

УДК 539.24:548.55: (669.294 +669.849)

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ РЕНИЯ И ТАНТАЛА ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ИХ ЗОННОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ

В.М.Ажажа, В.А.Еленский, З.Г.Карлина, Н.Н.Пилипенко

*Институт физики твердого тела, материаловедения
и технологий ННЦ ХФТИ, г. Харьков, Украина*

Проведены исследования изменения микроструктуры монокристаллов рения и тантала, связанные с чистотой рафинируемого металла и условиями кристаллизации. Наиболее совершенные и чистые монокристаллы рения имеют ступенчатую структуру, для монокристаллов тантала характерно сочетание ступенчатой и ячеистой структуры. Наиболее чистые монокристаллы рения имеют плотность дислокаций 10^3 - 10^4 см⁻², монокристаллы тантала 10^4 - 10^5 см⁻².

Исследовалась микроструктура монокристаллов, полученных со скоростью движения зоны (v) 2,5-18 мм/мин, число проходов зоны (n) от 2 до 15, диаметр исследуемых образцов 7...12 мм. Микроструктура монокристаллов изучалась методами рентгенографии, оптической и электронной микроскопии. Для выявления структуры различных кристаллографических плоскостей применялись реактивы, указанные в табл.1 и 2.

Изучалась микроструктура поверхности цилиндрических монокристаллов (без разрушения образца), выращенных в различных кристаллографических направлениях и микроструктура основных кристаллографических плоскостей, вырезанных из ориентированных монокристаллов. Подготовка поверхности образцов для исследований микроструктуры проводилась по методике, описанной в работе [28]. В монокристаллах рения исследовались кристаллографические плоскости (0001), (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1), в тантале – (100), (110) и (101).

Микроструктура рения. Микроструктура основных кристаллографических плоскостей рения выявлена на поверхности цилиндрических зонно-плавленных монокристаллов (без разрушения образца), выращенных в направлениях $\langle 0001 \rangle$, $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ представлена на рис.2. Как видно из рис.2,а,б поверхность монокристалла, выращенного в направлении $\langle 0001 \rangle$ в плоскости выхода призмы (10 $\bar{1}$ 0), т.е. в плоскости параллельной оси роста кристалла, имеет полосчатую структуру. Горизонтальные полосы на снимке совпадают с плоскостью фронта кристаллизации. Ширина полос имеет разные размеры, что может свидетельствовать о флуктуациях в величине скорости кристаллизации, вызванных, по-видимому, неравномерным перемещением фронта кристаллизации. Столбчатая структура расположена вдоль оси выращивания. Разориентация элементов субструктуры для наиболее чистых монокристаллов ($R_{\text{ост.}} > 20000$), в области выхода оси a составляет 5...10', в области выхода оси b – 1...5', а в области выхода оси c (т.е. плоскости перпендикулярной оси роста) – 1,35'. Для монокристаллов рения, выращенных в направлении $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, на поверхность цилиндрического образца выходят плоскости базиса {0001} и призмы второго рода {11 $\bar{2}$ 0}. Травление плоскости (0001) в области выхода оси c на поверхности монокристалла выявило блочную ступенчатую структуру, разориентация блоков – 60...120' (см. рис.2, в).

В области выхода оси b наблюдаются полосы, перпендикулярные оси роста, отражающие перемещение зоны и ступенчатую структуру роста кристалла (см. рис.2,г). Разориентация элементов субструктуры ~ 10'.

Таблица 1.

Составы реактивов, режимы электролитической полировки и травления для изучения структуры основных кристаллографических плоскостей монокристаллов рения

