

UNIVERSITATEA TEHNICA TIMISOARA

FACULTATEA CHIMIE INDUSTRIALA

CONTRIBUTII LA DIVERSIFICAREA
PRODUCTIEI DE MONOCRISTALE
DE CORINDON SI SPINEL OBTINUTE
PRIN PROCEDEUL VERNEUIL

Teza de doctorat

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

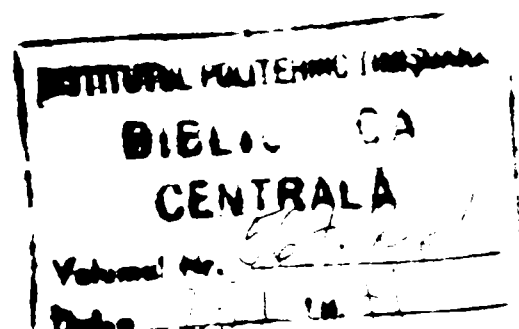
Conducator stiintific:

Prof.dr.ing. D.Becherescu

Doctorand:

ing. Adina Dragoi

1991



CUPRINS

CAPITOLUL I

Introducere.....	1
------------------	---

CAPITOLUL II

Procedee si tehnologii de obtinere a monocristalelor din topitura.....	7
II.1. Prezentare generala.....	7
II.2. Baze teoretice.....	9
II.2.1. Defectele retelei cristaline.....	9
2.1.1. Defecte punctiforme.....	9
2.1.2. Dislocatiile.....	10
2.1.3. Defecte de macla.....	10
II.2.2. Relatiile fazale.....	11
II.2.3. Cinetica proceselor de crestere.....	12
2.3.1. Forta motrice.....	13
2.3.2. Morfologia cristalului.....	13
2.3.3. Tipuri posibile de interfata.....	15
2.3.4. Nucleatia.....	20
II.2.4. Procesele de transport.....	22
2.4.1. Etapa vitezei constante de crestere.....	22
2.4.2. Coeficientul efectiv de segregatie.....	23
2.4.3. Stabilitatea interfetei.....	25
II.3. Procedeele Verneuil.....	26
II.3.1. Caracterizare generala si descriere.....	26
II.3.2. Analiza fenomenologica a procesului de crestere....	31
3.2.1. Etapa nestationara de crestere.....	32
3.2.2. Etapa stationara de crestere.....	35
II.3.3. Procesul racirii monocristalului format.....	36
II.3.4. Alte aspecte privind procedeul Verneuil.....	39
3.4.1. Flacara si arzatorul.....	39
3.4.2. Pudra de crestere si realizarea alimentarii cu sarja.....	41
3.4.3. Defecte de crestere si remedierea acestora.....	42
II.4. Procedeul Czochralski si variante de crestere profilata a monocristalelor.....	43
II.4.1. Caracterizare generala si descriere.....	43
II.4.2. Citeva consideratii teoretice asupra metodei.....	46
4.2.1. Forma suprafetei topiturii.....	46

4.2.2. Forma interfetei solid-liquid.....	47
4.2.3. Fluxul static (stationar) de caldura.....	48
4.2.4. Fluxul dinamic (nestationar) de caldura.....	49
4.2.5. Viteza de crestere.....	50
II.4.3. Alte aspecte privind procedeul Czochralski.....	50
4.3.1. Creuzetul.....	50
4.3.2. Dispozitivul de prindere al germenului de cristalizare.....	52
4.3.3. Defecte de crestere si remedierea acestora.....	54
II.4.4. Tragerea de cristale profilate.....	57
4.4.1. Metoda E.F.G.....	57
4.4.2. Metoda Stepanov.....	59
II.5. Procede de obtinere a monocristalelor din solutii de temperaturi ridicate.....	61
II.5.1. Presentare generala.....	61
II.5.2. Consideratii teoretice.....	63
II.5.3. Solventii si proprietatile acestora.....	65
5.3.1. Consideratii generale.....	64
5.3.2. Alegerea solventilor.....	66
II.5.4. Metode bazate pe racirea lenta a topiturii.....	66
II.5.5. Metode bazate pe evaporarea solventului.....	69
II.5.6. Metode bazate pe gradientul de temperatura.....	70
II.5.7. Controlul perfectiunii monocristalelor.....	71

CAPITOLUL III

Studii asupra structurii si texturii materialelor monocristaline obtinute prin procedee de crestere diferite.....	74
III.1. Determinarea structurii prin difractie cu raze X.....	75
III.2. Determinarea texturii prin microscopie optica.....	77
III.3. Concluzii.....	86

CAPITOLUL IV

Doparea cu ioni tranzitionali a unor matrici cristaline.....	88
IV.1. Obtinerea unor monocristale de corindon dopate cu ioni tranzitionali.....	89
IV.2. Obtinerea unor monocristale de spinel de magneziu dopate cu ioni tranzitionali.....	92
IV.3. Concluzii.....	101
IV.4. Studii asupra obtinerii unor matrici policrista- line continind ioni tranzitionali prin interac- tiuni in sisteme pseudobinare.....	102

IV.4.1. Interactiuni in sistemele pseudobinare	
MeO-Me'Al ₂ O ₄	103
IV.3.2. Interactiuni in sistemele pseudobinare	
MeO-Me'Fe ₂ O ₄	113
IV.4.3. Concluzii.....	118

CAPITOLUL V

Diversificarea productiei de monocristale obtinute prin procedeul Verneuil.....	119
V.1. Monocristale de corindon dopate cu titan.....	119
V.1.1. Concluzii.....	124
V.2. Safire cu cobalt.....	124
V.2.1. Concluzii.....	135
V.3. Spinelul de cobalt.....	135
V.3.1. Concluzii.....	146

CAPITOLUL VI

Concluzii finale.....	147
-----------------------	-----

ANEXE.....	152
------------	-----

BIBLIOGRAFIE.....	159
-------------------	-----

CAPITOLUL I

Introducere

Diversitatea lumii materiale a obligat omul, inca de la inceputurile gindirii sale stiintifice la o sistematizare a acesteia. O prima impartire a lumii materiale s-a facut dupa starea de agregare a substantelor (deci dupa modul obisnuit de prezentare a acestora in natura).

Diferentierea intre starile de agregare se face in mod curent pe baza constantei volumului si formei unei substante.

Corpurile solide, avind volum si forma proprie pot prezenta o structura ordonata sau dezordonata, cu omogenitate statistica sau omogenitate fizica reala, in functie de aranjarea particulelor componente. O clasificare generala a solidelor le imparte in substante cristaline si amorfe.

Starea cristalina rezulta printr-o distribuire ordonata a particulelor constituyente (atomii, ionii sau moleculele) repetate periodic, prin translatie dupa trei directii in spatiu. Se obtine astfel un aranjament spatial tridimensional (retea), in care distanta minima dintre doua particule de-a lungul aceleiasi directii este constanta si diferita pe doua directii invecinate. Unitatea structurala prin repetarea careia se obtine reseaua tridimensionala se numeste celula elementara. Aceasta alcatuire, constind din unitati structurale identice, confera solidului cristalin o omogenitate reala, iar distantele dintre particule, diferite pe cele trei directii, anizotropie. Simetria solidului cristalin este restrinsa insa numai la translatie.

O proprietate remarcabila a fazelor cristaline este aceea de a se individualiza, in conditii favorabile, sub forma de cristale - corpuri poliedrice bine definite, delimitate de fete plane care se intersecteaza dupa muchii sau colturi. Daca reseaua cristalina unica, tridimensionala, se extinde neintreput in tot volumul acestora se obtin monocristale. Intr-un monocristal ideal vecinatatea oricarei particule constituyente va fi identica. Monocristalele reale insa, vor contine intotdeauna defecte si in mod obisnuit impuritati. Cu toate acestea, monocristalele reale, constitue solidele cu structura cristalina practic cea mai perfecta.

Interesul pentru solidul monocristalin deriva din chiar proprietatile esentiale ale acestuia: anizotropia, uniformitatea compozitiei chimice si absenta granitelor dintre granulele individuale (inevitabile in orice solid policristalin), care duc la uniformitatea si reproductibilitatea tuturor proprietatilor fizice pe o directie data si care asigura o "transparenta" remarcabila fata de undele acustice si electromagnetice cit si fata de fluxurile de

particule purtatoare de sarcini.

Multa vreme, singura sursa de monocristale mari si bine formate au constituit-o pietrele naturale (gemele), utilizate mai ales ca pietre de podoaba. Studierea acestora, inceputa inca din antichitate, dar devenita sistematica abia din secolul al XVII-lea, a pus bazele cristalografiei si a cristalochimiei.

Procesele de cristalizare din solutii au fost singurele prin care s-a incercat obtinerea de cristale artificiale. Proprietatile deosebite ale monocristalelor au pus insa, la inceputul acestui secol, problema obtinerii acestora pe cale artificiala in conditii de laborator sau industriale, incercandu-se gasirea si a altor metode de crestere decit cele din solutii suprasaturate, facindu-se astfel primul pas spre utilizarea mai larga a monocristalelor in tehnologie.

Rapida dezvoltare a stiintei, dar mai ales a tehnologiei, au facut ca in secolul XX sa se produca materiale noi tot mai diverse, ceea ce i-a facut pe multi oameni de stiinta sa denumeasca aceasta perioada din istoria omenirii ca "epoca noilor materiale". S-a ajuns astfel, in mod necesar, la crearea stiintei materialelor ca o disciplina de sine statatoare. Aceasta este o combinatie de fizica, chimie, cristalografie, metalurgie, tehnologia sticlei, ceramicii si a maselor plastice. Nevoia de noi materiale s-a concretizat prin ruperea multor bariere traditionale, aparind un nou concept, conform caruia un "consumator" va cere un material cu anumite proprietati, fara a specifica daca acesta trebuie sa fie metalic, ceramic sau din mase plastice. Astfel a fost declansata o adevarata "revolutie" a materialelor.

Obtinerea monocristalelor face parte din stiinta materialelor, iar procesele de obtinere a acestora pe cale artificiala au primit titlul generic de "cresteri". Dezvoltarea tehnicii de obtinere pe cale artificiala a monocristalelor este legata direct de pretentiile formulate in diversele industrii de virf (optica, electrotehnica, electronica, etc), interesate in folosirea unor materiale cu anumite calitati.

O prima caracteristica a tehnologiei obtinerii monocristalelor o constituie faptul ca s-a pornit de la experimental, la granita dintre arta si mestesug, abia in ultimele decenii punindu-se bazele unei cercetari aprofundate si unei tratari stiintifice teoretice. A doua caracteristica este aceea ca instalatiile folosite in diversele procedee de crestere sint specifice, adica nu reprezinta perfectionari sau modificari ale unor alte instalatii din domeniile obtinerii materialelor.

Procesul de crestere se face dintr-o faza de "nutritie" (care poate fi un gaz, un lichid, mai rar un gel si chiar un solid). Acest proces necesita deplasarea lenta a echilibrului gaz-solid, lichid-solid, gel-solid si solid-solid spre faza solida. Pentru initierea procesului de crestere, faza de nutritie este deseori "insamintata" cu un germene de cristalizare (o bucatica

dintr-un monocristal similar cu cel ce urmeaza sa fie crescut). In general monocristalele sint constituite din substante anorganice (oxidice sau neoxidice), dar mai nou, au aparut si monocristale din substante organice.

Metodele de crestere se pot clasifica dupa tipul de monocristale obtinute- masive (cele mai numeroase), filiforme (numite whiskers), sau straturi subtiri (acoperiri) depuse pe un suport (monocristalin sau nu).

Cel mai uzual insa, metodele de crestere se clasifica dupa faza de nutritie din care se obtin monocristalele:

1. Metode de crestere din faza lichida, in care aceasta poate fi:

- o solutie de temperaturi joase adusa la suprasaturare. In cazul in care sint folosite si presiunile extrem de ridicate cresterea este hidrotermala;
- o solutie de temperaturi ridicate (de fapt o solutie de topituri) adusa la suprasaturare;
- o topitura (metoda s-a extins chiar la substante cu temperaturi ridicate de topire, iar asocierea presiunii duce la obtinerea de monocristale din substante care se descompun in topitura sau care sint volatile).

2. Metode de crestere din faza de vapori:

- prin sublimare (initial utilizata doar ca metoda de laborator, acum indispensabila obtinerii acoperirilor subtiri);
- prin reactii chimice de transport in faza gazoasa, reversibile si ireversibile (se pot obtine monocristale ale unor substante complexe, inaccesibile prin alte metode);
- asociata cu alte tehnici (metoda vapori-lichid-solid).

3. Metode de crestere din gel:

4. Metode de crestere din faza solida:

- prin recristalizare (insuficient exploatarea);
- prin asocierea temperaturilor si presiunilor ridicate (sinteza diamantului).

Obtinerea monocristalelor este mult mai dificila decit cea a materialelor policristaline sau vitroase (amorf), efortul suplimentar fiind justificat numai daca monocristalele au avantaje deosebite in utilizare. Aceste avantaje rezulta din chiar proprietatile acestora. Structura de monocristal ofera unei substante anumite, comportari si proprietati unice, uneori cu totul nebanuite si inaccesibile in afara acestui mod de prezentare. Astfel, utilizarea acestora a permis efectiv lansarea unor domenii de virf in multe industrii si in cercetare.

O incercare de grupare a monocristalelor utilizate se poate face dupa proprietatea (unica sau nu) predominanta care este exploatarea:

a) uniformitatea structurala:

- reproductibilitatea proprietatilor fizice: duritate, rezistenta la uzura si la abraziune, proprietate interesind constructia: paletelor pentru turbine (metale), a lagarelor (safir), a filierelor de tragere (diamant), a corpurilor abrazive ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, carburi, diamant);
- perfectiunea retelei: monocromatoare si colimatoare pentru neutroni (metale, grafit), dispozitive de difractie pentru raze X (fluorura de litiu).

b) proprietati optice:

- transmisia ridicata in UV si IR si transparenta fara aparitia difuziei fata de undele electromagnetice, face ca monocristalele halogenurilor alcaline sau alcalino-pamintoase sa fie ideale pentru confectionarea lentilelor si a ferestrelor optice;
- indicele de refractie ridicat, rezistentele mecanice, culoarea si dispersia luminii pentru bijuterii (smarald, rubin, rutil, spineli, titanat).

c) proprietati izolatoare:

- folosite ca atare (monocristale de mica) sau ca suportii izolatori. Monocristalele de safir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) si cele de spinel constituie suportul izolator preferat pentru circuitele de tip SOS (silicon on sapphire).

In afara de aceste proprietati oarecum generale, monocristalele prezinta si o gama larga de proprietati specifice, anizotropice: dubla refractie, piezoelectricitate, piroelectricitate, proprietati feroelectrice, electrooptice si optice neliniare, fero si ferimagnetice, magnetoptice, feroelastice, etc.

Astfel monocristalele de calcit, gips, NaNO_3 , cuarț se folosesc ca polarizatoare, cele de cuarț sau niobat de litiu (LiNbO_3) pentru filtrele de rezonanta si dispozitivele de intirziere. Monocristalele de cuarț, niobat si tantalat de litiu (LiTaO_3) mai sint folosite si la constructia dispozitivelor piezoelectrice cu unda elastica de suprafata. In acelasi scop se folosesc depunerile monocristaline de ZnO sau AlN pe safir.

Filtrele pentru microunde sint construite pe baza monocristalelor din familia granatelor (in special granatul de ytriu si de fier).

Monocristalele de PbMoO_4 , PbMoO_5 , $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, TeO_2 , $\text{Sr}_{0,75}\cdot\text{Ba}_{0,25}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$, LiGaO_2 , LiGeO_2 sint materiale piezoelectrice cu functii acustooptice pentru constructia dispozitivelor deflectoare, modulatori sau procesoare de semnal. Pentru dispozitivele de intirziere de semnal se foloseste monocristalul feroelectric-feroelastice de $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$.

La fabricarea unor tipuri de memorii magnetice sint depuse straturi de monocristal de $(\text{Y},\text{Eu},\text{Er})_3(\text{Fe},\text{Ga})_5\text{O}_{12}$ sau de $(\text{Y},\text{Gd},\text{Tm})_3(\text{Fe},\text{Gd})_5\text{O}_{12}$ pe suprafata [111] a monocristalului nemagnetic de granat de galiu-gadolinu (GGG), $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

La constructia prismelor Nicol se utilizeaza LiF iar a traductoarelor

ultrasonice sarea Rochelle.

Exista si o serie de proprietati care coreleaza cele furnizate de matricea de baza cu cele conferite de unele impuritati aditionate controlat;

- o anumita dirijare a purtatorilor de sarcina; semiconductori, diode, tiristori, transductori, etc, materialele cele mai folosite fiind siliciul, germaniul, arseniura de galiu;

- emitori de radiatie: lasere, masere, fotocelule, convertori, etc. Inicial rubinul ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopat cu Cr^{3+}) a fost primul tip de monocristal utilizat in constructia laserelor; granatul de ytriu (YAG- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) este cel mai interesant material gazda pentru obtinerea laserelor cu dubla pompare. Alte monocristale cu functii laser fac parte din familia molibdatilor si wolframatiilor cu structura de tip scheelit: $\text{CaMoO}_4(\text{Nd}^{3+})$, $\text{SrMoO}_4(\text{Nd}^{3+})$, $\text{CaWO}_4(\text{Nd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Pr}^{3+})$, $\text{SrWO}_4(\text{Nd}^{3+})$, etc.

Includerea impuritatilor aditionate controlat se poate face chiar in decursul procesului de crestere. In cazul unor structuri complexe, impuritatile necesare pot fi incorporate fie printr-o serie de procese de crestere succesive, fie dupa procesul de crestere prin difuzie sau prin implantare de ioni.

Monocristalele filiforme (wiskers-urile) se pot folosi si la obtinerea unor materiale foarte interesante de tip compozit.

Mai trebuie amintit ca, o perspectiva foarte larga se deschide si pentru cresterea monocristalelor in chimia organica.

Se observa din aceasta enumerare departe de a fi exhaustiva, ca utilizarea monocristalelor in domenii atat de variate, se bazeaza, asa cum am mai amintit pe proprietatile specifice ale acestora care depind de substanta din care este crescut monocristalul cit si de calitatea lor. Calitatea unui monocristal este legata de puritatea acestuia (in afara cazului in care monocristalul contine in mod voit impuritati-pe post de dopanti) si de prezenta defectelor. Daca problema impuritatilor poate fi abordata si rezolvata din punct de vedere tehnologic, cea a defectelor este ceva mai complicata, deoarece acestea nu pot fi eliminate total. In general se accepta prezenta unei anumite cantitati de defecte intr-un monocristal, cantitate ce trebuie corelata cu domeniul lui de utilizare. Eforturi deosebite pentru eliminarea acestor defecte se fac numai in cazurile in care, calitatea unui monocristal trebuie sa fie foarte mare (justificata insa de o intrebuintare speciala).

O alta proprietate care tine oarecum de calitatea unui monocristal, o reprezinta marimea acestuia. Problemele ridicate insa de marime sint extrem de complexe, aceasta fiind influentata de metoda aleasa, de faza de nutritie, de conditiile de crestere si de o serie intrega de alti factori (unii dintre ei aleatori).

Corelarea dintre cresterea monocristalelor (prepararea materialelor), caracterizarea si proprietatile acestora poate fi redată schematic astfel (fig.1):

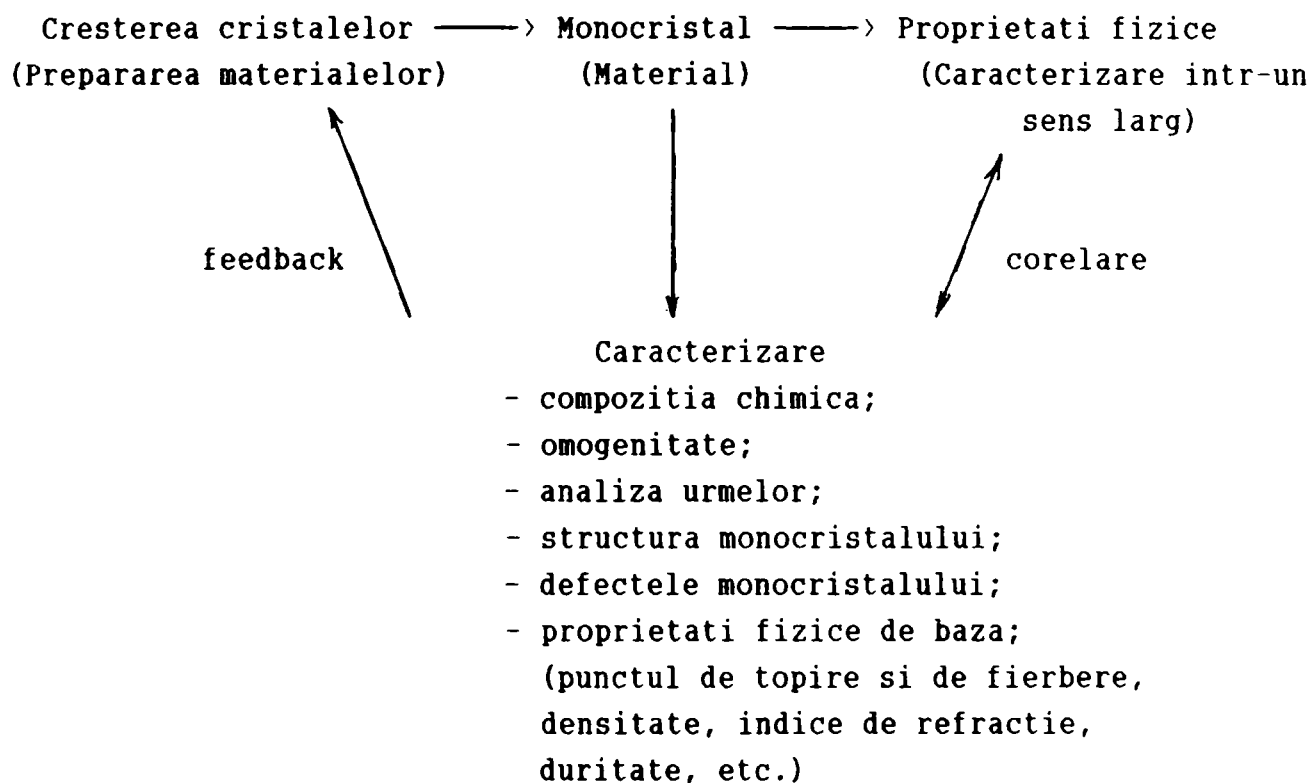


Fig.1. Interrelatia dintre cresterea, caracterizarea si proprietatile monocristalului.

O caracterizare atenta trebuie facuta tuturor monocristalelor, rezultatele obtinute fiind utilizate de catre producator pentru a optimiza tehnica de crestere a acestora. Aceasta caracterizare mai este necesara si pentru validarea oricarei masuratori fizice.

Chiar si aceasta introducere scurta releva complexitatea proceselor de crestere, complexitate care se rasfringe mai ales asupra dificultatii de a elabora partea teoretica a fenomenelor, in conditiile in care cele mai interesante materiale se obtin in conditii extreme (temperaturi ridicate de topire sau de vaporizare, atmosfere controlate, etc.), ceea ce face ca urmarirea proceselor si mai ales masuratorile experimentale asupra acestora sa fie foarte dificile.

Rezultatele obtinute, prin calitatile deosebite ale acestor cristale justifica insa eforturile facute.

CAPITOLUL II

Procedee si tehnologii de obtinere a monocristalelor din topitura

II.1. Presentare generala

Desi nu se pot stabili reguli riguroase la evaluarea generala a unei metode de crestere, totusi urmatoarele criterii sint importante pentru orice apreciere:

- a. universalitatea, adica numarul de materiale la care se poate aplica metoda aleasa;
- b. marimea si calitatea monocristalelor obtinute;
- c. necesarul de aparatura, materii prime si materiale;
- d. timpul investit, complexitatea fundamentarii teoretice si volumul de experimentari necesare;
- e. costul, raportat la monocristalul sau acoperirea monocristalina de calitate acceptabila obtinute, in ceea ce priveste aplicatiile industriale (ceea ce, de fapt, este in acest caz factorul esential).

Obtinerea monocristalelor din topitura se incadreaza in gama mai larga a metodelor de crestere din faza lichida si se realizeaza prin deplasarea foarte lenta a echilibrului topitura-solid spre faza solida.

O estimare generala, arata ca peste 80% din materialele monocristaline care sint disponibile comercial, sint produse prin aceste procedee. Impresionanta este si ponderea cantitativa a acestora (numai monocristalele de safir si rubin se produc in cantitati de citeva sute de tone anual).

Toate metodele de crestere din topitura se bazeaza pe racirea lichidului sub temperatura lui de inghetare (deci pe subracirea topiturii). In mod normal un astfel de proces duce la obtinerea unei mase policristaline, dar daca el este condus cu multa atentie se poate genera propagarea unui monocristal.

Metodele de crestere din topitura pot fi grupate (oarecum arbitrar) in trei grupe mari.

In prima grupa, materialul (substanta) din care se va obtine monocristalul este topit intr-o incinta inchisa (creuzet), aflata suspendata intr-un cuptor. Topitura rezultata este racita progresiv, intr-un gradient de temperatura strict controlat, pornind de la un capat al creuzetului. Racirea se face prin:

- a. coborirea lenta a incintei intr-un cuptor cu gradient de temperatura controlat;

b. deplasarea lenta a cuptorului cu gradient de temperatura controlat si mentinerea fixa a incintei;

c. mentinerea fixa a cuptorului si a incintei si racirea lenta a cuptorului.

Cristalizarea incepe, in general, de la baza incintei prevazuta cu un mic capilar. Daca forma capilarului este corect aleasa, se va forma initial un mic germene monocristalin de la care se va propaga in continuare cresterea monocristalului, in cazul in care conditiile de lucru au fost bine alese. Caldura latentă de solidificare care se degaja pe masura ce creste monocristalul se va elimina prin conductie, prin cristalul solid si prin creuzet. Principala caracteristica a acestui procedeu consta in faptul ca o parte din interfata solid-lichid este in contact cu incinta. Acest fapt poate avea avantaje - forma monocristalului poate fi complet controlata de forma incintei - si dezavantaje - contactul cu creuzetul poate genera aparitia de tensiuni interne in monocristal, sau poate duce la aparitia unor noi germeni de cristalizare cu orientari diferite.

Aceste dezavantaje pot fi inlaturate folosind metodele de crestere din a doua grupa. In aceasta, substanta supusa cresterii este topita intr-un creuzet (deschis la un capat), iar cresterea cristalului incepe de la suprafata libera a topiturii, evitindu-se contactul acestuia cu creuzetul. Pe masura cresterii, monocristalul format este tras foarte incet afara din creuzet, astfel incit interfata solid-lichid sa se situeze chiar deasupra nivelului topiturii. In a doua varianta, monocristalul creste liber chiar in creuzet, prin racirea treptata a topiturii, pornind de la un germene de cristalizare situat pe suprafata. Astfel se indeparteaza sursa de aparitie a tensiunilor interne si formarea altor germeni, dar ambele grupe de metode sufera de acelasi dezavantaj comun. Este imposibil de oprit interactiunea care apare intre topitura (de multe ori foarte agresiva) si materialul incintei sau creuzetului, ceea ce duce la impurificarea acesteia si indirect la impurificarea monocristalului crescut.

Din acest motiv, a treia grupa de metode elimina complet creuzetele. Topitura se formeaza liber (in general intr-o flacara sau in plasma) si este sustinuta de catre propria ei faza solida formata (monocristalul). Germenul de cristalizare este plasat pe o tija suport (dintr-un material refractar), ce este coborita cu o viteza egala cu viteza de crestere a monocristalului. Topitura se adauga in mod continuu, in cantitati foarte mici, pe acest germene (materia prima de crestere, pulverulenta, este si ea alimentata in mod continuu in instalatia de topire). In aceasta categorie de metode este inclusa si topirea zonara ("metoda zonei plutitoare"), in care materialul supus cresterii este fasonat sub forma unei bare (si eventual presinterizat). Incepind de jos, printr-o incalzire focalizata, o portiune a barei este adusa in faza topita. Aceasta zona se deplaseaza, foarte incet pe verticala, fiind mentinuta intre

cele doua zone solide numai de catre tensiunea superficiala a topiturii.

O categorie aparte de cresteri din topitura, o reprezinta metodele bazate pe solutiile de temperaturi ridicate. Acestea nu sint solutii adevarate, ci niste topituri in care substanta din care va fi crescut monocristalul este una dintre componente. In acest caz, ea poate fi considerata a fi solutul, iar celelalte substante care formeaza topitura (in general substante sau compusi cu proprietati fondante) reprezinta solventul. Cristalizarea apare cind solutia ajunge la suprasaturarea critica (utilizind in acest scop diverse variante).

II.2 Baze teoretice

In general, este bine sa cunoastem natura legaturilor chimice si tipul de retea a monocristalului care urmeaza sa fie crescut. Cunoasterea structurii acestuia ne poate indica tipul de habitus la care ne putem astepta. De exemplu, substantele care cristalizeaza in clasele de simetrie joasa pot crea probleme din cauza anizotropiei proprietatilor lor termice. Pentru astfel de substante, cea mai potrivita cale este cea a cresterii pe o directie paralela cu axa de simetrie cea mai inalta. Deasemeni, la cristalele fara centre de simetrie, inversarea directiei de crestere poate elimina anumite probleme. De obicei, calea care urmeaza sa fie aleasa se va stabili numai dupa incercarile preliminare de crestere.

II.2.1 Defectele retelei cristaline

Intr-un cristal real pot exista trei categorii de defecte:

- defecte de structura de dimensiune zero (punctiforme),
- defecte unidimensionale (liniare, dislocatii) si
- defecte bidimensionale (de suprafata).

II.2.1.1. Defecte punctiforme

Acestea sint:

- a) vacantele (defecte Schottky), ele reprezinta noduri ale retelei cristaline neocupate de catre particulele componente ale acesteia;
- b) particulele interstitiale (defecte Frenkel), ele ocupa locuri intre planele nodale;
- c) noduri ocupate gresit (de exemplu, intr-un compus binar AB unele noduri din retea corespunzatoare lui A sint ocupate cu B sau invers);
- d) impuritatile (care pot ocupa in retea pozitiile interstitiale sau pot substitui particulele proprii ale retelei in pozitiile nodale).

Toate aceste defecte formeaza clasa defectelor de echilibru, ele aflindu-se in echilibru termodinamic cu cristalul, concentratia lor depinzind de temperatura. Din aceasta cauza, aceste defecte nu pot fi niciodata eliminate total.

Defectele de echilibru ne intereseaza numai in masura in care ele afecteaza relatiile fazale (vezi II.2.2.), sau modifica procesul de incorporare al impuritatilor (in cazul doparilor).

Intrucit procesul de crestere al unui monocristal nu este un proces de echilibru, este de asteptat ca, concentratia reala a acestor defecte sa difere de cea de la echilibru.

II.2.1.2. Dislocatiile

Nu sint defecte de echilibru si ca atare ele pot fi indepartate. Pot fi definite ca perturbari ale unuia sau mai multor plane reticulare in directiile de densitate reticulara maxima. Exista doua categorii limita de dislocatii: liniare sau in trepte si elicoidale (pot aparea insa si tipuri combinate).

Aceste defecte sint importante in procesul de crestere, deoarece ele pot fi uneori promotoarele acestuia. Din pacate, pot avea un efect negativ considerabil asupra proprietatilor monocristalului (pot afecta de exemplu, duritatea, difuzia sau precipitarea impuritatilor, etc.).

Cauzele aparitiei dislocatiilor sint extrem de numeroase. Citeva ar fi urmatoarele: propagarea acestora din germenle de cristalizare (de aceea acesta trebuie selectionat cu multa atentie); aparitia lor: la punctul de contact dintre germene si topitura; prin solicitari termice sau mecanice; in urma unor schimbari de compozitie; datorita instabilitatii interfetei de crestere, etc.

Totusi, in unele cazuri, prezenta dislocatiilor poate fi benefica si desi tendinta generala este de a mica concentratia acestora, uneori poate fi necesara introducerea unui numar controlat de dislocatii in timpul cresterii.

II.2.1.3. Defecte de macla

Sint defecte de suprafata si nu sint defecte de echilibru. Se manifesta ca o reflectie sau o rotatie a retelei si apar datorita faptului ca, in unele retele, atomii pot avea mai multe alternative la ocuparea unor pozitii. In conditii de stress, ocuparea acestor pozitii alternative poate duce la o energie totala a sistemului mai scazuta.

Maclele pot apare in timpul procesului de crestere (datorita stress-ului de la interfata), in timpul procesului de racire (prin stress mecanic sau termic, dar care pot fi evitate) sau la o tranzitie de faza (caz in care sint necesare procedee speciale de crestere).

S-a amintit ca prezenta defectelor influenteaza calitatea unui monocris-

tal. Intrucit defectele de echilibru nu pot fi eliminate total, eforturile se fac pentru micșorarea concentrației defectelor de neechilibru (și în special al dislocațiilor). Se considera ca un monocristal este de calitate bună, dacă concentrația dislocațiilor este de ordinul 10^2 dislocații/cm². Concentrația dislocațiilor se evaluează prin microscopie electronică sau prin topografie cu raze X.

II.2.2. Relațiile fazale

Vom trece în revista doar conceptele de bază ale teoriei fazale care sînt necesare pentru a înțelege creșterea din topitură.

Diagrama de echilibru a unui sistem binar A-B este redată în figura 2 (compusul binar format este AB):

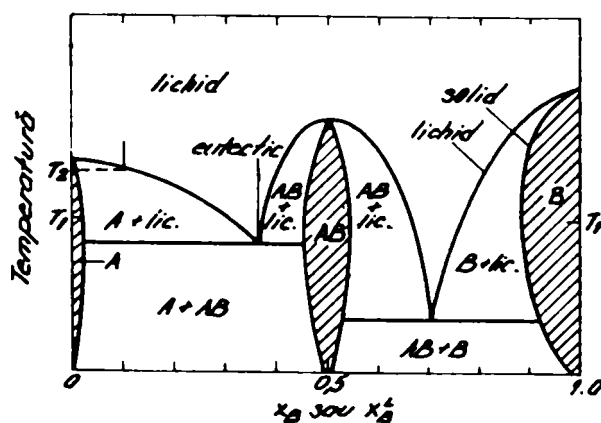


Fig.2. Diagrama de echilibru schematică. Compoziția este redată prin fracții molare (atomice).

Zonele hasurate reprezintă fazele solide care ar putea da monocristale. Putine substanțe au domeniile de compoziție ale fazei solide atât de largi ca cele din diagramă. Se considera însă ca în general, toți compuşii solizi pot prezenta unele variații ale compoziției.

Din diagramă, rezulta că un monocristal crescut dintr-o topitură cu $x_B^L > 0,7$ (exponentul L-marchează faza lichidus) va avea aceeași structură cu cel crescut din B pur, dar va conține și o anumită cantitate de A. Deci cele două monocristale vor avea constante de rețea diferite. Cantitatea de A conținută în B poate fi calculată prin intermediul coeficientului de segregare K_A , definit ca proporția de X_A din X_A^L .

Acești coeficienți prezintă în general, o variație relativ lentă cu compoziția (în cazul creșterilor din topitură, cercetătorii folosesc pentru K termenul de coeficient de distribuție).

În acest caz, faza solidă AB poate fi scrisă mai corect AB_x , unde

1,2 > x > 0,82. Dacă rețeaua cristalină a compusului AB are nodurile ocupate în mod egal de către A și B, această variație de compoziție se poate explica prin prezența defectelor punctiforme (vezi II.2.1.1).

Pentru soluțiile diluate, compoziția fazei lichide poate fi redată în general, printr-o relație de forma:

$$x_A^L = x_0 e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (2.1)$$

unde: x_0 = constantă;

ΔH = căldura de dizolvare;

R = constantă universală a gazelor;

T = temperatura absolută.

De exemplu, pentru topitura cu $x_A^L = 0,1$ (fig.2), la temperaturi peste T_2 , topitura este perfect stabilă. La răcirea sub T_2 , sistemul își reduce energia separându-se într-o fază lichidă și una solidă. Cantitatea de energie astfel eliberată este proporțională cu $T_2 - T = \Delta T$, unde T este temperatura reală. Această energie asigură forța motrice a creșterii cristalului. Prin intermediul ecuației (2.1) se poate arăta că această forță este proporțională și cu $\Delta x_A / x_A^L$, unde Δx este diferența dintre valoarea reală și cea de echilibru a lui x_A^L , la temperatura la care a fost răcită topitura.

Pentru cercetătorii care se ocupă de creșterea monocristalelor, prezintă interes relațiile fazale dintre componentii principali ai sistemului, care furnizează relații despre solubilități și puncte de topire și relațiile fazale dintre componentii secundari, care dau coeficienții de segregare.

II.2.3. Cinetica proceselor de creștere

Se ocupă cu teoriile de creștere la scară atomică a cristalelor.

În cele ce urmează, vor fi descrise pe scurt câteva mecanisme de creștere cu precizarea că, în decursul unui proces de creștere pot apărea mai multe tipuri de mecanisme, dintre care unul va fi dominant.

Cunoașterea mecanismelor cinetice de creștere are o importanță practică, deoarece acestea, guvernează modificările vitezei de creștere ca rezultat al schimbării condițiilor, afectând și modul în care sunt incorporate impuritățile. De asemenea influențează și stabilitatea interfetelor de creștere.

Trebuie subliniat însă, că aceste mecanisme tratează statistic procesele de creștere (care sunt guvernate de natura interfetei solid-lichid).

II.2.3.1. Forta motrice

Cristalele cresc, deoarece numai așa poate fi micșorată entalpia liberă totală. Forta motrice a cristalizării va fi deci, diferența dintre entalpia liberă a solidului și cea a lichidului suprasaturat sau suprarăcit (ΔG). Pentru unitatea de volum, putem scrie:

$$\Delta G_v = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

unde: ΔH = entalpia (soluției sau topiturii și care depinde de tipul lichidului);

ΔS = variația de entropie implicată.

În cazul unei soluții, ΔG_v se mai poate exprima și ca:

$$\Delta G_v = aRT \ln \frac{C}{C_e} \quad (2.3)$$

unde: C = concentrația;

C_e = concentrația soluției la echilibru pentru temperatura T ;

a = numărul de ioni care rezultă dintr-o moleculă dizolvată.

La o tratare mai riguroasă ar trebui adăugați la ΔG_v și alți termeni (de exemplu, un termen ce ține seama de modificarea caldurii specifice la solidificare și care influențează entalpia de tranziție).

II.2.3.2. Morfologia cristalului

În mod frecvent cristalele sunt mărginite de către fețe plane.

La temperatură și presiune constantă, entalpia liberă a unui cristal care conține un anumit număr de atomi (fix), poate fi modificată numai prin schimbarea ariei exterioare. Forma de echilibru a unui cristal va fi aceea pentru care $\int \gamma_s dA$ este minimă (γ_s = entalpia liberă superficială pe unitatea de suprafață, când aria acesteia este A). Valoarea lui γ_s pentru o anumită suprafață depinde de densitatea legăturilor libere de pe aceasta. O determinare a lui γ_s se poate face dacă alăturăm energiei unei legături, entalpia de evaporare (sa presupunem că la evaporare, un atom care părăsește suprafața va rupe jumătate

din legaturile pe care le-ar avea in interiorul solidului). In acest caz se poate deduce o relatie aproximativa pentru r_s :

$$r_s = \left(1 - \frac{w}{u}\right) \Delta H_v N_0^{2/3} \quad (2.4)$$

unde: u = numarul de vecini apropiati ai unui atom situat in interiorul solidului;

w = numarul de vecini ai unui atom situat la suprafata aceluiasi solid;

ΔH_v = entalpia de evaporare a solidului la 0 K;

N_0 = numarul de atomi din unitatea de volum.

Forma cristalului poate fi determinata prin reprezentarea lui r_s in functie de orientare.

Forma unui cristal aflat in crestere este mult mai greu de analizat. Cert este ca, entalpiile libere superficiale au inca un rol important. De exemplu, daca diferenta dintre entalpiile libere maxime si minime sint de la 1 pina la 2 procente, cristalul va avea in mod normal fete usor curbate, daca diferenta este de 4 pina la 10% pot apare si citeva fete plane, pentru 15 pina la 25% cristalul va fi probabil poliedric cu unele colturi rotunjite; diferente pina la 30% duc in mod sigur la un cristal de forma poliedrica cu colturi ascutite. In absenta unor factori restrictivi evidenti (contactul cu incinta de crestere, gradienti de temperatura sau concentratie mari), forma unui cristal va fi determinata de catre fetele cu cresterea cea mai lenta (in decursul procesului de crestere, fetele cu crestere rapida pot chiar sa dispara, raminind doar cele cu crestere lenta).

Nu numai ca fetele unui cristal au viteze de crestere diferite, dar si aceste viteze se pot modifica in diferite moduri si in functie de suprasaturatie. Deci modificarea suprasaturarii prin modificarea vitezelor relative de crestere poate duce la schimbarea habitusului unui cristal. Un efect remarcabil asupra vitezelor de crestere il au si impuritatile sau aditivii de crestere.

II.2.3.3. Tipuri posibile de interfata

Procesele care apar in timpul cresterii sint guvernate la scara atomica de natura interfetei solid-lichid. Tranzitia dintre faza solida spre cea lichida (pornind din faza solida si trecind succesiv peste straturile de atomi pina la atingerea fazei lichide) se poate face in doua moduri: discontinuu, la nivelul unui plan de atomi (un strat de atomi apartine solidului iar cel imediat urmator lichidului), sau in mod continuu peste mai multe plane (in acest caz, apar mai multe straturi care nu vor apartine in totalitate nici solidului, nici lichidului).

In primul caz vom avea o interfata de tranzitie neta, iar in cel de-al doilea o interfata de tranzitie difuza (fig. 3). Toate datele disponibile despre cinetica proceselor de crestere a cristalelor, culese din activitatea practica, par sa certifice numai existenta interfetelor de tranzitie neta.

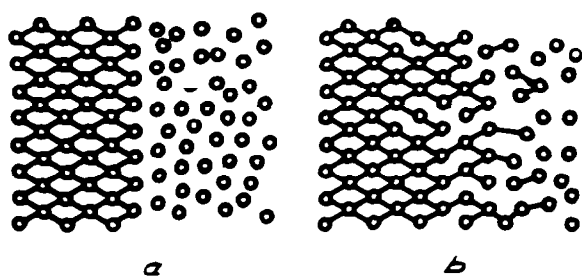
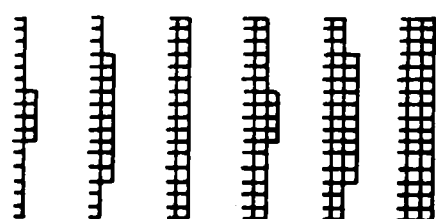


Fig.3 Tipuri de interfata. Solidul este reprezentat in stanga iar lichidul in dreapta imaginii:
a) interfata de tranzitie neta
b) interfata de tranzitie difuza

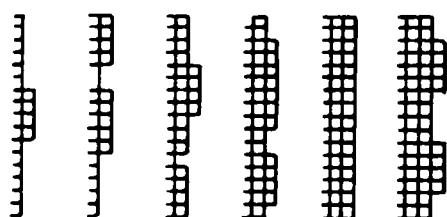
Mai trebuie amintita si posibilitatea existentei unui film de solut (cu o concentratie ridicata) adsorbit la suprafata solidului (cu exceptie pentru cazul ipotetic al unor topituri absolut pure).

Interfetele de tranzitie neta se subdivid in trei clase:

a) **unice** (alti cercetatori utilizeaza termenul de netede) perfecte - pe o astfel de interfata atomii fazei lichide nu se pot adauga in mod singular ci doar in grupuri (aglomerari). Dimensiunea minima a unei astfel de aglomerari care se poate fixa pe interfata este cea a nucleului critic. Formarea acestuia necesita o abatere destul de mare de la echilibru, astfel incit ΔT sau $\Delta X/X$ (deci forta motrice) trebuie sa fie mari, dar odata format, acesta se va dezvolta usor. Dependenta de subracire a vitezei de crestere poate fi diferita pentru diferitele marimi ale nucleilor critici si viteza lor de dezvoltare. In tabelul 1 sint trecute expresiile vitezei de crestere pentru 4 cazuri limita. Figura 4 ilustreaza procesele descrise.



a)



b)

Fig. 4 Procesul de crestere al unei interfete - unica perfecta:

a) cu viteza mare de crestere laterala - in stanga este ilustrat un nucleu critic format, apoi restul schemelor indica succesiunea etapelor de crestere;

b) cu viteza mica de crestere laterala - se formeaza mai multi nucleii critici, iar un nou nucleu format se poate atasa unui nucleu anterior, chiar inainte ca stratul acestuia sa fie completat.

b) unice imperfecte - in acest caz necesitatea formarii nucleilor critici poate disparea (vezi fig. 5) si viteza de crestere devine proportionala cu numarul de imperfectiuni (de pozitii imperfecte) si cu viteza de crestere laterala fata de aceste pozitii. Tabelul 1 contine cîteva expresii pentru vitezele de crestere in acest caz.

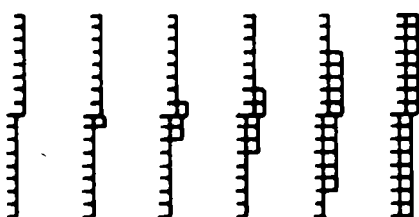


Fig. 5 Procesul de crestere al unei interfete - unica imperfecta.

c) rugoase - pe acestea atomii sau moleculele se pot fixa aleator, unul cîte unul (sau una cîte una) ca in figura 6. Tabelul 1 arata expresiile vitezei de crestere si pentru aceste cazuri.

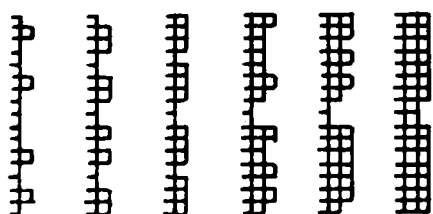


Fig.6 Procesul de crestere al unei interfete - ruoasa

Problema determinarii clasei din care face parte interfata de tranzitie neta, a fost rezolvata prin teoria lui Jackson [75]. Elaborarea acesteia s-a bazat doar pe cunoasterea entropiei de topire (sau de dizolvare) si a vecinatilor unui atom.

Tabelul 1. Expresiile vitezei de crestere pentru diferite tipuri de interfata.

Tipul interfetei	Expresia vitezei de crestere
1. Unica perfecta	
a. Nuclei mari, dezvoltare lenta	$A_1 \Delta T^{2/3} e^{-\frac{B_1}{\Delta T}}$
b. Nuclei mari, dezvoltare rapida	$A_2 \cdot e^{-\frac{B_2}{\Delta T}}$
c. Nuclei mici, dezvoltare lenta	$A_3 \cdot \Delta T^{1+1/3 \cdot n^*}$
d. Nuclei mici, dezvoltare rapida	$A_4 \cdot \Delta T^{1+n^*}$
2. Unica imperfecta	
a) fractiune constanta a pozitiilor disponibile	$A_5 \Delta T$
b) dislocatie elicoidala la subracire lenta	$A_6 \Delta T^2$
c) dislocatie elicoidala la subracire rapida	$A_7 \Delta T$

567261
1.5141

Tipul interfetei	Expresia vitezei de crestere
3. Rugoasa	
a) subracire lenta	$A_8 \Delta T$
b) subracire rapida	$A_9 (1 - e^{-\frac{B \cdot \Delta T}{3}})$

Desi din punct de vedere teoretic sint posibile mai ales interfetele rugoase, in practica vor fi mult mai obisnuite cele netede (in particular, in cazul cresterii din solutie), deoarece interfetele rugoase tind sa aiba entalpii libere mai ridicate. Dar in cazul interfetelor unice (netede), pentru a depasi contributia energiei superficiale la entalpia libera, mai multi atomi trebuie sa se fixeze simultan pe aceasta, adica sa se formeze un nucleu bidimensional. Pe de alta parte, pe suprafetele rugoase se pot fixa si atomi singulari (sau molecule).

