которого на 28% меньше, чем кристалла, может загрязняться избыточными продуктами диссоциации и другими примесями, адсорбированными на поверхности, которые при конвекционном перемешивании расплава поступают в объем. Концентрируются они в порах расплава. В таком расплаве микрочастицы второй фазы образуются только в результате вставания в кристалл микропор, заполненных продуктами диссоциации Al_2O_3 и примесями [5].

Нестехиометричность кристаллических соединений изучается продолжительное время. Однако кинетике ее образования не уделялось должного внимания. Нами сделана попытка объяснить нестехиометричность кристаллических соединений нестехиометричным выделением матричных атомов, температура плавления которых (кристаллов Al, Na, K, твердых O₂, Cl) меньше температуры плавления кристаллических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р.Колонг. *Нестехиометрия*. М.: «Мир», 1974, с.11-15.
2. N.P.Katrich, A.T.Budnikov, S.I.Krivosnogov, Y.P.Miroshnikov. Diffusion and following isothermal desorption of impurity and matrix atoms // *Functional Materials*. 2006, v.13, №1, p.44.

3. М.П. Шаскольская. *Кристаллография*. М.: «Высшая школа», 1984, с.143-163.
4. А.Е.Воробьев, Н.П.Катрич, Ю.П.Мирошников. О диффузии и сегрегации газовых примесей в области фазового перехода оксида алюминия кристалл-расплав // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. Киев: «Наукова думка», 1989, с. 32-37.
5. Н.П.Катрич, А.Т.Будников, А.Е.Воробьев, С.И.-Кривоногов, Ю.П.Мирошников. Влияние криогенной очистки и скорости конвекционного перемешивания гелия над расплавом на образование частиц второй фазы в выращиваемых монокристаллах сапфира // В печати.

ПРО МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНОСТІ САПФІРА І ЇЇ ВПЛИВ НА УТВОРЕННЯ МІКРОЧАСТИНОК ДРУГОЇ ФАЗИ

М.П. Катрич, А.Т. Будников

Вперше зроблена спроба зв'язати порушення стехіометрії монокристалів сапфіра з розривом іонно-ковалентних зв'язків в кристалічних ґратках з утворенням в результаті цього газ-вакансійних комплексів, у складі яких домішкові атоми вуглецю і матричні атоми Al і O дифундують до поверхні, потім десорбуються. Одержані рівняння залежності концентрацій надмірних катіонних і аніонних вакансій від констант швидкостей розриву хімічних зв'язків, коефіцієнтів дифузії D^i атомів Al і O, часу їх десорбції з об'єму, і частки атомів, що поступають на поверхню сапфіра з газового середовища. Висловлюється припущення, що запропонована модель механізму нестехіометричності справедлива для всіх оксидних і інших кристалічних сполук, що складаються з хімічних елементів, температура плавлення яких (кристалів Al, Na, K, твердих O₂, Cl) менше температури плавлення кристалічних сполук (Al₂O₃, NaCl, KCl).

ABOUT THE MECHANISM OF FORMATION OF NON-STOICHIOMETRIC SAPPHIRE AND ITS INFLUENCE ON FORMATION OF MICROPARTICLES OF THE SECOND PHASE

N.P. Katrich, A.T. Budnikov

An attempt to constitute a link non-stoichiometric single crystal of sapphire with the break of ion-covalent communications in a crystalline grate is first done, with formation as a result of it gas-covalent complexes in composition which admixture atoms of carbon and matrix atoms Al and O diffuse to the surface, after adsorption. Equalizations of dependence of concentrations of surplus cation and anion vacancies from the constants of speeds of break of chemical communications, coefficients of diffusion D^i of the Al and O atoms, time of their desorption from a volume, and share of atoms acting on the surface of sapphire from a gas environment are collected. Supposition speaks out, that the offered model of mechanism of non-stoichiometric is just for all oxide and other crystalline connections, consisting of chemical elements temperature of melting of which (the Al crystals, Na, K, hard O₂, Cl) less temperature of melting of crystalline compound (Al₂O₃, NaCl, KCl).