№	Состав реактива	Плоскости	Режимы*	Особенности травления
1.	1ч. H ₂ CrO ₄ +1ч. H ₂ O+4ч. CH ₃ COOH	(10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0) (0001)	I=4A/cm ² U=12-20V T=20-50°C	Электролитическая полировка, получение гладкой зеркальной поверхности.
2.	1л. NaOH(0,01Н)+5 г осадок сока алоэ	(10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0) (0001)	I=0,8A/cm ² U=30V T=22°C	Электролитическое травление**, выявление ступенек роста на плоскостях.
3.	40мл H ₃ PO ₄ +10мл HNO ₃ + +30мл(1ч CrO ₃ +1мл H ₂ O+ +1мл CH ₃ COOH+20мл H ₂ O дист.)	(0001)	I=0,4A/cm ² U=6V T=22°C	Выявляет фигуры роста и дислокационные ямки травления гексагональной формы.
4.	40мл H ₃ PO ₄ +(3-4)г CrO ₃ + +5капель HNO ₃	(10 $\bar{1}$ 0) (11 $\bar{2}$ 0)	I=0,15A/cm ² U=2-2,5V T=22°C	Выявление четырехгранных дислокационных ямок травления.
5.	30г(H ₃ BO ₃ +100мл H ₂ O)+5г KBr	(10 $\bar{1}$ 0)	U=11V	Выявляет дендриты.
6.	30г H ₃ BO ₃ +100мл H ₂ O+5кап Br	(10 $\bar{1}$ 0), (0001)	U=11V	Выявляет кристаллиты.
7.	20мл H ₂ O+20мл(50мл HNO ₃ + +10мл HCl+2мл H ₂ SO ₄ + +10мл CH ₃ COOH)+5мл HF	(10 $\bar{1}$ 0)	I=0,4A/cm ² U=10-15V	Выявляет сетки дислокаций декорированные примесями в чистых монокристаллах.
8.	HNO ₃ +H ₃ PO ₄ + CrO ₃	(10 $\bar{1}$ 0)	I=1A/cm ² и менее	Выявляет субграницы в монокристаллах.
9.	2-4% p-p NaOH в H ₂ O	(10 $\bar{1}$ 1)	I=0,4A/cm ² U=30V	Дислокационная структура в плоскости пирамиды.

* - Катод из нержавеющей стали, ток постоянный для всех реактивов.

Составы травителей и режимы травления плоскостей монокристаллов тантала

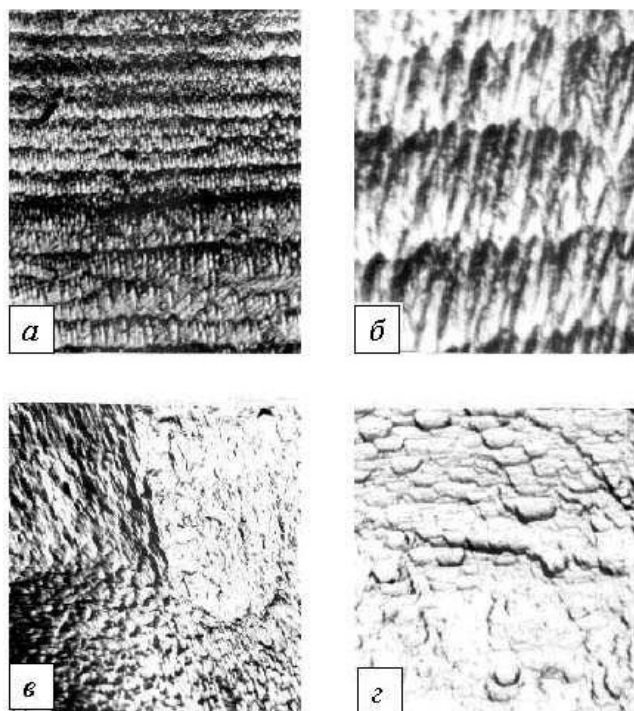


Рис.2. Микроструктура поверхности основных кристаллографических плоскостей монокристаллов рения, выращенных в направлении $\langle 0001 \rangle$ и $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ на поверхности цилиндрического образца: пл. $(10\bar{1}0) \langle 0001 \rangle$, ув.115 (а); пл. $(10\bar{1}0) \langle 0001 \rangle$, ув.600 (б); пл. $(0001) \langle 10\bar{1}0 \rangle$, ув.115 (в); пл. $(11\bar{2}0) \langle 10\bar{1}0 \rangle$, ув.600 (г)

На рис.3,а,б представлена микроструктура шлифа плоскости $(10\bar{1}0)$, вырезанной из средней части монокристалла, расположенной параллельно оси выращивания $[0001]$. Как видно из рис.3,а,б микроструктура плоскости $(10\bar{1}0)$ имеет ступенчатый характер, причем большие ступеньки вытянуты вдоль оси роста кристалла и, в свою очередь, делятся на блоки, которые вытянуты вдоль оси $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, т.е. параллельно фронту кристаллизации (рис.3,б) (электронная микроскопия). Электронная микроскопия шлифов плоскостей $(11\bar{2}0)$, (0001) показала, что эти плоскости, как и плоскость $(10\bar{1}0)$, состоят из ступенек, отличающихся лишь различной шириной и протяженностью (см. рис.3). В табл.3 представлены размеры ступенек роста, обнаруженных на основных кристаллографических плоскостях рения с $R_{\text{ост}} \sim 20000$, числом проходов - 15, скоростью передвижения зоны 4 мм/мин.