Interfetele de tranzitie difuza asigura o trecere lenta de la faza solida la cea lichida. Se considera (Roitburd) ca, un cristal crescut prin intermediul unei astfel de interfete este rezultatul unui efect cooperatist, asemanator cu cel al deplasarii unui perete de domeniu intr-un material magnetic.

Cahn elaboreaza cea mai buna teorie asupra acestui tip de crestere, deosebind trei modalitati distincte [75]:

a) o interfata care inainteaza perpendicular pe ea insasi, in absenta treptelor. Pentru aceasta conditia impusa va fi ca:

$$-\Delta G_v > \frac{\pi \sqrt{\sigma} g_{\max}(x)}{a} \tag{2.5}$$

b) o crestere bazata pe dislocatii elicoidale sau printr-o nucleatie bidimensionala. In acest caz:

Nota: A_i si B_i sint constante specifice fiecarui tip de proces. A_i este in general o functie de temperatura si valoarea ei descreste incet pe masura ce temperatura scade.

n^* este numarul de particule (atomi, molecule, ioni) din nucleul critic.

$$0 < -\Delta G_v < \frac{\gamma_0 g_{\max}(x)}{a} \quad (2.6)$$

c) o crestere prin intermediul unei regiuni de tranzitie daca:

$$\frac{\gamma_0 g_{\max}(x)}{a} < -\Delta G_v < \frac{\pi \gamma_0 g_{\max}(x)}{a} \quad (2.7)$$

unde: γ_0 = valoarea minima a functiei periodice care descrie entalpia libera superficiala a solidului;

$g_{\max}(x)$ = valoarea maxima a unei functii periodice ce depinde de distanta (x), de numarul de straturi ocupat de interfata difuza si de distanta dintre acestea (a).

Desi aceasta teorie are limitarile ei, furnizeaza o descriere convenabila a procesului de descompunere spinodala, si da o explicatie a imposibilitatii de cristalizare a sticlelor.

Pina in prezent, se pare ca totusi datele experimentale existente asupra cineticii procesului de cristalizare, se pot explica, aparent, pe baza interfetelor de tranzitie neta.

Mai poate fi luat in considerare si un alt criteriu de clasificare al interfetelor si anume cel al perfectiunii: o interfata imperfecta (de exemplu cea care are o dislocatie elicoidala) va avea in permanenta trepte de crestere. Astfel de interfete se vor comporta diferit in practica, in comparatie cu cele perfecte.

Astfel, numarul factorilor care hotarasc tipul interfetei creste la patru: cu tranzitie neta sau difuza, cu sau fara film adsorbit, unica sau rugoasa, perfecta sau imperfecta. Deci, in teorie, ar trebui considerate 16 tipuri diferite de interfete. Din fericire multe dintre acestea se comporta asemanator, de aceea in mod real se considera doar cele 4 tipuri pe care le-am discutat. Pentru acestea se poate obtine o expresie generala pentru viteza de crestere de forma:

$$f = A(\Delta G_v)^n \cdot e^{-\frac{B}{T}} \cdot e^{-\frac{mB'}{T\Delta G_v}} \quad (2.8)$$

unde: A, B, B' = in mod normal sint constante, desi pot fi si functii care variaza incet cu temperatura iar B' poate fi o functie constanta pe intervale;

m = parametru egal cu 0 sau 1;

n = exponent egal cu 0, 2/3, 1 sau $1+1/3 \cdot n^*$, unde n^* este un numar intreg pozitiv.

Entalpia libera ΔG_v este proportionala cu subracirea sau cu suprasaturarea. Bineinteles ca aceste relatii au aplicabilitate limitata, uneori pe un domeniu restrins. Pot apare si cite doua mecanisme deodata, de aceea datele cinetice trebuie privite cu grija pentru a se evita confuziile.

Cu toate acestea, cunoasterea acestor mecanisme este importanta, datorita efectului hotaritor pe care-l au asupra calitatii monocristalelor. Astfel, monocristalele crescute prin interfete unice perfecte (necesitind subraciri mari) nu vor fi aceleasi cu cele crescute prin alte tipuri de interfete, la subraciri mult mai mici.

II.2.3.4. Nucleatia

Reprezinta etapa formarii nucleilor fazei cristaline intr-o topitura subracita sau intr-o solutie suprasaturata, ceea ce duce la scaderea entalpiei libere a sistemului. Totusi, solutia sau topitura pot avea o stabilitate remarcabila, deoarece formarea fazei solide nu are loc decit daca entalpia libera totala a sistemului scade.

Nucleatia poate fi omogena (ea implica numai materialul care urmeaza sa cristalizeze), sau heterogena (implicind si un substrat strain).

O nucleatie omogena apare cind are loc o modificare a entalpiei libere:

$$\Delta G = -V\Delta G_v + \Sigma A_i \gamma_{LS} \quad (2.9)$$

unde: ΔG_v = diferenta dintre entalpia libera a solidului si cea a lichidului raportata la unitatea de volum;

V = volumul nucleului ale carui fete au aria A_i ;

γ_{LS} = energia interfaciala pentru fiecare unitate de suprafata creata la interfata solid-lichid.

Daca nucleul este sferic, iar raza acestuia este r :

$$\Delta G = -\frac{4}{3} nr^3 \Delta G_v + 4nr^2 \gamma_{LS} \quad (2.10)$$

din conditiile de minim se poate deduce raza critica (peste care nucleul poate creste in continuare):

$$r^* = \frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_v} \quad (2.11)$$

si deci entalpia libera critica va fi:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi^3 \gamma_{LS}}{3\Delta G_v} \quad (2.12)$$

In cazul unei nucleatii heterogene alaturi de energia interfaciala γ_{LS} , trebuie considerate si energiile interfaciale lichid-substrat γ_{LS}' si cristal-substrat γ_{SS}' . In cazul unui nucleu cilindric de inaltime h si raza r, inaltimea critica h^* este:

$$h^* = \frac{2\gamma_{LS} + \gamma_{SS}' - \gamma_{LS}'}{\Delta G_v} \quad (2.13)$$

iar raza critica r^* :

$$r^* = \frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_v} \quad (2.13')$$

si deci valoarea critica a variatiei entalpiei libere va fi:

$$\Delta G^* = \frac{4\pi(\gamma_{LS} + \gamma_{SS}' - \gamma_{LS}')\gamma_{LS}^2}{\Delta G_v^2} \quad (2.14)$$

Odata dedusa valoarea critica pentru ΔG^* se poate calcula viteza de formare a nucleilor:

$$\frac{dN}{dt} = N_0 n e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}} \quad (2.15)$$

unde: n = viteza cu care atomii se adauga unui nucleu;
 N_0 = numarul de pozitii disponibile pentru nucleatie;
 k = constanta lui Boltzmann.

Cresterea unui monocristal (fara insamintare) pe baza nucleatiei este dificila. Cea mai comuna modalitate de a realiza astfel de cresteri este aceea de a induce nucleatia intr-un volum limitat, fie prin folosirea unui gradient brusc de temperatura, fie prin initierea nucleatiei intr-un capilar.

II.2.4. Procesele de transport

La o prima aproximare se poate afirma ca, cresterea unui cristal din topitura este controlata de catre transportul de caldura, iar cea din solutie de catre transportul de masa. In practica insa, exista interactiuni intre diversele procese, astfel incit acestea nu pot fi separate usor. Astfel, transportul de masa este important pentru cresterea din topitura, iar transportul de caldura este vital pentru cresterea din solutie.

Cea mai simpla aproximatie care se poate face asupra procesului de transport (fie de masa, fie de caldura), dintr-un lichid in contact cu cristalul in crestere este de a considera masa de lichid perfect omogenizata, existind insa, aproape de interfata solid-lichid un strat de grosime δ in care procesul de transport este guvernata numai de catre difuzie. Deci viteza de crestere depinde de procesul de difuzie prin stratul stationar de separatie dintre solid si lichid. Dependenta dintre viteza de crestere si grosimea δ este dedusa prin teoria stratului de separatie. Grosimea acestui strat depinde de amestecare: grosimea scade pe masura ce procesul de amestecare avanseaza, astfel incit gradientul de concentratie devine tot mai mare si deci, atit curgerea solutului (considerata stationara) cit si viteza de crestere cresc.

In ceea ce priveste procesele de transport din restul fazei lichide, se considera ca acestea au loc mai ales prin convecție.

Efectele proceselor de transport la interfata se concretizeaza in studiul urmatoarelor aspecte legate de crestera cristalului.

II.2.4.1. Etapa vitezei constante de crestere

In sistemele concrete de crestere a cristalelor, viteza de crestere este limitata in parte de catre procesele de transport si in parte de catre mecanismele cinetice.

In cazul cresterii din solutie, pentru viteza de crestere f , se poate deduce urmatoarea ecuatie:

$$\frac{f \delta_s}{V_M D} + \left(\frac{f}{A}\right)^n = \frac{C}{BL} - \frac{C}{e} \quad (2.16)$$

unde: δ_s = grosimea stratului de separatie, dedus in cazul folosirii numarului lui Schmidt;

V_m = volumul molar;
 A = constanta;
 C_{BL} = concentratia stratului in masa de lichid;
 C_e = concentratia solutului in echilibru cu solidul.

Ecuatia (2.16) admite doua solutii limita si anume:

$$f = A(C_{BL} - C_e)^n \quad \text{pentru } \delta_s/D \rightarrow 0 \text{ sau } A \rightarrow 0 \quad (2.17)$$

$$f = \frac{V_m D}{\delta_s} (C_{BL} - C_e)^n \quad \text{pentru } \frac{\delta_s}{D} \rightarrow \infty \text{ sau } A \rightarrow \infty \quad (2.18)$$

Ecuatia (2.17) reprezinta viteza de crestere in cazul in care procesul este controlat de factorii cinetici iar ecuatia (2.18) cind procesul este controlat de catre difuzie.

In cazul cresterii din topitura, relatia dintre viteza de crestere si transportul de caldura este data de conditia de separatie:

$$\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial z} = \lambda_L \frac{\partial T_L}{\partial z} + \rho_f L \quad (2.19)$$

unde: λ_s, λ_L = conductivitatea termica a fazei solide, respectiv al celei lichide;

ρ_f = densitatea fazei lichide;

T_s, T_L = temperatura fazei solide, respectiv a celei lichide;

z = axa fata de care solidul se deplaseaza paralel;

L = caldura latentă.

II.2.4.2. Coeficientul efectiv de segregatie

In cazul unui cristal in care este incorporata o impuritate, ce are coeficientul de segregatie diferit de unitate, va apare un efect similar cu cel al stratului de separatie. Daca $K > 1$, solutul va saraci, iar cantitatea cu care aceasta se saraceste va creste cu sporirea vitezei de crestere, astfel incit, coeficientul aparent de segregatie va scadea. Pentru $K < 1$, cantitatea de solut respinsa va trebui sa difuzeze de la interfata, astfel incit, coeficientul aparent de segregatie va creste pe masura ce sporeste viteza de crestere.

Pentru determinarea coeficientului efectiv de segregatie trebuie rezolva-

ta ecuatia diferentiala:

$$D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + f \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (2.20)$$

pentru care cea mai adecvata solutie va fi:

$$K_{ef} = \frac{K^*}{K^* + (1 - K^*) e^{-\frac{f \delta_s}{D}}} \quad (2.21)$$

unde: K^* = coeficientul de segregatie al interfetei.

O data determinata valoarea lui K_{ef} , se poate calcula distributia solutului din cristalul crescut.

In cazul cresterii din topitura, determinarea lui K_{ef} este mult mai dificila.

In concluzie, rezulta ca daca viteza de crestere se modifica, sistemul atinge rapid un nou echilibru dinamic. Astfel procesul de crestere are si etape nestationare. In cazul cresterii din topitura, se considera ca aceste etape nestationare apar datorita variatiilor in curgerea de caldura.

Pentru exemplificare, consideram cazul unui cristal care pentru a creste, necesita indepartarea caldurii latente din sistem. Daca caldura latentă produsă pe unitatea de volum de cristal crescut este ΔH_v , atunci viteza de producere a caldurii pe unitatea de suprafata, la interfata de crestere este $f \Delta H_v$. In lichid si solid apar deasemeni fluxuri de caldura care trebuie sa se echilibreze, deci:

$$f \Delta H_v = \lambda_s \cdot \frac{dT_s}{dx} - \lambda_L \cdot \frac{dT_L}{dx} \quad (2.22)$$

In lichid, va exista un strat de separatie termic (similar cu cel de concentratie). O modificare a omogenizarii sau a temperaturii in masa de lichid produce deci, o modificare a gradientului de temperatura dT_L/dx , si cum aceasta modificare nu va fi in mod normal echilibrata de exact aceeasi modificare a lui dT_s/dx , conform ecuatiei (2.22) viteza de crestere se va schimba. Si cum coeficientul de segregatie al solutului este o functie de viteza de crestere, o astfel de modificare a lui f va duce si la modificarea concentratiei solutului. Deci, daca vrem ca, cristalele crescute sa fie uniforme, este

important sa mentinem constante toate conditiile de crestere. Aceasta problema este in parte una de tehnologie, ea putind fi rezolvata prin utilizarea unor instalatii de crestere bine proiectate.

Deasemeni, transportul de caldura poate avea un efect important si asupra calitatii monocristalului, gradientii de temperatura guvernind aparitia tensiunilor in cristal si densitatea de dislocatii.

II.2.4.3. Stabilitatea interfetei

O interfata este stabila daca ea isi mentine aceeaasi forma ca cea a cristalului care creste. Pe o interfata instabila, cu timpul apar adincituri si ridicaturi. O crestere neregulata de acest tip va duce la includerea de faza lichida in cristal, fenomen indezirabil. Chiar si in cazul cristalelor crescute din topitura, inghetarea unei picaturi de lichid va produce tensiuni nocive, iar fenomenul de voalare (adica includerea de picaturi de solvent) este un defect binecunoscut in cazul cresterii din solutie.

Criteriul de stabilitate considera ca o protuberanta sau o adincitura care se formeaza pe interfata de crestere trebuie sa dispara, pe masura ce cresterea avanseaza. Iregularitatile care pot apare pe fetele de crestere se pot datora unor distributii nepotrivite fie a temperaturii, fie a concentratiei. Considerarea cauzelor care provoaca instabilitatea interfetei si deducerea limitelor permise pentru etapele de crestere stabila se poate face utilizand trei modalitati diferite de abordare:

a) Utilizarea supraracirii:

O interfata este considerata instabila daca supraracirea (diferentele dintre temperatura de echilibru T_e si temperatura efectiva T) creste pe masura ce ne deplasam de la interfata spre lichid (se face presupunerea ca viteza de crestere creste cu supraracirea).

In cazul cresterii din topitura pura, instabilitatea poate apare datorita evolutiei caldurii latente, daca viteza de crestere este prea mare. In acest caz criteriul de stabilitate va fi:

$$f < \frac{\lambda_s}{L} \cdot \frac{\partial T_s}{\partial x} \quad (2.23)$$

in care gradientul $\partial T_s / \partial x$ (al solidului) este fixat de conditiile de separatie.

In cazul cresterii din solutie va apare un gradient de concentratie la interfata, iar solventul va fi respins de catre fata care creste. Relatia pentru o crestere stabila este in acest caz mult mai complicata.

b) Utilizarea gradientului vitezei de crestere.

Pentru cresterea din solutie, criteriul de stabilitatea poate fi:

$$\frac{df}{dx} < 0 \quad (2.24)$$

unde: x = distanta in lichid.

Pentru cresterea din topitura conditia de stabilitate devine:

$$\frac{\partial T}{\partial x} > 0 \quad (2.25)$$

pentru valori mici a lui ΔT . Pentru valori mari, s-ar putea ca aceasta inegalitate sa se inverseze.

c) Utilizarea teoriei perturbatiei (Mullins si Sekerka).

O teorie riguroasa asupra stabilitatii interfetei poate fi dedusa considerind comportarea unei perturbatii mici, suprapuse unei fete de crestere plane. In acest caz, criteriul de stabilitate este dat de disparitia in timp a acestei perturbatii. Relatiile deduse pe baza acestei teorii sint inasa extrem de complicate [75].

In concluzie instabilitatea interfetei poate fi cauzata de: un gradient de temperatura prea mic, o crestere prea rapida (viteza de crestere prea mare) si de o cantitate prea mare de solut (la cresterea din topitura) sau de solvent (la cresterea din solutie).

II.3. Procedeu Verneuil

II.3.1. Caracterizare generala si descriere

In anul 1902, Verneuil a propus si a elaborat o noua metoda de crestere a monocristalelor din topitura, fara creuzet. Metoda a fost patentata in 1911 si a fost folosita initial pentru obtinerea rubinului sintetic. Dupa 1947, numarul cristalelor crescute pe aceasta cale a inceput sa se mareasca, in prezent obtinandu-se cu succes peste 100 de tipuri de monocristale.

Metoda are deci o larga aplicabilitate (gama variata de monocristale), si elimina principalul dezavantaj al utilizarii creuzetelor: corodarea acestora de catre topitura si impurificarea monocristalului. Deasemeni se pot obtine monocristale din materiale cu un punct de topire foarte ridicat. Un alt avantaj al metodei este posibilitatea obtinerii de monocristale cu proprietati

dielectrice (mai ales din oxizii refractari). Dimensiunea mare a monocristalelor obtinute este deasemenea un alt avantaj (cristalele de rubin au diametrul pina la 75 mm).

Din pacate perfectiunea mai scazuta a cristalelor (densitatea dislocatiilor de $10^5/\text{cm}^2$) este principalul dezavantaj al metodei. Unele procedee de recoacere si tratament termic aplicate cristalelor dupa crestere, pot insa sa le imbunatateasca considerabil perfectiunea.

Sursa principala de incalzire o constituie flacara oxihidrica. Pentru temperaturile mai ridicate, datorita ieftinitatii hidrogenului, costul acestui tip de incalzire va fi mult mai scazut decit oricare alta modalitate. In ultima vreme, adaptarea plasmii ca sursa de incalzire a largit mult posibilitatea de utilizare a metodei.

Instalatia Verneuil se preteaza si unei automatizari avansate.

Din pacate bazele teoretice ale metodei sint relativ sarace deoarece, pina in prezent, se dispune de o cantitate insuficienta de date asupra masuratorilor de proprietati la temperaturi mai mari de 2000°C (viscozitatea topitunii, tensiunea superficiala pe suprafata libera a topitunii si la contactul cu faza solida, conductibilitatea termica si caldura specifica a substantei cristalizate, aproape de punctul de topire).

Asa cum s-a mai amintit, cresterea cristalului se realizeaza prin topirea materiei prime si solidificarea acesteia in straturi succesive pe un germene de cristalizare. Instalatia de crestere (prezentata schematic in figura 7) este compusa din urmatoarele subansambluri principale:

- containerul (bunzarul) pentru sarja: contine materia prima pentru cresterea cristalului, ce trebuie sa fie o pulbere foarte fina (pudra de crestere);

- mecanismul de alimentare: un mecanism cu soc (un ciocan), care prin lovituri ritmice, la frecvente determinate de cerintele procesului, face ca pudra sa cada din container pe o sita si apoi in corpul arzatorului;

- arzatorul (cu doua canale): prin canalul central se introduce oxigenul (ce are rol de gaz purtator deoarece antreneaza jetul de material) iar prin cel lateral se admite hidrogenul;

- camera de cristalizare: un cuptor din material refractar, bine izolat termic pentru reducerea pierderilor de caldura (mai ales prin radiatie);

- tija-suport de crestere: un suport refractar pe care se fixeaza germele de cristalizare si pe care va avea loc procesul de crestere;

- mecanismul pentru deplasarea pe verticala si rotirea tijei-suport.

Toate aceste subansamble ale instalatiei trebuiesc pozitionate perfect vertical.

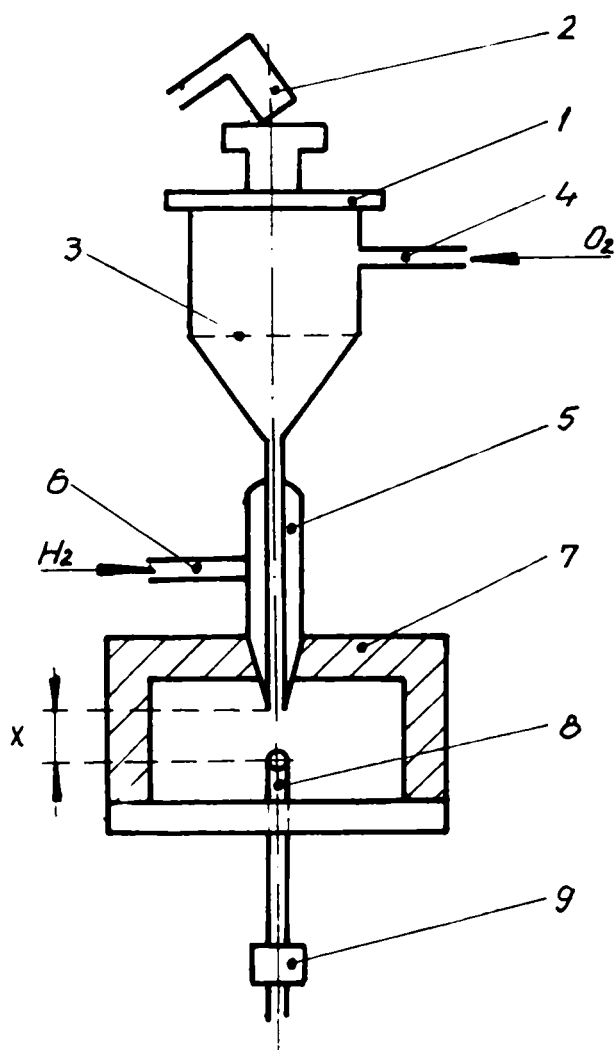


Fig.7. Prezentarea schematica a unui dispozitiv Verneuil de crestere a monocristalelor:

- 1 - containerul (buncarul) pentru pudra;
- 2 - mecanismul de alimentare prin soc;
- 3 - sita;
- 4 - canalul de admisie a O_2 ;
- 5 - arzatorul cu doua canale;
- 6 - canalul de admisie a H_2 ;
- 7 - camera de cristalizare;
- 8 - tija suport de crestere;
- 9 - mecanismul de rotire a tijei suport si de deplasare pe verticala a acesteia.

Procesul incepe prin pornirea admisiei gazului combustibil (H_2), urmeaza apoi admisia treptata a oxigenului. Flacara va topi virful germenului de cristalizare. Din acest moment se porneste si alimentarea continua cu pudra (oxigenul are rolul de gaz purtator). Particulele de pudra ajunse in flacara vor fi imediat topite si se vor depune pe germenele de cristalizare. Prin cresterea treptata a debitului de pudra si de oxigen, se realizeaza o crestere a diametrului zonei topite, pina la limita maxima a acesteia in conditiile date (moment sesizabil prin manifestari de instabilitate a zonei topite: tendinte de curgere si clocotire). Din acest moment incepe procesul de crestere, prin reglarea corespunzatoare a debitului de pudra (prin reglarea amplitudinii batailor), a temperaturii flacarii (prin reglarea raportului H_2/O_2) si a deplasarii pe verticala a tijei suport. Aceasta deplasare se face cu o astfel de viteza, incit zona topita (o pelicula de topitura foarte ingusta) sa se mentina la acelasi nivel. Pentru aceasta, viteza de deplasare a tijei trebuie sa devina egala cu viteza de crestere a monocristalului in conditiile

date. Avansarea cresterii va fi garantata de mentinerea constanta a distantei de traiectie "x". Pentru compensarea imperfectiunilor de verticalitate, tijeii suport i se poate imprima si o miscare de rotatie.

Temperatura flacarii va trebui sa creasca continuu, pentru a compensa pierderile de caldura, ce progreseaza pe masura ce cresterea monocristalului avanseaza.

La atingerea lungimii maxime a cristalului (moment sesizabil tot prin manifestari de instabilitate ale zonei topite) se opreste alimentarea cu pudra si dupa putin timp si admisia de H_2 si O_2 pentru o solidificare rapida a zonei topite. Apoi cristalul este mentinut in camera de cristalizare un timp suficient pentru a realiza o racire lenta si a evita tensionarea acestuia.

Daca germenul utilizat a fost orientat, se obtine un monocristal de aceeaasi orientare cu acesta.

Aspectul general al monocristalelor obtinute, numite "bule" sau "pare" de crestere - este evidentiat in figura 8. Dupa cum se observa, in timpul cresterii, monocristalul isi mareste diametrul pina la un punct, dupa care acesta ramine constant. Marirea diametrului se realizeaza prin marirea puterii flacarii; la putere constanta a acesteia diametrul ramine neschimbat (figura 9). In general monocristalele obtinute au 15-40 mm diametru si 100-500 mm lungime.

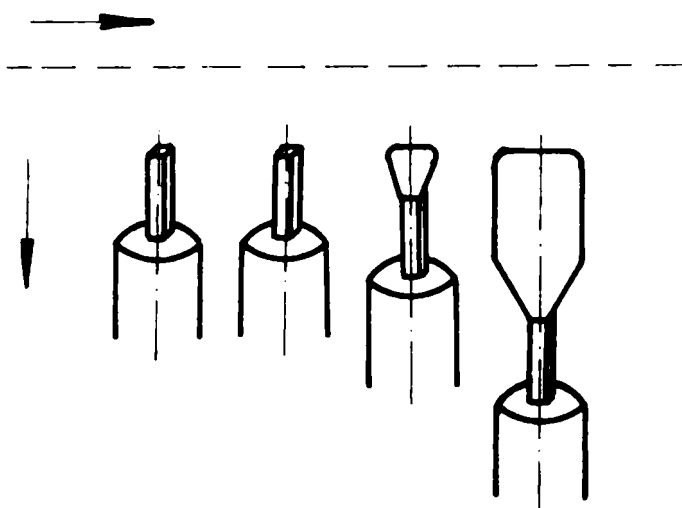


Fig.8. Schema procesului de crestere a monocristalelor prin metoda Verneuil.

Aceasta descriere lasa impresia ca metoda Verneuil pare destul de simpla la prima vedere, dar nu este asa in masura in care trebuie sa luam in considerare dependenta caracteristicilor cristalului obtinut, de parametrii procesului (tabelul 2).

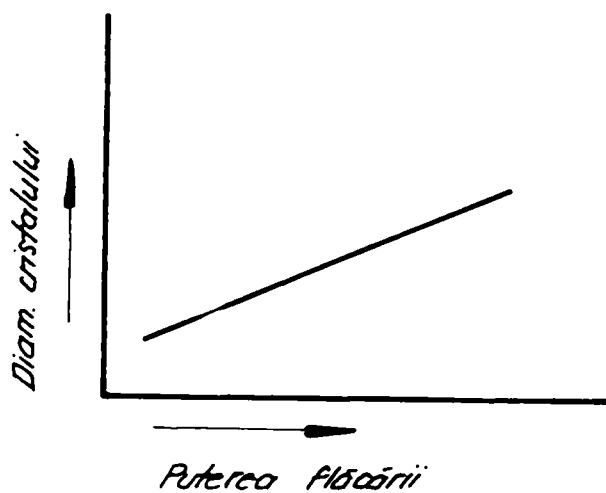
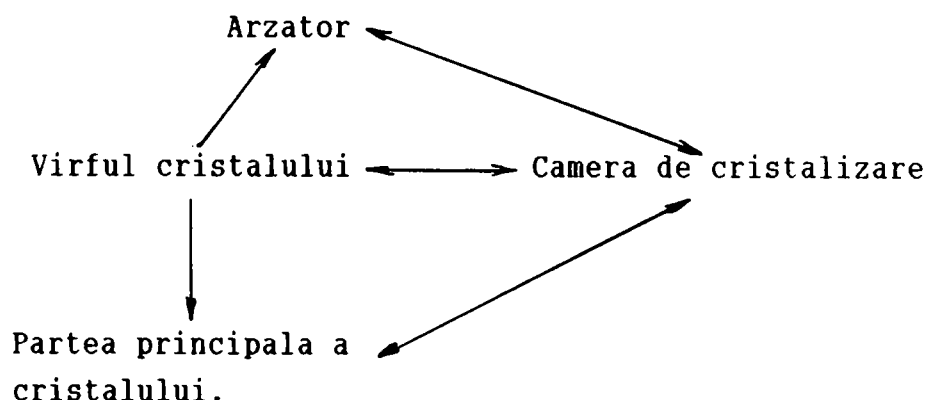


Fig.9. Dependenta simplificata dintre diametrul monocristalului si puterea flacarii.

Tabelul 2: Dependenta formei si perfectiunii monocristalului de parametrii procesului.

Forma cristalului	Perfectiunea cristalului
Gradientul axial si radial de temperatura.	Calitatea si introducerea sarjei.
Influenta reciproca dintre flacara de gaz, cristalul aflat in crestere si camera de cristalizare.	Densitatea fluxului de sarja.
Viteza de deplasare a cristalului	Captarea sarjei de catre fluxul de gaz.
	Potentialul redox al flacarii.
	Compozitia flacarii.

Gradientii axiali si radiali de temperatura influenteaza atat cresterea cit si racirea monocristalului. Acesti gradienti sint determinati de mai multi parametri. Parametrii variabili de baza sint intensitatea fluxului de gaz si viteza coboririi cristalului, iar cei constanti: geometria arzatorului, a camerei de cristalizare si a instalatiei de control pirometric al procesului. Influenta reciproca dintre flacara de gaz, cristalul aflat in crestere si camera de cristalizare evolueaza in timp, pina la instalarea unui echilibru termic. Schema schimbului de caldura in timpul cresterii este urmatoarea:



Este necesar ca pina la contactul cu pelicula de topitura aflata pe virful cristalului, toate particulele pudrei de crestere sa ajunga in stare topita. Pentru aceasta, sarja trebuie sa fie pura din punct de vedere chimic, materialul sa fie fin macinat, iar fluxul de particule uniform si afinat. Metoda de obtinere a pudrei de crestere si aducerea ei in camera de cristalizare este fixata prin parametri constanti, iar viteza aducerii pudrei prin parametri variabili.

Potentialul redox al flacarilor este important daca, componentele substantei care cristalizeaza prezinta mai multe valente.

De obicei selectia tuturor parametrilor se face pentru asigurarea unei viteze constante de crestere a cristalului. Viteza de crestere este limitata in practica, de perfectiunea si rezistenta mecanica a cristalului ce urmeaza a fi crescut (ea este intotdeauna mai mica decit cea calculata teoretic).

Pentru cresterea cristalelor cu diametru mare (peste 40 mm) este necesara pe linga deplasarea pe verticala si o miscare de rotatie a suportului (rapida - peste 135 rot/min), ceea ce previne cresterea asimetrica. Forta centrifuga dezvoltata va deplasa topitura si spre periferia cristalului.

Cea mai complexa operatie insa, ramine racirea cristalului crescut, deoarece comanda gradientilor termici care apar este dificila. Acestia pot induce aparitia unor tensiuni interne ce pot duce chiar la fisurarea cristalului. O recoacere definitiva a cristalelor este deci necesara pentru micsoarea tensiunilor reziduale.

II.3.2. Analiza fenomenologica a procesului de crestere

Pornind de la observatiile vizuale efectuate asupra procesului de crestere s-a ajuns la concluzia ca acesta se poate diviza in doua etape distincte:

a. - etapa nestationara de crestere - in care pornind de la germenele de cristalizare se formeaza partea conica a monocristalului (deci se ajunge la diametrul maxim al acestuia printr-o marire succesiva a sectiunii transversale);

b. -etapa stationara de crestere - in care se formeaza partea superioara a cristalului (cind diametrul acestuia se mentine constant).

In ambele etape rolul hotaritor il joaca pelicula de topitura ce se formeaza pe virful monocristalului si procesele care decurg in aceasta.

II.3.2.1. Etapa nestationara de crestere

Dupa cum s-a amintit, cresterea incepe prin topirea virfului germenului de cristalizare (in absenta introducerii pudrei in camera de cristalizare), prin ridicarea temperaturii flacarii (realizata prin cresterea debitului de oxigen) pina la aparitia unor "margele" de topitura pe suprafata acestuia. Din momentul formarii "margelei" incepe admisia sarjei in camera de cristalizare. In tot decursul acestei etape pozitia granitei de separatie intre suprafata libera a cristalului si pelicula de topitura de pe acesta va ramine la un nivel constant, pina la formarea partii conice a cristalului.

Cresterea succesiva a diametrului cristalului se realizeaza prin cresterea debitului de oxigen (notat cu ϕ), in conditiile in care debitul total de gaz combustibil contine un exces de hidrogen, viteza de crestere este constanta, iar cantitatea de sarja introdusa permite mentinerea frontului de cristalizare la acelasi nivel. In acest caz se asigura patrunderea topiturii dincolo de muchia cristalului, unde prin cristalizarea acesteia se va mari diametrul. Unghiul de crestere pentru partea conica a cristalului se poate defini prin:

$$\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} = \frac{b}{v} \quad (2.26)$$

unde: v = viteza de crestere;

b = modificarea razei cristalului in unitatea de timp, masurata dupa normala la axa cristalului.

In faza initiala a procesului (la valori mici pentru α) cristalul va creste in zona sectiunii maxime sau imediat deasupra acesteia, chiar daca pelicula de topitura cuprinde si zona aflata sub acest nivel (fig. 10). Unghiul de crestere α este limitat de o valoare α_{\max} , pentru care topitura nu se mai mentine pe virful cristalului, scurgindu-se de pe acesta. Valoarea lui α_{\max} depinde de caracteristicile cristalului si de caracteristicile camerei de cristalizare.

Se considera ca pentru momentul in care diametrul cristalului este constant, procesul se afla in etapa stationara de crestere (fig. 10'a). Daca debitul de O_2 , ϕ , este marit cu o cantitate mica $\Delta\phi$, un strat subtire de material cristalizat anterior, aflat sub pelicula de topitura (ce are in aceasta etapa o alura convexa) se va topi din nou (fig. 10'b). Excesul de topitura se va scurge de pe capul cristalului spre marginea acestuia si a

peliculei de topitura, formindu-se pe suprafata laterala o ridicatura. Pozitia suprafetei libere a topiturii, pe portiunea imediat alaturata marginii cristalului si peliculei de topitura este determinata de unghiul Θ , format de normalele la suprafata lichidului si la directia de crestere a cristalului (fig. 10'c).

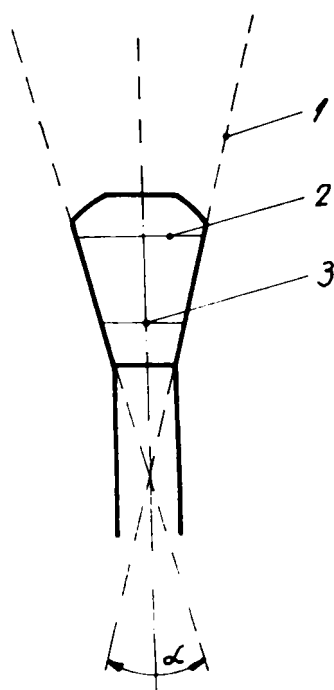


Fig.10. Stadiul initial de crestere al monocristalului de safir:
 1 - directia in care se produce cresterea;
 2 - linia care arata la ce nivel se formeaza la un moment dat, ridicatura pe suprafata laterala a monocristalului;
 3 - granita de separare a suprafetei libere dintre topitura si cristal.

Unghiul Θ va crește, pina la atingerea valorii Θ_K , cind datorita pierderilor de caldura prin radiatie prin aceasta ridicatura, o parte din topitura va cristaliza (fig. 10'd). Dupa aceasta, cristalul va crește in continuare din nou la un diametru constant, egal acum cu $d + \Delta d$ (fig. 10'e). Procesul se va repeta daca debitul de oxigen va crește iarasi cu un $\Delta \phi$. Unghiul de creștere α , va fi determinat fie de viteza de creștere a lui ϕ , fie de valoarea schimbărilor succesive ale lui ϕ si de intervalul de timp dintre efectuarea acestora (fig. 11).

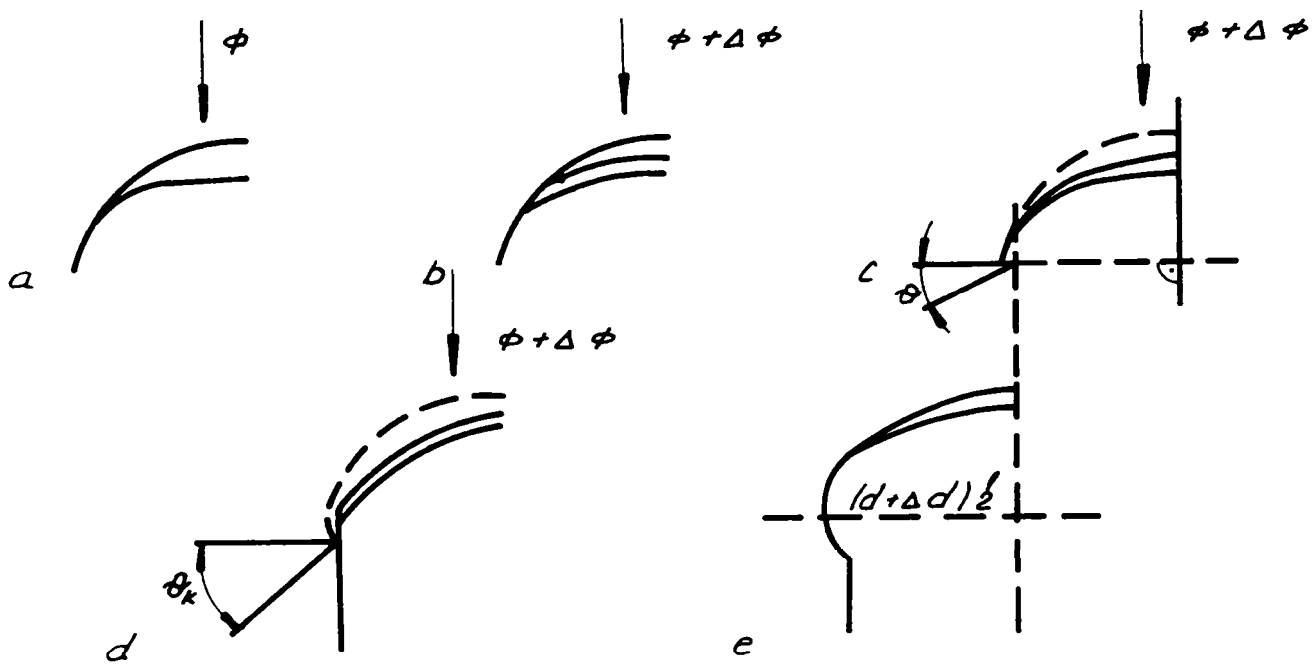


Fig.10'. Imaginea schematica a stadiilor succesive de crestere

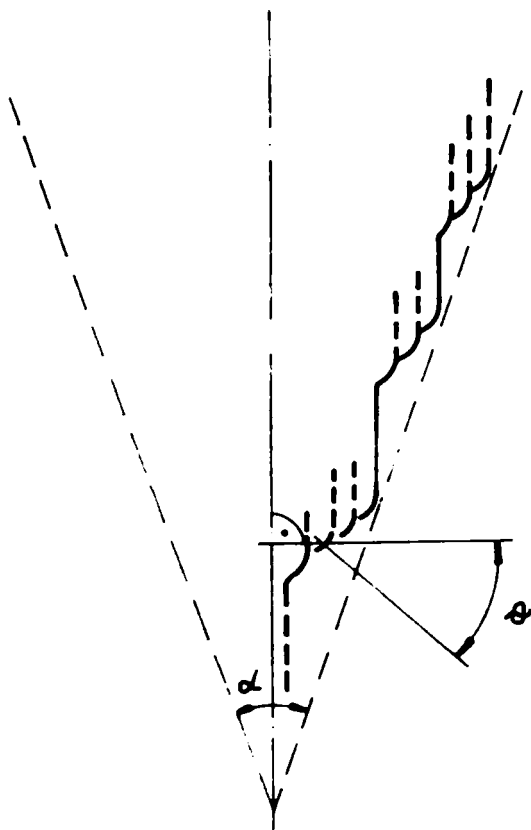


Fig.11. Unghiul de crestere (α) si treptele de pe suprafata laterala rezultate din cresterea cu $\Delta\phi$ a debitului de oxigen.

II.3.2.2. Etapa stationara de crestere

Pentru aceasta, ar trebui ca ϕ sa ramina constant, cristalul crescind in conditiile in care diametrul lui ramine acelasi. Grosimea peliculei de topitura tinde spre zero o data cu apropierea de marginile cristalului. In aceste conditii frontul de cristalizare este aproape plan.

In ambele etape, esentiala este mentinerea unor gradienti radiali de temperatura mici in cristal (mai ales in etapa nestationara, unde pierderile de caldura, realizate mai ales prin radiatie - prin partea conica a cristalului -sint mari). Factorii de baza care determina conditiile termice de crestere sint: forma flacarii si caracteristicile termice ale materialului peretilor camerei de cristalizare, care participa la schimbul de caldura prin radiatie cu cristalul. Problema asigurarii conditiilor termice necesare se rezuma la alegerea constructiei arzatorului, la constructia si alegerea camerei de cristalizare.

Teoria procesului de crestere trebuie insa sa includa si analiza fortelor de tensiune superficiala pe suprafata libera a topiturii si la granita de separare dintre cristal si topitura. Aceasta tensiune superficiala, care actioneaza la granita de separare, poate retine topitura in virful cristalului pina cind viteza de schimbare a debitului de oxigen este mica (sub valoarea A - fig. 12), adica este indeplinita conditia $\Delta\phi/\Delta t < A$, la valori mici pentru A. Valoarea lui A este cu atit mai mare, cu cit este mai mare viteza de cristalizare a partii inferioare a peliculei de topitura si este mai mica viteza de deplasare a topiturii (adica cu cit este mai mica densitatea si mai mare viscozitatea topiturii). Daca $\Delta\phi/\Delta t > A$, atunci, in afara tensiunii superficiale a topiturii de la granita de separare, incepe sa actioneze si tensiunea superficiala de pe suprafata libera a peliculei de topitura. Ca urmare zona valorilor admisibile ale cresterii debitului de gaz, se intinde pina la valoarea B. In cazul unor valori mari pentru B, nici actiunea concomitenta a fortelor de tensiune superficiale aratate nu ajung pentru a mentine topitura pe virful cristalului si aceasta se va scurge. In concluzie, zona admisibila de modificare a valorilor debitului de oxigen este cuprinsa intre A si B.

Deasemeni, teoria ar trebui sa includa si mecanismul fenomenului de transfer termic in topitura, pe baza analizei bilantului termic al sistemului, ce depinde de variatia cu temperatura a viscozitatii topiturii si de viteza de cristalizare.

Un model al proceselor termodinamice ce au loc in decursul cresterii a fost elaborat de Khambata, care a propus urmatoarea ecuatie a bilantului termic [1]:

$$\text{caldura latentă de topire} + \text{caldura transmisă de topitura către cristal} = \\ = \text{caldura cedată la suprafața de separare a fazelor.}$$

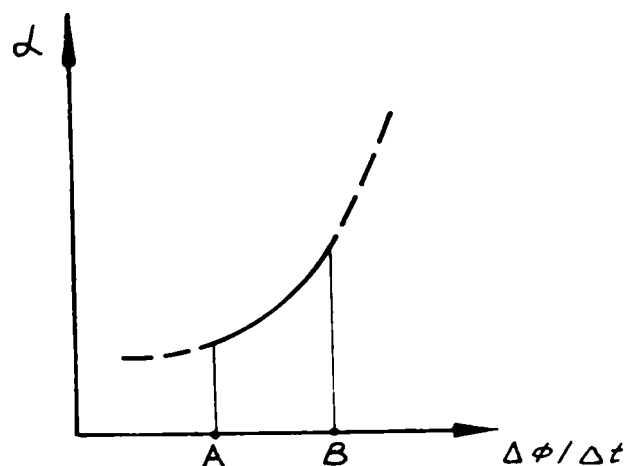


Fig.12. Dependenta unghiului de crestere α , de viteza de marire a fluxului de oxigen.

Din calculul de apreciere al unui astfel de bilant se obtine dependenta vitezei de crestere a cristalului de temperatura peretilor camerei de cristalizare. Modelul propus inasa, nu permite aprecierea grosimii peliculei de topitura, sau evaluarea rolului diferitelor mecanisme de crestere descrise.

In general inasa, viteza de crestere se stabileste experimental, in acord cu obtinerea unui monocristal de calitate, fara ca aceasta sa fie prea scazuta (si deci productivitatea instalatiei de crestere mica). Viteza de crestere depinde in primul rind de tipul de monocristal crescut (pentru monocristalele din oxizi, de exemplu, viteza de crestere este cuprinsa intre 5-20 mm/h).

Determinarea grosimii peliculei de topitura a fost elaborata de G. Mayer, prin schimbarea concentratiei de impuritate introdusa intr-un cristal (in acest caz concentratia de crom la cresterea rubinului pe safir). Aceasta metoda este universală, intrucit in majoritatea cristalelor se pot introduce impuritati, iar schimbarea concentratiei impuritatii pe suprafata de separare a portiunii aliate de cea nealiata din cristal se face in straturi de grosimi de citiva microni, care se pot studia si determina cu ajutorul microsondei [1].

Grosimea peliculei de topitura depinde de factorii care influenteaza repartizarea temperaturii in interiorul peliculei si in jurul ei: viteza de crestere, lungimea cristalului, caracterul substantei cristalizate, constructia arzatorului si a camerei de cristalizare.

II.3.3. Procesul racirii monocristalului format

In general procedeul Verneuil este utilizat pentru obtinerea unor monocristale ale unor compusi cu temperaturi mari de topire (in jur de 2000°C si peste) si de aceea racirea acestora pina la temperatura camerei, datorita gradientilor mari de temperatura, creaza posibilitatea aparitiei tensiunilor

nerne. Acestea inrautatesc nu numai calitatea monocristalelor ci si rezistentele lor mecanice, de aceea obtinerea unui monocristal de calitate (defecte utine, tensiuni reduse) face ca procesul de racire sa fie la fel de important a cel propriu-zis de crestere.

In timpul cresterii, in monocristal apar doua tipuri de gradienti termici. Unul axial (datorat racirii cristalului pe masura cresterii acestuia, acire facuta mai ales printr-un schimb de caldura prin radiatie cu camera de cristalizare si care depinde deci de temperatura si materialul peretilor amerei de cristalizare), figura 13, si unul radial (cu o variatie foarte mica i care are o orientare diferita pentru virful cristalului aflat sub actiunea lacarii si pentru restul acestuia aflat in interactiune cu camera de cristalizare), figura 14.

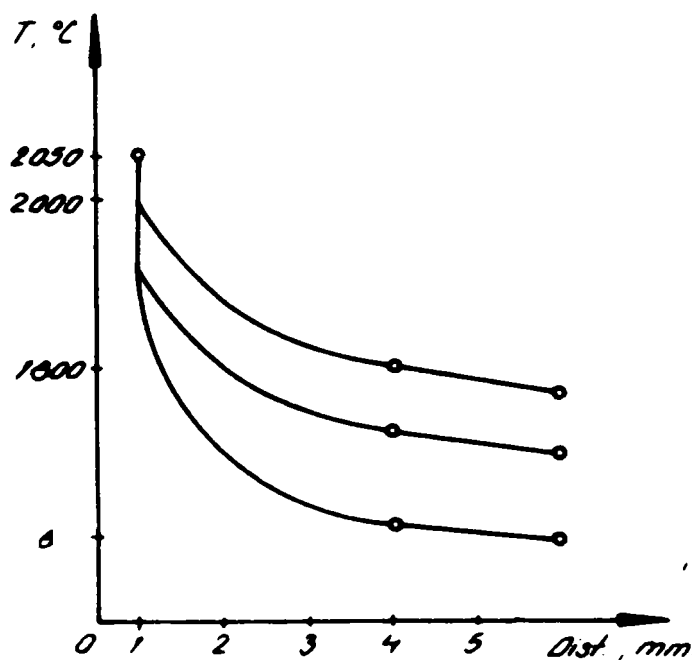


Fig.13. Variatia gradientului axial de temperatura in monocristal de safir:

- curba 1: gradientul masurat cu termocuplul Ir-(Ir-Rh);
- curba 2: gradientul masurat cu termocuplul Pt-(Pt-Rh) pentru o camera de cristalizare cu incalzire suplimentara.
- curba 3: gradient masurat cu același termocuplu dar pentru o camera de cristalizare fara incalzire suplimentara.

O data cu scaderea temperaturii, repartitia gradientilor aratata duce la aparitia a cel puțin trei tipuri de mecanisme de dezvoltare a tensiunilor. Apar astfel tensiuni axiale, radiale si tangentiale (acestea din urma considerindu-se cele mai periculoase). In zona temperaturilor mari, deformarile care apar sint plastice producind fenomenul de alunecare a planelor (dublare).

In timpul racirii, la temperaturi mai scazute sau la recoacere, deformarile care apar sint elastice si acestea depind de caracterul anizotropiei sistemelor de alunecare si de domeniul de temperatura in care aceste sisteme sint active.

Valoarea deformatiei mai depinde si de orientarea axei de crestere a cristalelor fata de diferitele sisteme de alunecare.

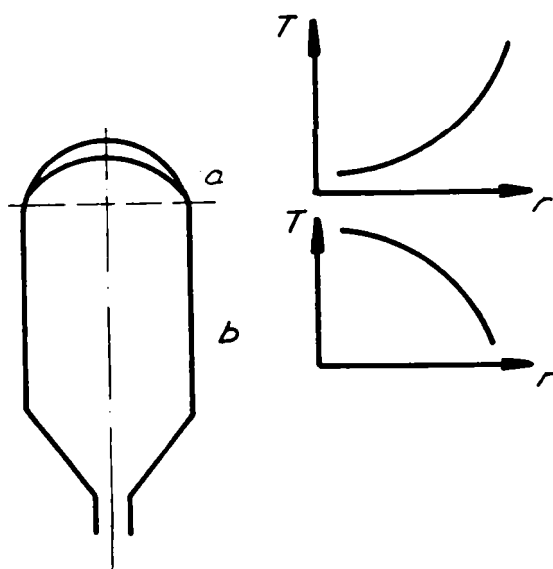


Fig.14. Variatia de temperatura in lungul razei monocristalului ce demonstreaza racirea neuniforma a acestuia in apropierea virfului (a) si la o distanta oarecarea de ir. (b). Lungimea razei este egalul stingerii flacarii.

Studiul tensiunilor se face direct pe monocristalele racite prin metoda de polarizare optica, ce da cele mai bune rezultate in cazul cristalelor izotrope. Metoda se poate folosi si pentru studiul celor anizotrope, cind se folosesc de obicei cristalele crescute in lungul axei optice (desi fenomenul este complicat prin aparitia dublei refractii). Pentru cristalele netransparente se poate utiliza radiatia I.R.

Asa cum s-a amintit, daca tensiunile aparute in cristal sint mari, se poate ajunge chiar la fisurarea acestuia. In general fisurarea se va produce in lungul directiei de crestere. Un alt fenomen care se produce este cel de aparitie a granulelor, ceea ce duce la o "maclare" a cristalelor. Aceasta este caracteristica metodei Verneuil, monocristalele vor avea o structura de "mozaic".

Despicarea cristalelor se poate face si la temperatura camerei, chiar la mai multe zile de la obtinere, cauzele fiind inasa de origine interna.

Asa cum s-a amintit, in afara de constructia arzatorului, esential in aparitia tensiunilor este schimbul de caldura intre cristalul crescut si camera de cristalizare. Pentru reducerea gradientului de temperatura dintre camera si cristal este necesara fie o izolare extrem de ridicata a acesteia, fie asigurarea peretilor camerei cu o incalzire suplimentara (realizata electric sau cu gaz). Aceasta din urma metoda va micșora atit gradientul radial de temperatura cit mai ales pe cel axial, partea cristalului aflata sub frontul de cristalizare suferind cu aceasta ocazie si un fenomen de recoacere, ceea ce inlatura partial tensiunile datorate deformatiilor plastice. Incalzirea suplimentara reduce extrem de mult si densitatea dislocatiilor.

Inlaturarea tensiunilor interne remanente se mai face si printr-o recoacere ulterioara a cristalelor (realizata la temperaturi destul de ridicate, in cuptoare de recoacere speciale, unele dintre ele cu atmosfera controlata). Din pacate inasa, recoacerea nu realizeaza si scaderea densitatii defectelor.

II.3.4. Alte aspecte privind procedeul Verneuil

II.3.4.1. Flacara si arzatorul

Cel mai folosit amestec combustibil este cel de H_2+O_2 , raportul dintre cei doi componenti reglind temperatura flacarii (temperatura maxima ce se poate obtine fiind de $2700^{\circ}C$). Se prefera acest amestec, deoarece la utilizarea gazelor cu continut de carbon (in cazul amestecului de $C_2H_2+O_2$ se atinge $3100^{\circ}C$) este greu sa se asigure arderea stoechiometrica.

Forma flacarii este deosebit de importanta, deoarece ea determina forma virfului cristalului. Orientarea si forma sectiunii flacarii depinde mai ales de constructia arzatorului, iar forma flacarii poate fi comandata prin modificarea vitezei curentului de gaze.

Arzatoarele utilizate in procedeul Verneuil, sint formate dintr-un sistem de tuburi cilindrice coaxiale, confectionate din otel inoxidabil. Tuburile coaxiale formeaza in interiorul arzatorului doua sau mai multe canale, prin care circula intr-o anumita succesiune gazele combustibile (fig. 15), succesiune stabilita in prealabil. O regula empirica simpla, stabileste ca sectiunea efectiva a arzatorului trebuie sa fie aproximativ egala cu sectiunea (diametrul) cristalului in crestere. Intrucit, datorita schimbului de caldura prin radiatie intre virful cristalului si capul arzatorului, acesta se incalzeste, este prevazuta si o racire cu apa a arzatorului.

Lungimea arzatorului se alege astfel incit caldura transmisa prin acesta sa nu ajunga la sita vibratoare si la mecanismul de alimentare cu sarja.

Importanta este si distanta dintre capul arzatorului si cristal, deoarece aceasta influenteaza sectiunea transversala a flacarii. Distanta optima este de obicei intre 100-200 mm.

Flacara oxi-hidrica poseda si un anumit potential de oxidoreducere ce depinde de raportul H_2/O_2 . In conditiile in care cantitatea de H_2 este mare, caracterul flacarii va fi reductor si daca acest fenomen este nedorit, o parte din H_2 poate fi inlocuita cu o cantitate mica de gaz inert. Daca caracterul flacarii nu are importanta, cele mai bune conditii de crestere se asigura intr-o flacara cu surplus de hidrogen (ce asigura o temperatura si o degajare superioara de caldura, reducandu-se si pierderile de caldura ale cuptorului).

Compozitia flacarii va fi hotaritoare si pentru starea de valenta a elementelor componente ale cristalului (mai ales a metalelor din oxizi) indiferent de materia prima de la care se pleaca.

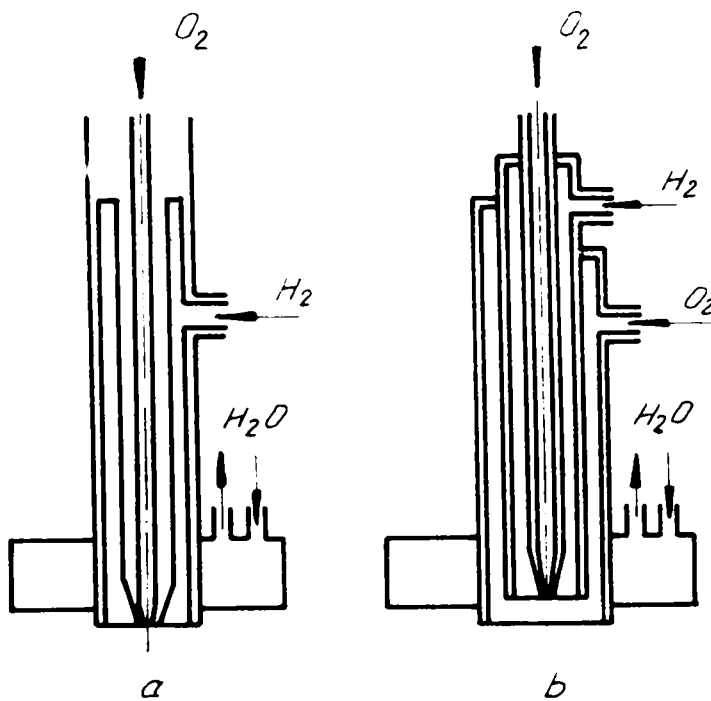


Fig.15. Imaginea schematica a arzatoarelor cu doua (a) si respectiv trei canale (b).

O problema specifica metodei Verneuil o constituie evaporarea (uneori deloc neglijabila) a aditivilor din pudra de crestere, datorata temperaturii ridicate din flacara. Atingerea si mentinerea unei cocentratii constante a aditivului din pudra in timpul cresterii este inasa foarte dificil de realizat.

In afara de incalzirea cu flacara, procedeului Verneuil i s-au adaptat si alte metode de producere a caldurii (tabelul 3), dintre care utilizarea plasmei (pentru un gaz judicios ales) este cea mai promitatoare.

Tabelul 3. Metode de producere a caldurii utilizate pentru procedeul Verneuil.

Metoda	Referinte
Curenti de inalta frecventa	Busch si Vogt
Arzatoare optice (imaginea unui arc electric)	de la Rue, Haldam, Bartlett si altii.
Flacara de gaz	Verneuil, Lefever
Plasma	Reed, Gambino
Cuptor solar	Vergnoux si altii
Descarcare luminescenta	Dougdale

Utilizarea plasmelor permite obtinerea unei atmosfere riguros controlate, nu exista interactiuni intre jetul de plasma si material, iar domeniul de temperatura este cuprins intre 1000-5000 °C, ceea ce face posibila obtinerea practic a oricarui tip de monocristal.

II.3.4.2. Pudra de crestere si realizarea alimentarii cu sarja

Obtinerea unor monocristale de buna calitate mai este conditionata si de calitatea materiei prime (a pudrei de crestere). Aceasta trebuie sa aiba urmatoarele proprietati:

- puritate ridicata;
- densitate mica si suprafata specifica mare, corespunzatoare unor dimensiuni submicroscopice ale particulelor;
- caracter criptocristalin, microcristalin sau amorf;
- inertie chimica (pentru a preveni orice reactii chimice secundare);
- perfecta anhidrizare.

Metodele de preparare utilizate pentru obtinerea pudrei de crestere, in procedeul Verneuil sint:

- a. omogenizarea mecanica a componentilor (cea mai generala), o eventuala sinterizare (daca se doreste obtinerea unui compus) urmata de o racire avansata a sinterului;
- b. metoda sariei duble (a alaunului), calcinarea alaunului ($\text{Me}_2^{3+}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$) sau a pseudoalaunului ($\text{Me}^{2+}(\text{NH}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) cu sau fara adausuri, pudra obtinuta avind densitatea scazuta, nemai-necesitind macinarea;
- c. metoda coprecipitarii (a oxalatului);
- d. metoda gelificarii.

Introducerea sarjei trebuie sa rezolve doua probleme: mecanismul de introducere trebuie sa aduca in zona de ardere intr-un interval de timp anumit, aceeasi cantitate de material care trece in acest interval din pelicula de topitura in zona cristalizata (sarja trebuie introdusa uniform si neintrerupt) si materialul adus sa formeze un curent de particule cu densitate redusa.

Dimensiunea particulelor din fluxul de sarja trebuie sa aiba o asemenea valoare, incit sa se asigure curgerea lor libera si topirea acestora pina la atingerea peliculei de topitura din virful cristalului. In general, dimensiunea admisa este cuprinsa intre 50-125 μm diametru, dar pentru procedeul Verneuil clasic (care utilizeaza flacara de gaz) se prefera un domeniu mai ingust: 50-75 μm diametru.

In ceea ce priveste mecanismele de introducere a sarjei, exista o gama larga, de la cele simple cu soc pina la cele vibratorii cu introducerea sarjei in doua etape. Esential insa, pentru oricare mecanism de alimentatie este, pe linga asigurarea unui flux constant de particule si asigurarea unei anumite

capacitati de trecere, reglata in functie de diametrul cristalului care urmeaza sa fie crescut, de viteza de crestere a acestuia si de pierderile de sarja care au loc in urma dispersarii acesteia (in general 30% din materialul introdus nu ajunge pe pelicula de topitura). Deasemeni oscilatiile densitatii fluxului de particule timp de 1 minut nu trebuie sa depaseasca $\pm 10\%$.

II.3.4.3. Defecte de crestere si remedierea acestora

Vom prezenta citeva dintre defectele cele mai comune si modurile de remediere ale acestora, in tabelul 4:

Tabelul 4: Defectele cristalelor crescute prin procedeul Verneuil

Simptom	Remediere posibila
1. Cristale dungate (striate)	a) asigurarea stabilitatii flacarii si alimentarii cu pudra; b) asigurarea simetriei flacarii si a alimentarii cu pudra; c) asigurarea unei rotatii uniforme;
2. Cristale cu bule de gaz	a) asigurarea unei preparari corecte a pudrei (o calcinare suficienta, uscare, etc); b) asigurarea corelarii optime a parametrilor instalatiei; c) evitarea aglomerarii particulelor de pudra din sarja prin utilizarea vibrarii;
3. Cristale cu dislocatii mari	a) modificarea flacarii pentru a reduce gradientii de temperatura; b) utilizarea incalzirii suplimentare sau a ecranelor pentru a scadea gradientii de temperatura;
4. Cristale fisurate	a) se verifica daca apar si defecte de tipul 1 si 2, actionindu-se in consecinta; b) utilizarea remediilor 3a si 3b; c) asigurarea unei raciri mai lente a monocristalului crescut;

Simptom	Remediere posibila
5. Separare de faze prin subracire	a) viteza de crestere mai scazuta; b) modificarea compozitiei pudrei pentru a reduce cantitatea de faza precipitata c) cresterea gradientilor de temperatura prin sporirea cantitatii de caldura pierduta de cristal

Procedeu Verneuil se preteaza unei automatizari avansate. O exemplificare a tipurilor de monocristale crescute prin aceasta metoda este prezentata in anexa 1.

II.4. Procedeu Czochralski si variante de crestere profilata a monocristalelor

II.4.1. Caracterizare generala si descriere

Este un procedeu tipic de tragere a monocristalului din propria lui topitura, aceasta fiind continuta intr-un creuzet confectionat dintr-un material adecvat. Aceasta metoda, elaborata de Czochralski in 1918, a devenit o modalitate foarte populara, in mare parte datorita faptului ca se pot produce monocristale relativ mari si de calitate superioara intr-un timp scurt. Metoda mai cunoaste si alte variante decit cea elaborata de Czochralski, utilizate in special pentru cresterea monocristalelor dendritice sau profilate.

Un material ideal pentru tragerea cristalului din topitura ar trebui sa aiba urmatoarele proprietati:

1. o topire congruenta;
2. o conductivitate termica ridicata;
3. o presiune de vapori (descompunere) scazuta;
4. o viscozitate redusa;
5. un habitus de crestere potrivit;
6. sa nu prezinte un clivaj pronuntat;
7. sa nu prezinte modificari de faza intre temperatura de topire si cea a camerei.

Un material caruia ii lipsesc aceste prime atribute va trebui crescut ca monocristal printr-o alta metoda. In ceea ce priveste lipsa celorlalte atribute, exista astazi metode care sa rezolve aproape toate problemele care apar in aceste cazuri.

Trebuie mentionat ca in timpul cresterii, aportul de caldura furnizat instalatiei trebuie mentinut constant in limite rezonabile.

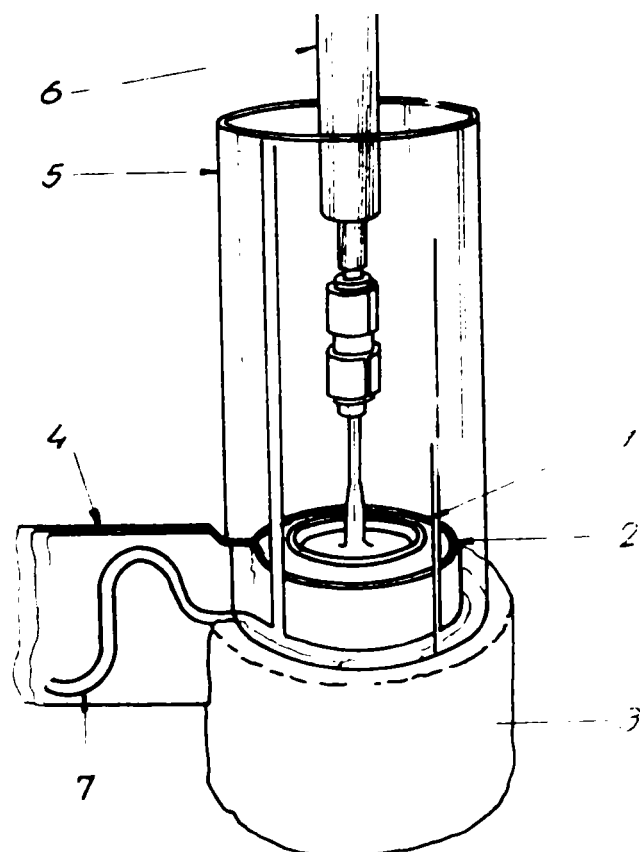


Fig.16. O instalatie simpla de tragere pe verticala din topitura:

- 1 - creuzet de platina;
- 2 - Al₂O₃ pulbere;
- 3 - caramida refractara,
- 4 - sistem de incalzire electric;
- 5 - ecran protector din silice,
- 6 - sistem de tragere,
- 7 - racire cu apa .

Schematic, instalatia de tragere pe verticala este prezentata in figura 16, iar partile componente mai importante sint:

- creuzetul care contine topitura, confectionat de preferinta dintr-un material care sa nu o contamineze (impurifice);

- o modalitate de incalzire fie a creuzetului, fie a topiturii. Pina in prezent au fost utilizate o varietate larga de modalitati, de la o baie de apa pina la imaginea unui arc electric, dar cele mai utilizate metode sint cele care folosesc incalzirea cu rezistente electrice sau cu curenti de inalta frecventa;

- un germen de cristalizare si dispozitivul de prindere al acestuia, a carui constructie depinde foarte mult de domeniul de temperatura in care va avea loc cresterea;

- un mecanism de ridicare si rotire a germenului si apoi a cristalului in crestere. Mecanismele sint hidraulice, sau bazate pe utilizarea unor motoare electrice. Exista deasemeni si posibilitatea rotirii creuzetului;

- o incinta de protectie (nu intotdeauna necesara) care sa controleze atmosfera. Pentru unele aplicatii ale metodei, unde atmosfera necesita un control strict sint folosite camere inchise de crestere.

In figura 17, este prezentat un dispozitiv de crestere prevazut cu un sistem de incalzire cu rezistente electrice. Astfel de aparate (similare dar mult mai mari) s-au utilizat la cresterea unor monocristale cu diametrul pina la 150 mm sau in greutate de pina la 5 kg.

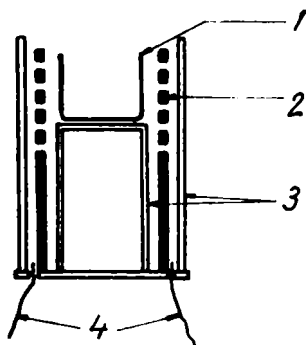


Fig.17. O instalatie de tragere pe verticala din topitura la care incalzirea creuzetului este realizata cu rezistente electrice:

- 1 - creuzet de platina;
- 2 - element de incalzire din CSI (in spirala);
- 3 - alumina;
- 4 - cabluri de putere.

In general, pentru acest procedeu, diametrul cristalului crescut este controlat de catre variatiile de temperatura ale creuzetului: scaderea temperaturii mareste diametrul si vice-versa. Deasemeni, diametrul cristalului mai poate fi controlat prin racirea acestuia (de exemplu, prin suflarea asupra cristalului a unui curent de gaz).

O monitorizare vizuala continua a variatiei diametrului cristalului face insa metoda extrem de costisitoare, de aceea au fost facute multe eforturi pentru automatizarea acesteia. Diferitii cercetatori au gasit modalitati adecvate acestui scop, in functie de tipul materialului supus cresterii (de exemplu, Patzner si al., au utilizat un sistem de fotocelule pentru a evidenta marimea inelului stralucitor care apare in topiturile semiconductoare si care se datoreaza probabil unei emisivitati sporite a suprafetei net curbe a cristalului). Un sistem care ar putea avea o aplicabilitate mai larga este cel in care este utilizat un dispozitiv de observare cu raze X sau laser.

In mod normal, germenele de cristalizare utilizat pentru crestere este taiat dintr-un monocristal obtinut anterior, ceea ce nu este posibil intotdeauna. In absenta unui germene adecvat, cresterea poate fi initiata pe o tija (bagheta) sau pe o sirma si prin cresterea si descresterea alternativa a diametrului se poate obtine fie un monocristal, fie un esantion din care sa se poata taia un germene monocristalin substantial.

Problema germenului trebuie tratata cu foarte mare atentie. Este deosebit de important ca la imersarea acestuia in topitura, coborirea sa se faca foarte incet pina la realizarea contactului cu aceasta. Imediat ce germenul a atins topitura, va trebui ridicat incet, altminteri o parte din acesta se va topi, formind un "picior" (menisc) de lichid. Totusi, pentru a asigura o udare completa a germenului de catre topitura din creuzet, trebuie ca o mica parte din acesta sa se topeasca. Germenii care au fost taiati sau slefuiti s-ar

putea sa necesite o indepartare a defectelor prin atacare cu acizi inainte de a fi utilizati.

II.4.2. Citeva consideratii teoretice asupra metodei

II.4.2.1. Forma suprafetei topiturii

Prin punerea in ecuatie a fortei hidrostatice si a celei de tensiune superficiala este posibila o descriere matematica completa a formei suprafetei lichidus. Totusi, in cele mai multe cazuri, parametri procesului si variatia lor cu temperatura sint cunoscuti doar aproximativ, ceea ce face ca aceasta operatie sa fie oarecum inutila. In figura 18 sint exemplificate cele doua forme ale topiturii intilnite in practica: cea desemnata prin linia continua este forma care apare cind topitura nu uda creuzetul (cazul dorit) iar cea desemnata prin linia punctata este forma care apare cind topitura uda creuzetul (cazul nedorit, cind topitura poate fi contaminata de catre creuzet).

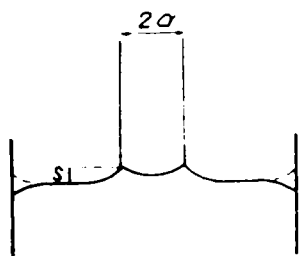


Fig.18. Forma interfetei liquidus:

- a) linia punctata - creuzet udat de catre topitura;
- b) linia continua - creuzet neudat de catre topitura.

Pohl, simplificind, a egalat forta ascensionala datorata tensiunii superficiale cu cea descendenta datorata fortei gravitationale, deducind un parametru foarte important, "s", care reprezinta inaltimea "meniscului" de topitura [74]:

$$2\pi r a = \pi a^2 g s \rho \quad (2.27)$$

unde: a = raza "meniscului" de topitura;
 γ = tensiunea superficiala;
s = inaltimea "meniscului" de topitura;
 ρ = densitatea topiturii.

$$s = \frac{2\gamma}{a\rho g} \quad (2.28)$$

de unde rezulta ca s scade cu cresterea lui a.

Totusi o tratare mai putin simplificata datorata lui Gaulte si Pastore, arata ca s creste cu a , conform relatiei:

$$s = s_0 \left\{ \left[1 + \left(\frac{s_0}{4a} \right)^2 \right]^{1/2} - \frac{s_0}{4a} \right\} \quad (2.29)$$

$$\text{unde: } s_0 = \left(\frac{2\gamma}{\rho g} \right)^{1/2}$$

Nici aceasta relatie nu este completa, deoarece nu tine seama de fortele de adeziune solid-lichid si deoarece s-a dovedit ca rotatia afecteaza valoarea lui s .

O alta relatie utilizata pentru s , este cea a lui Heywang:

$$s = s_0 \left[a \left(a + \frac{s_0}{2} \right)^{-1} \right]^{1/2} \quad (2.30)$$

Ambele ecuatii, (2.29) si (2.30) prevad valori similare pentru s in cazul unor valori mari pentru a [74].

Daca monocristalul are o forma conica, astfel incit sectiunea sa axiala sa includa un unghi 2θ , atunci s scade cu o cantitate data de $\sigma\theta/\rho g a$, unde θ este pozitiv daca diametrul cristalului creste pe masura ce procesul de crestere inainteaza.

II.4.2.2 Forma interfetei solid-liquid

In sistemele concrete, interfata solid-lichid este rareori plata. In mod normal ea trebuie sa fie usor convexa (vezi fig. 18). Forma exacta a interfetei este extrem de importanta - o curbura larga a acesteia implica gradienti radiali de temperatura mari, rezultind probabil tensiuni interne si dislocatii in cristal. Forma interfetei depinde de mai multe variabile si de aceea o analiza completa este greu de efectuat.

Forma interfetei variaza cu viteza de crestere si cu viteza de rotatie a cristalului. In mod obisnuit, sporirea vitezei de crestere si a celei de rotatie face ca aceasta interfata sa fie mai putin convexa. Forma interfetei mai este generata si de catre sistem. De exemplu, utilizarea unei incalziri in timpul procesului de crestere face interfata mai putin convexa, iar cresterea gradientului radial de temperatura din topitura (de exemplu prin racirea partii superioare a creuzetului), in mod normal o va face mai convexa. Curbura interfetei mai fixeaza si suprafata fatetelor cristalului.

II.4.2.3. Fluxul static (stationar) de caldura

Problema procesului de transport al caldurii este extrem de complicata. Evidenta experimentală arata ca, pentru un cristal cilindric crescut din topitura, procesul de transport al caldurii este independent de timp. Ecuatiile care descriu procesul sint intr-un acord bun cu datele experimentale, dar nu toti parametri acestora sint usor de presupus. O prima aproximatie arata ca:

$$\theta \sim \frac{\theta_m (1 - \frac{hr^2}{2a})}{1 - \frac{1}{2} \cdot ha} \cdot e^{-\frac{(2h)^{1/2} z}{a}} \quad (2.31)$$

unde: θ = diferenta de temperatura dintr-un punct din cristal (r, z) si mediul ambiant;

θ_m = temperatura de topire masurata in acelasi mod;

a = raza cristalului;

r = distanta radiala;

z = distanta de la interfata solid-lichid;

h = fractia din pierderea de caldura prin unitatea de suprafata a cristalului, cind acesta are 1 grad mai mult decit temperatura mediului ambiant ε , datorata coeficientului de conductivitate termica λ_s , al solidului.

Scott a aratat ca in anumite cazuri, o concordanta mai buna se poate obtine, daca se considera ca originea lui z se afla la o anumita distanta deasupra interfetei (aflata aproximativ la nivelul marginii superioare a creuzetului). θ_m devine astfel o temperatura arbitrara, iar de la interfata pina la acest nivel arbitrar, fluxul de caldura este liniar [74].

In cazurile reale, distributia temperaturii poate fi afectata de rotirea germenului sau de rotirea creuzetului.

Cunoasterea distributiei temperaturii este importanta, deoarece ea guverneaza: perfectiunea cristalului, marimea fatetelor (daca acestea sint prezente) si stabilitatea diametrala a cristalului. O schimbare a razei cu Δa datorita unei modificari a temperaturii cu ΔT , este caracterizata prin:

$$\Delta a = \frac{\Delta T \lambda_L a^{3/2}}{2 \cdot \theta \cdot \lambda^{1/2} \delta \cdot \varepsilon} \quad (2.32)$$

unde: λ_L = conductivitatea termica a topiturii.

O stabilitate mare a diametrului va fi obtinuta pentru valori mari ale

lui ε . Brice a considerat si efectul ce apare asupra stabilitatii diametrului la modificarile cu Δf a vitezei de crestere, ΔT_0 a temperaturii mediului ambiant, $\Delta \varepsilon$ al coeficientului de transfer de caldura si $\Delta \delta_T$ al grosimii stratului termic de separatie. Aceste variatii (in sensul cresterii) vor modifica raza cu:

$$a^{3/2} \cdot \rho \cdot L \Delta f / \theta_m (2\varepsilon \cdot \lambda_s)^{1/2}; \quad a \Delta T_0 / \theta_m; \quad a \Delta \varepsilon / \varepsilon \quad \text{si} \quad a \Delta \delta_T / \delta_T,$$

unde: L = caldura latentă de topire [74].

Se poate trage concluzia, ca pentru a minimiza variatia razei cristalului este de dorit sa se mareasca;

- a) δ_T (adica sa se practice o agitare mai moderata);
- b) ε (de exemplu prin suflarea de aer sau alt gaz in jurul cristalului);
- c) θ_m (adica sa scada T_0). Variantele b) si c) sporesc insa si gradientii de temperatura din cristal.

II.4.2.4. Fluxul dinamic (nestationar) de caldura

Pentru a spori simetria sistemului, multi utilizatori ai metodei practica rotirea germenului de cristalizare, iar unii dintre acestia si rotirea creuzetului, considerind ca astfel scad fluctuatiile de temperatura si se pot obtine cristale mult mai omogene. Cu toate acestea, Whiffin si Brice au aratat ca rotirea creuzetului poate avea efecte contrarii. Problema ramine controversata, contind probabil detaliile caracteristice fiecarui sistem [74].

Cu toate controversele, este clar ca rotirea relativa a sistemului va face ca o parte a fetei de crestere sa fie maturata de catre masa de topitura, ce nu va avea peste tot aceeasi temperatura-decit daca exista o perfecta simetrie, astfel incit fluxul de caldura sa varieze cu aceeasi perioada cu cea a vitezei de rotatie.

O alta cauza a variatiei fluxului de caldura in timp o reprezinta fluctuatiile de temperatura ce apar in sistemele incalzite lateral sau de dedesubt. Aceste fluctuatii pot fi micorate prin:

- 1) scaderea gradientilor de temperatura prin utilizarea unei incalziri ulterioare (suplimentare) a sistemului;
- 2) utilizarea cimpurilor magnetice;
- 3) utilizarea ecranelor. Un ecran sub forma unui disc orizontal s-a dovedit a fi cel mai bun.

II.4.2.5. Viteza de crestere

Variatiile fluxului de caldura produc variatii ale vitezei de crestere. O modificare cu ΔT a temperaturii masei de topitura in afara stratului termic de separatie, cu grosimea δ_T va produce o modificare a vitezei de crestere cu:

$$\Delta f = \frac{\lambda_L \cdot \Delta T}{\delta_T \cdot \rho \cdot L} \quad (2.33)$$

unde: ρ , L sint densitatea si caldura latentă de topire a topiturii.

Grosimea stratului termic de separatie este:

$$\delta_T = 1,6 \cdot D_T^{1/3} \cdot \eta^{1/6} \cdot \rho^{-1/6} \cdot \omega^{-1/2} \quad (2.34)$$

unde: D_T = coeficientul de difuzivitate termica;

η = viscozitatea topiturii;

ω = viteza de rotatie a germenului relativa la topitura.

In general inasa, viteza de tragere f_T , nu este aceeași cu cea de crestere, deoarece pe masura ce monocristalul crește nivelul topiturii scade in creuzet. Dacă densitatea cristalului este ρ_S și a topiturii ρ_L , iar raza cristalului a și raza creuzetului A , atunci:

$$f = \frac{f_T \cdot \rho_L \cdot A^2}{\rho_L \cdot A^2 - \rho_S \cdot a^2} \quad (2.35)$$

Deoarece majoritatea cercetatorilor au gasit ca este indicat ca $a \sim 0,3 \cdot A$, f va fi in mod obisnuit mai mare cu aproximativ 10% decit f_T .

II.4.3 Alte aspecte privind procedeul Czochralski

II.4.3.1. Creuzetul

Principala problema o constituie posibilitatea mare de contaminare a topiturii cu materialul creuzetului. Desi exista destule materiale care sa asigure o contaminare redusa, in unele cazuri aceasta nu poate fi evitata. In tabelul 5 sint prezentate citeva materiale specifice pentru confectionarea creuzetelor si topiturile compatibile cu acestea:

Tabelul 5. Materiale pentru creuzete.

Materialul	Exemple de topituri compatibile cu acesta	Temperatura maxi- ma de lucru [°C]
Sticle		
Silice	Compusi organici, metale, Si, GaAs	1350
Vykor	Compusi organici, metale	1150
Pyrex	Unele metale, nitrati, fosfati	500
Metale		
Nichel, cupru	Floruri	1300, 850
Otel inox.	Compusi organici, Na, K	800
Platina	Metale alcaline, nitrati, floruri compusi oxidici	1600
Iridiu	Unii oxizi si compusi oxidici, Al ₂ O ₃	2200
Tantal, Molibden	AlSb, floruri	2700, 2400
Materiale ceramice		
Alumina	Al, AlSb, Mg, FeGe ₂	1900
Magnezita	Fe	2600
Nitrura de bor	B, GaAs	1700
Materiale din carbon		
Grafit	Majoritatea metalelor, floruri	2600
Carbon vitros	Majoritatea metalelor, floruri	3000

Bineinteles ca fiecare caz trebuie tratat in parte. Pentru sistemele foarte recalitrante se pot folosi mai multe cai pentru rezolvarea problemei:

- folosirea unei metode de crestere fara creuzet;
- utilizarea unei acoperiri cu un material rezistent peste materialul cu rezistente mecanice ideale (de exemplu: creuzete de iridiu placate cu rhodiu rezistente la medii oxidante, creuzete de silice sau sticla acoperite cu grafit electrolitic, etc.);
- utilizarea aceluiasi material ca si cel crescut, daca se folosesc creuzetele racite cu apa, formindu-se pe margini un strat de solid aflat in contact atat cu topitura cit si cu creuzetul;
- utilizarea unui proces de levitatie (pentru topituri conductoare de ex.)

e) cantitatea de impuritati inglobata poate fi redusa prin utilizarea unei agitari la limita minima admisa.

Esentiala este si puritatea materialului din care este confectionat creuzetul, existind cazuri cind un material potrivit nu poate fi utilizat din cauza continutului sau de impuritati (de exemplu la cresterea cristalelor oxidice, rhodiul din creuzetele de platina trece in topitura, colorind produsul).

In figura 19 sint prezentate citeva forme tipice pentru creuzete.



Fig.19. Citeva tipuri de creuzete:

- a) - confectionat din carbon si utilizat in general pentru obtinerea semiconductorilor;
- b) - de forma obisnuita;
- c) - similar cu b) dar avind marginile superioare intarite (sporesc foarte mult viata acestuia);
- d) - de forma conica (util in cazul in care sarja neconsumata trebuie indepartata).

O problema extrem de mare o constituie perfecta curatire a creuzetelor inainte de utilizare, sau dupa utilizare. In general, se prefera o curatire chimica, utilizind acizi oxigenati si/sau HF, sau topituri alcaline (amestecuri de carbonati alcalini sau borati). Chiar si urmele de grasime datorate manipularii trebuiesc indepartate (de aceea dupa procesul de curatare manevrarea se face cu manusi si se iau toate masurile de a proteja creuzetele de praf si murdarie). Creuzetele din materiale poroase (cum este grafitul) pot fi curatate prin ardere in vid.

II.4.3.2. Dispozitivul de prindere al germenului de cristalizare

Utilizarea germenului de cristalizare este deosebit de importanta, deoarece nucleatia spontana este un proces nesigur si nereproductibil prin care, in mod frecvent, se produce o crestere cu viteza mare in stadiul initial (cu consecinta unei lipse de perfectiune), sau cristalul format va fi o concrestere de cristale ce rezulta din nuclee diferite.

Atasarea germenului de cristalizare unui suport poate fi o adevarata problema. Cerintele uzuale ale unui sistem de prindere includ urmatoarele:

- 1) atasarea sa fie rigida, astfel incit orientarea germenului fata de o directie fixata sa se mentina, iar germenele sa nu se desprinda atunci cind cristalul in crestere a dobindit o greutate apreciabila;
- 2) mecanismul de prindere sa nu distruga germenele prin diferentele de contractie sau de dilatare;
- 3) sa fie posibil ca, dupa ce cresterea s-a terminat, sa se indeparteze

germenele și cristalul crescut pe acesta din sistemul de creștere, fără a le cauza stricături niciunui;

4) suportul germeului să nu interacționeze cu nici unul din obiectele cu care vine în contact (adică să nu fie corodat sau contaminat de cristal);

5) germenele de cristalizare să poată fi obținut ușor, adică să se evite formele complicate. Germenii creștați sau gauriti devin fragili, iar tăierea și slefuirea avansată (sau complicată) consumă timp.

Apar astfel două categorii de probleme. Una din ele este legată de tipul de material din care va fi confecționat suportul și este asemănătoare cu cea a creuzetelor. Alegerea materialului se va face în funcție de substanța din care va fi crescut monocristalul. Cea de-a doua problemă va fi legată de construcția mecanică a suportului.

Pentru temperaturile scăzute de creștere problema se poate rezolva ușor, atașarea germeului de suport făcându-se cu un adeziv potrivit (fig.20), pentru care să avem un solvent adecvat care să-l dizolve fără a ataca germenele. La temperaturi mari, se pot utiliza lianți ceramici sau suporturi de tipul celor din figura 21.

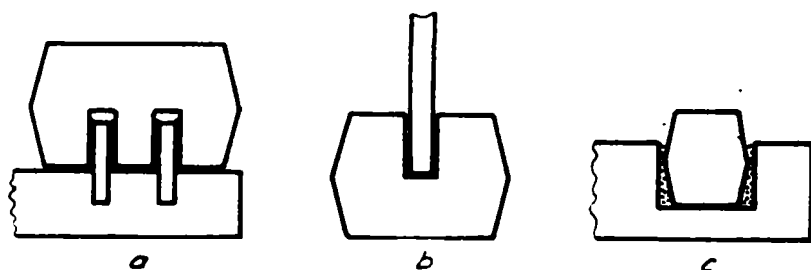


Fig.20. Dispozitive de prindere a germeilor, utilizabile la temperaturi scăzute:

- a) de tip manson - confecționat din cauciuc sau materiale plastice flexibile;
- b) de tip manson - în acest caz este utilizat un adeziv pentru fixarea germeului;
- c) suport simplu în care germenele este fixat cu un adeziv (de ex. cauciuc silicic).

Esentială este și pregătirea suprafeței germeului. Fetele pe care va avea loc procesul de creștere trebuie să fie fără defecte. Din păcate procesul de tăiere (prin care se obține inițial germenele) va produce întotdeauna defecte pe suprafață. Cea mai bună modalitate de obținere a unui germene este cea de a utiliza un proces de tăiere fără abrazivi, urmat de lustruire chimică. Dacă se utilizează abrazivi, suprafața trebuie curățată ultrasonic înainte de prelucrarea chimică.

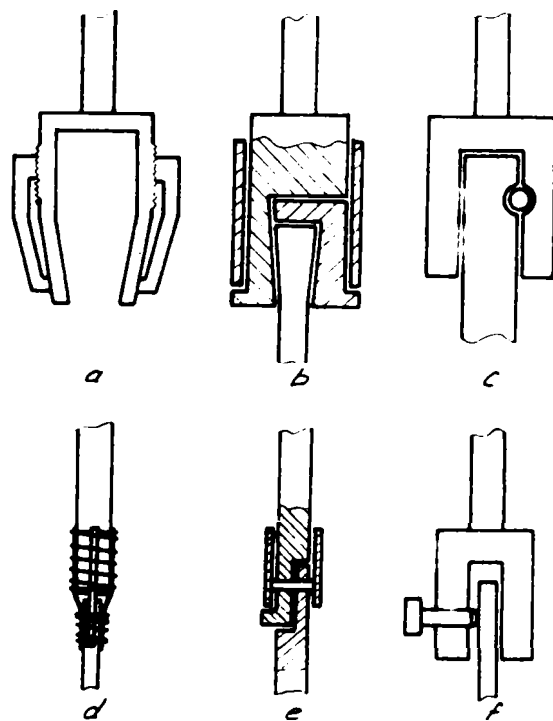


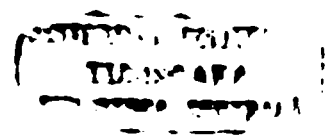
Fig. 21. Dispozitive de prindere a germeni- lor utilizabile la temperaturi ridicate:
 a) tip mughina cu falci;
 b) suport conic despicat, in care germenele are o conicitate inversa - cele doua jumatati ale suportului sint tinute impreuna de un inel care aluneca peste acestea si se sprijina pe un umar;
 c) supor. tubular in care germenele este retinut cu ajutorul unei pene introdusa intr-un canal de pana din germene;
 d) un sistem adaptabil ce utilizeaza benzi de metal ce prind atat germenele cit si dispozitivul de tragere si care sint legate cu sarme;
 e) un germene despicat si perforat la partea superioara fixat cu un stift de un suport de asemenea despicat si perforat; peste stift se coboara un tub glisant;
 f) utilizarea unui simplu surub de prindere.

II.4.3.3. Defectele de crestere si remedierea acestora

Asemnator procedurii Verneuil si metoda tragerii din topitura este caracterizata prin defectele ce apar in monocristalele crescute. Tabelul 6 prezinta defectele posibile si sugereaza citeva remedii:

Tabelul 6. Citeva defecte ce apar la tragerea din topitura.

Defectul	Remedii posibile
1. Densitate mare de dislocatii	a) Reducerea gradientilor de temperatura; b) Aplatizarea interfetei; c) Imbunatatirea calitatii germenului; d) Conferirea de omogenitate cristalului
2. Fisurarea monocristalelor	a) Toate remediile de la 1; b) Racirea lenta; c) Modificarea compozitiei topiturii;



Defectul	Remedii posibile
3. Separare de faze prin supraracire	a) Marirea gradientului de temperatura; b) Scaderea vitezei de crestere; c) Sporirea agitarii;
4. Cristale striate (dungate)	a) Imbunatatirea controlului temperaturii; b) Atenuarea oscilatiilor termice; c) Modificarea compozitiei topiturii;
5. Dezvoltarea de fatete	a) Modificarea axei de crestere si aplatizarea interfetei; b) Curbarea mai pronuntata a interfetei; c) Micsorarea vitezei de crestere;
6. Diametru variabil	a) Sporirea cantitatii de caldura eliminata de cristal; b) Micsorarea vitezei de rotatie.

De cele mai multe ori aplicarea unor remedii poate provoca aparitia unor noi probleme. Ca si la procedeul Verneuil, cauza cea mai probabila a aparitiei dislocatiilor o constituie gradientii mari de temperatura, atat cei axiali cit si cei radiali (odata ce cristalul a atins o anumita lungime, nu mai este posibila separarea celor doua tipuri de gradienti).

Din pacate, conform ecuatiilor de transfer de caldura, pentru un sistem dat, se poate modifica doar putin fluxul de caldura. In practica insa este posibil sa modificam proportia gradientilor radiali si axiali de temperatura la interfata (adica sa modificam forma interfetei - vezi II.4.2.3). Intrucit gradientii radiali de temperatura au cel mai mare efect asupra aparitiei dislocatiilor, este utila aplatizarea interfetei prin marirea vitezei de rotatie si a vitezei de crestere, combinate cu o mai mare izolare termica a fundului creuzetului.

Daca aceste metode nu dau rezultate, este necesara imbunatatirea sistemului, prin adaugarea la acesta a unei modalitati de incalzire ulterioara. Se pot utiliza doua modalitati: sisteme de incalzire active (adica surse de caldura) si pasive (servesc doar la reducerea pierderilor de caldura din volumul ce inconjoara cristalul in crestere). Figura 22 ilustreaza citeva sisteme folosite.

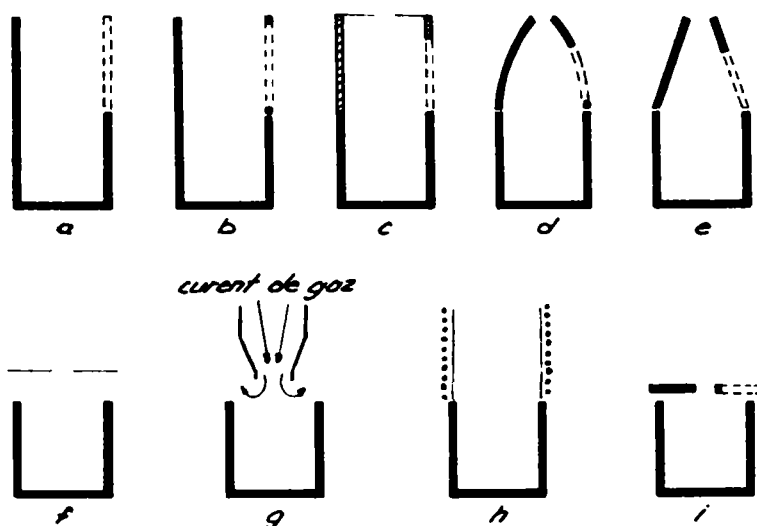


Fig.22. Citeva sisteme de incalzire ulterioara:
 a) creuzet inalt prevazut cu fante;
 b) o prelungire a creuzetului confectionata din acelasi material cu acesta si cu posibilitatea de a fi cuplata la unde de frecventa radio;
 c) o prelungire a creuzetului confectionata dintr-un material diferit si care actioneaza doar ca un ecran de radiatie (sistemul este prevazut si cu un capac);
 d) si e) variante ale lui b) a caror forma duce la focalizarea radiatiei in apropierea interfetei de crestere;
 f) un capac ridicat, ce poate fi foarte eficient daca este incalzit (cu unde de frecvente radio);
 g) un curent axial de gaz cu viteza mica ce formeaza o zona de suprapresiune si duce la scaderea convecției din vecinatatea interfetei solid-lichid;
 h) un sistem cu cuptor;
 i) un capac cu perforatii.