Как видно из табл.3 максимальную длину и ширину имеют ступеньки роста в базисной плоскости в независимости от оси выращивания кристалла. Слоистая (ступенчатая) структура роста наблюдается также для пирамидальных плоскостей (см. рис.3,ж,з). Микроструктура монокристаллов рения в значительной степени зависит от чистоты полученного материала, скорости выращивания монокристаллов, числа проходов зоны. Об этом свидетельствуют данные ростовой микроструктуры монокристалла рения после пяти проходов зоны со скоростью движения зоны ≥ 15 мм/мин. Содержание примесей кислорода и углерода $\sim 10^{-1} - 10^{-2}$ мас.%, $R_{\text{ост}} = 500 \dots 860$, направление роста $\langle 0001 \rangle$.

Таблица 3
Размеры ступенек роста на основных кристаллографических плоскостях рения

Исследуемая плоскость, ось роста	Длина, мм		Ширина, мм	
	max	min	max	min
$(10\bar{1}0)$, $\langle 0001 \rangle$	0,05	0,006	0,006	0,004
$(11\bar{2}0)$, $\langle 0001 \rangle$	0,08	0,020	0,006	0,002
(0001) , $\langle 0001 \rangle$	0,07	0,009	0,050	0,030
(0001) , $\langle 10\bar{1}0 \rangle$	0,10	0,025	0,045	0,010

Из рис.4,а-в видно, что для монокристаллов не-высокой чистоты, выращенных с большой скоростью, характерно образование дендритов (см. рис.4,а) или образование переходной структуры - сочетание ячеистой и дендритной структуры (см. рис.4,в). На рис.4,д представлена микроструктура базисной плоскости, видно, что в базисе выявляются кристаллиты, имеющие различную кристаллографическую огранку и, по всей вероятности, представляют собой закристаллизовавшийся материал из междендритного пространства. Необходимо отметить, что кристаллиты, обнаруженные в плоскости (0001) после травления шлифа в реактиве №6 (см. табл.1), имеют различную цветовую гамму - от ярко оранжевого до черного, что, по-видимому, связано с различной адсорбционной способностью плоскостей, ограняющих кристаллит, по отношению к травителю [29, 30].

Для монокристаллов рения, выращенных в направлении $\langle 0001 \rangle$ из более чистого исходного сырья, и концентрации примесей кислорода и углерода после плавления $10^{-2} \dots 10^{-3}$ мас.% в образцах после 3-х проходов зоны со скоростью 15 мм/мин в плоскости (10 $\bar{1}0$), как и в случае более грязных образцов, наблюдаются разрозненные микродендриты (см. рис.4,г). Дальнейшее плавление монокристалла со скоростью 4-5 мм/мин приводит к появлению после пяти проходов зоны блочной структуры (см. рис.4,д), а после 8 проходов зоны образуется неправильная ячеистая структура (см. рис.4,е). После 10-15 проходов зоны в образцах наблюдается ступенчатая структура роста (см. рис.3). Содержание кислорода и углерода в этих образцах уменьшается до $< 10^{-4}$ мас.%, металлических примесей $10^{-6} \dots 10^{-7}$ мас.%, $R_{\text{ост}} = 20000 \dots 30000$.

Дислокационная структура, выявленная на основных кристаллографических плоскостях, выращенных в направлении [0001] высокочистого монокристалла рения ($R_{\text{ост}} \sim 30000$), представлена на рис.5,а-г (травители №3, №4, №9). Как видно из рис.5 морфология ямок травления соответствует кристаллографической симметрии исследуемых плоскостей. Плотность дислокаций в наиболее чистых монокристаллах - $3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2}$. Из рис.5 также видно, что гексагональные фигуры травления шестигранной формы, по всей вероятности, являются