Alte cauze care provoaca aparitia dislocatiilor sint:

- 1) neomogenitatile (datorate coeficientilor de distributie variabili);
- 2) propagarea acestora din germenele de cristalizare. Daca in practica obtinerea unui germene de calitate este dificila, se prefera taierea unei portiuni considerate de cea mai buna calitate din acesta si cresterea pe acest germene a unui "git" (o portiune subtire de aproximativ 10 cm lungime), la viteze de crestere mai mari decit cele normale, cresterea propriu-zisa initiindu-se apoi pe acesta;
- 3) separarea de faze prin supraracire;
- 4) aparitia fatetelor de crestere la interfata de crestere;

Trebuie mentionat ca, metoda Czochralski se preteaza si la obtinerea unor monocristale dopate cu diversi ioni, sau la obtinerea unor monocristale din substante ce prezinta puncte de evaporare relativ scazute. In anexa 2 sint prezentate o serie de monocristale si modul lor de obtinere prin aceasta metoda.

II.4.4 Tragerea de cristale profilate

Producerea de monocristale cu dimensiunea si forma la care vor fi utilizate a preocupat multi cercetatori si a constituit o baza de investigatii amanuntite, deoarece taierea si profilarea ulterioara a monocristalelor obtinute prin metodele clasice, poate induce defecte suplimentare, este costisitoare si anevoioasa si implica pierderi mari de material monocristalin (in unele cazuri de pina la 70%).

Obtinerea primelor cristale profilate (monocristale cu forma exterioara impusa) s-a efectuat prin modificarea metodei Czochralski de catre Gomperz la nivelul anilor 1920. Acesta a obtinut monocristale sub forma de bare prin tragere pe verticala din topitura, profilarea fiind asigurata de niste orificii practicate in placute de mica, ce pluteau pe suprafata topiturii (s-a aplicat initial metalelor: Al, Bi, Cd, Sn si Zn). Cei mai multi cercetatori s-au concentrat inasa asupra obtinerii de benzi subtiri. Bressot si Reynaud (1963) au putut trage pe verticala, printr-o fanta prevazuta intr-o placa de grafit ce plutea pe suprafata unei topituri de germaniu, monocristale de germaniu sub forma de placi. Folosind viteze normale de tragere (60-200 mm/h), acestia au obtinut cristale de 1,5 mm grosime si 30-40 mm latime. Bleil (1969) a descris un procedeu de crestere in care o panglica monocristalina se poate obtine prin tragerea pe orizontala dintr-o topitura. Caldura procesului de cristalizare este indepartata prin radiatie, la unghiul normal format de banda cu directia de crestere, proces ce controleaza si grosimea panglicii [74].

II.4.4.1. Metoda E.F.G.

Cercetarile legate de obtinerea unor filamente de safir, incepute la nivelul anului 1965, au dus la elaborarea unei noi metode de crestere a cristalelor profilate, metoda E.F.G (edge defined film-fed crystal growth). Cercetarile facute de Chalmers, La Belle si Mlavsky au pus la punct aceasta metoda [74,75].

Pornind de la faptul ca problema controlului diametrului cristalului crescut este partial legata de variatiile de temperatura care influenteaza caracteristicile meniscului (a si s, vezi II.4.2.1), acestia au folosit un tub capilar scufundat in topitura (si fapt esential udat de aceasta, ceea ce permite exploatarea fenomenului de capilaritate), ca generator de forma al meniscului (fig. 23).

Experimentarile s-au facut pe o topitura de Al_2O_3 , tubul capilar fiind din molibden, la viteza de crestere de 20-40 mm/min. Germenele cristalin se introduce in topitura din capilar ridicindu-se incet, astfel incit lichidul se va raspindi pe toata suprafata superioara a generatorului de forma pina la marginea acestuia, dar fara sa se reverse, deoarece unghiul de racordare este

mai mic de 90° . Cristalul va crește cu diametrul determinat de diametrul exterior al capilarului (generatorului).

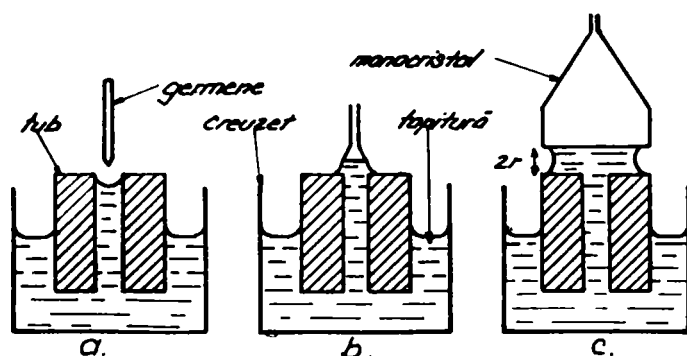


Fig.23. Procedeu EFG după Chalmers și alții: Figurile de la a) la c) prezintă succesiunea operațiilor; (desenele nu sînt la scară!). Distanța $2r$ este aproximativ de $6 \mu\text{m}$ iar raza monocristalului de citiva μm . Utilizarea unor găuri inelare poate duce la obținerea unor tîuri cu pereți sîliri.

Prin modificarea generatorului de formă s-ar putea deci obține orice profil de cristal. În figura 24 este prezentată creșterea unui tub monocristalin, utilizînd un generator de formă modificat corespunzător.

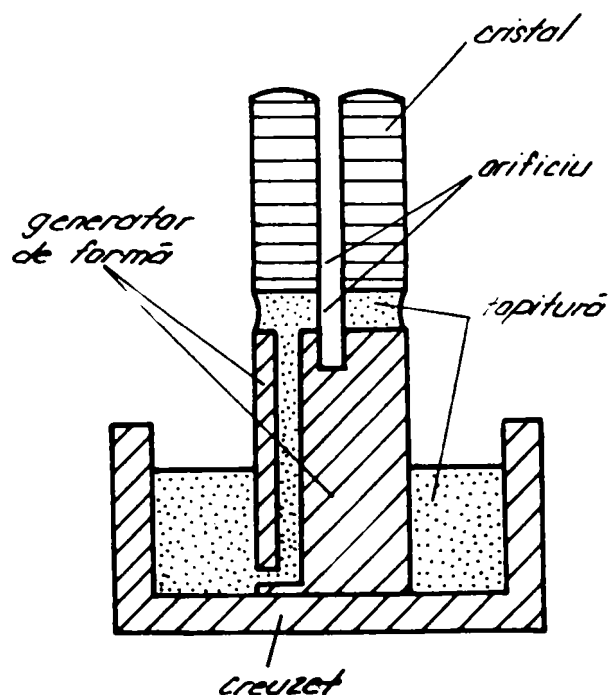
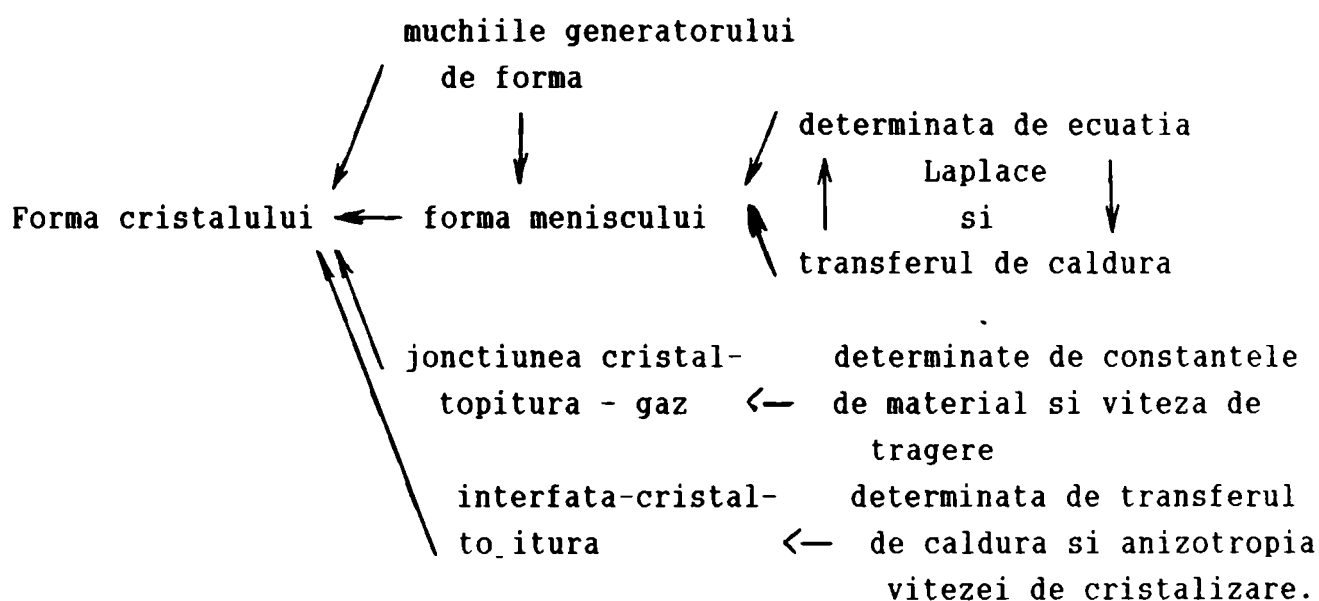


Fig.24. Procedeu EFG de obținere a unui monocristal tubular.

În concluzie, creșterea are loc prin intermediul unei pelicule de topitură, alimentată în mod continuu de către capilar, forma cristalului fiind determinată de marginea exterioară a generatorului de formă (matrita).

Elementele care caracterizează procedeul sînt: profilul generatorului de formă, aspectul meniscului (raza de curbura, înălțimea - vezi fig.23) și în-

terfata de crestere (interfata cristal-topitura), ultimele doua caracteristici fiind determinate si de transferul de caldura. Stabilitatea formei cristalului este determinata de procesele fizice care apar la interfata topitura - cristal - gaz si de profilul meniscului, conform urmatoarelor interdependente:



II.4.4.2. Metoda Stepanov

Primele cercetari au pornit de la obtinerea unor cristale profilate de Ge si Si, in acest scop utilizandu-se tot generatoarele de forma, dar, spre deosebire de metoda E.F.G., Stepanov a folosit si varianta generatorului neudat de topitura.

Variantele elaborate de Stepanov (prezentate in fig.25) pot utiliza practic toate elementele generatorului de forma pentru controlul profilului cristalului crescut: marginile exterioare (fig.25 a,b), marginile interioare (c,d), suprafata superioara (ac), suprafata interioara (cd) si suprafata exterioara (ab). Desi sint prezentate si variante in care generatorul de forma este udat de topitura, in general tehnica Stepanov a evoluat spre generatoarele neudate, coloana de topitura din capilar fiind aceea care dicteaza forma exterioara a cristalului.

Fiind o varianta derivata a procedurii Czochralski, marimea si exteriorul cristalului crescut prin metoda Stepanov (ca si prin metoda E.F.G.) sint controlate de tensiunea superficiala a topiturii.

In figura 26 este prezentata metoda Stepanov pentru obtinerea placilor de germaniu, folosind pentru generatorul de forma din wolfram un profil in forma de U.

In toate variantele metodei Stepanov, coloana de topitura este limitata la partea superioara de catre frontul de cristalizare, iar la cea inferioara de catre generatorul de forma. Daca matrita este confectionata dintr-un mate-

rial care nu este udat de topitura, se pot obtine monocristale fara impuritati de contaminare, deci de o foarte buna calitate.

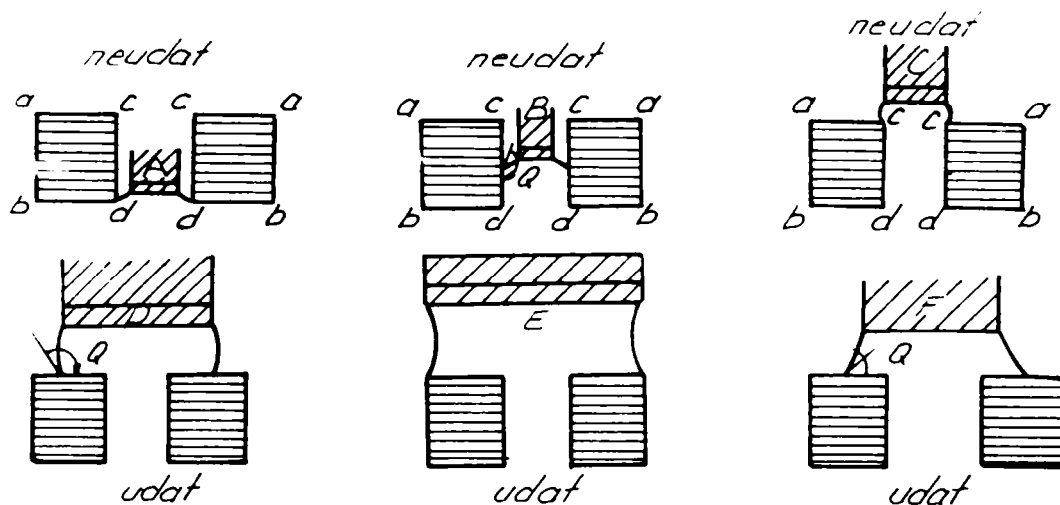


Fig.25. Diferite variante ale metodei Stepanov

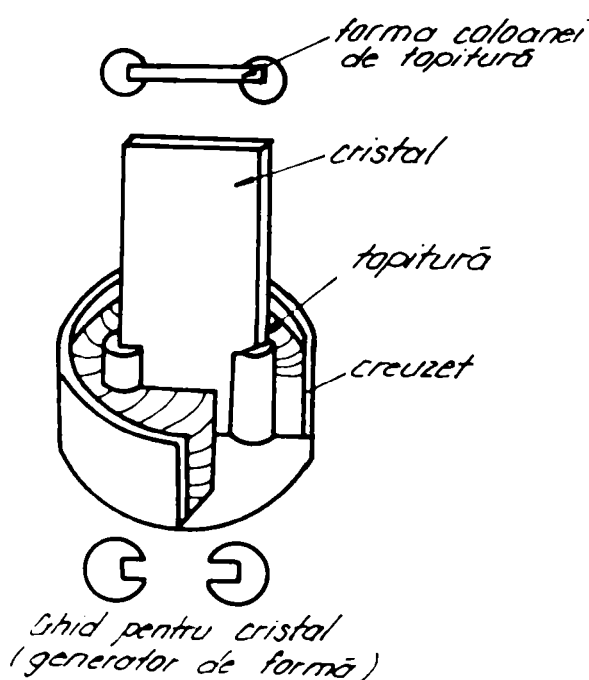


Fig.26. Metoda Stepanov - generator de forma pentru obtinerea unui monocristal sub forma de placa.

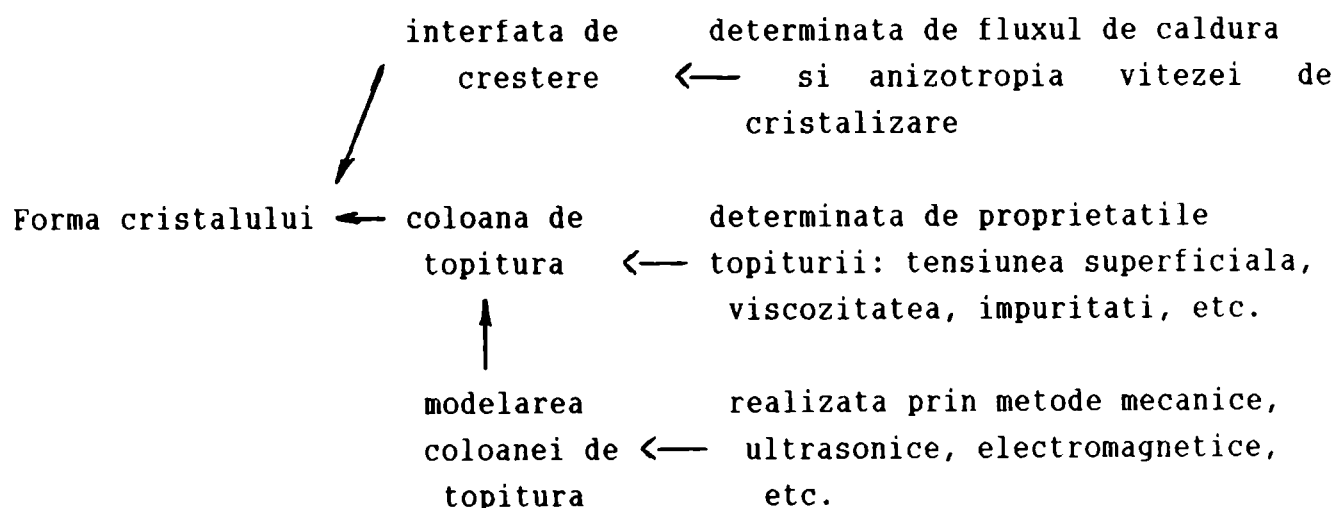
O alta modalitate de caracterizare a metodei o constituie fixarea unghiului de racord θ (fig.25), determinat de tangenta la suprafata coloanei de topitura si suprafata generatorului de forma, in punctul lor de contact.

Profilul coloanei de topitura (ce va dicta forma cristalului) este determinat de proprietatile fizice ale acesteia: tensiune superficiala, densi-

tate, viscozitate si de interactiunile topitunii cu suprafata modelatorului. Prin rezolvarea ecuatiei lui Laplace, se pot gasi conditiile ce trebuiesc indeplinite pentru a se obtine coloane de topitura de forme date. Astfel se pot determina profilul care trebuie folosit, inaltimea maxima, conditiile pentru a obtine o forma constanta a acestuia si devierile posibile ale sectiunii transversale a cristalului de la cea impusa.

Coloana de topitura poate fi modelata prin mai multe metode: trecerea unui curent electric prin interfata sau aplicand vibratii ultrasonice. S-a mai constatat ca si cimpurile electromagnetice influenteaza puternic aspectul coloanei.

Sintetic, interdependentele ce apar intre diferitii factori care influenteaza forma cristalului, pot fi prezentate astfel:



In anexa 3 sint prezentate diversele profile si modul de obtinere al unor monocristale prin variantele Stepanov-E.F.G.

II.5. Procedee de obtinere a monocristalelor din solutii de temperaturi ridicate

II.5.1. Prezentare generala

La cresterea cristalelor din solutii de temperatura ridicata (high temperature solutions - HTS), constituentii materialului care va cristaliza sint dizolvati intr-un solvent potrivit, cristalizarea aparind cind solutia ajunge la suprasaturare critica. Suprasaturarea poate fi indusa prin evaporarea solventului, prin racirea solutiei sau printr-un mecanism de transport in care solventul "curge" dintr-o regiune mai calda in una mai rece.

Termenii de "temperatura inalta" si de "solutie" nu sint folositi in acceptiunea lor obisnuita. Astfel, temperaturile de topire ale amestecurilor vor varia intre 300°C-1800°C, solutul (componentul ce urmeaza a fi crescut) va

avea o concentratie cuprinsa intre 0-30% molare sau gravimetrice (in unele cazuri aceasta concentratie poate ajunge pina la 80-90%).

Unul din principalele avantaje ale acestei metode o constituie larga ei aplicabilitate (cu exceptia compusilor organici, ai celor hidratati sau de tip similar, se pare ca nu exista o limita in ceea ce priveste tipul de cristale ce pot fi crescute din HTS), deoarece in cele mai multe cazuri se poate gasi un solvent potrivit, realizindu-se chiar si cresteri din topituri nestoechiometrice.

Un alt mare avantaj al utilizarii solventilor, rezida intr-o temperatura mai scazuta de obtinere a topiturii, decit cea a compusilor puri. O scadere a temperaturii este dorita si chiar esentiala pentru obtinerea monocristalelor din urmatoarele tipuri de materiale:

- a) cele cu topire incongruenta - ele se descompun inainte de topire astfel incit, cristalizarea din topitura pura apare pentru o alta faza decit cea dorita;
- b) compusii ce sufera transformari de faza - ceea ce duce la aparitia de tensiuni interne mari, ce pot provoca fisurarea monocristalului, devenind necesara cresterea acestora sub temperatura de transformare de faza;
- c) ce au o presiune de vapori mare si foarte mare la temperatura de topire;
- d) compusii ce au un component foarte volatil, astfel incit topirea acestora poate duce la modificarea compozitiei chimice;
- e) cu refractaritate inalta, care necesita tehnici de cristalizare din topituri pure, foarte dificile sau foarte scumpe.

Cea mai mare problema a metodei HTS o constituie inasa inducerea nucleatiei, cristalele obtinute fiind in general mici. Astazi inasa, acest impediment a fost depasit, obtinindu-se cristale pina la 200 g greutate dintr-o mare gama de materiale. O problema ce nu a fost depasita inasa, o constituie viteza de crestere relativ scazuta a monocristalelor, in conditiile asigurarii unei stabilitati maxime a procesului.

Calitatea monocristalelor obtinute poate varia in mod considerabil, fiind in general o functie a efortului depus pentru cresterea acestora. In general inasa, aceste monocristale crescute din HTS vor avea mai putine defecte (vacante si dislocatii) ca cele obtinute din topituri pure, dar vor avea o cantitate mai mare de impuritati inglobate.

Costul echipamentelor auxiliare si al cuptorului sint relativ scazute, extrem de scumpe ramin inasa materialele din care se confectioneaza creuzetul ce va contine topitura (cel mai adecvat material s-a dovedit a fi platina) si materiile prime utilizate pentru obtinerea solutiei de temperatura ridicata, deoarece acestea vor necesita o puritate extrem de ridicata (bineinteles daca se urmareste obtinerea unui monocristal de calitate).

II.5.2. Consideratii teoretice

Intreaga fundamentare teoretica a acestei metode va trebui sa se bazeze pe cunostintele despre solutii si legile acestora. Din pacate inasa, aceste solutii sint guvernate de temperaturi relativ ridicate, fiind de fapt un amestec de topituri.

Extinzind inasa legile solutiilor la aceste topituri, se pot obtine curba de solubilitate pentru o solutie ideala (ce va depinde de temperatura si de caldura de topire) si tipurile de solutii reale.

In general, solutiile implicate in metoda HTS se considera a fi ionice, echilibrele care se pot realiza in acestea (rezultate din interactiunea solut-solvent) fiind:

- a) echilibre redox: pentru cresterea unor monocristale de oxizi la o valenta a metalului mai scazuta decit cea stabila in mod normal in aer;
- b) echilibre de reactie: pentru reactiile chimice dependente de temperatura, pentru sistemele de saruri reciproce, etc;
- c) echilibre cu formare de complexi, cu efecte considerabile asupra solubilitatii si a transportului de masa;

Inceperea procesului de cristalizare este declansat de aparitia nucleatiei (vezi II.2.3.4.). Spre deosebire de topiturile pure, nucleatia ce apare in HTS va depinde in afara de temperatura si de gradul de suprasaturare al solutiei. Relatiile (2.11) si (2.12) valabile pentru topiturile pure, vor avea urmatoarele forme pentru nucleatia din HTS:

$$r^* = \frac{2\gamma_{LS}V_M}{RT\sigma} \quad (2.36)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{LS}^3V_M^2}{3R^2T^2\sigma^2} \quad (2.37)$$

unde: V_M = volumul molar;
 σ = suprasaturarea relativa;
 R = constanta universala a gazelor.

Se mai poate deduce si expresia vitezei de nucleatie, dovedindu-se ca aceasta depinde de suprasaturare dupa o lege exponentiala (aparent).

Cresterea nucleului in continuare, va depinde de tipul de interfata solid-lichid formata de acesta. In general, tipurile de interfete coincid cu cele enumerate in II.2.3.3. Desi apare si posibilitatea existentei unor interfete neregulate, in general cresterea cristalelor din HTS se face prin intermediul interfetelor netede, fiind necesar in acest caz un proces de nucleatie de suprafata.

Etapa de baza a desfasurarii cresterii, o va constitui procesul de transport al solutului (un proces de transport de masa) in apropierea interfetei de crestere, urmata de difuzia acestuia prin stratul de separatie. Grosimea "o" a stratului de separatie de difuzie, a fost dedusa de catre Carlson (considerind ca solutia curge in regim laminar la suprafata cristalului):

$$\delta = \left[0,463 \left(\frac{\eta}{\rho_{sn} \cdot D} \right)^{1/3} \left(\frac{u \cdot \rho_{sn}}{\eta \cdot l} \right)^{1/2} \right]^{-1} \quad (2.38)$$

unde: η = viscozitatea solutiei;
 ρ_{sn} = densitatea solutiei;
 u = viteza de curgere a solutiei;
 D = coeficientul de difuzie;
 l = lungimea fetei considerate a cristalului.

In ceea ce priveste viteza de crestere a cristalului, deducerea expresiei acesteia se poate face in ipoteza in care, ea depinde si de procesul de difuzie prin stratul de separatie si de tipul de mecanism cinetic de la interfata (se considera ca procesul de crestere in continuare al cristalului, se face tot printr-un mecanism de nucleatie bidimensionala, generindu-se pe suprafata neteda a acestuia trepte de crestere). O teorie asupra cresterii monocristalelor, care include mecanismul de generare al treptelor, a fost elaborata de Burton, Cabrera si Frank (teoria BCF) si ea a putut fi adaptata si cresterii din solutie. Conform teoriei BCF expresia vitezei de crestere pentru HTS va fi [108]:

$$f = \frac{D n_e V}{\rho \cdot \delta} \quad (2.39)$$

unde: n_e = concentratia solutului la echilibru.

II.5.3. Solventii si proprietatile acestora

II.5.3.1. Consideratii generale

Varietatea mare a substantelor cristalizate prin HTS face ca o discutie asupra unui solvent ideal sa fie foarte dificila.

Cea mai mare cerinta a unui solvent este de a dizolva solutul intr-o cantitate cit mai mare (cantitatea practica minima este de 1% solut dizolvat). In general insa, cresterea monocristalelor este favorizata de o concentratie mare in solut, daca temperatura necesara nu este prea mare si solutia formata nu este prea viscoasa. Solventul nu trebuie sa reactioneze cu solutul si sa

formeze compusi solizi, iar daca totusi acestia se formeaza, nu trebuie sa fie stabili in domeniul de temperatura in care cristalizeaza faza ceruta, iar domeniul de formare al solutiilor solide dintre solut si solvent sa fie cit mai ingust posibil.

Alegerea unui anume solvent este de cele mai multe ori afectata de faptul ca ionii acestuia se incorporeaza in monocristalul aflat in crestere, fie ca incluziuni, fie prin substitutie.

Proprietatile necesare pentru un solvent ideal sint:

- 1) sa solubilizeze in cantitati mari constituentii monocristalului;
- 2) faza cristalina ceruta sa fie singura faza solida stabila;
- 3) sa posede o variatie apreciabila a solubilitatii cu temperatura;
- 4) viscozitatea solutiei rezultate la temperatura de lucru sa se incadreze intre 1 cP si 1 P (viscozitatea maxima admisa fiind de 10 P);
- 5) punct de topire scazut;
- 6) o volatilitate scazuta la temperatura maxima utilizata (exceptind cazul cind se foloseste tehnica evaporarii solventului);
- 7) o reactivitate scazuta fata de materialul din care este confectionat creuzetul;
- 8) absenta elementelor care sa se incorporeze in monocristal;
- 9) usor accesibil la o puritate inalta si la un cost scazut;
- 10) densitate potrivita modalitatii de crestere alese;
- 11) o separare usoara prin metode fizice sau chimice de cristalul crescut;
- 12) o tendinta scazuta de a "curge incet" afara din creuzet;
- 13) o toxicitate scazuta.

Bineinteles ca nu exista un solvent care sa indeplineasca toate aceste cerinte; un compromis se va realiza intotdeauna, alegindu-se solventul ale carui proprietati corespund tipului de monocristal crescut, la o marime si calitate considerate anterior ca necesare.

Daca un singur solvent nu indeplineste cerintele necesare unei anumite cresteri, se recurge frecvent la utilizarea unui amestec de 2 sau chiar 3 solventi, decurgind de aici si o serie de avantaje: ceilalti parteneri ai amestecului pot "retine" proprietatile valoroase ale unui solvent volatil, realizindu-se totodata si o micorare considerabila a presiunii de vapori, a temperaturii de solidificare si a viscozitatii, modificindu-se chiar habitusul monocristalului (de exemplu, in cazul B_2O_3 , un adaus de numai 1 sau 2% carbonati alcalini poate reduce viscozitatea topiturii aproximativ de doua ori - viscozitatea ridicata a topiturii de B_2O_3 fiind principalul defect al acesteia).

II.5.3.2. Alegerea solventilor

Alegerea solventului se face, in afara de datele furnizate de diagramele de echilibru ale diferitelor sisteme, pe considerente de asemanare chimica si cristalo-chimica cu solutul. Se considera optim, un solvent care are aceeasi legatura chimica cu solutul, dar cu anumite diferente de ordin cristalo-chimic, astfel incit sa se previna formarea solutiilor solide mutuale. Citeva diferente de ordin cristalo-chimic, considerate ca optiuni posibile de alegere a solventului sint:

- a) diferente intre raza anionilor si cationilor;
- b) diferente intre raza anionilor;
- c) diferente intre raza cationilor;
- d) diferente intre starile de valenta atat a cationilor cit si a anionilor;
- e) diferente intre starea de valenta a cationilor;
- f) diferente intre starea de valenta a anionilor.

Daca aceste diferente sint suficient de mari, atunci cantitatile de solvent incluse in monocristal, atat ca incluziuni cit si prin substituire in retea, vor fi mici.

O alta modalitate de alegere a solventilor adecvati se poate baza pe criteriul prezentei unui anion sau cation comun cu solutul. Deasemeni, bune proprietati de solvatare au si substantele care formeaza cu solutul sisteme de saruri reciproce (inverse).

Exemple de solventi folositi in tehnica HTS sint date in anexa 4.

II.5.4. Metode bazate pe racirea lenta a topiturii

Aceste metode (cele mai comune) se bazeaza pe racirea lenta a solutiei de temperatura inalta, fara utilizarea unui germen de cristalizare. Din pacate, aceste metode, duc la obtinerea unor monocristale de dimensiuni mici (laturi cu baza de citiva milimetri).

Aparatura necesara (fig.27) este formata din: un cuptor, un programator de temperatura si un creuzet, iar modul de lucru este:

1. cintarirea si omogenizarea substantelor necesare;
2. incarcarea creuzetului. Substantele sint fie presate in creuzet, fie incarcatura este supusa unei sinterizari in trepte (cu reumplerea creuzetului dupa fiecare sinterizare);
3. sigilarea creuzetului cu un capac tip "ajustaj prin frecare" sau prin sudare pentru a preveni pierderile necontrolabile de topitura;
4. plasarea creuzetului in cuptor si aducerea acestuia la temperatura maxima pentru o perioada de "macerare" ce dureaza in general o zi;
5. racirea lenta a cuptorului, in general cu viteze intre 0,5 pina la 10°C/h, pina la temperatura minima dorita;

6. racirea pina la temperatura camerei. Pentru aceasta etapa, o racire cu aproximativ $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ este suficienta in mod obisnuit;
7. deschiderea creuzetului si extragerea monocristalului prin dizolvarea solventului, un proces care dureaza de cele mai multe ori citeva zile.

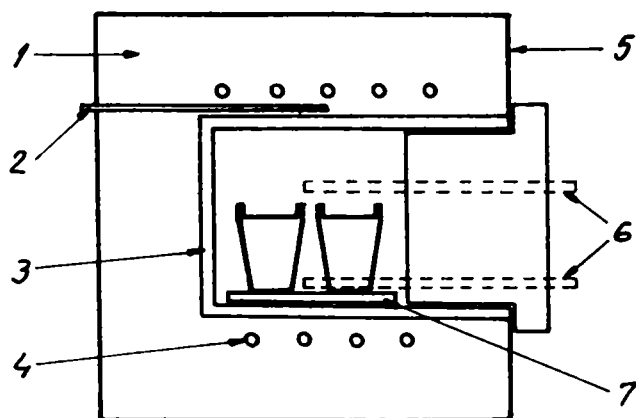


Fig.27. Un cuptor cu mufa orizontala pentru HTS. Un sistem vertical poate asigura si rotatia creuzetului.

- 1- caramida izolatoare;
- 2- termocupul de control;
- 3- captuseala refractara (silica, CSi sau alumina);
- 4- elemente de incalzire;
- 5- captuseala din metal sau azbest;
- 6- termocuple pentru masurarea temperaturii;
- 7- placa ceramica.

Tehnica de baza a racirii lente a fost insa modificata in anumite cazuri, pentru a putea fi depasite dificultatile specifice sau pentru a imbunatati procesul de crestere, astfel:

a) indepartarea topiturii. Pentru a evita decaparea (atacul suprafetei), redizolvarea sau tensionarea si fisurarea cristalelor crescute, in timpul procesului de racire (mai ales in etapa racirii rapide, la temperaturi mai scazute), o seama de cercetatori au recurs la diferite metode de separare a topiturii ramase dupa crestere, de cristalele formate. Bennett si Tolksdorf au recurs la rasturnarea creuzetului, iar Grodkiewicz si altii au efectuat o perforare a creuzetului (la fundul acestuia), pentru a permite topiturii sa se scurga afara [108];

b) controlarea atmosferei de crestere. Acest control al atmosferei din jurul creuzetului este deasemeni posibila (de exemplu: cresterea granatului de fier se face la presiuni mari ale unei atmosfere de oxigen, ceea ce duce la reducerea continutului de ioni ferosi);

c) controlarea nucleatiei. Daca se poate reduce numarul de cristale crescute din creuzet, atunci dimensiunea medie a acestora creste. O racire localizata, realizata prin insuflarea unui jet de aer asupra creuzetului, poate asigura aparitia nucleatiei doar intr-o regiune mica. In acest caz insa, este necesara asigurarea unor gradienti de temperatura scazuti. Un efect similar poate fi obtinut prin utilizarea unui aranjament asimetric al elementelor de incalzire. Deasemeni, poate fi folositoare utilizarea unor oscilatii de temperatura in timpul etapei de nucleatie (de exemplu, oscilatii de

5°C, cu o perioada de 10 minute); astfel, in timpul perioadei de incalzire, nucleii mici sint dizolvati, in topitura ramainind doar citiva nucleii mai mari ce se pot dezvolta in perioada urmatoare de racire (Hintzmann) [108].

Pentru aceasta modalitate de crestere, s-a dovedit experimental ca monocristalele de cea mai buna calitate s-au obtinut la vitezele de racire cele mai reduse (obtinindu-se totodata si cristale mai "curate"). Pentru aceasta insa, controlul temperaturii trebuie sa fie extrem de precis, iar materiile prime utilizate sa fie de cea mai inalta puritate. Principalul factor limitativ al cresterii fara germene, il constituie suprasaturarea ridicata, necesara producerii nucleatiei. Aceasta provoaca o crestere extrem de rapida (uneori dendritica) in faza initiala a procesului, ceea ce implica posibilitatea aparitiei incluziunilor de topitura in cristal. Urmatoarele etape de crestere, par sa se desfasoare dupa mecanismul tipic al fetelor unice (vezi II.2.3.3). Un alt dezavantaj al cresterii fara germene este faptul ca dimensiunea cristalelor obtinute nu poate fi prevazuta usor. Dimensiunea celor mai mari cristale prezinta o tendinta de crestere cu sporirea dimensiunilor creuzetului, din pacate insa, aceasta dependenta nu este liniara, iar calitatea cristalelor prezinta o scadere cu cresterea volumului de solutie, poate datorita faptului ca viteza de crestere se mareste. Pentru a imbunatatii calitatea, in aceste cazuri se poate recurge la viteze mai scazute de racire, cu dezavantajul sporirii excesive al timpului necesar cresterii (de multe ori fiind limitati si de performantele programatorului de temperatura).

In multe cazuri, producerea de monocristale utilizabile poate fi imbunatatita prin "insamintarea" solutiei. Exista trei metode principale de isamintare a HTS. Prima metoda, utilizeaza un germene monocristalin aflat in contact cu suprafata solutiei si care este ridicat cu aceeasi viteza cu care are loc procesul de crestere - deci analog metodei Czochralski (vezi II.4.3.2) si permite un grad de control suficient al fetelor de crestere. Aparatul este similar celui folosit pentru tragerea pe verticala, doar ca vitezele de tragere vor fi mai mici (in concordanta cu vitezele scazute ale cresterilor din HTS). A doua metoda este similara procedurii Kyropoulos, conform caruia germenele nu este ridicat pe verticala, monocristalul crescind in interiorul solutiei. Ambele metode permit agitarea solutiei, realizata prin rotirea germenului (si a cristalului in crestere), ceea ce va spori viteza de crestere; daca nu sint necesare anumite precautii, aceste metode se vor limita la materialele ce se pot obtine din solventii nevolatili (creuzetul nu mai poate fi inchis).

A treia metoda, plaseaza germenele si solutia (aflata initial in faza solida) intr-un container sigilat, germenele fiind suspendat la partea superioara a acestuia. Intregul container este incalzit pina la temperatura de crestere, germenele este adus in contact cu topitura, iar cresterea avanseaza pe masura ce sistemul este racit incet.

In cazul cresterilor din solutii metalice, s-au facut intense cercetari

pentru utilizarea "epitaxiei din faza lichida", pentru obtinerea unor straturi subtiri (acoperiri) din materiale semiconductoare. Aceste straturi par sa aiba, in anumite privinte, mai multe calitati decit cele crescute din vapori (de exemplu: sint mai putin contaminate si mai uniforme).

II.5.5 Metode bazate pe evaporarea solventului

Desi evaporarea solventilor a fost observata si in decursul proceselor descrise in subcapitolul anterior, s-a acordat mai putina atentie cresterii de monocristale din HTS printr-un astfel de proces.

Evaporarea solventului are toate avantajele unei metode ce utilizeaza o singura temperatura; aparatul necesar este simplu (fig.28), nu este nevoie de un programator de temperatura, deoarece nu necesita mentinerea unui anumit gradient de temperatura, iar monocristalul obtinut s-ar caracteriza printr-o compozitie ce nu variaza.

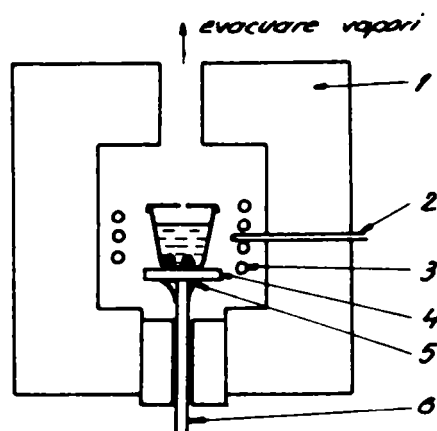


Fig.28. Aparat pentru creșterea din HTS prin evaporarea solventului. Viteza de evaporare depinde de natura solventului, de temperatura și de mărimea orificiului practicat în capacul creuzetului:

- 1- caramida izolatoare;
- 2- termocuplu;
- 3- element de incalzire;
- 4- placa din ZrO_2 ;
- 5- ciment aluminos;
- 6- tija de alumina.

Probabil ca motivul principal al retinerii fata de aceasta metoda, il constituie caracterul coroziv al celor mai multi solventi. Aceasta dificultate poate fi rezolvata in parte, prin proiectarea unor aparate care sa utilizeze recircularea solventului (prin condensarea acestuia in zone mai reci). Un alt dezavantaj il constituie faptul ca, exista o tendinta mare de nucleatie pe suprafata lichidului, ceea ce duce in mod frecvent la obtinerea unor cristale de calitate scazuta.

II.5.6 Metode bazate pe gradientul de temperatura

Se disting doua tipuri de cresteri bazate pe utilizarea gradientilor de temperatura: cresteri din volume mari de topitura (solutii), ce pot fi agitate prin convecție sau prin rotatia germenului, sau cresteri prin deplasarea unor zone subtiri de solutie (caz in care transportul solutului este generat numai de catre procese de difuzie). Ambele procedee prezinta avantaje, cel mai important fiind cel al producerii unor monocristale mai uniforme decit cele obtinute in cazul racirii lente.

Pentru prima modalitate de crestere amintita, in figura 29 este prezentat un aparat utilizat pe scara larga, iar tabelul 7 infatiseaza citeva conditii de lucru.

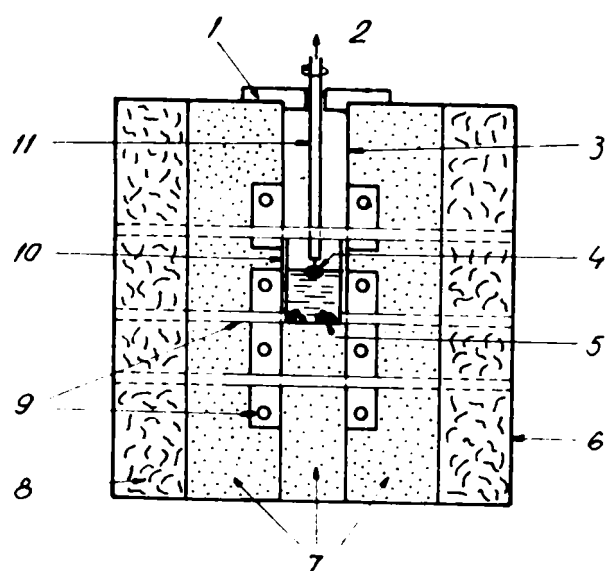


Fig.29. Sistem de crestere din BTS in gradient de temperatura (dupa Whipps):

- 1- sistem de inchidere din azbest;
- 2- mecanismul de tragere si rotire;
- 3- cilindru din alumina;
- 4- monocristal;
- 5- faza de nutritie solida;
- 6- captusala din azbest;
- 7- caramida corindonica;
- 8- vata aluminosă;
- 9- elemente de incalzire din CSI;
- 10- creuzet de platina;
- 11- tija ceramica aluminosă.

Utilizarea amestecării (agitării) poate duce la obținerea unor viteze de crestere mult mai mari, dar intensitatea acesteia trebuie determinată prin încercări pentru fiecare tip de crestere.

A doua alternativa de crestere a fost descrisa intii de Phann (1955,1956) si este cunoscuta sub denumirea de "topire zonara" (este asemanatoare cu metoda purificării metalelor).

Tabelul 7. Cresterea din HTS prin metode bazate pe gradientul de temperatura.

Monocristal	Solvent	Temperatura [°C]	Gradient de temperatura [°C]	Viteza de crestere [mm/zi]	Referinte
$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	V_2O_5	1050	50	1	Linares si al.
$\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$	K_2CO_3	1100	~30	1-4	Whipps
NiFe_2O_4	$\text{BaO}+\text{B}_2\text{O}_3$	1230	2	5	Smith si Elwell
ThO_2	$\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7+\text{B}_2\text{O}_3$	1235	50-75	0,2	Finch si Clark
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$\text{BaO}+\text{B}_2\text{O}_3$	1170	40	1-2	Laudise si al
ZnO	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7+\text{B}_2\text{O}_3$	1000-1150	30-250	0,05-10	Nev'yantseva
ZrSiO_4	$\text{Li}_2\text{O}+\text{MoO}_3$	800	-	-	Espig
Diamant	Fe sau Fe+Ni	~1700	-	-	Strong si Chenko

II.5.7. Controlul perfectiunii monocristalelor

Studiile efectuate asupra cresterii din HTS fara germene de cristalizare, sugereaza ca la inceput, cresterea monocristalului este dendritica. Pe masura insa ce subracirea masiva, necesara initierii nucleatiei are loc, spatiile dintre dendrite se umplu, fapt ce poate declansa insa procesul de includere al solventului. Ultimele etape ale cresterii (atit in cazul utilizarii germenilor cit si in cazul neutilizarii acestora) se produc prin depunere pe fetele unice, fie prin procesul de nucleatie a unor noi straturi (de obicei la marginile sau colturile fetelor), fie printr-un mecanism de crestere bazat pe o dislocatie elicoidala.

In cazul cresterii prin mecanismul dislocatiei elicoidale, inaltimea treptelor poate fi destul de mare uneori, astfel incit spiralele sau fetele alaturate, formate de catre acestea, pot fi vazute cu claritate. Trebuie mentionat faptul ca cinetica cresterii poate depinde de tipul de interfata, astfel incit si absorbtia impuritatilor poate fi diferita.

Habitusul cristalelor obtinute depinde atit de mecanismul de crestere, de tipul de solvent folosit, cit si de concentratia in solut (adica de temperatura de crestere). O examinare atenta a monocristalelor releva de obicei, prezenta striatiilor de crestere, datorate probabil unor fluctuatii ale vitezei de crestere (aceste fluctuatii pot fi corelate cu cele ale temperaturii).

In tabelul 8 sint prezentate defectele cele mai frecvente si citeva metode de eliminare a acestora. Trebuie mentionat insa faptul ca eliminarea excesiva a unui defect il poate face pe un altul mult mai evident.

Tabelul 8. Unele remedieri ale defectelor aparute la monocristalele crescute din HTS.

Defect	Remedieri
1. O cantitate excesiva de impuritati	a) Utilizarea unor substante mai pure; b) Scaderea vitezei de crestere;
2. Nucleatie excesiva.	a) Utilizarea unor substante mai pure; b) Adaugarea unor cantitati mici dintr-un solvent mai eficient (de expl. B ₂ O ₃) pentru a dizolva impuritatile ramase nedizolvate de la inceput; c) La cresterea fara germene, utilizarea de oscilatii ale temperaturii in perioada de nucleatie; d) Imbunatatirea stabilitatii temperaturii; e) Marirea gradientului de temperatura
3. Striatii de crestere.	a) Imbunatatirea stabilitatii temperaturii; b) Marirea gradientului de temperatura
4. Incluziuni de solvent.	a) Micsorarea vitezei de crestere; b) Imbunatatirea agitarii; c) Modificarea orientarii germenului; d) Imbunatatirea stabilitatii temperaturii; e) Marirea gradientului de temperatura; f) Schimbarea solventului;
5. Monocristale fisurate.	a) Indepartarea monocristalului crescut inainte de solidificarea solventului b) Racire mai lenta pina la temperatura camerei; c) Crestere la o temperatura aflata sub cea a oricaror modificari de faze; d) Schimbarea solventului;
6. Habitus nedorit.	a) Modificarea vitezei de crestere; b) Schimbarea solventului; c) Modificarea concentratiei solutului in scopul modificarii temperaturii de crestere.

In anexa 5 sint prezentate unele tipuri de monocristale crescute din HTS.

CAPITOLUL III

Studii asupra structurii si texturii materialelor monocristaline obtinute prin procedee de crestere diferite

Calitatea unui material monocristalin care poate fi obtinut prin diverse procedee de crestere, poate fi factorul hotaritor in alegerea metodei prin care acesta va fi elaborat pe scara industriala. Necesitatea unui monocristal de calitate deosebita (pentru scopul urmarit in utilizarea acestuia), ne poate obliga sa optam pentru o modalitate de crestere ce poate fi costisitoare sau cu o productivitate redusa. Un alt factor limitativ in alegerea metodei de crestere, il poate constitui si dimensiunea monocristalului obtinut.

Un esantion, pentru a putea fi incadrat ca monocristal de calitate, trebuie sa-si dovedeasca in primul rind caracterul monocristalin, sa prezinte omogenitate structurala ridicata si o densitate a defectelor de crestere cit mai redusa.

Caracterul monocristalin al unui esantion poate fi determinat utilizand difractia cu raze X; iar studiile asupra texturii acestuia prin microscopia optica, furnizeaza date suficiente asupra omogenitatii structurale si a prezentei (sau absentei) defectelor de crestere (dislocatii, incluziuni gazoase, macle, etc.).

Esantioanele monocristaline supuse acestor studii (de catre noi) au fost monocristalele de safir, obtinute prin doua metode de crestere diferite, ambele aplicate in tara: procedeul Verneuil si procedeul EFG, incercind astfel sa punem in evidenta defectele structurale (in raport cu un cristal ideal) caracteristice fiecărei metode.

Metoda Verneuil (de o mare productivitate) furnizeaza in general monocristale de calitate medie, cu o omogenitate structurala corespunzatoare, dar cu o densitate relativ mare a defectelor de crestere (in special dislocatii si eventual incluziuni gazoase). Este in special calea industriala de obtinere a safirelor si rubinelor pentru industria constructoare de masini si electrotehnica. Din pacate, obtinerea axelor, lagarelor si a altor subansamble necesare, se face prin prelucrari mecanice ulterioare a monocristalelor. Acestea sunt dificile, datorita dimensiunii mari a bulelor de crestere (diametre de 1,5-2,5 cm si inaltime de 4-6 cm), necesitind deci taieri si slefuiri multiple, cit si datorita duritatii ridicate a safirului (9-pe scara Mohs). Toate aceste operatii duc la un consum mare de materiale de prelucrare cit si la o pierdere insemnata de safir monocristalin sub forma de rebuturi de

prelucrare si resturi.

In ultima vreme, industria monocristalelor de safir se orienteaza tot mai mult spre procedeele de obtinere a acestora prin tragere profilata din topitura. O instalatie de crestere a monocristalelor, bazata pe profilarea capilara si avind multe elemente de originalitate a fost construita si pusa in functiune la Universitatea din Timisoara, sub denumirea de Safirom. Pe aceasta instalatie s-au putut obtine monocristale profilate de safir, sub forma unor tije cu sectiune circulara sau patratica, de dimensiuni de 1-2,5 mm si lungimi de pina la 1 m, in conditii de reproductibilitate.

III.1. Determinarea structurii prin difractie cu raze X

Caracterul monocristalin al unui esantion poate fi pus in evidenta prin utilizarea metodei Laue de difractie cu raze X.

In acest scop, monocristalele de safir obtinute prin cele doua metode amintite (si provenind din productia curenta), au fost taiate perpendicular pe directia de crestere sub forma unor placute cu grosimea de 1 mm.

Aceste placute au fost supuse determinarilor, la un aparat de difractie cu raze X, TUR M62, prevazut cu camera Laue.

Imaginea de difractie obtinuta asupra safirului crescut prin metoda Verneuil este prezentata in fig.30.

Lauegrama (fig.30) este tipica pentru un monocristal de calitate. Ea se caracterizeaza prin spoturi de difractie aproximativ circulare, bine marcate si distantate pe margini pe laturile unor triunghiuri curbe.

Safirele crescute prin tragere capilara au imaginile de difractie prezentate in figurile 31, 32 si 33.



Fig.30 Lauegrama unui safir obtinut prin procedeele Verneuil.

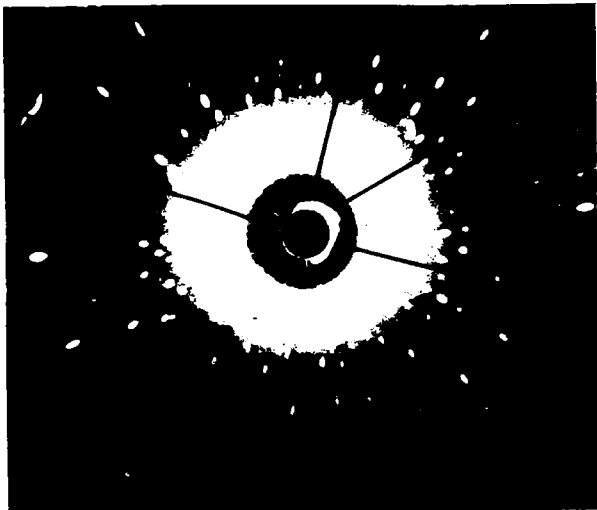


Fig.31 Lauegrama unui safir obtinut prin tragere capilara (esantionul 1)



Fig.32 Lauegrama unui safir obtinut prin tragere capilara (esantionul 2).

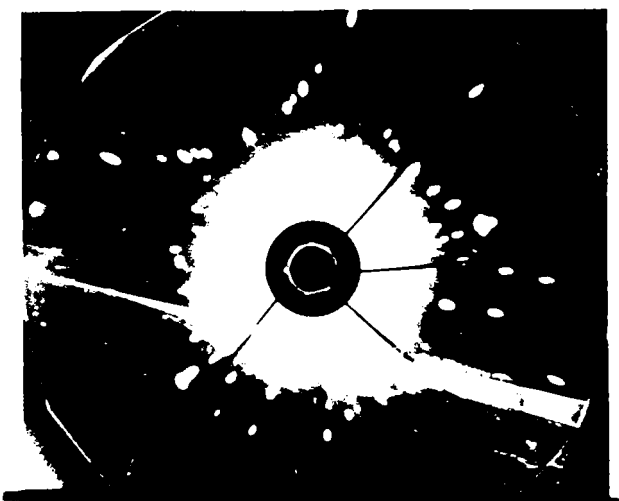


Fig.33 Lauegrama unui safir obtinut prin tragere capilara (esantionul 3).

Toate cele trei imagini de raze X ale safirelor crescute prin tragere capilara, prezinta un grad variabil de abatere de la structura unui cristal ideal, dar in toate cazurile mult mai pronuntat decit cel al monocristalului obtinut prin procedeul Verneuil. Spoturile de difractie au un caracter difuz, ceea ce indica un grad de dezordonare pronuntat al rețelei cristaline.

Figurile 32 si 33 prezinta frecvent si unele spoturi alcatuite de fapt din doua semispoturi, ceea ce indica existenta defectelor de macla in cristal.

Intrucit toate placutele de safir au fost obtinute prin taiere din tija de monocristal (tragere profilata), este imposibil de precizat daca defectele de macla caracterizeaza monocristalul obtinut prin aceasta metoda sau se datoresc solicitarilor mecanice aparute la taierea tijei.

Pentru a evidientia caracterul monocristalin al tuturor esantioanelor supuse cercetarii, in figura 34 este prezentata pentru comparare, lauegrama unei probe de corindon policristalin, obtinuta prin sinterizarea unei pulberi de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se observa multitudinea de spoturi de difractie aparute si dispunerea acestora in cercuri concentrice.



Fig.34 Lauegrama unui corindon policristalin sinterizat.

III.2. Determinarea texturii prin microscopie optica

Examinarea microscopica a esantioanelor monocristaline este utilizata pentru: determinarea axei optice a monocristalelor, determinarea gradului de prelucrare al suprafetelor (in cazul profilarii ulterioare a monocristalelor brute) si la studiul microtexturii si a unor defecte de structura (datorate modalitatii de crestere).

Pentru determinarea texturii si a defectelor de crestere, din monocristalele obtinute prin ambele procedee, au fost sectionate placi subtiri cu grosimea de 1 mm, prin taiere perpendiculara pe axa de crestere.

Placutele slefuite si lustruite pina la indepartarea oricarei urme ale prelucrarilor mecanice, au fost examinate microscopic, ca atare, in lumina naturala si in lumina polarizata. Imaginile obtinute nu furnizeaza insa informatii deosebite, indicind astfel calitatea corespunzatoare a monocristalelor (absenta incluziunilor gazoase, a fisurilor).

Singurele imagini interesante, ce semnaleaza unele defecte posibile, au

fost obtinute pe citeva esantioane izolate, taiate din tije de safir (tragere capilara profilata). In figura 35 se observa in mod evident existenta limitelor dintre granule-defect bidimensional caracteristic monocristalelor obtinute prin tragere capilara - desi lauegrama esantionului certifica caracterul monocristalin al acestuia.



Fig.35 Imagine micrografica ($\times 640$) a unei placute de safir (r st r Safirom) - limite dintre granule.

Determinarea microstructurii si punerea in evidenta a defectelor prin microscopie se realizeaza utilizand tehnica corodarii structurale. Prin aceasta, suprafata placutelor ce urmeaza a fi examinate este supusa unei scurte tratari cu reactivi corozivi.

Datele din literatura recomanda ca reactivi de corozie pentru monocristalele de corindon, KHSO_4 , sub forma de topitura (600°C), la un timp de atac de 1 pina la 5 ore [136, 137].

Pentru efectuarea atacului, placutele de safir s-au introdus impreuna cu KHSO_4 , in creuzete de portelan si au fost supuse unui tratament termic intr-un cuptor electric de laborator. Tratamentul termic a fost efectuat la temperatura de topire a reactivului de atac (600°C), citeva durate de timp de la 1-5 ore. Dupa topire, creuzetele au fost racite, iar masa solida rezultata a fost distrusa printr-o zdrobire usoara, pentru separarea placutelor de safir. Acestea au fost spalate cu apa distilata si apoi uscate (in etuva la $\sim 80^\circ\text{C}$). Placutele atacate au fost examinate microscopic in lumina naturala, considerindu-se ca optime, conditiile pentru care, imaginea a avut un contrast corespunzator. Pentru safirele Verneuil timpul optim de atac a fost de o ora, iar pentru cele Safirom s-au luat in considerare si durate mai lungi.

In aceste conditii stabilite, au fost atacate un numar de esantioane de safir (placute), taiate din bulele Verneuil si tije Safirom (supuse inaintea atacului si unei lustruiri avansate). Dupa corodare, placutele au fost supuse si unui proces de metalizare al suprafetei atacate (intr-o instalatie de evaporare in vid - acoperire cu Al) pentru marirea contrastului imaginii micrografice. Toate probele au fost examinate in lumina reflectata cu un microscop LMA-10.

Pentru toate esantioanele, caracteristica fundamentala o reprezinta

existenta unei imagini de coroziune ce evidentiaza cristalite poliedrice - asa numita textura "mozaic".

Microfotografiile obtinute pentru safirele Verneuil prezinta o diversitate relativ mica. Cristalitele evidentiata prezinta combinatii de prisme trigonale si de romboedrii. In majoritatea imaginilor se remarca o omogenitate dimensionala pronuntata a cristalitelor (fig.36 si fig.37 sint reprezentative). Figura 38 evidentiaza si cristalite mult mai marunte decit majoritatea prezenta. Toate aceste trei imagini releva o textura neorientata.

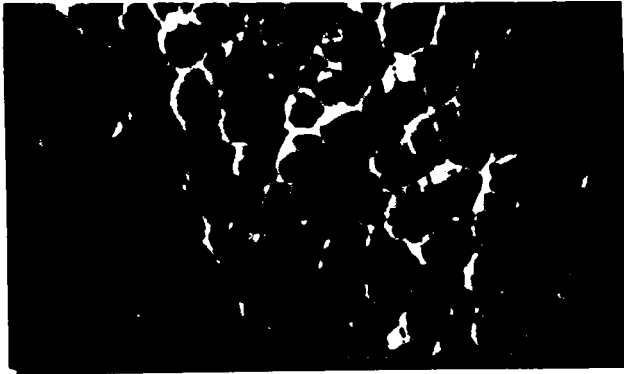


Fig.36 Imaginea micrografica ($\times 1000$) a unei placute de safir corodate (Verneuil) - cristalite.



Fig.37 Imaginea micrografica ($\times 1000$) a unei placute de safir corodate (Verneuil) - cristalite.

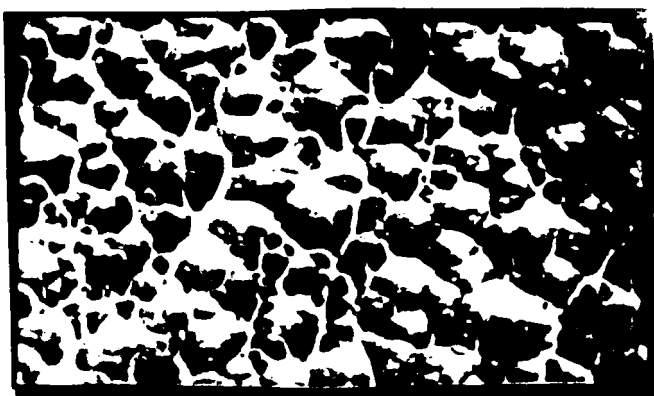


Fig.38 Imaginea micrografica ($\times 1000$) a unei placute de safir corodate (Verneuil) - cristalite de dimensiuni mici.

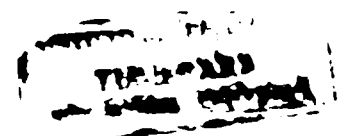




Fig.39 Imaginea micrografica (x 1000) a unei placute de safir corodate (Verneuil) - texturi orientate.

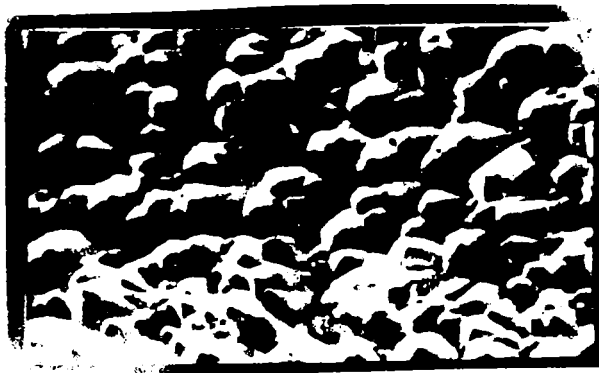


Fig.40 Imaginea micrografica (x 1000) a unei placute de safir corodate (Verneuil) - texturi in terase.

Alaturi de acestea, s-au mai observat si texturi caracterizate printr-o translatie mecanica pronuntata (fig.39) si texturi in terasa (fig.40), aparute probabil datorita solicitarilor mecanice ce au avut loc la prelucrarea esantioanelor monocristaline.

Pe unul din esantioanele examinate s-a evidentiat in mod clar o dislocatie profunda, care traverseaza toata sectiunea examinata (fig. 41).



Fig.41 Imaginea micrografica (x 1000) a unei placute de safir corodate (Verneuil) - dislocatie.

Este de remarcat ca, pentru toate esantioanele, cresterea duratei de corozione nu modifica sensibil imaginea microscopica - doar la durate mai mari apar efectele lustruirii chimice. Acest fapt releva o buna omogenitate structurala pentru diferitele portiuni ale safirelor obtinute prin procedeul Verneuil.

In cazul esantioanelor obtinute din tije rezultate prin tragerea capilara profilata, o prima constatare se refera la modificarea imaginii microscopice odata cu cresterea duratei atacului coroziv, fiecare etapa de corozione dezvoltand alte caracteristici, deci omogenitatea structurala este mult mai redusa in cadrul acestor tipuri de safire. Insa forme asemanatoare de cristalite cu cele prezente la safirele Verneuil, se recunosc si in aceasta serie (fig.42 si fig.43).



Fig.42 Imaginea micrografica (x 1000) a unei placute de safir corodate (Safiro) - cristalite.

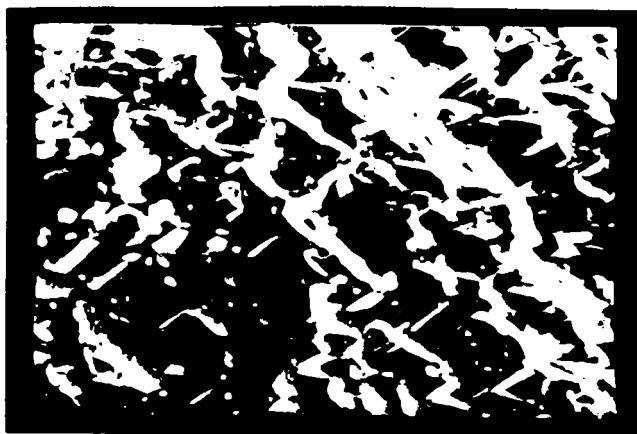


Fig.43 Imaginea micrografica (x 1000) a unei placute de safir corodate (Safiro) - cristalite.

Aceste cristalite, ca și cele care apar în texturile masive, prezintă o diversitate morfologică mult mai mare, remarcându-se aspectul mult mai rotunjit al unora sau dimporiva, mai ascuțit al altora (figurile 44, 45, 46).

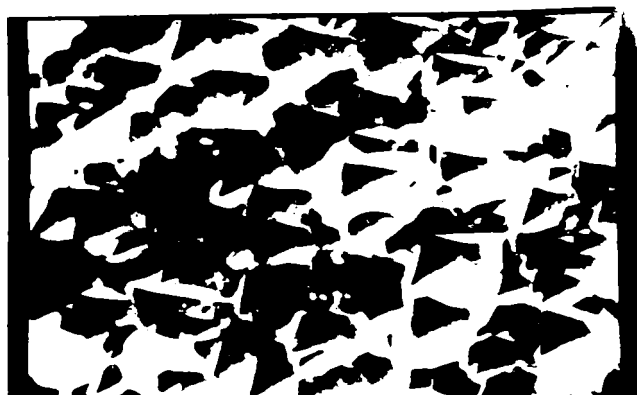


Fig.44 Imaginea micrografică (x 1000) a unei plăcuțe de sint. corodată (Sintrom) - cristalite rotunjite.

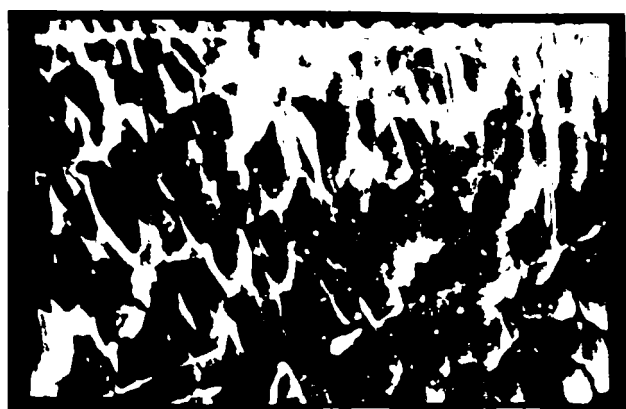


Fig.45 Imaginea micrografică (x 1000) a unei plăcuțe de safir corodat (Safiro) - cristalite ascuțite.

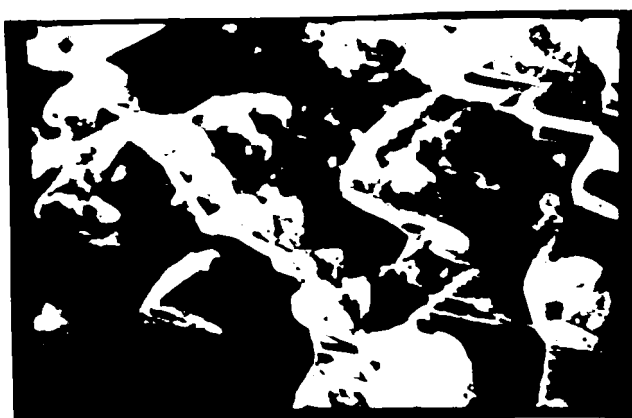


Fig.46 Imaginea micrografică (x 1000) a unei plăcuțe de safir corodat (Safiro) - diversitate mare în aspectul cristalinilor.

Multe dintre imaginile microscopice obtinute prezinta texturi de alunecare mult mai pronuntate (fig.47 si fig.48) decit seria Verneuil.

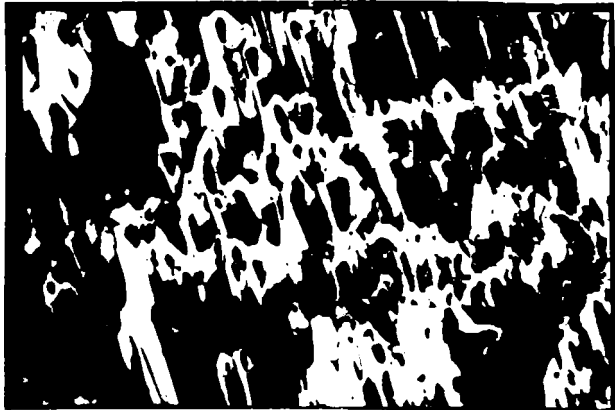


Fig.47 Imaginea micrografica (x 1000) a unei placute de safir corodate (Safiro) - textura de alunecare.

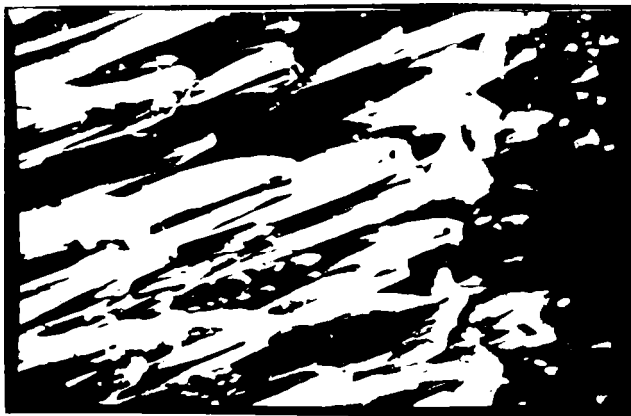


Fig.48 Imaginea micrografica (x 1000) a unei placute de safir corodate (Safiro) - textura de alunecare.

Sint dese si imaginile care prezinta texturi tipice de strivire (forfecare), datorate probabil prelucrarilor mecanice (fig. 49, 50) si texturi in terase (fig.51 si fig.52).

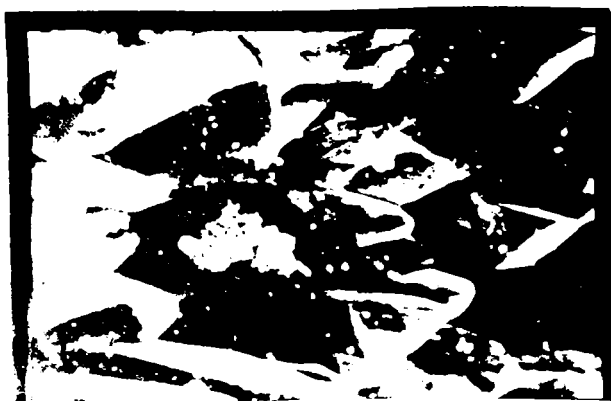


Fig.49 Imaginea micrografica (x 1000) a unei placute de safir corodate (Safiro) - textura de strivire.

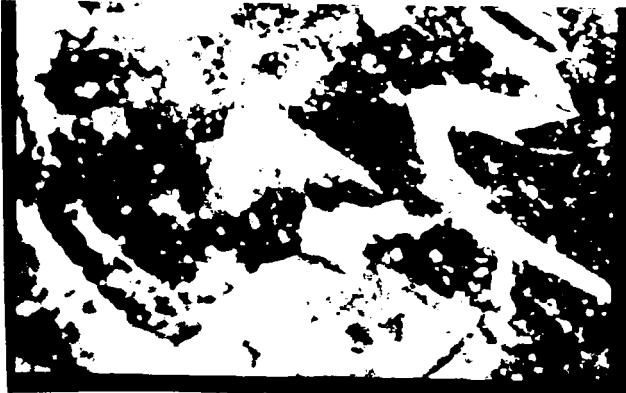


Fig.50 Imaginea micrografica (x 1000) a unei plăcuțe de safir corodate (Safiro) - texturi de scrișire.

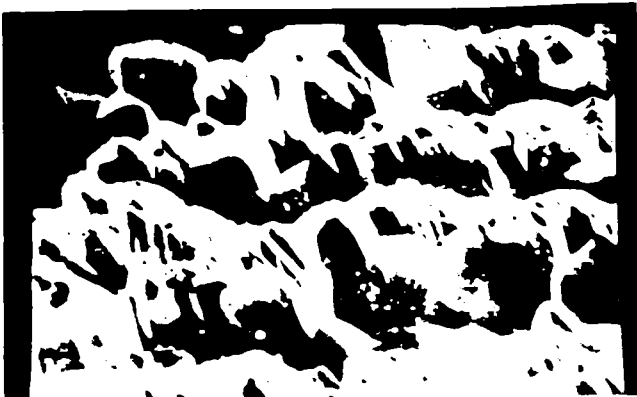


Fig.51 Imaginea micrografica (x 1000) a unei plăcuțe de safir corodate (Safiro) - texturi în terase.



Fig.52 Imaginea micrografica (x 1000) a unei plăcuțe de safir corodate (Safiro) - texturi în terase.

Deasemeni sint prezente si dislocatiile masive (fig. 53, 54 si 55).



Fig.53 Imaginea micrografica (x 1000) a unei pirote de safir corodate (Safiro) - dislocatie masiva.



Fig.54 Imaginea micrografica (x 1000) a unei pirote de safir corodate (Safiro) - dislocatie masiva.



Fig.55 Imaginea micrografica (x 1000) a unei pirote de safir corodate (Safiro) - dislocatie masiva.

Pentru un esantion, cristalitele dezvoltate prin coroziune pentru safirele Safirom, prezinta o uniformitate dimensionala mai marcata, dar exista variatii pronuntate de la un esantion la altul (ce se datoresc probabil conditiilor particulare de realizare a atacului coroziv in cazul concret al fiecaruia). O singura proba a pus in evidenta existenta unor incluziuni gazoase (fig.56), neavind certitudinea daca acestea nu provin insa de la procesul de metalizare al placutei.



Fig.56 Imaginea micrografica (x 1000) a unei placute de safir corodate (Safirom) - incluziuni gazoase.

In unele cazuri de corodare (mai ales la duratele de atac mai prelungit) am constatat un proces de descompunere al KHSO_4 cu formare de K_2SO_4 , ceea ce a scazut eficienta procesului. De aceea au fost efectuate incercari in vederea utilizarii Na_2SO_4 ca reactiv de coroziune.

S-a urmarit aceeasi modalitate de lucru ca si pentru KHSO_4 , tratamentele termice efectuindu-se insa la citeva temperaturi cuprinse intre 1050°C - 1250°C si la citeva durate de timp situate intre 0,5-3 h.

Dupa examinarea microscopica a placutelor corodate s-au considerat ca optime imaginile obtinute pentru atacul la 1150°C , cu durate de timp cuprinse intre 1,5-2,5 ore.

III.3 Concluzii

Studiul comparativ prin metoda Laue a unor safire obtinute prin procedeul Verneuil, respectiv prin tragere capilara profilata, a aratat in mod constant, caracterul monocristalin al acestor probe. Abaterea de la structura de cristal ideal este mai pronuntata in cazul monocristalelor obtinute prin tragere capilara profilata.

Defectele de crestere observate prin microscopie (utilizind tehnica corodarii structurale) la monocristalele Verneuil, constau din texturi de alunecare in terase cit si din dislocatii. In cazul monocristalelor Safirom, defectele observate constau din limite dintre granule, dislocatii, texturi de

alunecare in terase sau de forfecare, precum si unele probabile incluziuni gazoase.

Conform observatiilor microscopice cit si a datelor oferite de lauegrame, probele obtinute prin tragere capilara profilata sint mai sensibile la solicitarile generate de prelucrarea mecanica a esantioanelor - prin aparitia texturilor de forfecare si strivire cit si prin aparitia efectului de macla.

Capitolul IV

Doparea cu ioni tranzitionali a unor matrici cristaline

De la inceputul acestui secol si pina in prezent aplicarea procedeului Verneuil a permis obtinerea unei mari varietati de materiale monocristaline, cuprinzind reprezentanti, mai mult sau mai putin numerosi, din aproape toate clasele de compusi anorganici anhidrii. Cu toata aceasta mare varietate de monocristale obtinute, acest procedeu ramine totusi cel mai adecvat pentru cresterea corindonilor si spinelilor.

Initial, nu obtinerea corindonului incolor (a safirului) a fost esentiala, ci cea a varietatilor colorate ale acestuia, atat de apreciate pentru bijuterii. Problema obtinerii unor corindoni colorati artificial nu este insa simpla. Doparea matricii cristaline gazda, cu ionii coloranti (de regula ioni ai metalelor tranzitionale), trebuie sa se faca astfel incit monocristalul crescut sa fie omogen (din punctul de vedere al culorii cit si din cel al compozitiei).

Primul safir colorat obtinut de catre Verneuil a fost rubinul - culoarea rosie a acestuia datorindu-se ionului de Cr^{3+} .

Problemele mai deosebite ale obtinerii monocristalelor colorate sint legate de:

- alegerea momentului cind sa fie realizat procesul de dopare al matricii cristaline. Initial s-a pornit de la realizarea doparii in chiar decursul procesului de crestere, insa rezultatele obtinute nu au fost satisfacatoare. Cea mai buna cale este cea a obtinerii unei "pudre de crestere" (materialul policristalin cu proprietati deosebite - granulometrie redusa si ingusta, greutate specifica mica, anhidru-utilizat pentru cresterea monocristalului) dopata printr-o modalitate oarecare;

- modalitatea de realizare a procesului de dopare. Simpla amestecare a pudrei de crestere cu colorantul nu duce la rezultate bune - deoarece concentratia mica in care se adauga acesta face imposibila obtinerea unei omogenizari avansate prin mijloace mecanice. De aceea, procesul de obtinere al pudrei dopate trebuie sa fie unul chimic - fie prin coprecipitarea unor saruri, fie prin tratamente termice care sa dezvolte reactii in faza solida;

- modul cum afecteaza prezenta colorantului procesul de crestere;
- modul cum poate fi redusa tendinta de pierderi prin evaporare a ionului colorant in decursul procesului de crestere (aceasta mai ales la obtinerea rubinului, unde la temperatura de $2050^{\circ}C$ de obtinere a acestuia, stabilirea

echilibrului $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CrO}_3$ duce la evaporarea si deci pierderea de crom).

Din acest motiv si datorita calitatii mai reduse, rubinele pentru lasere (cit si alte tipuri de monocristale utilizate la acestea) se obtin prin alte procedee (cele mai adecvate fiind cele derivate din metoda Czochralski).

Problema uniformitatii culorii nu este legata numai de pierderile de colorant prin evaporare (s-a dovedit ca in anumite conditii de crestere, cantitatea de colorant evaporata poate fi mentinuta, in anumite limite, constanta). Colorantul actioneaza ca o impuritate in sistem, culoarea rezultata fiind uniforma doar in cazul in care coeficientul de distributie (K) al acestuia este intimplator 1,0.

Citeva exemple de safire colorate, obtinute artificial sint redade in tabelul 8 [123].

Tabelul 8. Safire colorate.

Colorant	Culoare
Cr (in functie de concentratie)	safir, roz, rosu, verde, "rubin",
Ni + Cr (+F)	safir portocaliu "padporasa"
Ni	safir galben
Ni + Fe + Ti	safir galben-verzui
Co (+V) (+Ni)	safir verde "smarald"
Ti + Fe	safir albastru "acvamarin"
Cr + Ti + Fe	safir violet "ametist"
V	safir de coloratie alexandritica "alexandrit"

IV.1 Obtinerea unor monocristale de corindon dopate cu ioni tranzitionali

O particularitate a cercetarilor colectivului din care fac parte, efectuate in vederea obtinerii unor corindoni colorati (cit si a unor spineli colorati), a constituit-o realizarea cresterii monocristalelor pe instalatia industrială (existenta la Societatea Comercială "AEM" S.A) paralel cu realizarea productiei curente, ceea ce a insemnat adaptarea compozitiilor la parametri de functionare ai instalatiei Verneuil, reglata pentru obtinerea safirelor si rubinelor standard.

La prima vedere, o astfel de cercetare poate parea una de rutina, dar nu este asa, deoarece chiar in cazul procesului de crestere al aceleiasi categorii de monocristale, o mica variatie a compozitiei (datorata, de exemplu,

unor impuritati prezente la un moment dat in pudra de crestere) poate duce la rebutarea monocristalului.

In aceste conditii, colectivul nostru a introdus notiunea de "aptitudine de crestere", definita ca: proprietatea unui material de a forma in conditii prestabilite o bula (para) de crestere cu o anumita forma si cu anumite dimensiuni, respectiv prin: suma interventiilor necesare asupra parametrilor instalatiei, pentru a se obtine o bula de crestere de o forma si dimensiuni prestabilite. Astfel, aptitudinea de crestere a monocristalelor de corindon dopate, obtinute de catre noi, s-a definit in raport cu caracteristicile geometrice ale safirelor standard, realizate pe aceeasi instalatie.

Diversificarea paletii coloristice s-a facut prin doparea matricilor gazda cu ioni ai metalelor tranzitionale (intr-o prima faza cu ioni ai seriei izomorfe izovalente Al^{3+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} iar apoi cu Co^{2+} , Ni^{2+} , utilizandu-se si combinatii binare de ioni coloranti).

Introducerea cromoforilor, pentru obtinerea pudrei de crestere dopate necesare instalatiei Verneuil, s-a realizat pe cale obisnuita - adica prin adausul de solutii concentrate ale unor saruri solubile ale acestora, la alaunul alumino-amoniacal, dozate pentru obtinerea concentratiilor urmarite (numai Cr^{3+} s-a introdus prin intermediul unei solutii de acid cromic).

Amestecul de alaun si solutia cromoforului este supus unei incalziri moderate in etuva, permitandu-se omogenizarea intima a componentilor, datorita formarii unei topituri cu fluiditate mare. Deshidratarea si calcinarea in continuare a acestor amestecuri, furnizeaza materia prima propiu-zisa pentru instalatia de crestere, constind dintr-o pulbere extrem de fina de $\gamma-Al_2O_3$ policristalina, dopata uniform.

Etapele obtinerii monocristalelor au respectat intocmai parametri si fazele tehnologice de la obtinerea safirelor standard, astfel:

- deshidratarea alaunului + solutia sarii ionului cromofor s-a realizat in etuva, incalzita electric, la 250-300°C, amestecurile (asezate in capsule) fiind mentinute pina la obtinerea unui material expandat, pufos - numit "turta" (in general 1-1,5 ore);
- calcinarea s-a realizat intr-un cuptor electric, capsulele cu "turtele" fiind introduse la 900°C; calcinarea efectiva se face la 1040°C timp de 2 ore. Se obtine un material pufos, extrem de fin;
- pudra obtinuta dupa calcinare este supusa unei operatii de sitare, cu o sita vibratoare (ochiuri de 80 μm) pentru a indeparta particulele ce nu se incadreaza in finetea necesara. In general, in refuzul sitei ramine materialul insuficient calcinat sau supracalcinat. Trecerea reprezinta "pudra de crestere" propiu-zisa.

Cresterea s-a realizat la temperatura de ~2050°C (asigurata de o flacara oxihidrica), la o viteza de crestere de 12 mm/h. Temperatura flacarii este dictata de raportul debitelor O_2/H_2 . Necesarul de pudra s-a reglat prin modi-

ficarea amplitudinii de bataie a ciocanului de la mecanismul de alimentare prin soc. Pentru initiere s-au folosit germeni de safir.

Pe langa realizarea efectiva a monocristalelor dopate (de safir si spineli) au fost obtinute si unele date cu privire la relatia compozitie - structura - culoare in clasele de compusi studiatii.

Varietatile de safire si rubine obtinute, sint prezentate in tabelul 9;

Tabelul 9. Varietati de safire si rubine dopate cu ioni tranzitionali.

Denumire uzuala	Cristal gazda	Compozitie	Cromofori	Culoare
	Structura		Limite de concentratie	
Safire	Corindon	α -Al ₂ O ₃	Fe ³⁺	
			~2,6-21,1 % Fe ₂ O ₃	galben pal --> galben
			Ti ³⁺	
			0,01 - 0,1 % TiO ₂	roz - violet
Rubine	Corindon	α -Al ₂ O ₃	Fe ²⁺ + Ti ⁴⁺	
			4 -11 % Fe ₂ O ₃	irizatii albastre pe marginea bulei de crestere
			0,13 % TiO ₂ , const.	
			Co ²⁺	
			0,18-0,73 % M CoO	roz pal --> roz
Rubine	Corindon	α -Al ₂ O ₃	Cr ³⁺	
			7,5·10 ⁻⁵ -5,25·10 ⁻²	incolor, slab roz -->
			% M Cr ₂ O ₃	rosu --> verde
			Cr ³⁺ + Ni ²⁺	
			0,04-0,12 % Cr ₂ O ₃	rosu oranj
			0,05-0,15 % NiO	

Compozitia fazala a monocristalelor s-a determinat prin difractometrie cu raze X, pe pulberi rezultate din macinarea fina a bulelor de crestere. Spectrele de absorbtie s-au inregistrat pe placute subtiri taiate din aceleasi pare, perpendicular pe axa de crestere. S-au utilizat pentru determinari un difractometru TUR M62 (radiatia Cu_{Kα}) si un spectrofotometru SPECORD UV-VIS.

In cazul corindonilor, ferul solitar se asimileaza ca Fe³⁺, hexacoordinat, fapt confirmat atat prin spectrul de absorbtie in UV-VIS cit si prin culoarea galbena a safirelor obtinute. La doparea cu titan in concentratii mai

mici de 0,1 % TiO_2 , rezulta bule cu o buna aptitudine de crestere, colorate in roz - violet, culoare caracteristica ionului Ti^{3+} , confirmata prin spectrul de absorbtie in UV-VIS.

Desi ferul si titanul solitari se asimileaza ca ioni trivalenti, amestecul acestora este prezent in corindon sub forma perechii $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$, conferind safirelor o culoare slab albastruie (asupra safirelor cu Ti cit si asupra celor cu Ti+Fe se va reveni in subcapitolul V.1).

Asimilarea cobaltului se face ca si Co^{2+} , tetracoordinat, desi culoarea safirelor este roz. Coordinarea aceasta este certificata de catre spectrul de absorbtie in UV-VIS (la safirelor cu cobalt se va reveni in subcapitolul V.2).

In rubine, cromul se asimileaza ca si Cr^{3+} (probabil hexacoordinat), conferind acestora culoarea in functie de concentratie: incolor, slab roz, (la $\sim 7,5 \cdot 10^{-5}$ % M Cr_2O_3), rosu inchis (la $1 - 2,7 \cdot 10^{-4}$ % M Cr_2O_3) respectiv verde (pentru concentratii mai mari de $3 \cdot 10^{-4}$ % M Cr_2O_3). De remarcat ca, aptitudinea de crestere este foarte buna pentru concentratii mai mici de $2 \cdot 10^{-4}$ % M Cr_2O_3 , scazind apoi paralel cu cresterea continutului in crom (deci obtinerea de rubine verzi este dificila).

Introducerea nichelului alaturi de crom, in rubine, confera acestora o culoare rosu-oranj si nu afecteaza aptitudinea de crestere. Spectrele de absorbtie in UV-VIS ale acestor rubine prezinta o mica deplasare hipsocroma a benzilor Cr^{3+} dar nu evidentiaza prezenta Ni^{2+} ca ion cromofor independent.

IV.2. Obtinerea unor monocristale de spinel de magneziu dopate cu ioni tranzitionali

Primele monocristale sintetice de spinel au fost obtinute prin procedeul Verneuil la nivelul anilor 1925-1926 [124]. Preocuparile ulterioare ale cercetatorilor au avut ca scop determinarea compozitiei optime de sinteza, a parametrilor tehnologici, a posibilitatilor de colorare prin doparea rețelei cristaline cu ioni cromofori, precum si perfectionarea instalatiilor de sinteza [1, 125-129].

Sistemul $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ este complet elucidat in prezent. Dupa cum se stie, existenta compusului congruent MgAl_2O_4 , imparte diagrama de echilibru in doua parageneze, pentru domeniul bogat in Al_2O_3 aparind o serie izomorfa larga intre MgAl_2O_4 si Al_2O_3 in domeniul temperaturilor inalte. Acest subsistem ($\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$) este interesant pentru obtinerea monocristalelor de spinel, deoarece solutiile solide conserva structura spinelica si prin diminuarea tensiunilor rețelei permit cresterea unor monocristale de calitate mai buna, decit cele corespunzatoare compozitiei spinelului stoechiometric MgAl_2O_4 .

Marea calitate a spinelului de magneziu este susceptibilitatea sa de a accepta in structura o serie larga de ioni tranzitionali coloranti. Rezulta-

tele obtinute in cresterea acestor monocristale colorate de spinel, le recomanda de la sine pentru industria bijuteriilor.

Culorile obtinute pentru spinel la utilizarea diversilor cromofori sint prezentate in tabelul 10 [1].

Tabelul 10. Spineli de magneziu colorati.

Culoare	Cromofori
rosu	Cr ₂ O ₃
roz	CuO
galben	MnO
verde smarald	MnO + Co ₂ O ₃
verde turmalin	Cr ₂ O ₃
verde beril	Cr ₂ O ₃ + MnO
verde alexandrit	Cr ₂ O ₃ + V ₂ O ₅
albastru acvamarin	Cr ₂ O ₃ + Co ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
albastru safir	Co ₂ O ₃
violet ametist	Co ₂ O ₃ + MnO

Pe langa obtinerea pietrelor pentru bijuterii, una dintre aplicatiile cele mai importante ale spinelilor monocristalini o constituie utilizarea acestora ca substrat pentru semiconductori in microelectronica.

Cercetarile noastre s-au indreptat spre obtinerea unor spineli colorati cu diversi ioni ai metalelor tranzitionale, urmarind influenta compozitiei fazei spinelice (s-au elaborat amestecuri care sa descrie pe cit posibil domeniul solutiilor solide din subsistemul MgAl₂O₄ - Al₂O₃) asupra culorii unui cromofor, cit si influenta compozitiei generale (faza spinelica + agent cromofor) asupra aptitudinii de crestere.

Cresterea monocristalelor s-a realizat pe aceeasi instalatie Verneuil, industriala, reglata pentru obtinerea de safire si rubine standard.

Obtinerea amestecurilor de reactie necesare procesului de calcinare s-a realizat prin deshidratarea in amestec a sarurilor MgSO₄·7H₂O + NH₄Al(SO₄)₂·12H₂O + a solutiei concentrate de sare solubila a cromoforului. S-a ales aceasta metoda prin analogie cu cea de la obtinerea rubinului. S-a optat pentru MgSO₄·7H₂O, deoarece are punctele de topire si de fierbere (T_t=93,5°C si T_f=120°C) scazute, apropiate de cele ale alaunului (T_t=150°C si T_f=200°C), ceea ce face ca in decursul procesului de deshidratare sa se formeze o topitura a carei fluiditate ridicata favorizeaza omogenizarea intima a reactantilor si deci inclusiv a cromoforului.

Dupa dozarea alaunului, a MgSO₄·7H₂O si a solutiei de cromofor, amestecurile asezate in capsule au fost supuse deshidratarii prin incalzire in jur de

300°C, in etuva, timp de 1 - 1,5 ore. Dupa eliminarea apei de cristalizare se obtin niste "turte" cu aspect caracteristic de material expandat. Acesta se supune calcinarii intr-un cuptor electric la temperaturi cuprinse intre 1040 -1500°C, in functie de compozitie, 2 h la temperatura maxima necesara. In urma calcinarii rezulta un material pufos, foarte fin, utilizabil ca pudra de crestere pentru instalatia Verneuil dupa o sitare prealabila (cu o sita vibratoare). In decursul procesului de calcinare, prin reactii in faza solida se formeaza deja cristalite de spinel, fapt ce va favoriza in continuare procesul de crestere.

Compozitia fazala a amestecurilor cercetate, dupa operatia de calcinare, a fost determinata prin difractometrie cu raze X (difractometrul TUR-M61, radiatia $Cu_{K\alpha}$), iar caracteristicile spectrale prin masuratori ale reflexiei difuze (spectrofotometrul SPECOL 10 cu anexa pentru masuratori de reflexie difuza). Compozitia chimica, fazala si culoarea maselor este redada in tabelul 11.

Tabelul 11. Caracteristicile pudrelor de crestere pentru obtinerea monocristalelor de spinel colorate.

Nr. crt.	Al ₂ O ₃ [% M]	Cromofor Metal	% greuti	Temperatura de calcinare [°C]	Culoarea pudrei	Compozitie fazala *
1	50	Cr	1,3	1200	verzuie	s + ↑
2	77,77	Cr	1,11	1100	verde deschis	s + ↑
3	83,33	--	--	1060	alb	s + ↑
4	90,90	Cr	1,18	1040	verzui	s + ↑
5	95,23	Cr	1,21	1040	verzui	s + ↑
6	96,77	Cr	1,22	1040	verzui	s + ↑
7	97,56	Cr	1,22	1040	verzui	s + ↑
8	50	Co	2,94	1250	albastru deschis	s + c
9	77,77	Co	2,90	1250	albastru deschis	s + c
10	87,50	Co	2,86	1250	albastru deschis	s + c
11	77,77	Co	5,0	1250	albastru	s + c
12	77,77	Co	1,6	1250	albastru	s + c
13	77,77	Co	0,8	1250	albastru	s + c
14	77,77	Co	5,0	1500	albastru intens	s + c

*) s = spinel; c = corindon; ↑ = ↑-Al₂O₃

S-au mai incercat compozitii asemanatoare si cu Fe, Mn si Ni dar spectrele de reflexie ale pudrelor de crestere au aratat ca doar Cr, Co si Ni isi pastreaza cifra de oxidare initiala, indiferent de compozitie si de temperatura de calcinare. Pentru acesti cationi, rezulta din alura spectrelor cifra de

coordinatie 6 (pentru Cr^{3+}) respectiv 4 (pentru Co^{2+} si Ni^{2+}) (fig. 57).