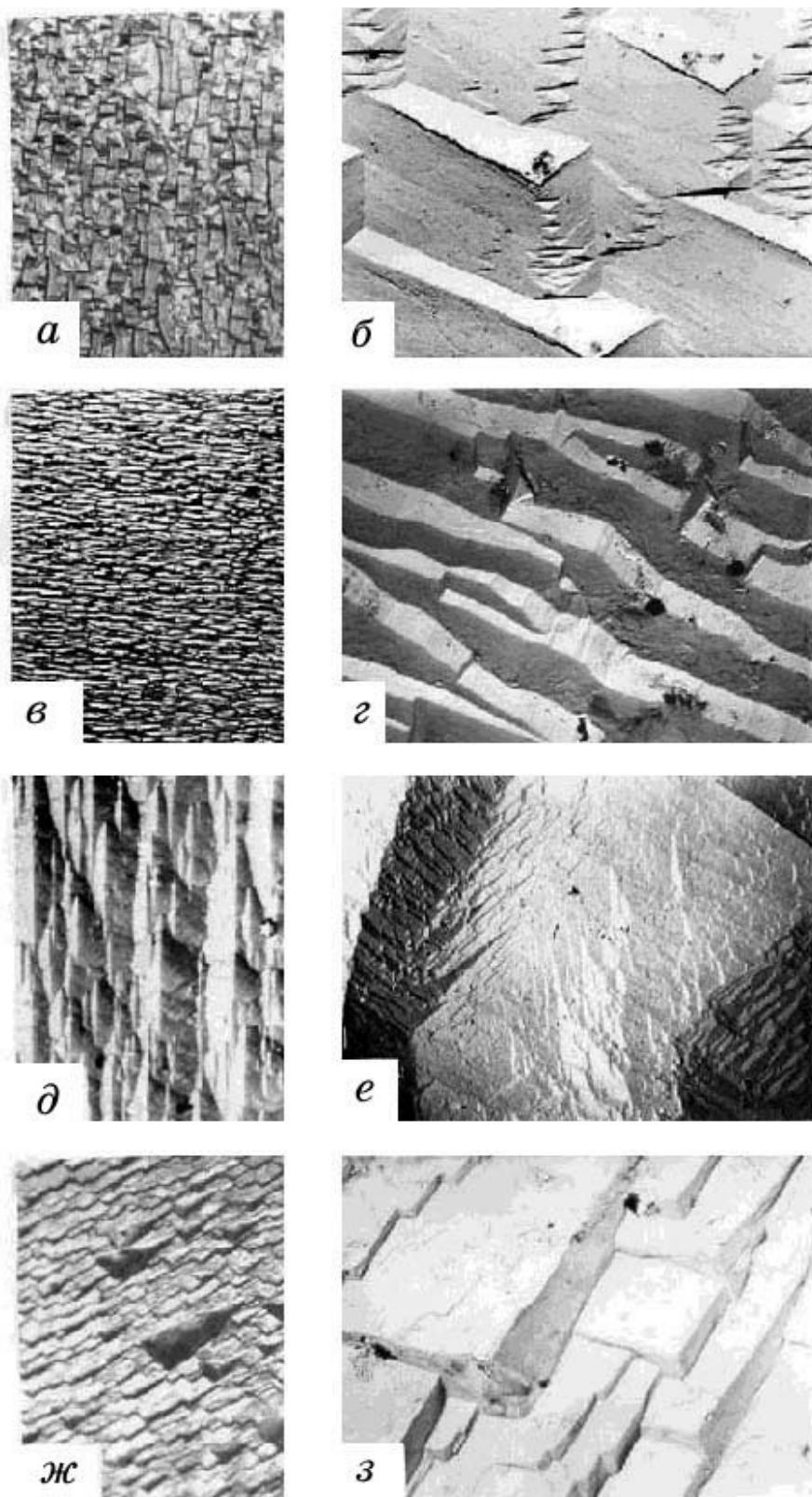


Рис.3. Морфология роста основных кристаллографических плоскостей монокристаллов рения: а,б - пл. $(10\bar{1}0)$; в,г - пл. $(11\bar{2}0)$; д,е - пл. (0001) ; ж,з - пл. $(10\bar{1}1)$; а,в,ж - ув.340; д - ув.200; б,г,е,з - ув.3000