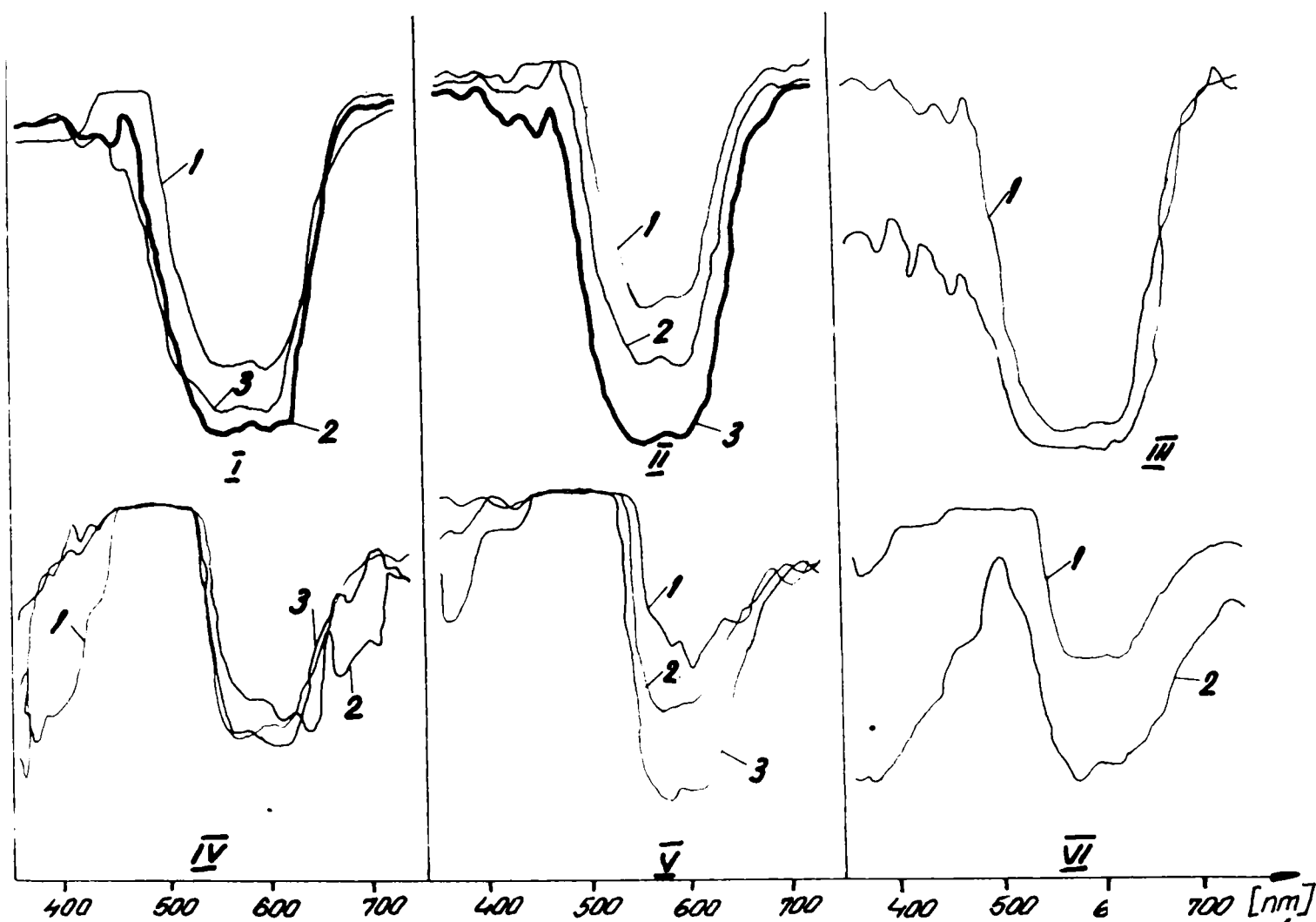


Fig. 57 Spectrele de absorbtie prin reflexie difuza pentru pudrele de crestere:

I: Influenta raportului $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ pentru colorantul CoO (2,9%)

1- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 1/1$; 2- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 3,5/1$; 3- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 7/1$

II: Influenta cantitatii de colorant pentru raportul $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 3,5/1$

1- 0,8% CoO ; 2- 1,6% CoO ; 3- 5% CoO

III: Influenta temperaturii de calcinare pentru colorantul CoO (5%) si raportul $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 3,5/1$

1- 1250°C; 2- 1500°C

IV: Influenta raportului $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ pentru colorantul NiO (2,9%)

1- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 1/1$; 2- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 3,5/1$; 3- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 7/1$

V: Influenta cantitatii de colorant pentru raportul $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 3,5/1$

1- 0,8% NiO ; 2- 1,6% NiO ; 3- 5% NiO

VI: Influenta temperaturii de calcinare pentru colorantul NiO (5%) si raportul $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 3,5/1$

1- 1250°C; 2- 1500°C

Tabelul 12. Varietati de spineli dopate cu ioni tranzitionali.

Denumire uzuala	Cristal gazda		Cromofori	Culoare
	Structura	Compozitie *	Limite de concentratie	
S	Spinel	$\frac{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}{\text{MgO}} = \frac{1}{1} \text{ (M)}$	Cr ³⁺ 0,9% Cr ₂ O ₃ Co ²⁺ 0,27% CoO	roz transparent albăstru transparent
		$\frac{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}{\text{MgO}} = \frac{3,5}{1} \text{ (M)}$	Cr ³⁺ 0,8% Cr ₂ O ₃ Co ²⁺ 0,16-1,4% CoO	verde transparent albăstru transparent albastru intens
I	Spinel	$\frac{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}{\text{MgO}} = \frac{5}{1} \text{ (M)}$	Cr ³⁺ 0,9% Cr ₂ O ₃ Co ²⁺ 0,29% CoO	verde inchis albăstru transparent
N	Corindon	$\frac{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}{\text{MgO}} = \frac{10}{1} \text{ (M)}$	Cr ³⁺ 0,85% Cr ₂ O ₃	dinspre afara spre interior: verde transparent violet rosu bordo
		$\frac{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}{\text{MgO}} = \frac{7}{1} \text{ (M)}$	Co ²⁺ 0,32% CoO	albastru transparent
L	Corindon +	$\frac{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}{\text{MgO}} = \frac{20}{1} \text{ (M)}$	Cr ³⁺ 0,95% Cr ₂ O ₃	rosu intens
		Spinel	$\frac{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}{\text{MgO}} = \frac{14}{1} \text{ (M)}$	Co ²⁺ 0,29% CoO
I	Corindon	$\frac{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}{\text{MgO}} = \frac{30}{1} \text{ (M)}$	Cr ³⁺ 0,83% Cr ₂ O ₃	rosu opac
		$\frac{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}{\text{MgO}} = \frac{40}{1} \text{ (M)}$	Cr ³⁺ 0,85% Cr ₂ O ₃	rosu opac

In urma determinarilor difractometrice rezulta ca, incepind cu temperatura de calcinare de 1250°C, compozitia fazala pentru toate pudrele, este identica cu cea care rezulta din diagrama de echilibru a sistemului. Pentru procesele de crestere au fost retinute pudrele care aveau drept cromofori Cr si Co.

Monocristalele au fost obtinute prin cresterea fara initiere sau cu initiere pe germeni de spinel. Cresterile pe germeni de safir nu s-au putut realiza decit pentru compozitiile foarte bogate in Al_2O_3 . S-a utilizat instalatia industrială Verneuil cu flacara oxihidrica (temperatura modificindu-se prin variatia debitului de oxigen), alimentarea cu pudra fiind asigurata prin sistemul vibrator cu ciocan. Viteza de crestere a fost de aproximativ 12 mm/h.

Pentru parele de crestere obtinute au fost studiate - compozitia fazala prin difractometrie cu raze X, pe pulberi rezultate din macinarea acestora (aparatură TUR-M61, radiatia $Cu_{K\alpha}$); pentru esantioanele alcatuite dintr-o singura faza s-a verificat prin metoda Laue caracterul de monocristal; s-au inregistrat curbele spectrale. Lauegramele precum si spectrele de absorbtie s-au realizat pe placute subtiri taiate din monocristale, perpendicular pe axa de crestere. Pentru esantioanele transparente determinarile spectrofotometrice s-au realizat prin transmisie, iar pentru cele opace prin reflexie difuza (SPECORD UV-VIS si SPECOL 10 cu anexa pentru masuratori de reflexie difuza). Datele obtinute sint sintetizate in tabelul 12.

In ceea ce priveste spinelii colorati cu Cr, datele cuprinse in tabel sint in concordanta cu compozitiile fazale de echilibru ale sistemului, reflectate de diagrama de stare [43] si cu variatia culorii in functie de compozitie (raportul Al_2O_3/MgO) indicata de Lipson [128]. Bulele de crestere de calitate foarte buna (fara defecte mecanice - tensiuni, fisuri, etc.) si cu o crestere normala s-au obtinut pentru raportul $Al_2O_3/MgO = 3,5/1$ in conformitate cu concluziile din literatura [124].

Pentru rapoartele Al_2O_3/MgO de la 1/1 pina la 5/1 se obtin monocristale (este prezenta o singura faza). Caracterul monocristalin a fost certificat prin lauegrame. Pentru raportul 10/1 se obtine de fapt un agregat policristalin compact, desi cresterea bulei a fost normala. Pentru rapoarte mai mari de 20/1 faza dominanta este corindonul. Revenirea la o singura faza apare doar la raportul de 40/1 intre Al_2O_3 si MgO (spinelul mai poate fi identificat prin RX doar la partea superioara a bulei de crestere).

In ceea ce priveste coloratia se observa ca in spineli se asimileaza Cr^{3+} (probabil hexacoordinat - spectrele de absorbtie fiind prezentate in figura 58), dar pentru aceeasi concentratie a cromoforului, culoarea depinde net de compozitia chimica a cristalului gazda. Astfel pentru raportul $Al_2O_3/MgO = 1/1$, culoarea este roz, verde pentru rapoartele cuprinse intre 3,5/1 si 5/1 si rosu inchis pentru rapoartele mai mari de 20/1. Pentru comparatie, in figura 58 a fost reprezentat si spectrul de absorbtie al unui rubin (corindon dopat

cu Cr^{3+}). Pentru spinelul bine crescut (raport 3,5/1) spectrul ionului Cr^{3+} este asemanator cu cel din Cr_2O_3 sau din sticlele verzi. Pentru esantionul cu raportul 10/1 spectrul Cr^{3+} este asemanator cu cel al rubinului, desi aceasta bula de crestere nu este un monocristal, ci un agregat policristalin compact. Variatia de culoare de la roz - verde - la rosu este interpretata de Arlett [130] ca fiind un rezultat al comprimarii mai puternice a ionului de Cr^{3+} in retea de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pur si in spinelul stoechiometric decit in retea lacunara a solutiei solide cu structura spinelica.

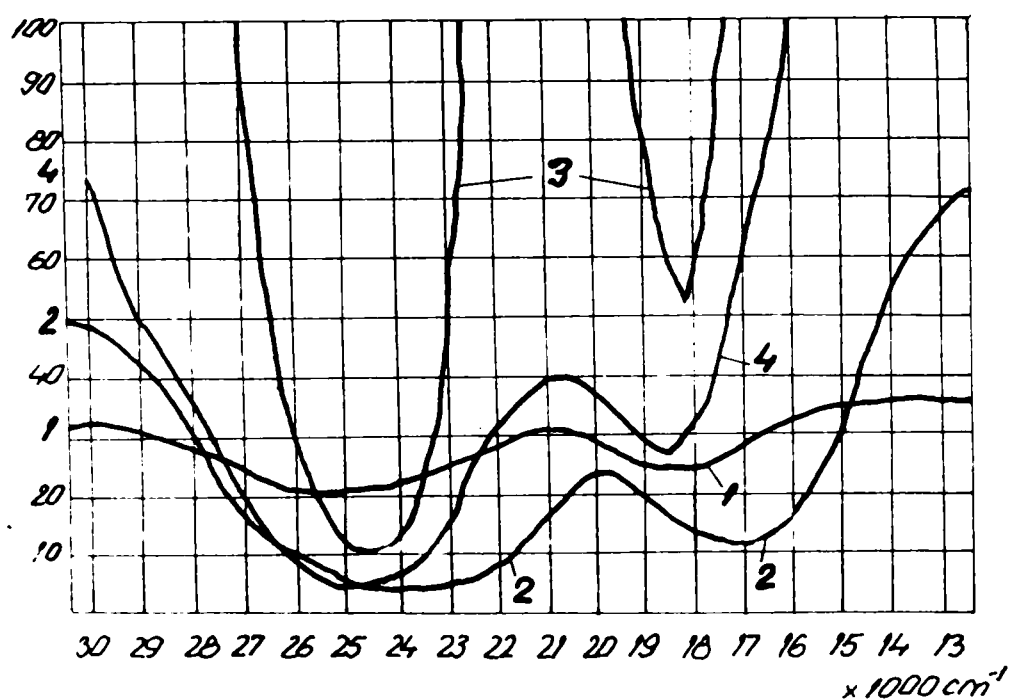


Fig. 58 Spectrele de absorbtie ale monocristalelor de spinel dopate cu Cr^{3+}

- 1- curba pentru spinelul cu raportul 1/1;
- 2- curba pentru spinelul cu raportul 3,5/1;
- 3- curba pentru rubia;
- 4- curba pentru spinelul cu raportul 10/1.

Argumentarea se bazeaza pe raza mai mare a Cr^{3+} ($0,6 \text{ \AA}$) decit a Al^{3+} ($0,51 \text{ \AA}$) ceea ce duce la deformarea poliedrului de coordinare prin substitutia Al^{3+} cu Cr^{3+} si astfel la cresterea parametrului de scindare si deci implicit la cresterea frecventei benzii de absorbtie. Aceasta explicatie, ce se bazeaza pe substitutia simpla, este contrazisa de variatia parametrului

rețelei spinelice, ce descrește continuu, odată cu creșterea raportului $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$.

Preluând ipoteza comprimării diferențiate a cromului ca factor determinant al virajului de culoare, se poate oferi o explicație satisfăcătoare numai luând în considerare neechivalența pozițiilor octaedrice din rețeaua spinelica [131].

Formarea rețelei spinelice determină diferențierea prin mărime a golurilor octaedrice, cele ocupate cu Al^{3+} se micșorează, iar cele vacante se măresc, în comparație cu dimensiunea celor din rețeaua compactă a ionilor de oxigen. Ocuparea golurilor tetraedrice de către Mg^{2+} , determină, pe de altă parte, o comprimare laterală a golului octaedric vacant, deci și o micșorare a acestuia. În acest caz, creșterea raportului $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ determină creșterea volumului golurilor octaedrice vacante.

Conform acestui model, culoarea roșie a maselor cu raport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ apropiat de unitate se datorește substituției ionilor Al^{3+} cu Cr^{3+} nu printr-o substituție simplă, ci prin una de divizare, în acest caz, cromul distribuindu-se pe golurile octaedrice neechivalente celor ocupate de aluminiu. Mărirea golurilor neechivalente, ca urmare a creșterii raportului $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ determină o scădere a comprimării cromului ducând astfel la prima modificare de culoare. Creșterea în continuare a cantității de Al_2O_3 micșorează concentrația golurilor vacante și prin această modificare tipul de substituție, de la cea de divizare la cea simplă. În cazul substituției simple a Al^{3+} cu Cr^{3+} , comprimarea cromului va fi din nou puternică, în consecință va avea loc al doilea viraj de culoare, de la verde la roșu.

După cum s-a menționat, esanționul obținut pentru raportul $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 10/1$ prezintă toate cele trei culori (a rubinului, a spinelului stoechiometric și a spinelului verde). Considerăm ca acest fenomen se datorește difuziei ionului de Mg^{2+} spre suprafața bulei de creștere, ceea ce modifică continuu raportul $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ de-a lungul razei bulei. Se poate considera ca această bule este alcătuită din trei faze cristaline: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ și două faze spinelice.

Influența compoziției asupra aptitudinii de creștere a spinelilor dopați cu crom este exemplificată în figura 59. Se observă ca spinelul stoechiometric prezintă o slabă aptitudine de creștere. În seria soluțiilor solide spinelice, odată cu creșterea raportului $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$, aptitudinea de creștere se îmbunătățește și este maximă pentru valoarea 3,5/1. Depășirea acestei valori scade într-o oarecare măsură aptitudinea de creștere, astfel încât pînă la atingerea raportului de 20/1, creșterea devine dificil de controlat. Compozițiile foarte bogate în Al_2O_3 prezintă din nou o bună aptitudine de creștere, dar aceste bule nu mai sînt monocristale, ci agregate compacte de amestecuri de corindon și spineli.

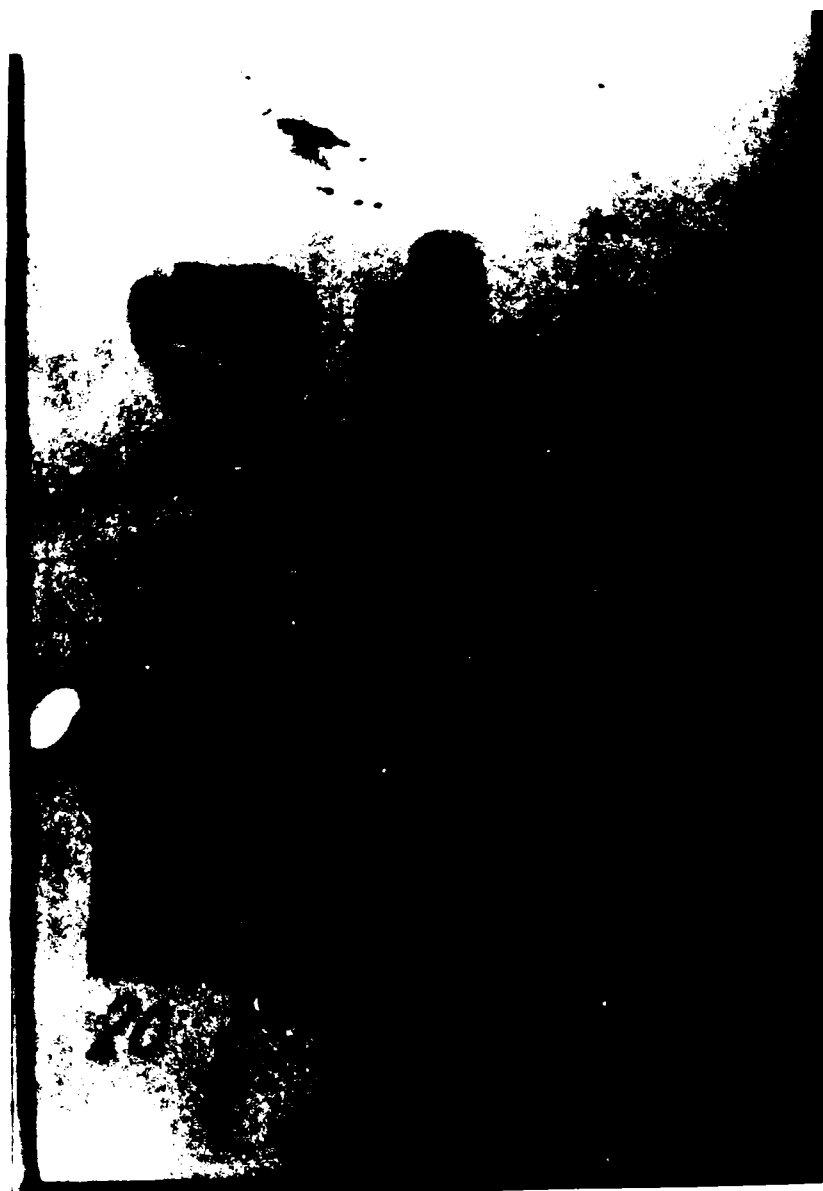


Fig.59 Influenta compozitiei asupra aptitudinii de crestere a monocristalelor de spinel dopate cu crom (1,2% Cr_2O_3).

In ceea ce priveste cobaltul ca si cromofor, acesta este continut in monocristalele de spinel ca si Co^{2+} tetracoordinat, conferind acestora culoarea albastra, indiferent de compozitia chimica a cristalului gazda. Se constata un efect puternic hipercrom al matricei gazda, intensitatea coloratiei atingind saturatia deja la o concentratie de 0,5 % CoO . Pina la o concentratie de 0,6% CoO , acest adaos nu afecteaza aptitudinea de crestere a monocristalelor.

IV.3 Concluzii

Toate monocristalele de safire, dopate cu ioni tranzitionali, au fost obtinute pe instalatia Verneuil industrială, reglata pentru cresterea safirelor si a rubinelor standard.

A fost introdusa si definita notiunea de "aptitudine de crestere" ca o proprietate de material.

Au fost obtinute safire colorate cu: Fe (galbene), Ti (roz-violete), Ti+Fe (irizatii albastre), Cr (unde in functie de concentratie monocristalele au fost incolore, slab roz, rosu, verde), Ni+Cr (rosu oranj) si Co (roz).

S-au obtinut si date cu privire la relatia compozitie-structura-culoare. Astfel fierul solitar se asimileaza ca Fe^{3+} , titanul solitar ca Ti^{3+} , dar perechea fier + titan ca $Fe^{2+}Ti^{4+}$. Cromul apare ca si Cr^{3+} , probabil hexacoordinat. Perechea crom + nichel apare ca si $Cr^{3+} + Ni^{2+}$ (cu o mica deplasare hipsocroma a benzilor Cr^{3+}) iar cobaltul, ca si Co^{2+} tetracoordinat (desi culoarea safirelor este roz).

Adaosul cromoforilor nu a inrautatat aptitudinea de crestere a monocristalelor, cu exceptia cromului, unde, de la concentratii mai mari de $2 \cdot 10^{-4}\%$ $M Cr_2O_3$, aceasta proprietate este diminuata progresiv.

Analog, toate monocristalele de spineli de magneziu, dopate cu Cr si Co, au fost obtinute in conditii similare, pe aceeasi instalatie Verneuil.

Pentru compozitiile alese din sistemul $MgAl_2O_4 - \alpha-Al_2O_3$ s-au obtinut monocristale sau agregate policristaline compacte (cu acelasi aspect de bule de crestere).

In conditiile de lucru aratate se pot obtine monocristale pina la un raport $Al_2O_3/MgO = 5/1$, raportul optim fiind de 3,5/1.

Bulele pentru raportul $Al_2O_3/MgO = 1/1$, cresc greu avind o puternica tendinta de fisurare. Bulele cu un continut redus in MgO impun un regim de crestere diferit decit cel al maselor spinelice.

Pentru crom, culoarea esantioanelor depinde de raportul Al_2O_3/MgO . Probele cu acest raport de 10/1 (de fapt agregate policristaline) prezinta toate cele trei culori posibile (de la periferie spre interior: verde - rosu - roz violet) ca urmare a unui proces de difuzie al Mg^{2+} .

Adaosul de cobalt, nu influenteaza sensibil aptitudinea de crestere pina la 0,6% CoO (peste aceasta valoare aptitudinea de crestere este intr-o oarecare masura diminuata).

Se observa un efect puternic hipercrom al matricei, asupra coloratiei albastre conferita de ionul Co^{2+} monocristalelor, practic intensitatea culorii atingind maximul pentru o concentratie de 0,5% CoO.

Monocristalele de spinel se fisureaza usor in comparatie cu safirele, daca nu se asigura acestora o racire foarte lenta (practic o recoacere).

IV.4. Studii asupra obtinerii unor matrici policristaline continind ioni tranzitionali prin interactiuni in sisteme pseudobinare

Introducerea ionilor tranzitionali intr-o matrice cristalina gazda se face in general printr-o substitutie simpla, izovalenta, singura problema fiind cea legata de compatibilitatea dimensionala a ionilor care patrund in retea. Formarea seriilor izomorfe este ilustrativa pentru acest tip de substitutie. Modalitati relativ mai complicate de realizare a substitutiilor o reprezinta cele cuplate, aditive, substructive si de divizare (prin care se formeaza structurile spinelice normale si inverse) [138].

Monocristalele dopate cu ioni tranzitionali, a caror obtinere a fost discutata in subcapitolele anterioare s-au realizat pe baza acestor substitutii simple, izovalente (Al^{3+} din corindon cu Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} ; Al^{3+} din spinel cu Cr^{3+} , Mg^{2+} din spinel cu Co^{2+}) sau heterovalente (doparea corindonului cu Co^{2+} si Ni^{2+}).

Exista insa si alte modalitati de a realiza patrunderea unor ioni straini intr-o matrice gazda. Sistemele de tipul $\text{Me}'\text{Me}''_2\text{O}_4\text{-MeO}$ (sisteme pseudobinare) activate termic prezinta interactiuni ce duc la incorporarea ionilor Me^{2+} in retea spinelului. In acest caz insa, nu se mai poate vorbi de o dopare, deoarece aceste reactii apar pentru amestecuri bogate in $\text{Me}''\text{O}$ (problema dovedirii acestor interactiuni s-a abordat pentru amestecuri spinel/oxid bivalent in raport molar de 1/1).

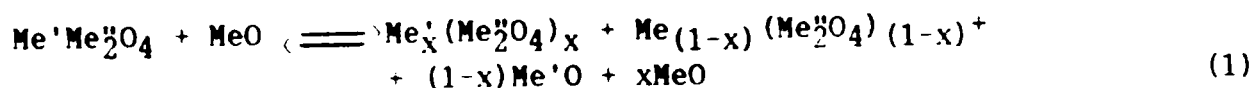
Fazele spinelice de tip $\text{Me}'\text{O}\cdot\text{Me}''_2\text{O}_3$ prin structura lor sint deosebit de stabile, cel putin pentru domeniile de temperatura situate mult sub cea de topire. Din acest motiv, reactiile in faza solida cu compusi de tipul MeO (unde Me^{2+} este un cation compatibil pentru substitutie in retea spinelica) nu sint studiate decit intimplator in literatura de specialitate.

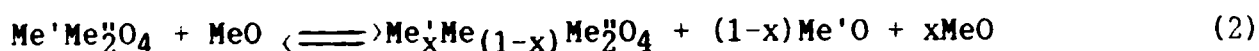
In principiu, in conditii termodinamice favorabile, exista posibilitatea ca intre un spinel stoechiometric si un oxid bivalent MeO , sa aiba loc o reactie de substitutie de forma:



Insa, analiza termodinamica a unor reactii de tip substitutie [131], demonstreaza ca probabilitatea inlocuirii totale a cationilor Me'^{2+} prin Me^{2+} este extrem de redusa, putind fi neglijata, astfel incit procesul descris prin ecuatia de mai sus nu se ia in considerare.

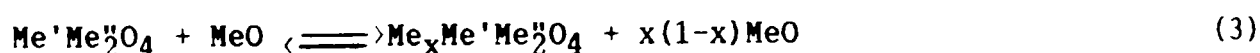
Procesele de tip substitutie mai probabile pot fi:





In cazul interactiunii (1) apar doua faze spinelice binare, iar pentru (2), o singura faza spinelica ternara, stoechiometrica (ce poate apare cind Me^{2+} este un cation compatibil cu o reactie de izomorfism cu Me'^{2+} din spinel). In cazul proceselor de substitutie (1) si (2) oxizii bivalenti in exces se prezinta fie ca atare, fie sub forma unor solutii solide [139].

In afara acestor interactiuni pot apare si procese de aditie de tipul:



cu formarea unei faze spinelice ternare cu exces de oxid bivalent. Desi formarea acestor spineli "reduși" - spineli cu exces de oxid bivalent - nu este o interactiune frecventa, posibilitatea de desfasurare a unui astfel de proces trebuie luata in considerare.

IV.4.1. Interactiuni in sistemele pseudobinare $\text{MeO}-\text{Me}'\text{Al}_2\text{O}_4$

Fazele spinelice initiale, utilizate in vederea obtinerii amestecurilor pseudobinare, au fost obtinute in laborator, utilizindu-se materii prime chimic pure.

S-a efectuat o omogenizare mecanica a aluocolului cu oxidul bivalent - in raport molar 1:1, pulberea a fost brichetata si supusa apoi unui tratament termic, intr-un cuptor electric, cu mentinerea unui palier de 3 h la 1450°C , urmat de o racire normala. Spineli obtinuti astfel, reprezinta faze stabile din punct de vedere termic in intervalul de temperatura ($600-1150^\circ\text{C}$) in care s-a studiat interactiunea acestora cu oxizii bivalenti (toti ai metalelor tranzitionale).

Pentru obtinerea amestecurilor de reactie pseudobinare, acesti spineli au fost combinati cu oxizii bivalenti avuti in vedere, in raport molar 1:1, urmind apoi o omogenizare mecanica si o brichetare. Toate probele au fost supuse unor tratamente termice intre $600-1150^\circ\text{C}$, cu palier de 2 h la temperatura maxima, intr-un cuptor electric de laborator.

Amestecurile de reactie s-au realizat dupa principiul combinarii unui spinel colorat - cu un oxid bivalent alb si respectiv invers astfel incit, eventualele interactiuni aparute in urma tratamentului termic sa poata fi sesizate si prin modificari ale culorilor.

Compozitia calitativa a sistemelor pseudobinare cercetate este prezentata in tabelul 13, iar culoarea initiala a reactantilor omogenizati si cea obtinuta dupa tratamentul termic la 600°C este prezentata in tabelul 14.

Studiul compozitiei fazale al maselor rezultate prin interactiunea spinel-oxid bivalent, s-a efectuat prin difractometrie RX, utilizind un aparat TUR-M61 (pentru radiatia $Cu_{K\alpha}$) si respectiv DRON 2.0 (pentru radiatia $Fe_{K\alpha}$).

Tabelul 13. Compozitia calitativa a sistemelor cercetate.

Nr.crt.	MeO	Me'Al ₂ O ₄
1	CoO	MgAl ₂ O ₄
2	NiO	MgAl ₂ O ₄
3	CuO	MgAl ₂ O ₄
4	CoO	NiAl ₂ O ₄
5	CuO	NiAl ₂ O ₄
6	ZnO	NiAl ₂ O ₄
7	NiO	CoAl ₂ O ₄
8	ZnO	CoAl ₂ O ₄

Tabelul 14. Culoarea initiala a reactantilor si cea a masei de reactie dupa un tratament de 2 h la 600°C.

Nr. crt.	MeO	Culoare initiala	Me'Al ₂ O ₄	Culoare initiala	Culoare finala a probei
1	CoO	negru	MgAl ₂ O ₄	alb	negru
2	NiO	gri	MgAl ₂ O ₄	alb	gri deschis
3	Cuo	negru	MgAl ₂ O ₄	alb	gri
4	CoO	negru	NiAl ₂ O ₄	albastru deschis	negru
5	CuO	negru	NiAl ₂ O ₄	albastru deschis	albastru inchis
6	ZnO	alb	NiAl ₂ O ₄	albastru deschis	albastru deschis
7	NiO	gri	CoAl ₂ O ₄	albastru inchis	albastru inchis
8	ZnO	alb	CoAl ₂ O ₄	albastru inchis	albastru inchis

Trebuie mentionat faptul ca odata cu cresterea temperaturii de tratament termic, culoarea amestecurilor se intensifica, iar nuantele culorilor se deschid. Exceptie fac sistemele prezentate in tabelul 15, pentru care culoarea se modifica sub actiunea temperaturii.

Tabelul 15. Sistemele pseudobinare pentru care culoarea masei de reactie se modifica in decursul tratamentului termic.

Sistemul	Culoarea la 600°C	Culoarea la 800°C	Culoarea la 1050°C	Culoarea la 1150°C
CoO - MgAl ₂ O ₄	negru	negru	albastru	verde
ZnO - CoAl ₂ O ₄	albastru	albastru	negru	verde

Aceste modificari ale culorilor constituie pentru sistemele expuse prima dovada ca anumite interactiuni au loc. S-ar putea deduce insa ca, pentru sistemele la care aceste modificari nu se produc, interactiunile amintite nu sint prezente. O astfel de concluzie este insa prematura, doar datele din difractogramele RX pot dovedi cu certitudine daca sistemele pseudobinare cercetate prezinta reactii de substitutie si/sau aditie.

Punerea in evidenta a unor interactiuni cu formare de noi faze spinelice, in cazul sistemelor cercetate, nu este posibila prin determinarea maximelor de difractie in difractogramele inregistrate, deoarece, spinelii prezenti intr-un sistem poseda practic aceleasi echidistante, ca urmare a valorilor foarte apropiate ale parametrilor celulelor elementare.

Ca urmare, pentru evidentierea si diferentierea interactiunilor de tip (1), (2) sau (3) s-a apelat la urmarirea variatiei raporturilor dintre intensitatile semnalelor difractometrice ale fazelor spinelice (sensibile la modificarile compozitiei [139]), in functie de temperatura tratamentului termic. S-a determinat, mai ales, variatia raportului intensitatilor maximelor difractometrice (400) per (220), neluindu-se in considerare maximul cel mai intens al fazei spinelice (311) din doua motive: in primul rind masurarea acestuia ar fi fost insotita de erori mari, iar in al doilea rind, el se suprapune - pentru multe dintre sistemele cercetate - cu unul dintre maximele de difractie ale oxizilor bivalenti.

Valorile obtinute pentru acest raport (prin calcularea lui efectiva din difractograme), in cazul spinelilor unari, respectiv in cazul amestecurilor cercetate sint prezentate in tabelul 16.

Tabelul 16. Valorile raportului intensitatii liniilor spinelice, $R = I_{sp}(400)/I_{sp}(220)$ in functie de temperatura tratamentului termic.

Nr. crt.	Sistemul pseudounar sau pseudobinar	Raportul $R=I_{sp}(400)/I_{sp}(220)$ la t [°C]				
		600°	800°	1050°	1150°	1450°
1°	MgAl ₂ O ₄	-	-	-	-	1,447
2°	CoAl ₂ O ₄	-	-	-	-	0,217
3°	NiAl ₂ O ₄	-	-	-	-	2,230
4°	CuAl ₂ O ₄	-	-	-	-	0,818
5°	ZnAl ₂ O ₄	-	-	-	-	0,095
1	CoO + MgAl ₂ O ₄	1,150	0,909	0,950	0,814	-
2	NiO + MgAl ₂ O ₄	1,304	1,353	1,583	1,172	-
3	CuO + MgAl ₂ O ₄	1,250	1,300	1,120	1,100	-
4	CoO + NiAl ₂ O ₄	1,411	1,263	1,000	1,090	-
5	CuO + NiAl ₂ O ₄	2,000	1,220	1,285	1,258	-
6	ZnO + NiAl ₂ O ₄	-	1,166	1,093	1,185	-
7	NiO + CoAl ₂ O ₄	0,272	0,257	0,325	0,325	-
8	ZnO + CoAl ₂ O ₄	0,222	0,205	0,183	0,177	-

In cazul sistemelor continind spineli de aluminiu, distinctia intre fazele spinelice formate: doua faze spinelice binare (reactie de tip (1)) sau o singura faza spinelica ternara (reactie de tip (2)) ar trebui sa se faca pe baza scindarii maximelor difractometrice caracteristice (deci a liniilor). Absenta acestei scindari in toate difractogramele amestecurilor cercetate, ne face sa admitem ca, interactiunile in aceste sisteme decurg dupa mecanismul proceselor (2) sau (3) (formarea unui spinel ternar stoechiometric printr-un proces de substitutie, sau a unuia cu un exces de oxid bivalent printr-un proces de aditie).

Evolutia cu temperatura a intensitatilor relative ale maximelor de difractie pentru faza spinelica si oxidul bivalent, in sistemul CoO-MgAl₂O₄, prezentata in figura 60 (a, b, c si d) este caracteristica si pentru celelalte sisteme continind spineli de aluminiu. Scaderea intensitatii liniilor oxidului bivalent (fig.60 c,d) paralel cu cresterea intensitatii liniilor spinelului (fig.60 c,d) odata cu cresterea temperaturii tratamentului termic si absenta scindarii acestora din urma, ne permite sa consideram ca procesul ce se desfasoara in sistemele cercetate este o substitutie de tip (2).

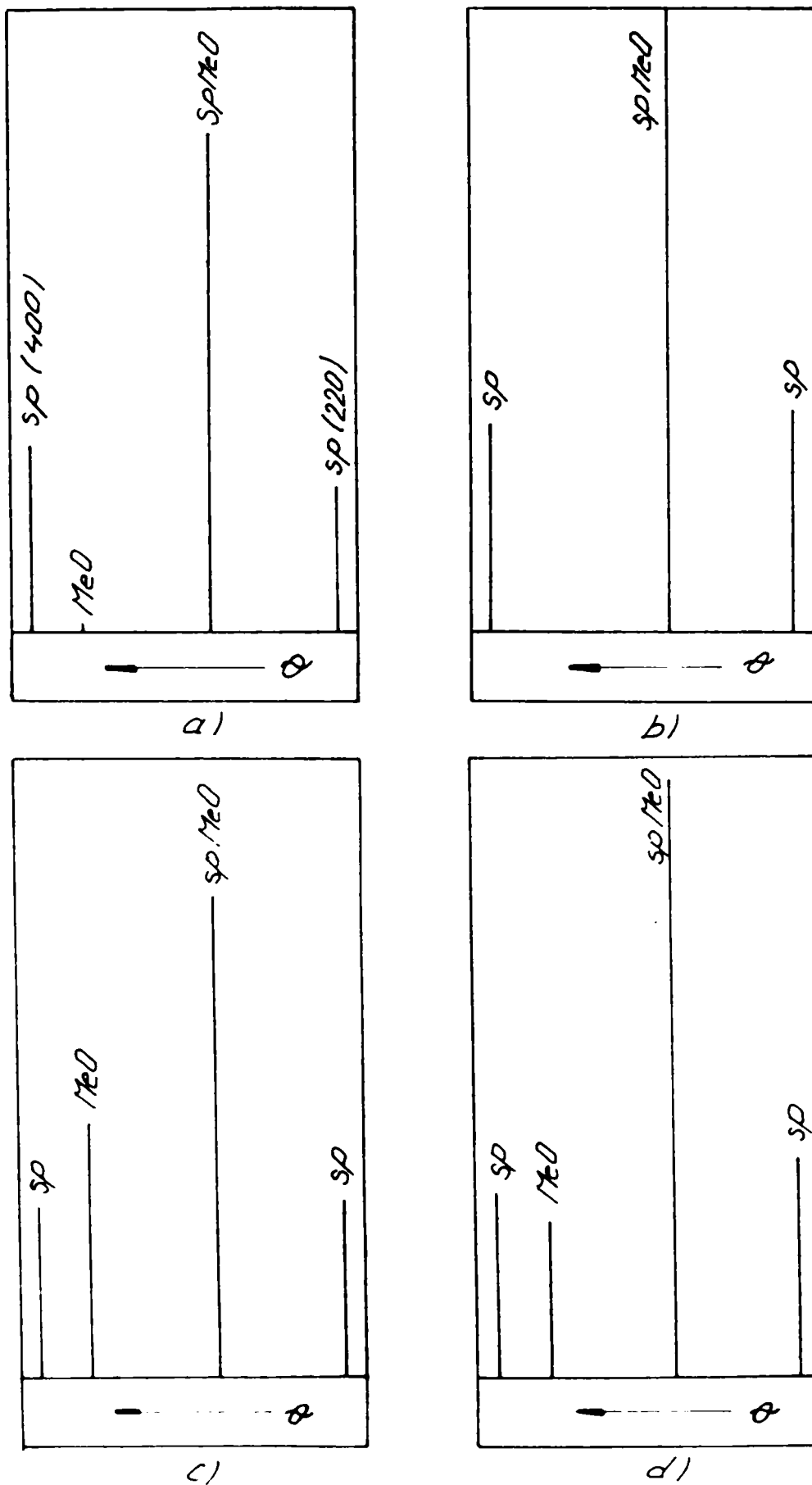
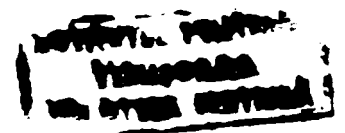


Fig.60

Diagramele de intensitati RX ale maselor de reactie din sistemul pseudobinar $\text{CoO-MgAl}_2\text{O}_4$ pentru diferite temperaturi ale tratamentului termic.

- a) - 600°C;
- b) - 800°C;
- c) - 1050°C;
- d) - 1150°C;



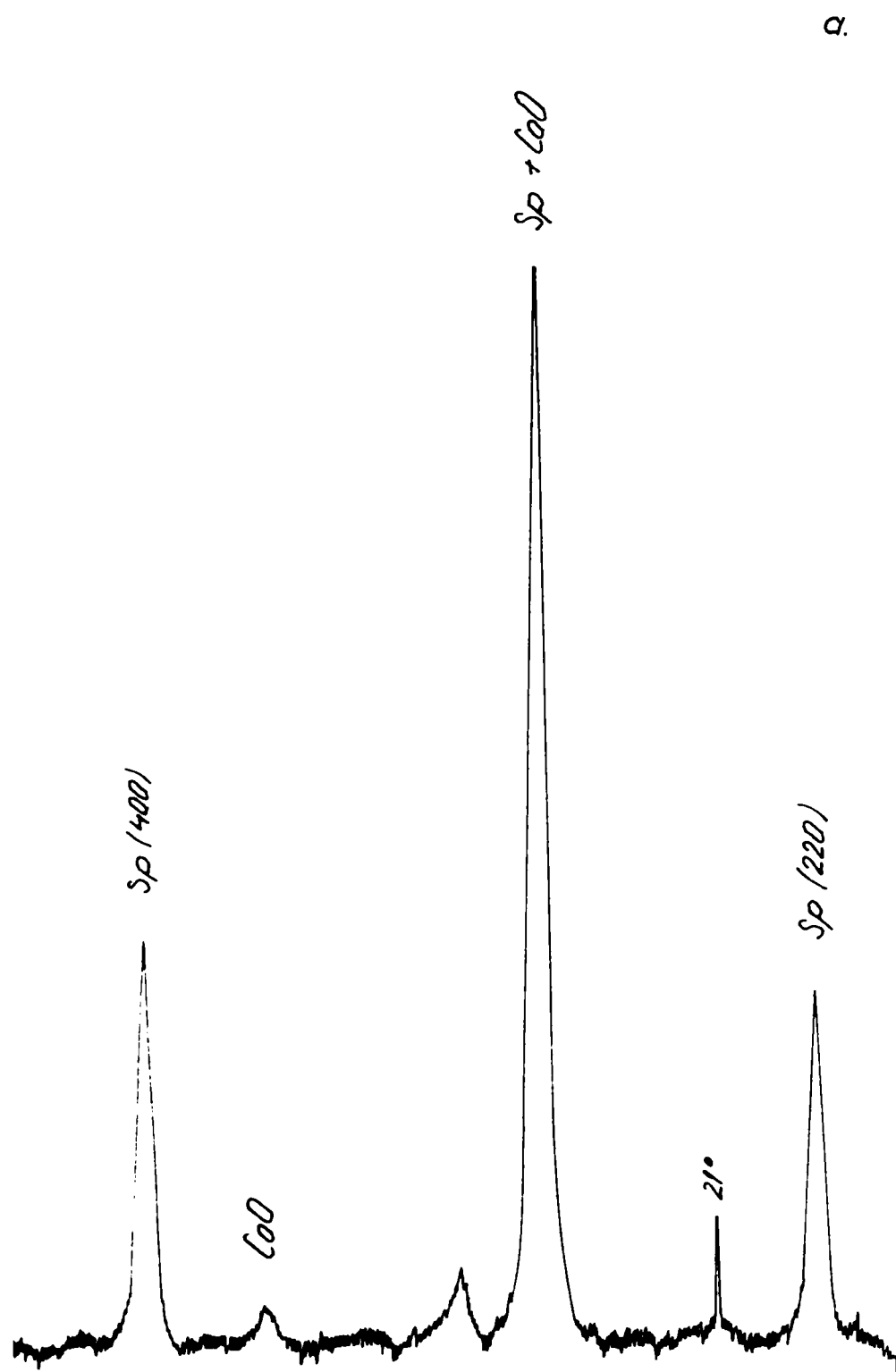
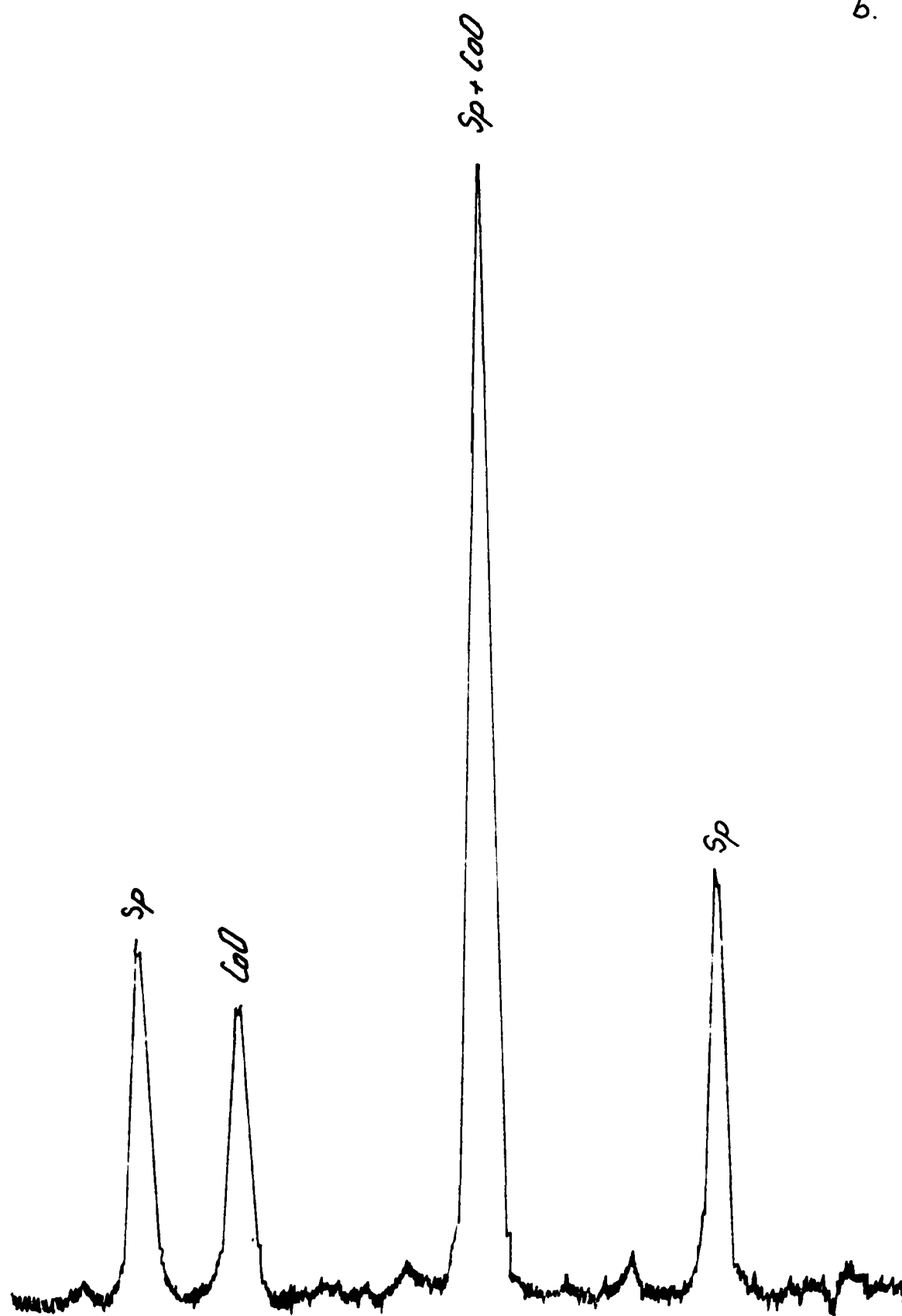


Fig.61 Difractogramele X
 pentru sistemul $\text{CoO-NiAl}_2\text{O}_4$
 a) tratament termic la 600°C ;

b.



b) tratament termic la 1150°C;

Afirmatia este sustinuta si de faptul ca rapoartele $R_I=f(t)$ pentru sistemul $\text{CoO-MgAl}_2\text{O}_4$ si $R_{II}=f(t)$ pentru sistemul reciproc $\text{MgO-CoAl}_2\text{O}_4$, tind spre o aceeaasi valoare, intermediara valorilor caracteristice fazelor spinelice binare (fig.62), aceasta evolutie fiind valabila pentru majoritatea sistemelor cercetate (exceptie face sistemul pseudobinar 2: $\text{NiO-MgAl}_2\text{O}_4$).

In figura 61 sint prezentate si difractograme RX pentru sistemul pseudobinar $\text{CoO-MgAl}_2\text{O}_4$, probele tratate la 600°C , respectiv 1150°C .