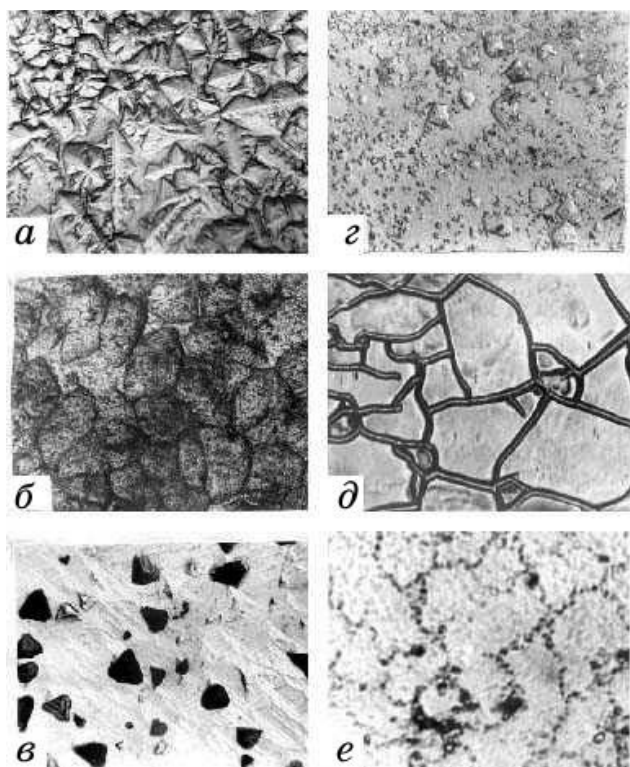


Рис.4. Микроструктура роста монокристаллов рения различной чистоты: а) пл. $(10\bar{1}0)$, $n=3$, $R_{\text{ост}}=500$, дендриты, ув.120; б) пл. $(10\bar{1}0)$, $n=5$, $R_{\text{ост}}=860$, ячейки, ув.200; в) пл. (0001) , $n=3$, ув.200, $R_{\text{ост}}=500$, кристаллиты, ув.200; г) пл. $(10\bar{1}0)$, микродендриты, ув.340; д) пл. $(10\bar{1}0)$, блоки, ув.200; е) пл. $(10\bar{1}0)$, ячейки, ув.560

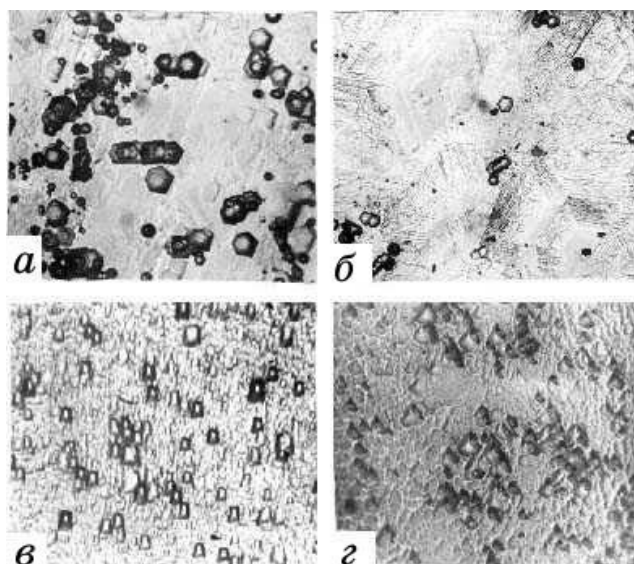


Рис.5. Фигуры травления на основных кристаллографических плоскостях монокристаллов рения: а) и б) пл. $(0001) \langle 0001 \rangle$, ув.200; в) пл. $(10\bar{1}0) \langle 10\bar{1}0 \rangle$, ув. 450; г) пл. $(10\bar{1}1) \langle 0001 \rangle$, ув.200

винтовыми дислокациями и отражают ступенчатую или слоистую структуру роста монокристаллов рения.

Микроструктура тантала. Структуру монокристаллов тантала, полученных зонной плавкой выявляли металлографически в реактивах (см. табл.2) на плоскостях, параллельных и перпендикулярных оси роста кристаллов. Исследование ориентации роста монокристаллов тантала при скоростях движения зоны 18...2,5 мм/мин показало, что самопроизвольная ориентация монокристаллов осуществляется, в основном, в направлении $\langle 011 \rangle$. Все полученные монокристаллы в пределах исследуемых скоростей имели блочную структуру, выявленную на всех основных кристаллографических плоскостях. Разориентация элементов субструктуры в торцевой части чистых монокристаллов тантала ($R_{\text{ост}} \sim 280$) составляла $\sim 0,01^\circ$.

Детальное исследование ростовой структуры основных кристаллографических плоскостей проводилось на монокристаллах различной степени чистоты ($R_{\text{ост}} \sim 60, 120, 280$), выращенных в направлении $\langle 011 \rangle$. Образец с $R_{\text{ост}} = 280$ плавился в разреженной среде кислорода ($P_{O_2} = 10^{-4} \dots 10^{-5}$ мм рт.ст.) вначале со скоростью движения зоны $v=18$ мм/мин и числом проходов $n=4$, а затем было сделано 2 прохода зоны с $v=2,5$ мм/мин. Образец с $R_{\text{ост}}=60$ плавился с $v=18$ мм/мин и $n=3$, а с $R_{\text{ост}}=120$ – с $v=4,5$ мм/мин и $n=4$. На рис.6-8 представлена ростовая микроструктура основных кристаллографических плоскостей (001) , (101) , (011) в зависимости от чистоты монокристаллов.

Как видно из рис.6,а-г для плоскостей (001) характерна субзеренная структура состоящая из ячеек. Для образцов с $R_{\text{ост}}= 60 \dots 120$ характерно наличие включений по границам субзерен. Образец с $R_{\text{ост}} \sim 280$ состоит из субзерен различных порядков и ячеистой структуры, направленной вдоль оси роста монокристалла.