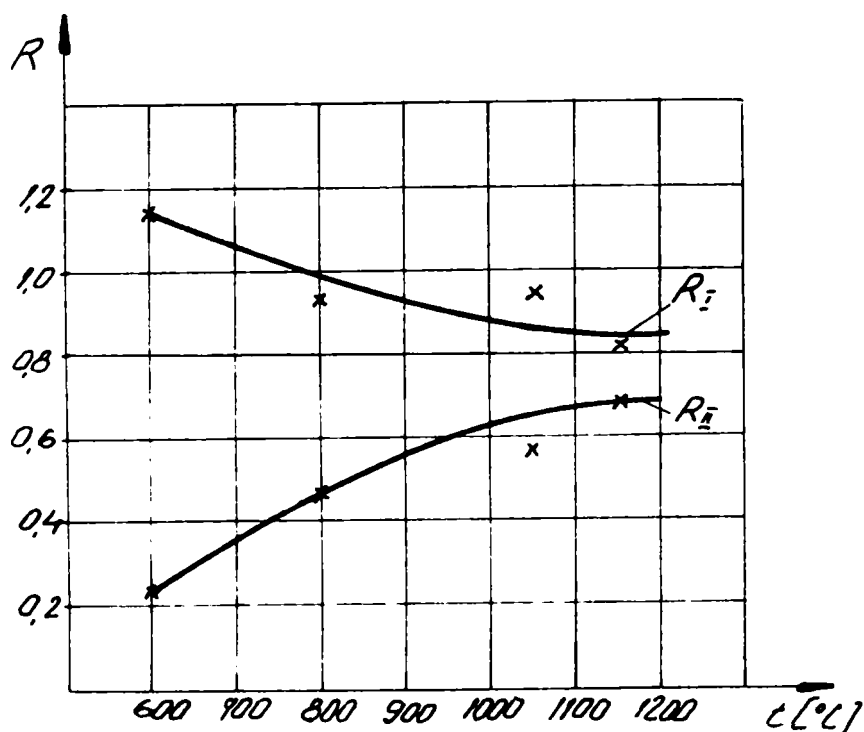


Fig.62 Evolutia cu temperatura a rapoartelor R_I pentru sistemul $\text{CoO-MgAl}_2\text{O}_4$ si R_{II} pentru sistemul $\text{MgO-CoAl}_2\text{O}_4$.

Din punctul de vedere al usurintei cu care se desfasoara procesul de substitutie, sistemele cercetate se impart in doua categorii: sistemele 1,3,4,5,6 in care interactiunea se evidentiaza deja pe difractogramele probelor tratate la 600°C si sistemele 7,8 ce manifesta o foarte slaba tendinta spre interactiune (modificari mai mari apar doar la probele tratate la 1150°).

Un astfel de caz il reprezinta sistemul $\text{ZnO-CoAl}_2\text{O}_4$. Din evolutia cu temperatura a raportului R (fig.63), se observa o foarte slaba tendinta spre o reactie de substitutie. Examinarea insa a difractogramei RX (fig.64), pentru proba tratata la 1150°C , releva aparitia picului caracteristic de la (200) pentru CoO , ceea ce dovedeste ca interactiunea are totusi loc.

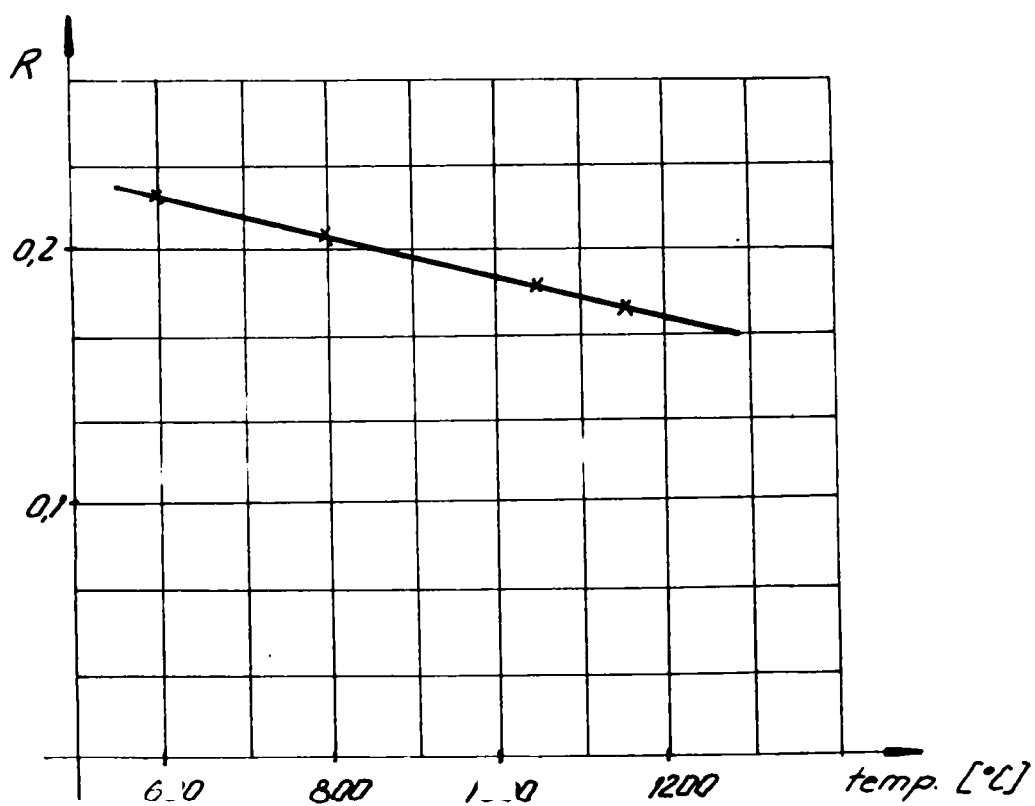


Fig.63 Evolutia cu temperatura a raportului R pentru sistemul ZnO-CoAl₂O₄.

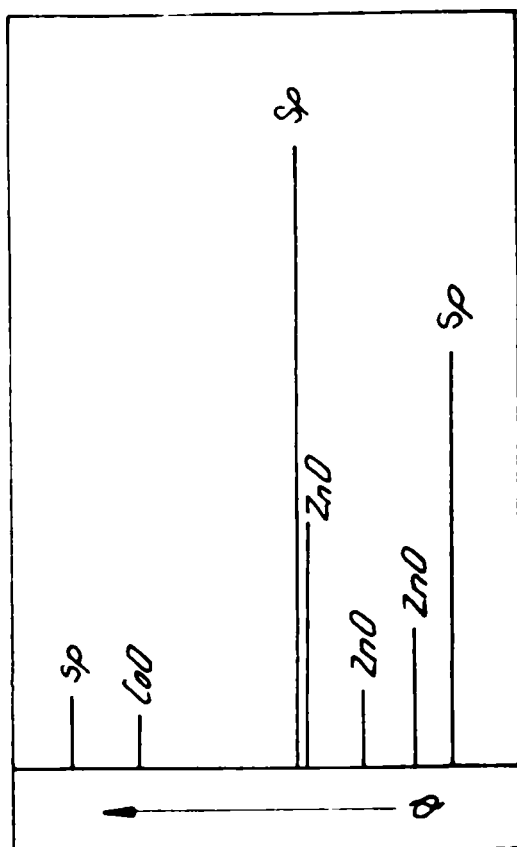


Fig.64 Diagrama de intensitati RX pentru masa de reactie in sistemul ZnO-CoAl₂O₄, tratata termic la 1150°C.

O comportare aparte a prezentat sistemul 2: $\text{NiO-MgAl}_2\text{O}_4$. Deși alura difractogramelor probelor se modifica cu temperatura tratamentului termic, evoluția rapoartelor $R=f(t)$ nu ne-a permis să interpretăm natura interacțiunii.

Pentru susținerea concluziilor studiului difractometric, s-a cercetat și procesul de difuzie dintre oxidul bivalent și spinel, confecționând pastile de tipul celor prezentate în figura 65.

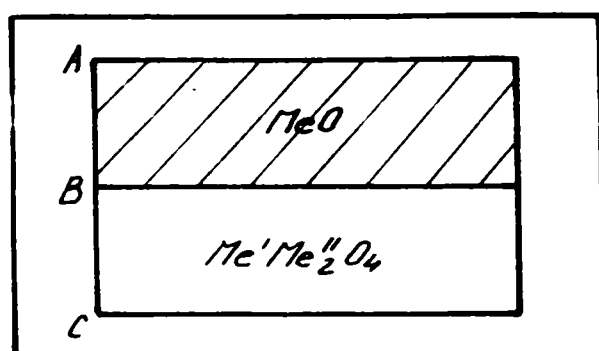


Fig.65 Pastila de oxid bivalent și spinel pentru studiul difuziei.

Pastilele s-au realizat printr-o brichetare cu liant (NH_4OH) , separată pentru oxid și spinel, suprapunerea acestora (cu o ușoară presare), urmată de o ardere în două etape, la 800°C și 1200°C . Pe secțiunea acestor pastile s-a urmărit difuzia cationului oxidului bivalent spre faza spinelică, respectiv a cationului bivalent din faza spinelică spre faza oxidică. Procesul a fost urmărit cu ajutorul unei microsonde electronice de tip JEOL JXA 50A, prin măsurarea intensității liniei caracteristice de emisie RX, K_α a cationilor bivalenți prezenți în sistem.

Rezultatele acestor determinări sunt exemplificate în figura 66 (a și b), alura curbei 66 a), fiind caracteristică pentru toate sistemele în care am admis că se desfășoară procese de substituție.

În figura 66a) (sistemul $\text{CoO-MgAl}_2\text{O}_4$), se observă o diminuare treptată a intensității liniei K_α pentru cationul Co^{2+} , cu distanța de la interfață, fapt care confirmă existența procesului de difuzie, ce permite desfășurarea interacțiunilor. Alura curbelor este similară și pentru celelalte sisteme, cu excepția $\text{NiO-MgAl}_2\text{O}_4$, pentru care intensitatea emisiei RX caracteristice (linia K_α) a cationului Ni^{2+} scade brusc la interfața celor două faze (fig.66 b).

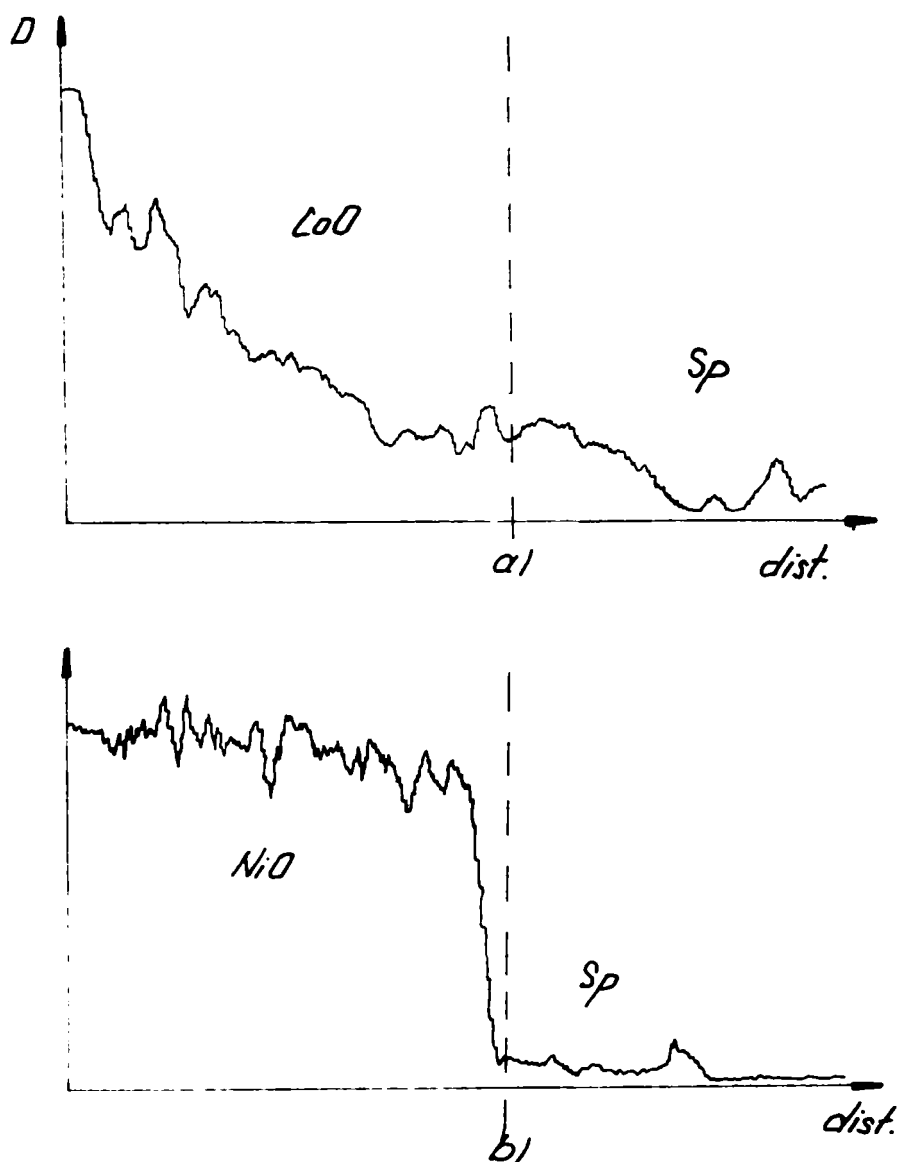


Fig.66 Variatia intensitatii liniei K_{α} pentru cationul bivalent al oxidului in sectiunea pastilei:

a) sistemul $CoO-MgAl_2O_4$;

b) sistemul $NiO-MgAl_2O_4$.

IV.3.2. Interactiuni in sistemele pseudobinare $MeO-Me'Fe_2O_4$

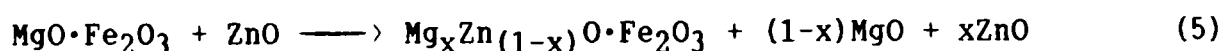
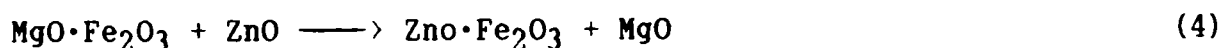
Cercetarile s-au extins si spre urmarirea comportarii unor sisteme analoge (aceeasi compozitie cantitativa), in care s-a schimbat natura cationului trivalent. Ne-am oprit la sistemele $MeO-Me'Fe_2O_4$, pentru care desfasurarea unor interactiuni a fost demonstrata deja in literatura (Fe_3O_4-MgO) [140].

Fazele spinelice pure cit si amestecurile spinel-oxid bivalent au fost

obtinute in aceleasi conditii amintite (vezi IV.4.1). Amestecurile au fost supuse tratamentului termic in intervalul 600-1150°C, cu un palier de 2 h la temperatura maxima.

Compozitia fazala a maselor de reactie a fost determinata prin difractometrie cu raze X, la un aparat DRON 2.0 (radiatia $Fe_{K\alpha}$). Cele mai interesante rezultate s-au obtinut pentru sistemele reciproce $ZnO-MgFe_2O_4$ si $MgO-ZnFe_2O_4$.

Cele doua reactii de substitutie posibile pentru acest sistem, se formuleaza astfel:

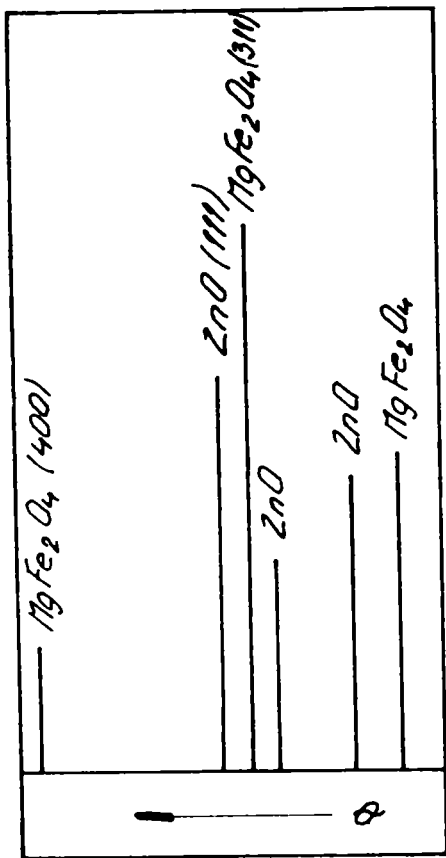


acesta fiind unul dintre putinele sisteme pentru care este posibila diferentierea neta intre cele doua tipuri de substitutie prin studiul difractometric. Aceasta, deoarece, maximul de difractie (222) al spinelului $ZnFe_2O_4$, rezultat printr-o reactie de tip (4), este suficient de pronuntat si are o pozitie distincta fata de cele corespunzatoare celorlalte linii ale spinelului $MgFe_2O_4$ sau ale spinelului ternar, respectiv fata de cea a oxidului de zinc (fig. 67 a,b,c si d).

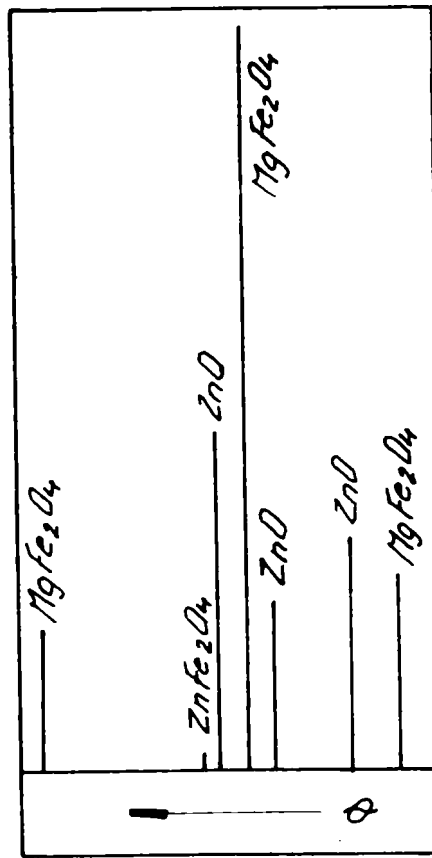
S-a calculat totusi valoarea rapoartelor intensitatilor relative ale maximelor difractometrice ale spinelului (linia (400) per linia (220)), cit si rapoartele intensitatilor relative ale maximului difractometric (111) al oxidului MeO si cel (311) al spinelului, in functie de temperatura tratamentului termic. Rezultatele sint prezentate in tabelul 17.

Tabelul 17. Valorile raportului intensitatilor relative pentru $R = I_{Sp} (400) / I_{Sp} (220)$ si $P = I_{Ox} (111) / I_{Sp} (311)$ in functie de temperatura tratamentului termic.

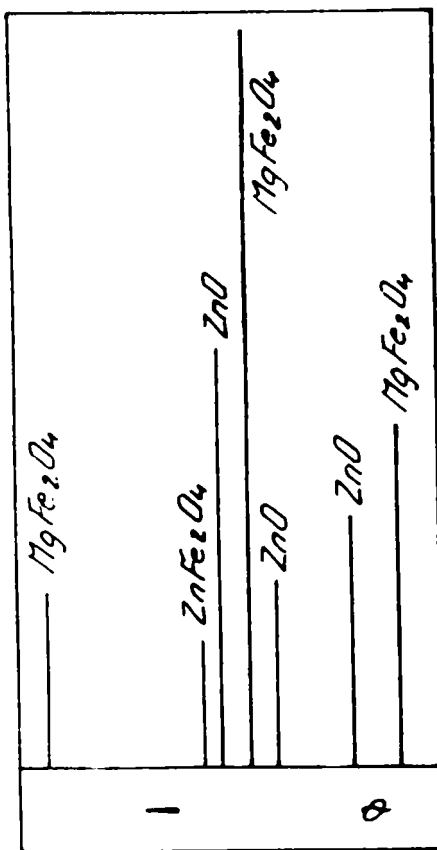
Sistemul	T e m p e r a t u r a									
	600 °C		800 °C		1050 °C		1150 °C		1450 °C	
	R	P	R	P	R	P	R	P	R	
$MgFe_2O_4$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,676
$ZnFe_2O_4$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,675
$ZnO+MgFe_2O_4$	0,419	0,800	0,700	0,350	0,514	0,480	0,434	0,370		
$MgO+ZnFe_2O_4$	0,711	-	0,714	-	1,12	-	0,837	-	-	-



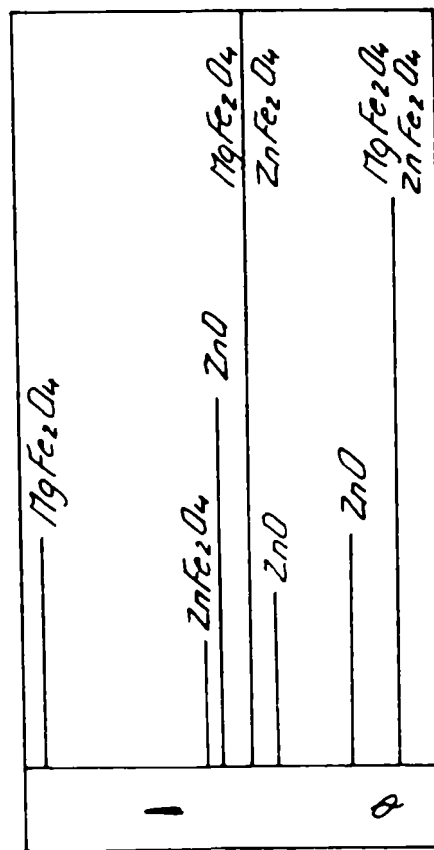
a)



b)



c)



d)

Fig. 67

Diagramul de fază
 este realizat pe baza
 datelor din literatura
 științifică și pe baza
 calculelor termodinamice
 efectuate la temperaturi
 diferite.

Evolutia maximelor de difractie ale fazelor, prezentate in figura 67, prin cresterea continua a intensitatii maximului de difractie (222) al $ZnFe_2O_4$, odata cu cresterea temperaturii tratamentului termic, certifica desfasurarea unei reactii de substitutie cu formarea unei noi faze spinelice binare. Absenta scindarii maximelor difractometrice (400), (220) si (311) ale spinelului $MgFe_2O_4$, sustine ipoteza desfasurarii simultane a unui proces de substitutie de tip (2), ce conduce la formarea unei faze spinelice ternare, iar variatia rapoartelor $R=f(t)$ si $P=f(t)$, prezentata in figura 68, permite avansarea ideii unei suprapuneri si a unei reactii de aditie, a oxidului bivalent la faza spinelica ternara stoechiometrica, de tipul:

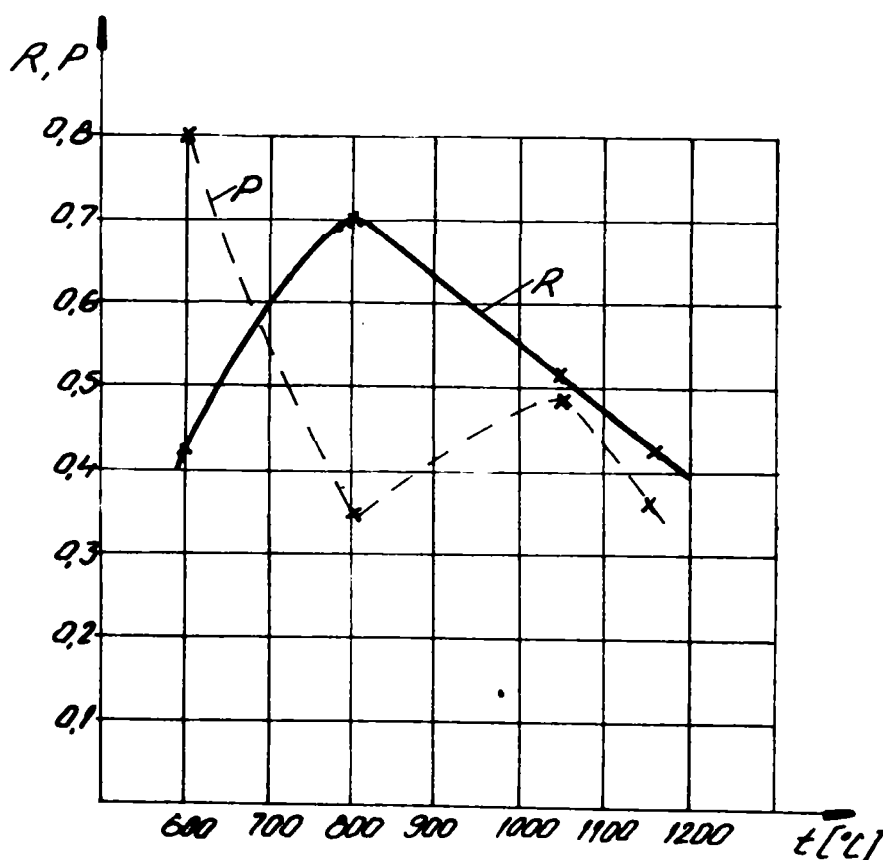
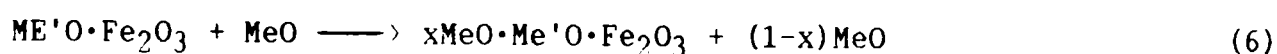


Fig.68 Evolutia cu temperatura a rapoartelor
 $R = I_{sp}^{400} / I_{sp}^{220}$ (linia continua) si
 $P = I_{sp}^{311} / I_{sp}^{311}$ (linia punctata)

0 incercare de etapizare a proceselor amintite, pe baza datelor experi-

mentale prezentate duc la urmatoarele concluzii:

- in intervalul 600-800°C, cind $R=f(t)$ creste iar $P=f(t)$ scade simultan cu cresterea intensitatii maximelor de difractie caracteristice $ZnFe_2O_4$, are loc consumarea ZnO simultan cu desfasurarea proceselor de substitutie de tip (4) si (5);

- intre 800-1050°C, procesul dominant este cel de descompunere al spinelului ternar format prin reactia (5), ce este mai rapid decit procesul de tip (4) de formare al spinelului binar ($ZnFe_2O_4$);

- peste 1050°C se desfasoara simultan procese de tip (6) cu procese de tip (4) sau (5).

O confirmare a desfasurarii interactiunilor sesizate difractometric a fost oferita de cercetarea procesului de difuzie al cationilor bivalenti (Zn^{2+} , Mg^{2+}) spre si dinspre faza spinelica.

Studiul procesului de difuzie s-a realizat prin urmarirea modificarii intensitatii liniei de emisie RX caracteristica (K_{α}), a cationului bivalent, in functie de distanta, la interfata sectiunilor obtinute din pastile oxid bivalent-spinel binar si calcinate in final la 1200°C (dupa aceeasi tehnica ca in IV.4.1.). Determinarile s-au efectuat cu o microsonda electronica de tipul JEOL JXA 50A.

Variatia intensitatii emisiei caracteristice (K_{α}) a cationului bivalent, in functie de distanta, demonstreaza realitatea difuziei si prin urmare, probabilitatea desfasurarii interactiunilor intre cationul bivalent difuzat si mediul gazda de difuzie (fig. 69).

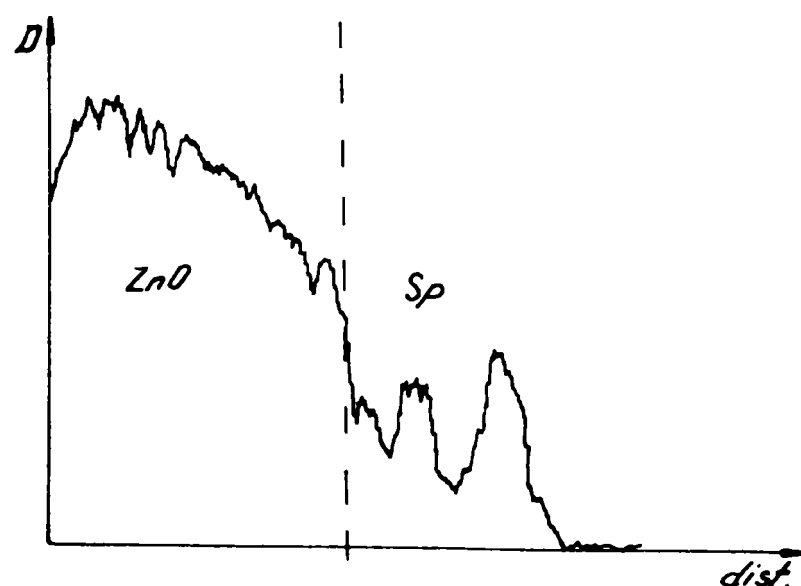


Fig.69 Variatia intensitatii liniei de emisie K_{α} caracteristice (K_{α}) a Zn^{2+} in sectiunea pastilei pentru sistemul $ZnO-MgFe_2O_4$.

IV,4.3. Concluzii

Sub influența activării termice, interacțiunile oxid bivalent-spinel caracterizează practic toate sistemele cercetate.

Interpretarea difractogramelor probelor din sistemele pseudobinare cercetate, conduce la concluzia defasurării unor procese de substituție cu formarea unei faze spinelice ternare unice, alături de oxizii bivalenți ca atare sau sub formă de soluții solide. Mai mult, pentru sistemul $\text{ZnO-MgFe}_2\text{O}_4$ interpretarea rezultatelor experimentale sugerează posibilitatea determinării intervalelor de temperatură în care predomină anumite reacții. Astfel, pînă la 1000°C , formarea spinelului ternar este determinată de reacțiile de substituție, iar după 1000°C de cele de aditie.

Interpretarea este susținută și de studiul prin microscopie electronică a difuziei cationilor bivalenți la interfața fază oxidică-fază spinelică unară.

În cazul sistemului $\text{NiO-MgAl}_2\text{O}_4$, deși au loc interacțiuni (dovădite prin evoluția difractogramelor), datele din literatură cit și cele ale cercetărilor proprii, nu au permis interpretarea acestora.

CAPITOLUL V

Diversificarea productiei de monocristale obtinute prin procedeul Verneuil

Dupa cum s-a aratat in capitolul anterior, diversificarea productiei de monocristale s-a realizat in vederea obtinerii unor safire colorate (prin doparea corindonului cu ioni tranzitionali) sau a unor spineli colorati (prin doparea spinelului de magneziu cu ioni tranzitionali). Toate experimentarile efectuate au avut ca scop obtinerea acestor monocristale in conditii prestabilite - cresterea realizandu-se pe o instalatie industriala cu parametrii tehnologici reglati pentru obtinerea safirelor si rubinelor standard.

V.1. Monocristale de corindon dopate cu titan

Literatura de specialitate consemneaza unele rezultate referitoare la doparea cu TiO_2 a monocristalelor de corindon. Adaosul de 0,3-0,4% TiO_2 la $\alpha-Al_2O_3$, duce la obtinerea prin metoda Verneuil a unor bule de crestere omogene si transparente. La un tratament termic ulterior al acestora numit "imbatrinire izoterma" (incalziri repetate la 1100-1500°C, in atmosfera oxidanta), se separa la exteriorul bulelor TiO_2 sub forma de rutil, rezultand formatiuni asemanatoare unor nori matasosi, opalescenti. Daca piatra se slefuieste sub forma de Cabochon, se obtine o stea in sase colturi. Cu ajutorul colorantilor cunoscuti se pot obtine astfel safire si rubine stelate [1].

Se pare ca in concentratiile amintite, TiO_2 formeaza solutii solide cu Al_2O_3 . Existenta si domeniul acestora depinde de modul de asimilare al titanului in retea corindonica (ca Ti^{3+} printr-o substitutie izovalenta sau ca Ti^{4+} printr-una heterovalenta), deci de caracterul atmosferei in care se realizeaza procesul de crestere.

Cercetarile efectuate de catre McKee si Aleshin [116], au aratat ca la temperaturile caracteristice reactiilor in faza solida (maximum 1700°C), intre $\alpha-Al_2O_3$ si TiO_2 (introdus ca anatas) apar interactiuni ce depind de atmosfera in care s-a realizat procesul de sinterizare al amestecurilor:

- pentru o atmosfera oxidanta (sinterizare in aer) s-a identificat mai ales Ti^{4+} (deci TiO_2), dar nu s-au detectat schimbari suficiente in retea cristalina a $\alpha-Al_2O_3$ (prin modificarea parametrilor reticulari) care sa arate formarea solutiei solide (desi este clar ca o oarecare cantitate de Ti^{4+} se sub-

stituie in retea).

- pentru o atmosfera reductoare (sinterizare in atmosfera de H_2) este identificat mai ales Ti^{3+} (calculat ca si Ti_2O_3), formindu-se cantitati considerabile de solutie solida intre acesta si $\alpha-Al_2O_3$ (cantitatea de Ti_2O_3 solubilizata la $1700^\circ C$ este de 2,8% M). Existenta substitutiei Al^{3+} cu Ti^{3+} este oarecum ciudata, daca este luata in considerare raza ionilor. Astfel, dupa Pauling raza ionului $Al^{3+}=0,50 \text{ \AA}$, a $Ti^{3+}=0,69 \text{ \AA}$, iar a $Ti^{4+}=0,68 \text{ \AA}$, deci ionul Ti^{4+} este mai mic si ar trebui sa se substituie mai usor (deci preferential) decit Ti^{3+} in retea corindonului.

Se mentioneaza in literatura ca safirele cu continut de TiO_2 au o duritate sporita (de fapt creste rezistenta la rupere a acestora). Hsu si colaboratorii au realizat monocristale de corindon, de duritate sporita, printr-un adaos de 0,5% TiO_2 la Al_2O_3 [117]. Monocristalele crescute au fost supuse unui tratament termic la $1850^\circ C$, 2h, dupa care au fost racite incet cu $5^\circ/min$. Dupa taierea bulelor de crestere, s-a observat un proces intens de precipitare la periferia acestora. Daca aceste specimene au mai fost supuse in continuare unui nou tratament termic ($1500^\circ C$, in aer, de la 10-120 ore), s-a observat ca zonele cu precipitat s-au extins, acesta suferind si un proces intens de cristalizare. Rezistenta la rupere a acestor felii a crescut (proportional cu durata tratamentului termic) dar numai pentru zonele laptoase. La suprafata cristalelor insa, s-a format un strat subtire de material, de duritate mai scazuta. Autorii explica formarea acestuia datorita oxidarii Ti^{3+} de la suprafata, la Ti^{4+} (in timpul incalzirii la $1850^\circ C$, in aer), ce formeaza cu Al_2O_3 o topitura care apoi ingheata (la $1840^\circ C$, corespunzator eutecticului dintre $\alpha-Al_2O_3$ si Al_2TiO_5 -conform diagramei de echilibru a sistemului pseudobinar $Al_2O_3-TiO_2$). Aceste reactii scad duritatea stratului de pe suprafata monocristalului. Deci cele mai bune proprietati mecanice s-ar obtine in cazul asimilarii titanului ca Ti^{3+} . Aceasta presupune cresterea monocristalelor mai departe de arzator, acolo unde flacara are o tendinta reductoare.

Plecind de la aceste date, ne-am propus sa obtinem in conditiile industriale de aplicare ale procedeului Verneuil, safire dopate cu titan, investigind domeniul concentratiilor foarte scazute ale acestuia, pentru care nu exista date sigure in literatura de specialitate.

Procesul de obtinere al monocristalelor dopate cu titan a urmat aceleasi etape tehnologice amintite in cazul cresterilor anterioare, parametri tehnologici fiind aceiasi de la obtinerea safirelor standard.

Materiile prime au fost alaunul alumino-amoniacal ($NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$) si hexafluotitanatul de amoniu ($Ti(NH_4)_2F_6$). Continutul in titan al probelor (exprimat ca TiO_2) a fost cuprins intre 0,01-0,1%.

Dupa calcinare, pudra de crestere a fost formata numai din $\alpha-Al_2O_3$ (conform determinarii compozitiei fazale), dopata insa uniform cu TiO_2 .

Esantioanele monocristaline obtinute au fost cercetate prin difractie cu

raze X si spectrofotometrie (in UV-VIS). Deasemeni, s-a determinat duritatea la slefuire, pe sectiuni perpendiculare pe axa optica a monocristalului.

Dupa cum era de asteptat, tinind seama de concentratia foarte scazuta a dopantului in limitele de compozitii studiate, toate probele au prezentat o buna aptitudine de crestere, bulele avind forma si dimensiunea obisnuita pentru safirele crescute curent (fig. 70).



Fig.70 Monocristal de safir dopat cu titan.

Prin difractie cu raze X (metoda Laue) a fost certificat caracterul monocristalin al tuturor esantioanelor obtinute.

Culoarea safirelor dopate este roz-violet, ca urmare a asimilarii titanului sub forma de Ti^{3+} . Aceasta afirmatie este intarita de spectrul de absorbtie in UV-VIS (realizat pe placute subtiri, rezultate prin taierea bulelor, perpendicular pe directia de crestere) al probelor, care prezinta alura caracteristica acestui ion (fig. 71 a).

Determinarile difractometrice (realizate pe pulberi rezultate din macinarea bulelor de crestere) au aratat ca toate esantioanele obtinute sint alcătuite din $\alpha-Al_2O_3$. Parametrii reticulari calculati din difractograme au dat in toate cazurile valorile corespunzatoare pentru corindon ($a_0=4,758 \text{ \AA}$ si $c_0=12,991 \text{ \AA}$), adica doparea cu titan nu influenteaza, in limitele compozitionale studiate, reseaua cristalina (in sensul formarii solutiei solide cu $\alpha-Al_2O_3$ in cantitati detectabile).

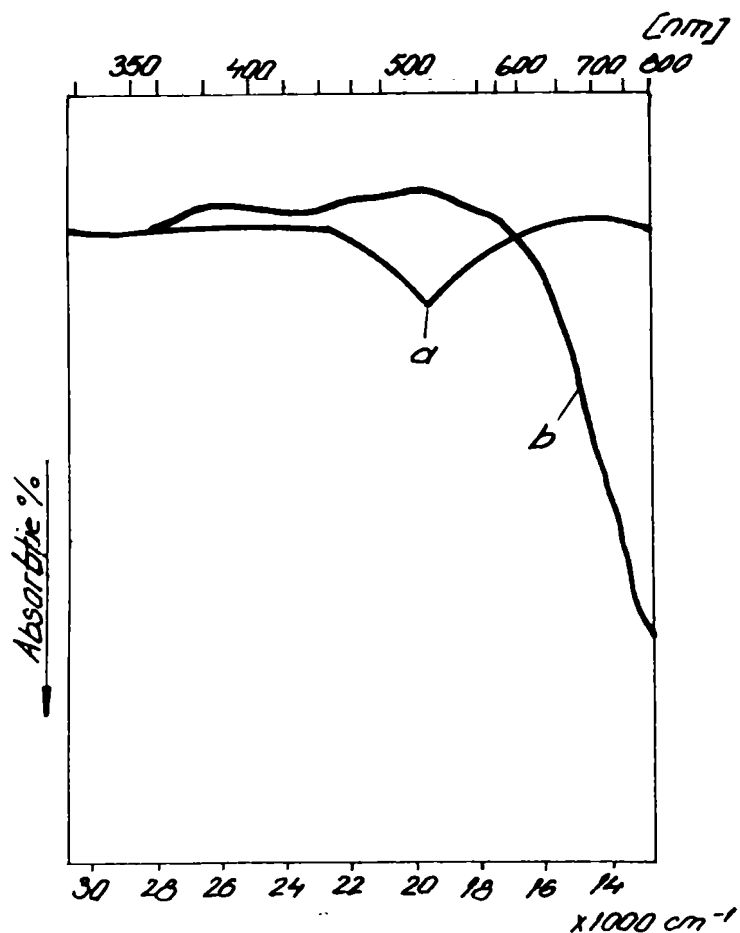


Fig.71 Spectrele de absorbtie in UV-VIS ale safirelor dopate:
 a) cromofor Ti^{3+} ;
 b) cromofor $Fe^{2+}+Ti^{4+}$.

Tinind seama de caracterul atmosferei din cuptor (usor oxidant), formarea Ti^{3+} se poate explica admitandu-se stabilizarea acestuia in retea cristalina in care este inglobat, prin substitutia izomorfa a Al^{3+} de catre Ti^{3+} . Realizarea acestui izomorfism izovalent, cu toata diferenta de raze a celor doi ioni (semnalata deja), consideram ca este posibila ca urmare a concentratiei scazute a titanului.

Stabilizarea unei cifre de oxidare inferioare in acest caz, este cu atat mai interesanta cu cit safirele dopate cu fer, obtinute in aceleasi conditii, contin cationul numai in stare trivalenta (safir de nuanta slab galbuie- vezi subcapitolul IV.1). Tinind seama de interactiunea posibila a cromoforilor, dovedita in sticle [118], ne-am pus problema punerii in evidenta a perechii ionice stabile in cazul coexistentei ferului si titanului in safire: $Fe^{2+} + Ti^{4+}$ sau $Fe^{3+} + Ti^{3+}$.

In acest scop s-au obtinut safire dopate cu ambele metale concomitent (doparea s-a facut calculind ferul, la concentratii molare egale cu ale titanului, pentru tot domeniul studiat), in aceleasi conditii de crestere. Monocristalele obtinute prezinta o culoare albastruie, iar spectrele UV-VIS

(realizate pe placute subtiri) indica prezenta Fe^{2+} (fig. 71 b). Rezulta deci ca perechea stabila in safire este $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$.

Mai mult, s-a putut realiza cresterea unui monocristal dopat numai cu titan, procesul fiind continuat, de la un moment dat, cu o pudra de crestere cu Fe si Ti, in care concentratia molară a ferului a fost egala cu cea a titanului din pudra initiala. Bula de crestere s-a dezvoltat in mod normal, fara ca transparenta sau omogenitatea acesteia sa se altereze, variatia de compozitie semnalandu-se numai prin variatia de culoare a safirului obtinut. Cresterea continua a bulei arata ca intre perechile $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ si 2Ti^{3+} in corindon, exista o relatie de izomorfism total.

Pentru a putea evidenta eventuala crestere a duritatii monocristalelor la doparea cu titan, s-a realizat determinarea duritatii la slefuire a esantioanelor (in sectiunea izotropa). Abrazivul utilizat a fost carbura de siliciu (granule de 0,1 mm), lucrindu-se la timp de slefuire constant. Variatia duritatii, exprimata prin inversul pierderii de masa a esantioanelor, este redată in figura 72. Se observa ca odata cu cresterea concentratiei titanului in safire, duritatea trece printr-un maxim, dupa care revine repede la valoarea corespunzatoare corindonului pur.

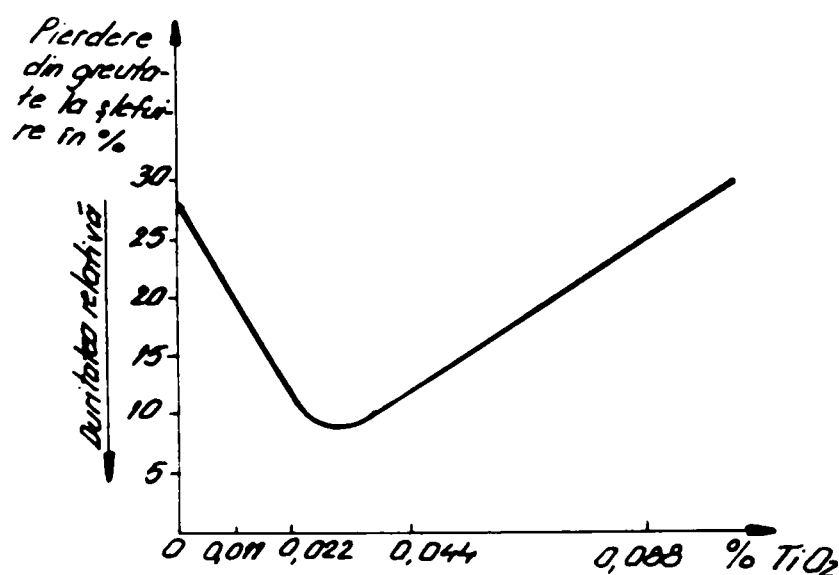


Fig. 72 Variatia duritatii relative a safirelor in functie de concentratia in titan.

Existenta unui maxim in domeniul in care monocristalele obtinute sint omogene, sugereaza o compactizare oarecare a rețelei la concentratii foarte scazute ale dopantului. Revenirea marimii duritatii la valorile initiale poate sa fie determinata de diferenta relativ mare a dimensiunii dopantului (Ti^{3+}) fata de cationul substituit (Al^{3+}), ceea ce poate duce la o afinare a structurii.

V.1.1. Concluzii

Doparea cu TiO_2 a safirelor crescute prin metoda Verneuil duce la obtinerea unor monocristale roz-violet, cu buna aptitudine de crestere.

Titanul, la concentratii scazute, se asimileaza in retea de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sub forma de Ti^{3+} prin substitutie izovalenta.

In conditiile experimentale cercetate, dintre perechile $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ respectiv $\text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$, prin asimilare in corindon se stabilizeaza $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$.

In cazul asimilarii in corindon, exista o relatie de substitutie izomorfa cuplata intre perechile ionice $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ si 2Ti^{3+} .

Adaosul de titan determina cresterea duritatii la slefuire a safirelor monocristaline (sectiunea izotropa), pina la o concentratie de aproximativ 0,02-0,03% TiO_2 , dupa care duritatea revine la valoarea caracteristica corindonului pur.

V.2. Safire de cobalt

In subcapitolul IV.2 s-a mentionat posibilitatea obtinerii unor monocristale de spinel de magneziu colorate cu Co^{2+} . Acestea sint albastre (ionul de Co^{2+} este tetracoordinat), intensitatea culorii depinzind de concentratia in oxid cromofor. S-a observat ca in cazul doparii matricii spinelice, saturatia culorii se atinge la un continut scazut de CoO (0,5%).

Ne-am propus sa urmarim, care va fi influenta metalului tranzitional-Co asupra culorii si aptitudinii de crestere a unor monocristale de corindon "dopate" cu acesta, in functie de concentratia "dopantului". Cresterea acestora s-a realizat in conditiile amintite la toate monocristalele obtinute de catre noi, adica pe instalatia industriala Verneuil, reglata pentru obtinerea rubinelor si safirelor standard.

Intrucit in literatura de specialitate accesibila nu s-au gasit referinte suficiente asupra temei abordate, studiile noastre experimentale s-au extins si asupra evidentierii eventualelor modificari ale compozitiei fazale, drept pentru care s-a ales un domeniu de concentratie al cobaltului mai larg decit cel necesar simplei colorari (si deci impropriu pentru utilizarea termenului de dopare).

Pudra de crestere s-a obtinut pornind de la alaunul alumino-amoniacal, la care colorantul s-a adaugat sub forma unei solutii de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cu concentratia de 160 g/l. Etapele parcurse au fost aceleasi cu cele amintite deja. Calcinarea s-a facut in jurul temperaturii de 1050°C (~2h). Cresterea s-a efectuat in flacara oxihidrica, la temperatura de 2050°C , la o viteza de crestere de aproximativ 12 mm/h.

Continutul probelor in CoO a fost cuprins intre 0,18 - 15,5% M.

Parele de crestere obtinute au fost despicate pe lungime (acolo unde aceasta operatie a fost posibila) si din aceste jumutati obtinute au fost taiate placute subtiri (cu grosimea de pina la un milimetru), perpendicular pe axa de crestere. Placutele au fost supuse studiului microscopic (in lumina vizibila), prin difractometrie cu raze X (utilizind radiatia $Fe_{K\alpha}$) si spectroscopic in UV-VIS.

Cum era de asteptat, esantioanele obtinute au prezentat aptitudini de crestere diferite (ca urmare a variatiei mari de copozitie). Aptitudinea de crestere a monocristalelor obtinute este infatisata in figura 73.

Prin compararea parilor de crestere, se observa ca, pina la concentratii sub 1% M CoO, aptitudinea de crestere a acestora este buna (asemanatoare cu cea a safirelor obtinute in conditii similare). Peste aceasta valoare, aptitudinea de crestere scade mult, trecind printr-un minim la 9,9% M CoO. Parele obtinute sint mici, prezinta neomogenitati structurale, fiind de fapt numai niste agregate policristaline compacte, nemaiputind fi despicate pe lungime. Pentru concentratia maxima de CoO utilizata, se observa ca aptitudinea de crestere revine spre cea normala, corespunzatoare safirelor.

Tabelul 18. Variatia culorii si a aspectului sectiunilor subtiri taiate din monocristalele obtinute.