На рис.7,а-г представлена структура роста плоскости (101) , параллельной оси выращивания. Из рис.7 видно, что плоскость имеет ступенчатый характер, между ступеньками наблюдаются конгломераты включений (углерода), ступени вытянуты перпендикулярно оси роста кристалла. С повышением чистоты монокристаллов уменьшается число включений между ступеньками. Для монокристаллов низкой чистоты, выращенных с высокой скоростью роста, характерно неравномерное распределение примесей в плоскости (101) (см. рис.7,а,б).

На рис.8,а-г представлена ступенчатая структура плоскости, перпендикулярной оси выращивания и параллельной плоскости кристаллизации, т.е. (011) . Микроструктура плоскости носит ступенчатый характер, между ступеньками выявляются дислокационные цепочки, которые, по всей вероятности, характеризуют степень разделения и распределения углерода в кристаллах. Для монокристаллов, полученных в условиях плавления в кислороде, между ступеньками не обнаруживаются скопления включений. Таким образом, можно сделать вывод, что ростовая структура монокристаллов тантала представляет собой сочетание ступенчатой и ячеистой структур.

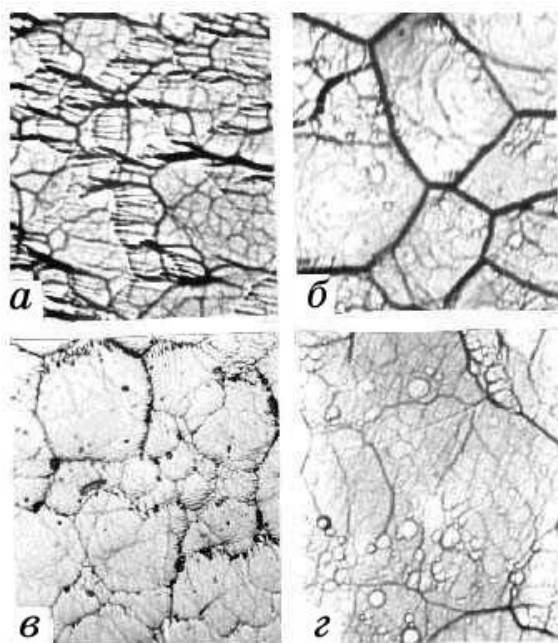


Рис.6. Микроструктура плоскости (001) монокристалла тантала: а,б) $R_{осм}=60$, ув.320 и 1000; в) $R_{осм}=120$, ув.75; д) $R_{осм}=280$, ув.160

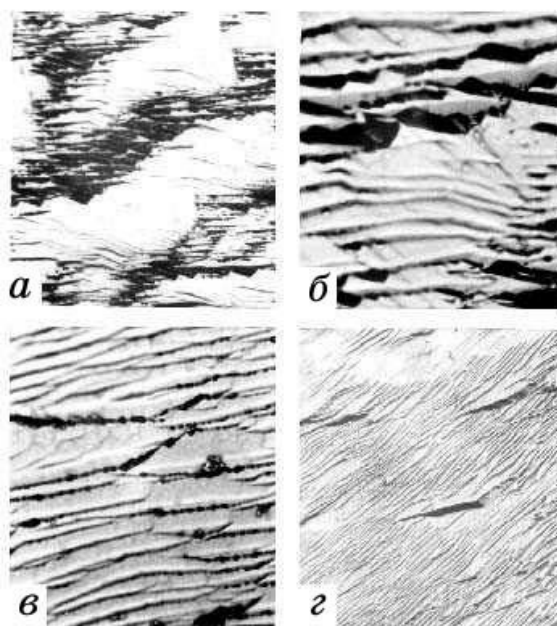


Рис.7. Микроструктура плоскости (101) монокристалла тантала: а,б) $R_{осм}=60$, ув.320 и 1000; в) $R_{осм}=120$, ув.1000; д) $R_{осм}=280$, ув.320

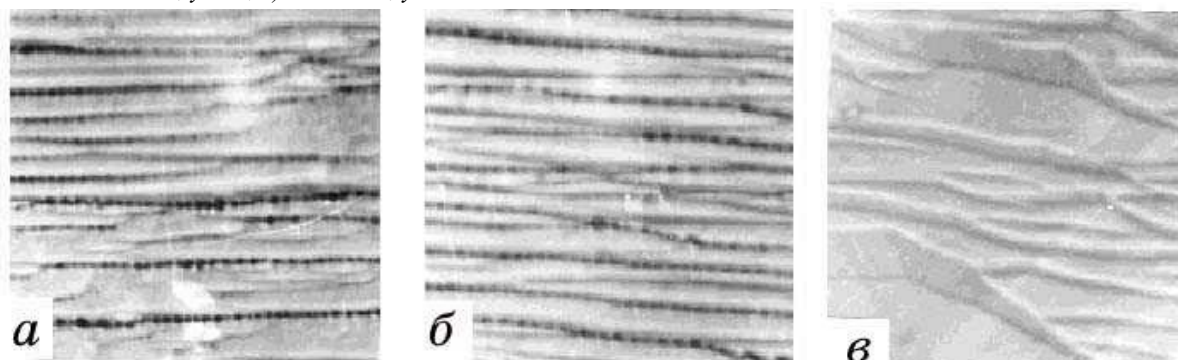


Рис.8. Микроструктура плоскости (011) монокристалла тантала: а) $R_{осм}=60$, ув.1000; б) $R_{осм}=120$, ув.1000; в) $R_{осм}=280$, ув.1000

На рис.9,а,б представлена дислокационная структура, выявленная на плоскости (011) наиболее чистого монокристалла тантала. Ямки травления имеют кристаллографическую огранку. Плотность ямок травления в наиболее чистых монокристаллах тантала составляет 10^5 см^{-2} .

В заключение можно сделать следующие выводы: микроструктура монокристаллов рения и тантала в значительной степени зависит от условий кристаллизации и чистоты исходного материала. Наиболее совершенные и чистые монокристаллы рения имеют ступенчатую структуру, для монокристаллов тантала характерно сочетание ступенчатой и ячеистой структуры. Наиболее чистые монокристаллы рения имеют плотность дислокаций $10^3 \dots 10^4 \text{ см}^{-2}$, монокристаллы тантала $10^4 \dots 10^5 \text{ см}^{-2}$.

Авторы выражают благодарность Ковтуну Г.П. за полезные обсуждения затронутых в работе вопросов.

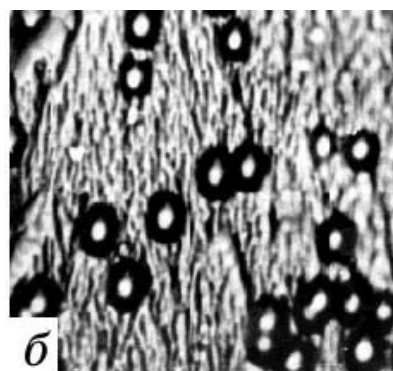
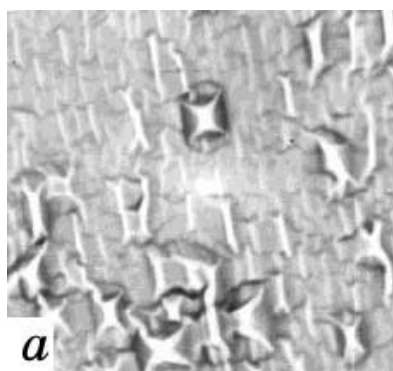


Рис.9. Ямки травления на плоскости (011) монокристалла тантала с $R_{отт}=280$: а) ув.160; б) ув.1000

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Е.М. Савицкий, Г.С. Бурханов. *Монокристаллы тугоплавких и редких металлов и сплавов*. М.: Наука, 1972, 257 с.
- 2.Г.Ф. Тихинский, Г.П. Ковтун, В.М. Ажажа. *Получение сверхчистых редких металлов*. М.: Metallurgia, 1986, 161 с.
- 3.Е.М. Савицкий, И.В. Буров, С.В. Пирогова, Л.Н. Литвак. *Электрические и эмиссионные свойства металлов*. М.: Наука, 1978, 269 с.
- 4.В.М. Ажажа, Г.П. Ковтун, В.А. Еленский, З.Г. Карлина. Анизотропия физических свойств монокристаллов рения, рутения, осмия различной чистоты // *Высокочистые вещества*. 1988, №3, с.173-179.
- 5.В.С. Оковит, В.А. Еленский, Г.П. Ковтун, Л.А. Чиркина. Зависимость внутреннего трения монокристаллов рения, деформированных двойникованием, от чистоты и ориентации // *ФНТ*. 1981, № 7, вып.2, с.232-243.
- 6.И.А. Гиндин, Л.А. Чиркина, В.С. Оковит и др. Влияние чистоты и ориентации монокристаллов рения на механические свойства в интервале температур 4,2-300 К // *ВАНТ. Серия: Общая и ядерная физика*. 1983, вып.1(2), с.95-96.
- 7.И.Я. Дегтяр, В.Н. Колесник, В.И. Патока и др. Сублимационные свойства монокристаллов рения различной чистоты // *ВАНТ. Серия: Общая и ядерная физика*. 1983, вып.1(2), с. 97-100.
- 8.А.Г. Бурков, М.В. Ведерников, В.А. Еленский, Г.П. Ковтун. Анизотропия, термо э.д.с. и электросопротивление рения высокой чистоты // *ФТТ*. 1986, т.28, вып.3, с.785-786.
- 9.Н.В. Волкенштейн, В.Е. Старцев, В.И. Черепанов и др. Анизотропия электросопротивления монокристаллов рутения и рения в интервале температур 2-300 К // *ФММ*. 1978, т.45, вып.6, с.1183-1199.
- 10.В.А. Еленский, Г.П. Ковтун, В.П. Попов. Влияние чистоты на коэффициент теплового расширения монокристаллов рения в интервале температур 4,5-300 К // *ФММ*. 1984, т.57, №2, с.413-414.
- 11.И.Я. Дегтяр, В.И. Силантьев, С.Т. Мадатова и др. Анизотропия характеристик электронной структуры и сублимационных свойств монокристаллов рения // *Высокочистые и монокристаллические металлические материалы*. М.: Наука, 1987, с.133-136.
- 12.В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, Н.Н. Пилипенко. Тантал и его свойства // *Тантал и ниобий, их свойства*. М.: ВНИИ хим.техн, 1992, вып.1, с. 5-50.
- 13.Е.В. Оттенберг, А.Н. Мироничева, П.С. Маскудов и др. Получение, структура и механические свойства монокристаллов тантала // *Высокочистые и монокристаллические металлические материалы*. М.: Наука, 1987, с.57-61.
14. *Структура и свойства монокристаллов тугоплавких металлов*. М.: Наука, 1973, 259 с.
15. *Монокристаллы тугоплавких и редких металлов*. М.: Наука, 1969, с.192.
16. *Тугоплавкие металлы, сплавы и соединения с монокристаллической структурой*. М.: Наука, 1984, 260 с.
- 17.Г.Ф. Тихинский, В.М. Ажажа, Г.П. Ковтун, В.А. Еленский. Получение редких и тугоплавких металлов особой чистоты // *ВАНТ. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*. 1989, вып.1(2), с. 49-62.
18. *Металлические монокристаллы, получение и исследование свойств*. М.: Наука, 1976, с.264.
- 19.В.М. Ажажа, Г.П. Ковтун, В.А. Еленский и др. Получение и некоторые свойства высокочистых монокристаллов рения // *Тугоплавкие металлы, сплавы и соединения с монокристаллической структурой*. М.: Наука, 1984, с.20-24.
- 20.В.М. Ажажа, Г.П. Ковтун, В.А. Еленский и др. Монокристаллы рения с отношением $R_{298K}/R_{4,2K}$ выше 30000 // *Материалы совещания по вопросам получения и исследования свойств чистых металлов*. Харьков, ХФТИ АН УССР. 1977, с.36-37.
- 21.R.R. Soden., G.F. Brenner, E. Buechler. The preparation of high purity rhenium single crystals // *J. Electrochem. Soc.* 1965, v.112., p.77-79.
- 22.В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, В.А. Еленский, Н.Н. Пилипенко, Н.А. Скакун, З.Г. Карлина. Получение монокристаллов тантала зонной перекристаллизацией // *ВАНТ. Серия Вакуум, чистые металлы, сверхпроводники*. 1998, вып.1(2), с.63-71.
- 23.В. Пфанн. *Зонная плавка*. М.: Мир, 1970, 368 с.
- 24.Р. Лоидз, Р. Паркер. *Рост кристаллов*. М.: Мир, 1974, 542 с.
25. *Рост кристаллов: теория роста и методы выращивания кристаллов*. Под ред. К. Гудмана. М.: Мир, 1977, 363 с.
- 26.J.G. Feinstein, M.S. Macrakis. Leed Study of Steps and Facets on a Re Surface // *J. Surface Scien.*, 1969, v.18, No2., p.277-292.

27. Г.С. Бурханов, Е.В. Оттенберг, А.Н. Мироничева. Структура и свойства монокристаллов тантала, полученных различными способами // *Высокочистые вещества*. 1993, №4, с.20-25.
28. Г.П. Ковтун, З.Г. Карлина, В.А. Еленский, В.С. Беловол. Влияние электроэрозионной обработки на поверхностную микроструктуру монокристаллов рения // *Тугоплавкие металлы, сплавы и соединения с монокристаллической структурой*. М.: Наука, 1984, с.234-239.
29. К. Сангвал. Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение. М.: Мир, 1990, 492 с.
30. М. Беккерт, Х. Клемм. *Способы металлографического травления*. М.: Металлургия, 1988, 400 с.