Proba	CoO [% M]	Observatii cu ochiul liber	Observatii microscopice
P ₁	0,18	Culoare roz-pal	transparenta, omogenitate
P ₂	0,73	Culoare roz	transparenta, omogenitate
P ₃	3,5	Culoare roz-violet	aglomerari albastre, defecte de crestere (goluri in sectiune)
P ₄	6,8	Culoare roz-violet	aglomerari albastre, defecte de crestere (goluri in sectiune)
P ₅	9,9	Culoare roz-violet + albastru	pete albastru intens, numeroase, concentrate la periferia sectiunii
P ₆	15,5	Culoare albastru-violet intens	neomogena, pete extrem de numeroase, albastru intens

Studiul microscopic si cu ochiul liber al sectiunilor subtiri ne ofera datele prezentate in tabelul 18.

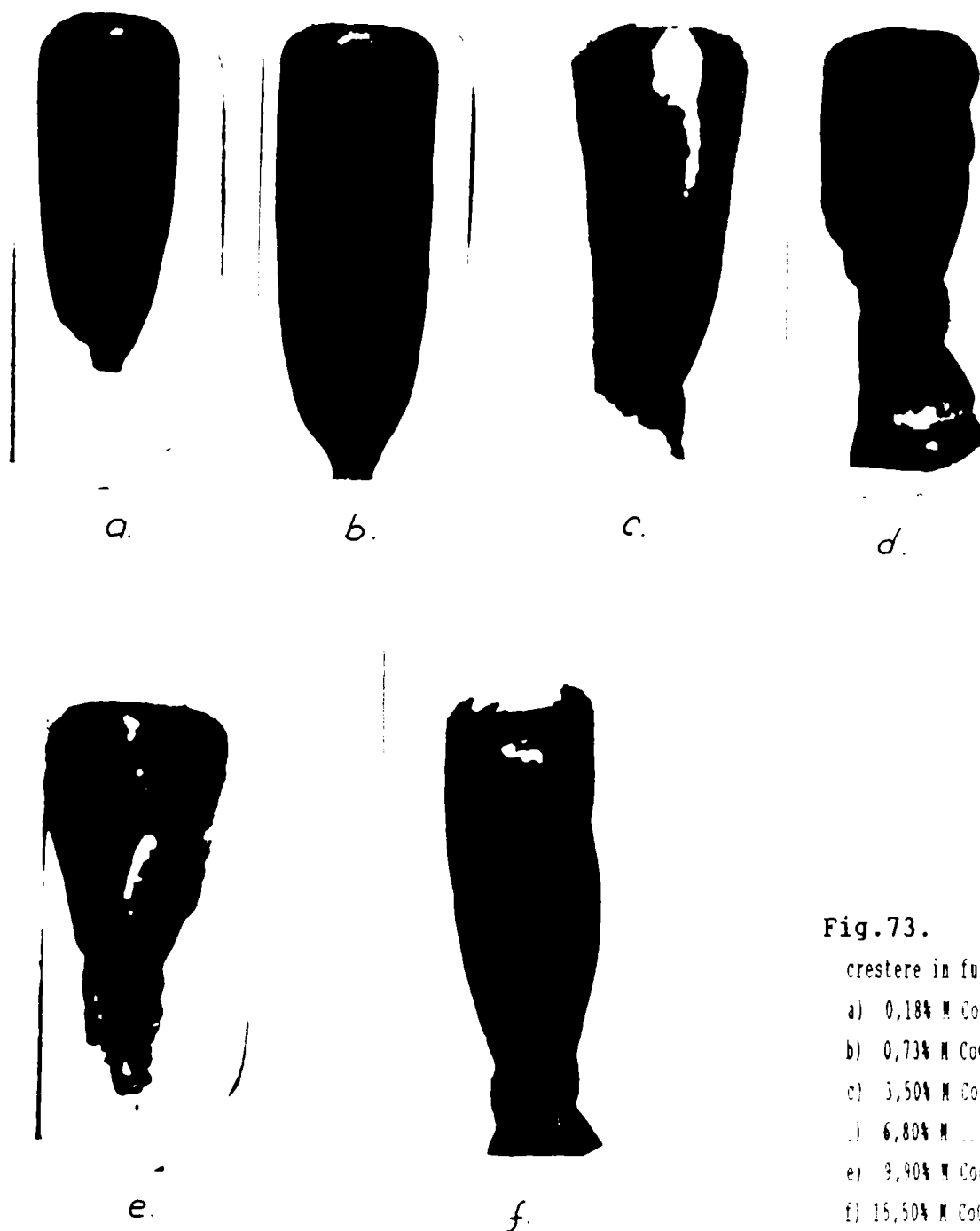


Fig.73. Evolutia aptitudinii de crestere in functie de continutul in CO_2 :

- a) 0,18% M CO_2 ;
- b) 0,73% M CO_2 ;
- c) 3,50% M CO_2 ;
- d) 6,80% M CO_2 ;
- e) 9,90% M CO_2 ;
- f) 15,50% M CO_2 .

Concentrarea petelor albastre spre circumferinta monocristalului (la esantionul P_5) se datoreste difuziei cromoforului spre zonele mai reci.

Imaginile microscopice (realizate cu un microscop optic, in lumina naturala) sint prezentate in figurile 74, 75, 76 si 77.



Fig.74

P_3 (3,5% H₂O)- microfotografie (x40),
aglomerari albastre.

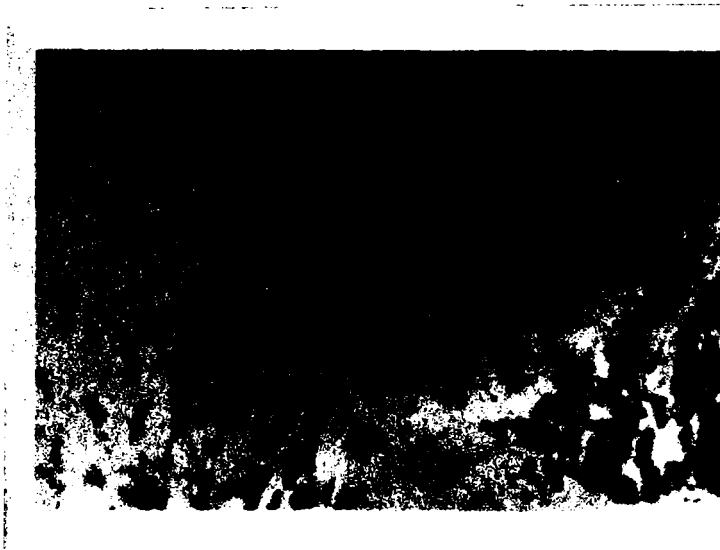


Fig.75

P_4 (6,8% H₂O) microfotografie (x80),
aglomerari albastre, concentrate in formatiuni
"ordone".

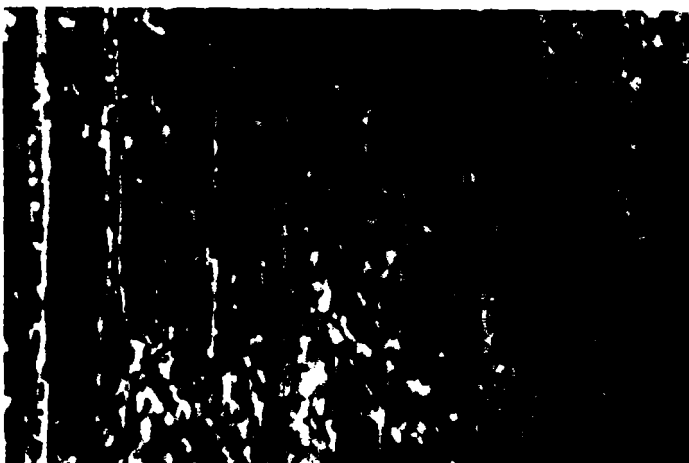


Fig.76

P_5 (9,9% H₂O)
a)- microfotografia (x40) zonei marginale, aglo-
merarile albastre sint foarte mari;



b.

b)- microfotografie (x80), detaliu al aceleiasi zone.

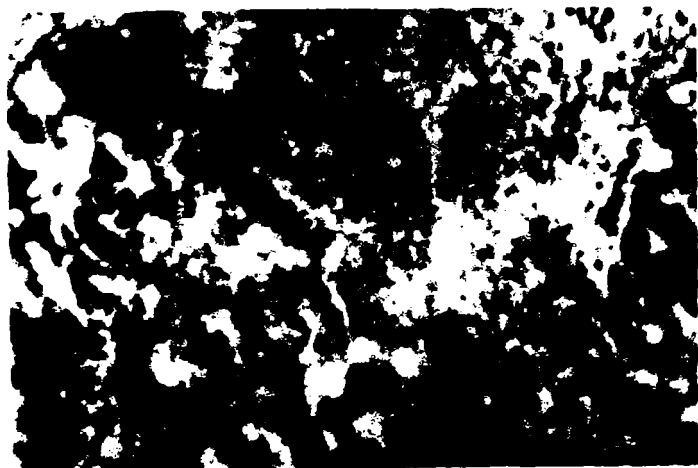


Fig.77

P₆ (15,5% H CoO)- microfotografie (x80),
pete mari albastre.

In legatura cu culoarea conferita de Co^{2+} unei matrici oxidice, conform reprezentarilor general acceptate in literatura, aceasta depinde de cifra de coordinatie a ionului cromofor. Astfel, Co^{2+} confera in general culoare roz matricii gazda cind este hexacoordinat si albastra cind este tetracoordinat. O exceptie a acestei reguli generale o constituie halogenurile de cobalt, care sint albastre desi coordinatia este in acest caz 6. De aceea o stabilire corecta a coordinatiei Co^{2+} se poate face numai pe baza spectrelor de absorbtie.

Spectrele inregistrate pentru placutele taiate din monocristalele obtinute, arata neindoielnic prezenta Co^{2+} tetracoordinat si in cristalele de culoare roz (fig.78). Putem considera aceasta situatie ca o exceptie de acelasi tip cu cea amintita in cazul halogenurilor (trebuie mentionat ca in conditiile slab oxidante ale camerei Verneuil, este practic imposibila existenta ionului Co^{3+}).

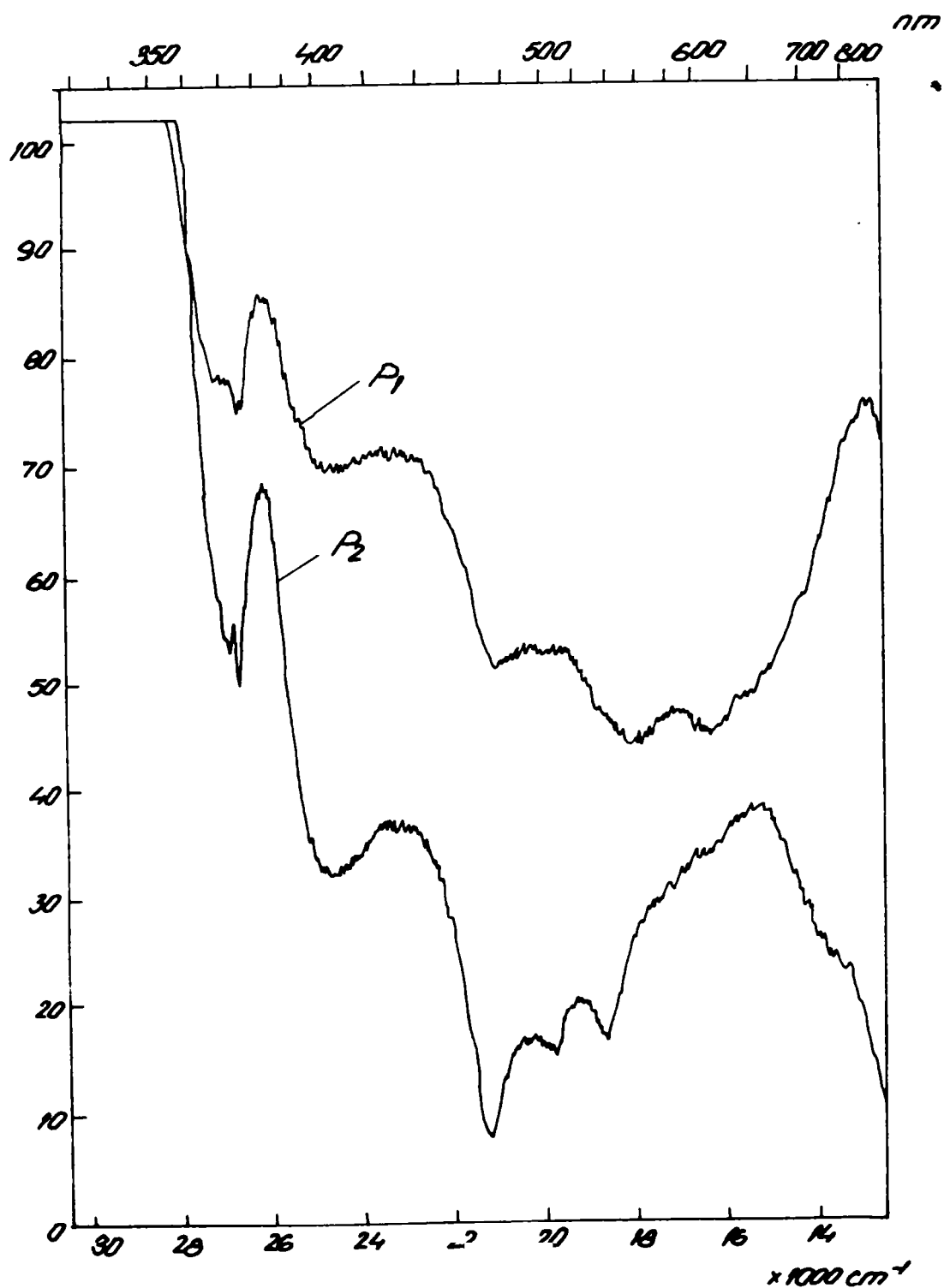


Fig.78 Spectre de absorbtie in vizibil:
 P₁ - 0,10% Ni CoO P₂ - 0,73% Ni CoO.

Virajul de culoare de la roz la albastru-violet, determinat de cresterea concentratiei de Co^{2+} , se poate interpreta prin analogie cu cel observat la doparea corindonului cu Cr^{3+} . Spectrele de absorbtie pentru esantioanele bogate in CoO sint reprezentate in figura 79. In acestea Co^{2+} este tetracoordinat.

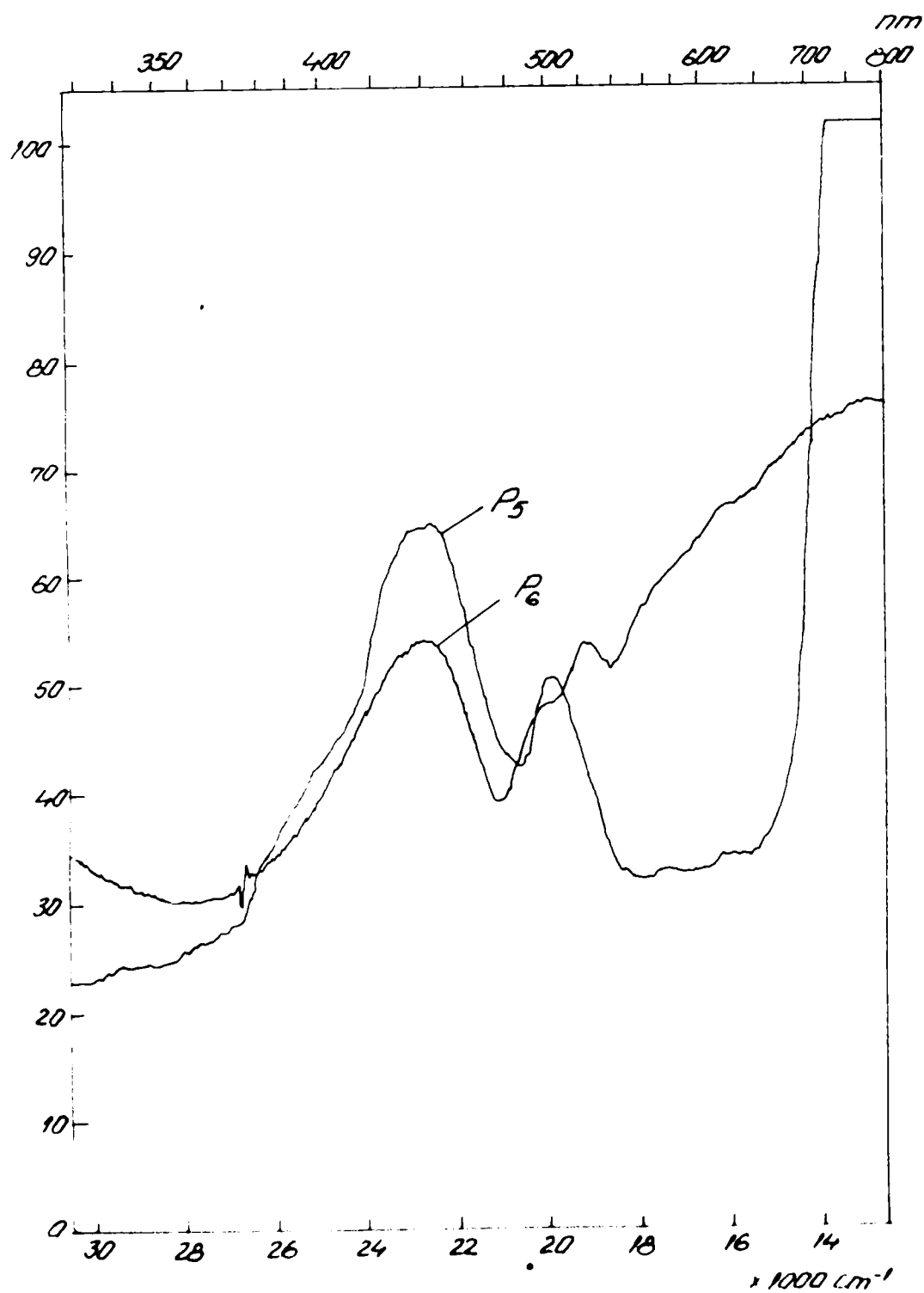


Fig.79 Spectre de absorbtie in vizibil:

P₅ 9,9% Ni CoO

P₆ 15,5% Ni CoO.

Modificarea aptitudinii de crestere a monocristalelor, la sporirea continutului de CoO si aspectul heterogen al acestora, sugereaza formarea unor compusi si separarea de faze in domeniul temperaturilor inalte. Cum procesul de racire al monocristalelor, de la faza de rigidizare pina la temperatura ambianta, este relativ rapid pentru procedeul Verneuil (4-6 ore), in monocristalele obtinute s-ar putea conserva transformarile de faze caracteristice temperaturilor ridicate.

Consideratiile facute asupra compozitiei fazale a probelor studiate s-au formulat folosind ca referinta, indicatiile calitative desprinse din diagrama de echilibru a sistemului $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, deoarece referirile din literatura de specialitate la sistemul $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ sint foarte vagi. Alegerea acestui sistem s-a facut pe baza comportarii chimice foarte asemanatoare dintre Ni^{2+} si Co^{2+} [111].

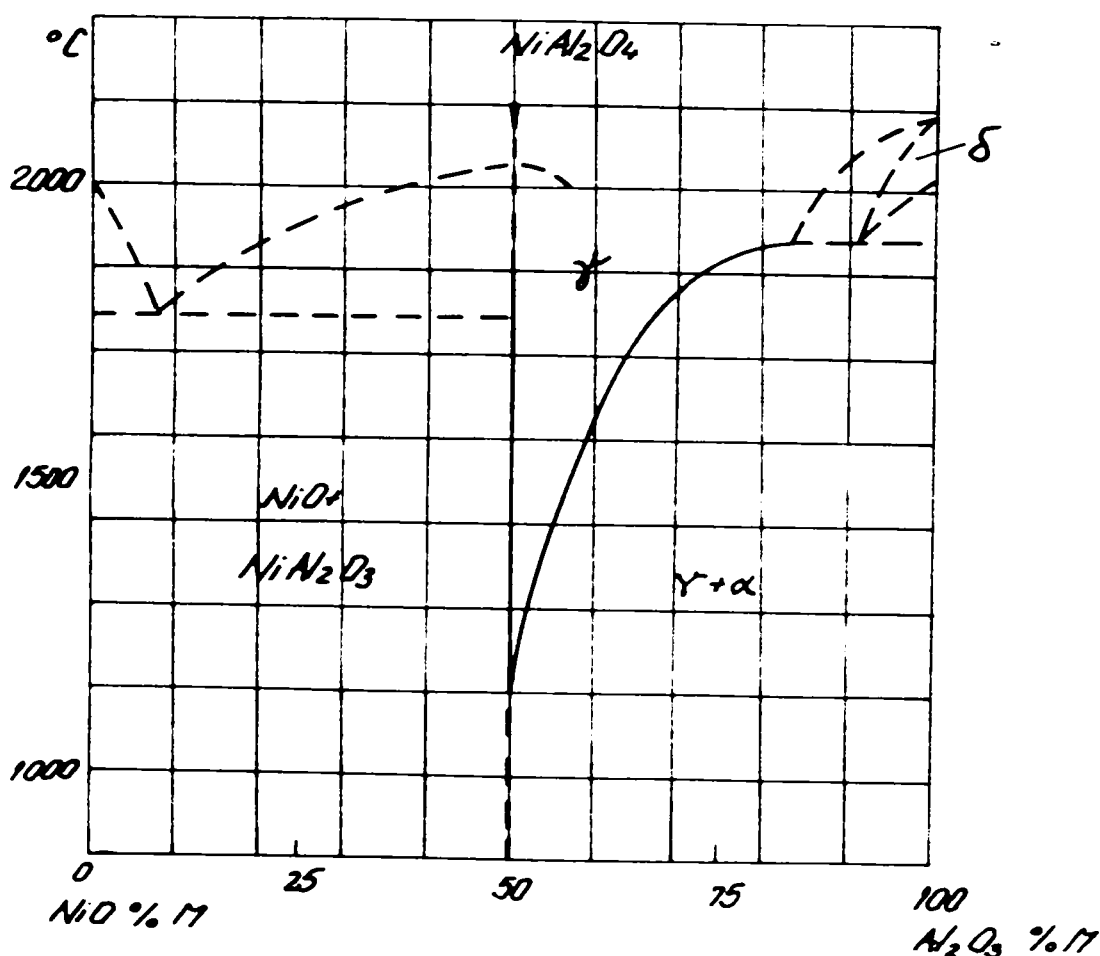


Fig. 80 Diagrama de echilibru a sistemului $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Conform diagramei sistemului $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (fig.80), echilibrele existente in

domeniul bogat in Al_2O_3 se caracterizeaza prin coexistenta a patru faze - o faza α (corespunzatoare $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, corindonul), spinelul $\text{-NiAl}_2\text{O}_4$, faza γ - solutia solida spinelica cu exces de Al_2O_3 , (ce formeaza cu corindonul un eutectic la un continut de aproximativ 88% M Al_2O_3) si faza δ - o forma de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ de compozitie aproximativa $\text{NiO} \cdot 13 \text{Al}_2\text{O}_3$.

Daca analogia dintre cele doua sisteme este reala, atunci in monocristalele obtinute de catre noi, ar trebui sa existe numai corindon in compozitiile foarte bogate in Al_2O_3 (cele cu $< 1\%$ M CoO), iar in cele mai bogate in CoO sa se separe compusi asemanatori cu cei semnalati in sistemul $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$.

O confirmare a paralelismului incercat este adusa de catre spectrele de difractie cu raze X. Pentru compozitiile cu CoO sub 1% M, difractogramele inregistrate pentru sectiunile subtiri infatiseaza un spectru fara linii (chiar daca orientarea placutei a fost schimbata), deci aceste esantioane reprezinta monocristale. Difractogramele inregistrate pe pulberea rezultata din macinarea unei parti din aceste bule de crestere, prezinta numai liniile caracteristice corindonului. De la un continut de 3,5% M CoO , difractogramele inregistrate pentru diverse orientari ale placutelor prezinta deja unele linii caracteristice spinelului pe langa cele ale $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (fig.81).

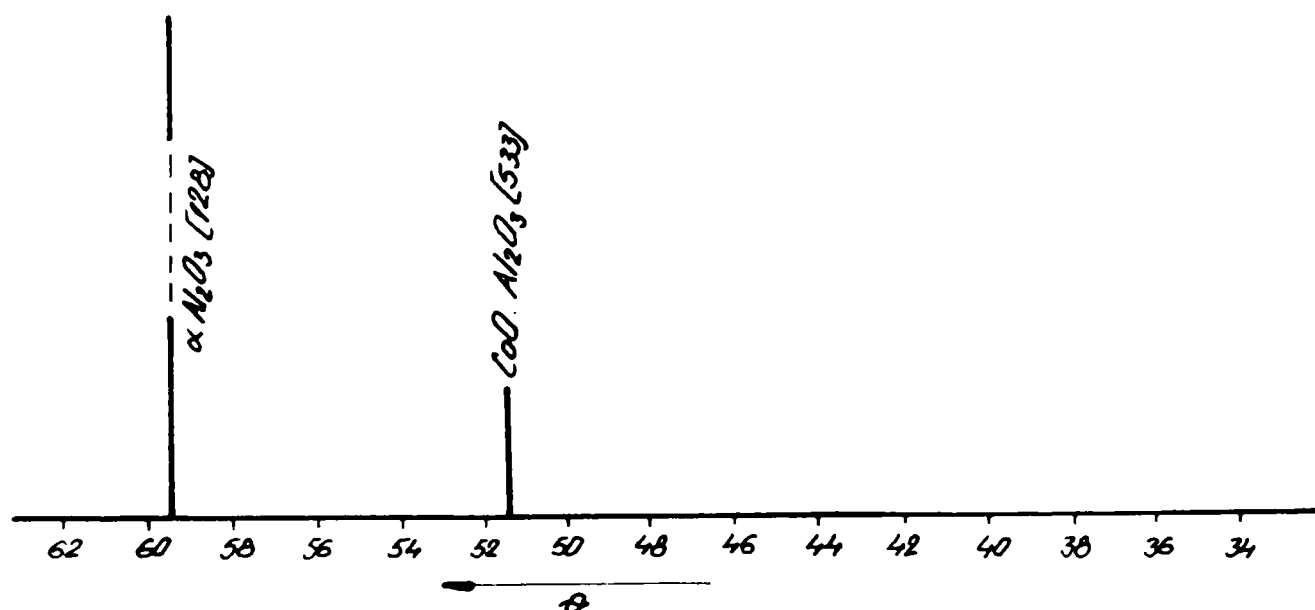


Fig.81 Diagrama de intensitati X pentru monocristalul P_3 (3,5% M CoO).

Pentru probele mai bogate in CoO (fig.82, 83 si 84), pe langa liniile spinelului si ale corindonului, apar spre echidistante mai mici (dar alaturi de liniile spinelului) si unele din liniile caracteristice solutiei spinelice

bogate in Al_2O_3 , notata cu δ (existenta acestor solutii spinelice este certificata in literatura de specialitate [111]). Pentru monocristalul cu 15,5% M CoO (fig.83 si 84) au mai fost puse in evidenta si alte doua linii care nu au putut fi atribuite nici corindonului, nici spinelului si nici solutiei solide, drept care acestea au fost atribuite unei faze δ (a carei existenta s-a dedus din analogia celor doua sisteme), de compozitie necunoscuta.

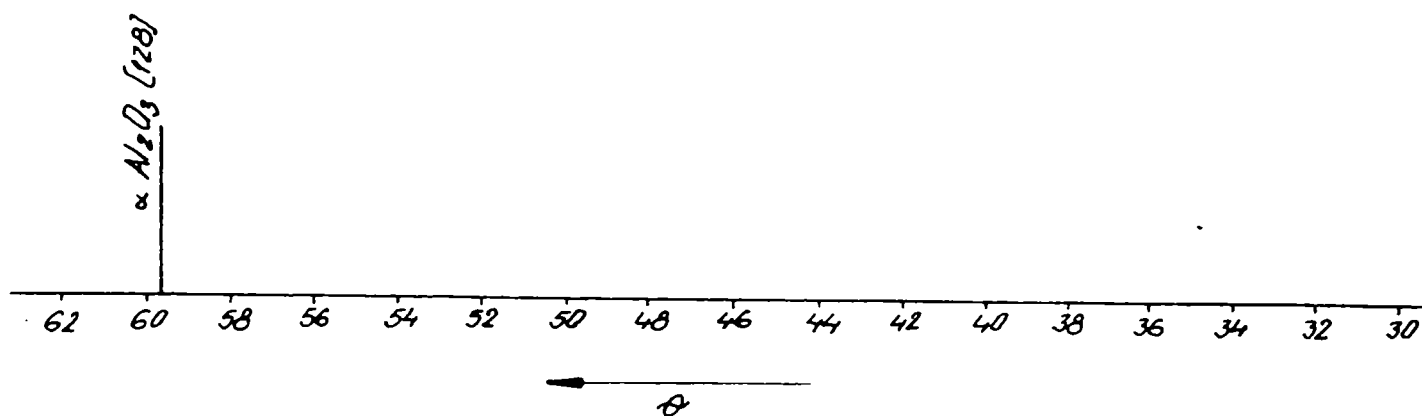


Fig.82 Diagrama de intensitati RX pentru monocristalul P₅ (9,9% M CoO).

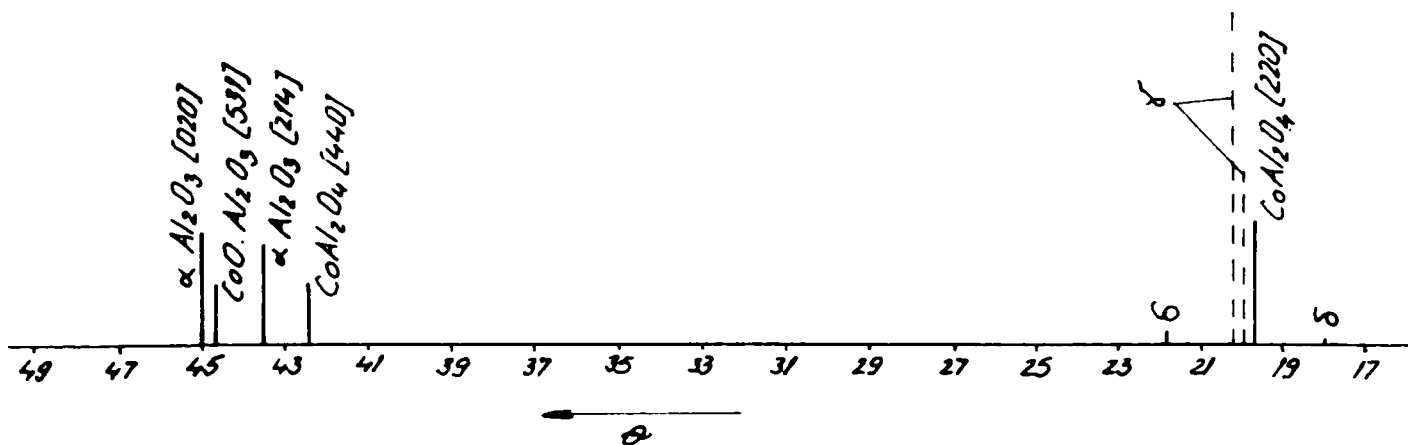


Fig.83 Diagrama de intensitati RX pentru monocristalul P₆ (15,5% M CoO) - orientarea 1.

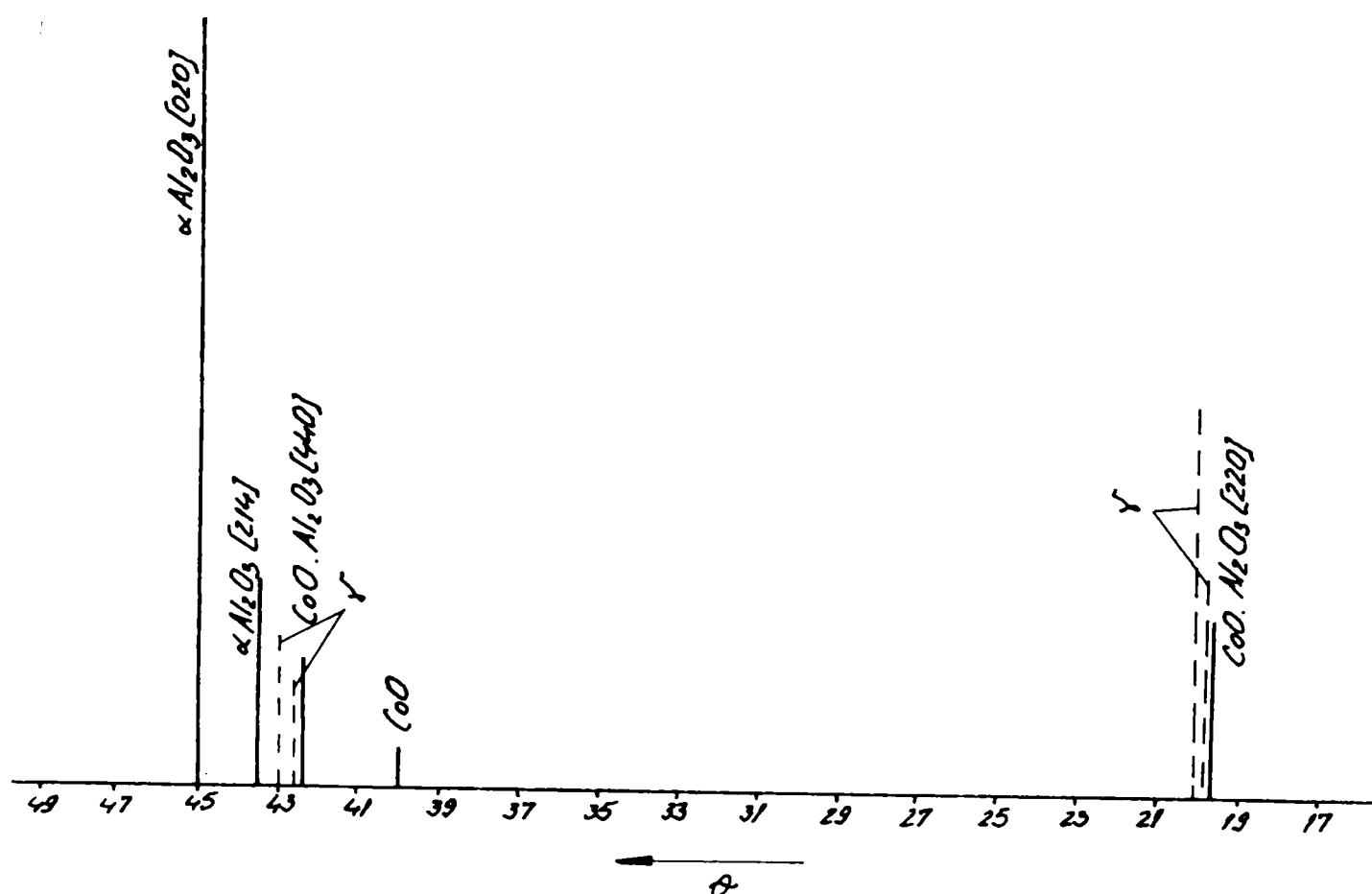


Fig. 84 Diagrama de intensitati RX pentru monocristalul P₆ (15,5% M CoO) - orientarea 2.

Prezenta in difractogramele RX numai a anumitor linii caracteristice din spectrul compusilor prezenti (unele dintre ele de intensitati relative anormale echidistantelor care le genereaza - cum este linia foarte intensa pentru α -Al₂O₃ de la (128)), dovedeste caracterul cvasimonocristalin al esantioanelor supuse examinarii. Deasemeni, nu se poate prevedea care anumite linii pot sa apara, datorita taierii oarecum aleatorii a sectiunilor.

Formarea compusilor semnalati ar putea da si o alta explicatie pentru vi-rajul culorii de la roz la albastru. Formarea locala a unei faze spinelice poate asimila Co²⁺ tetracoordinat (de culoare albastra), aceasta putind apoi sa se distribuie omogen in masa cristalului sub forma solutiei solide γ . Sau, in anumite conditii compositionale, Co²⁺ sa se repartizeze preferential in faza δ (de tip β -Al₂O₃), unde deasemeni ar avea coordinatia 4, pastrindusi-o si dupa uniformizarea structurii.

Caracterul neomogen al monocristalelor albastre (pentru 15,5% M CoO), relevat de imaginea microscopica, s-ar pastra in aceste conditii, atita timp cit

rețeaua monocristalului corespunde corindonului. Uniformizarea culorii s-ar putea produce numai dacă rețeaua ar deveni spinelica.

În acest fel, formarea zonelor periferice de culoare albastră omogenă (obținute pentru concentrațiile intermediare în CoO) poate fi interpretată ca rezultând dintr-un proces de difuzie al cromoforului spre margine, pînă la atingerea unei compoziții din domeniul soluțiilor solide $\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$.

V.2.1. Concluzii

Prin procedeul Verneuil de creștere, se pot obține esantioane monocristaline de safire dopate cu cobalt, cu o bună aptitudine de creștere pînă la o concentrație de aproximativ 1% M CoO. În acest caz safirele obținute au culoarea roz.

Evoluția aptitudinii de creștere cu concentrația în CoO, sugerează posibilitatea obținerii în acest sistem și a unor monocristale cu structură spinelica.

Domeniul intermediar de concentrație al CoO, cuprins între 1-15,5% M, se caracterizează prin formarea unor pere de creștere heterogene, fazele identificate prin difractometrie RX, direct pe secțiuni de cristal, fiind corindonul, spinelul (și sub forma unei soluții solide cu un conținut bogat de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) și o fază de compoziție necunoscută, denumită prin analogie cu cea existentă în sistemul $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$, fază δ .

V.3 Spinelul de cobalt

Rezultatele obținute în cazul creșterii monocristalelor de safir cu conținut mai mare de CoO decît cel necesar colorării, ne-au sugerat posibilitatea obținerii unor esantioane cu structură spinelica în sistemul $\text{CoO - Al}_2\text{O}_3$.

După cum s-a menționat în subcapitolul anterior, datele despre sistemul $\text{CoO - Al}_2\text{O}_3$ din literatura accesibilă sînt destul de vagi. Se menționează doar formarea compusului CoAl_2O_4 (spinelul), acesta putînd să dizolve o cantitate importantă de Al_2O_3 . După cum se observă în figura 85, largimea domeniului soluțiilor solide de spinel cu exces de Al_2O_3 , aproape că nu depinde de temperatura (în intervalul reprezentat: 1000-1500°C). Deasemenea, se menționează că spinelul nu dizolvă și CoO [111].

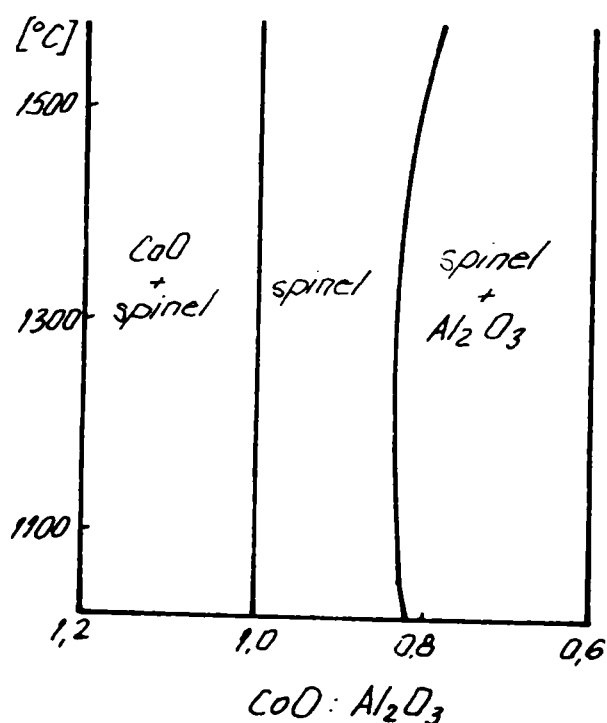


Fig.85 Diagrama de echilibru a sistemului
CoO - Al₂O₃.

Problema cea mai spinoasă o constituie lipsa informațiilor asupra temperaturii de echilibru între faza lichidus și solidus în sistem și dacă CoAl₂O₄ prezintă o topire congruentă (probabil că da, dacă considerăm analogia de comportare cu NiAl₂O₄).

Din studiul diagramei de fuzibilitate a sistemului CoO - Al₂O₃, rezultă că temperatura de topire a amestecului cu raportul molar CoO/Al₂O₃ = 1/1 este situată în jurul a 1970°C (fig.86) [121]. Budnikov indică pentru CoAl₂O₄ temperatura de topire de 2020°C [112].

Cum însă pudrele de creștere vor conține probabil un amestec de spinel, τ -Al₂O₃ și CoO și ținând seama de temperaturile de referință indicate mai sus, este clar că o creștere a spinelului de cobalt pe instalația Verneuil va fi imposibilă fără a modifica (în limitele posibilului) unii dintre parametrii aceștia, fixați la anumite valori, în cazul creșterii safirelor și rubinelor standard. Cel mai important parametru (și cel mai dificil de modificat, în lipsa unei posibilități de măsurare al acestuia) îl constituie temperatura flacării oxihidrice. Este evident că în acest caz mai trebuie modificați debitul de alimentare cu pudră și viteza de creștere.

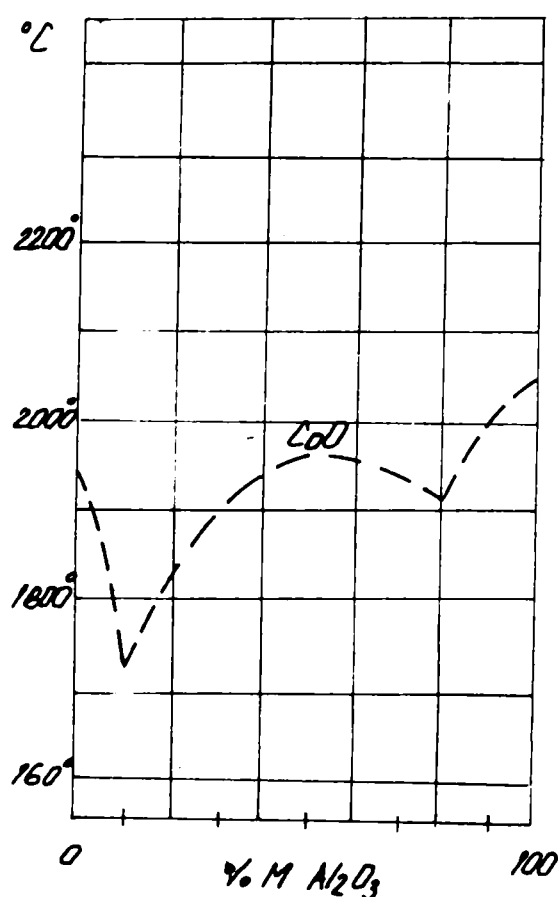


Fig. 86. Diagrama de fuzibilitate a sistemului
CoO - Al₂O₃.

Incarcarile de crestere ale unor monocristale cu structura spinelica din sistemul CoO - Al₂O₃ sint extrem de rare, cel puțin in cazul utilizării tehnicii Verneuil. Scott [122], a reusit obtinerea unor monocristale de spinel de cobalt pentru compozitia CoO/Al₂O₃ = 1/2 (raport molar), dar modificind condițiile de crestere ale metodei Verneuil clasice (modificarea arzatorului și in consecinta forma flacarii). Nu exista nici un fel de alte indicatii privind temperatura de crestere, viteza de crestere, etc.

Pentru a obtine cit mai multe date asupra sistemului CoO - Al₂O₃, ne-am propus realizarea cresterii pentru mai multe compozitii (incepind cu ultimele compozitii la care ne-am oprit in cazul safirelor cu cobalt). S-au realizat monocristale pentru urmatoarele rapoarte molare CoO/Al₂O₃: 1/11; 1/7; 1/5; 1/3,5; 1/1. Raportul molar 1/3,5 s-a ales pentru a verifica daca si in sistemul CoO - Al₂O₃, spinelul cu aptitudinea cea mai buna de crestere se obtine nu pentru compozitia stoechiometrica, ci pentru o compozitie din domeniul solutiilor solide cu structura spinelica.

O alta problema care s-a ivit, a fost cea a modalitatii de introducere a cobaltului in amestecul de reactie. Pentru cantitatile mari de CoO necesare compozitiilor bogate in acesta, era evident ca utilizarea solutiei saturate de azotat de cobalt nu mai era eficienta (in sensul ca amestecul de reactie ar fi

fost format dintr-o masa lichida mare - procesul de evaporare al umiditatii fiind dificil). S-a optat pentru adaugarea directa a $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ la alaun, chiar si in probele cu necesar mai mic de CoO ($\text{CoO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are temperatura de fierbere de 55°C - cu pierderea a trei molecule de apa). Amestecurile au fost omogenizate mecanic si apoi supuse unui tratament termic la $250 - 300^\circ\text{C}$ pentru deshidratare. S-au obtinut aceleasi "turte" caracteristice de material expandat. Capsulele cu materialul deshidratat, au fost supuse unei calcinari in cuptor electric la aproximativ 1050°C timp de 2 ore.

Toate amestecurile calcinate au fost bine expandate, culoarea acestora fiind albastra. Dupa operatia de sitare (efectuata cu o sita vibratoare, ochiurile sitei fiind de $80 \mu\text{m}$) s-a observat ca pentru aceeasi temperatura de calcinare finetea pulberilor a scazut odata cu cresterea continutului in CoO . Pentru amestecul cu raportul molar $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1/1$ trecerea prin sita de $80\mu\text{m}$, a reprezentat circa o jumatate din cantitatea obtinuta pentru amestecul cu raportul $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1/11$. Am dedus ca o data cu cresterea continutului de CoO , temperatura de calcinare ar trebui sa scada. Determinarile ulterioare efectuate pentru a gasi temperatura optima de calcinare pentru amestecul cu raportul molar $1/1$ (necesara obtinerii unei pulberi foarte fine si putin aglomerate), ne-au sugerat ca adecvat domeniul $950 - 1000^\circ\text{C}$. Conform indicatiilor din literatura in acest domeniu (dar mai ales in jurul temperaturii de 1000°C) se pot desfasura cu o eficienta corespunzatoare si reactiile in faza solida de formare a spinelului.

Pudrele de crestere obtinute pentru toate compozitiile au fost supuse studiului prin difractie cu raze X, pentru determinarea compozitiei fazale. Fazele prezente in toate pudrele sint $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ si spinelul (CoAl_2O_4). Formarea $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (in loc de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) la temperatura de calcinare de 1050°C nu se explica decit daca consideram ca oxidul de cobalt actioneaza ca un "mineralizator", favorizind transformarea γ in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. In figura 87 este redata difractograma pudrei de crestere pentru compozitia cu raportul molar $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1/11$.

Cresterile s-au realizat simultan pentru cele cinci compozitii (masina Verneuil are cinci posturi de crestere) intr-o prima faza experimental, pentru a putea determina modificarile necesare ale parametrilor instalatiei. Pentru pudrele cu un continut bogat in CoO si mai ales pentru cea corespunzatoare compozitiei spinelului stoechiometric cresterea a trebuit sa se faca mai jos fata de flacara (temperatura de topire fiind mai scazuta decit cea din cazul obtinerii safirelor). Spinelul a manifestat o viteza de crestere mai mica decit tot restul probelor. Initierea cresterii s-a realizat cu germeni de safir.

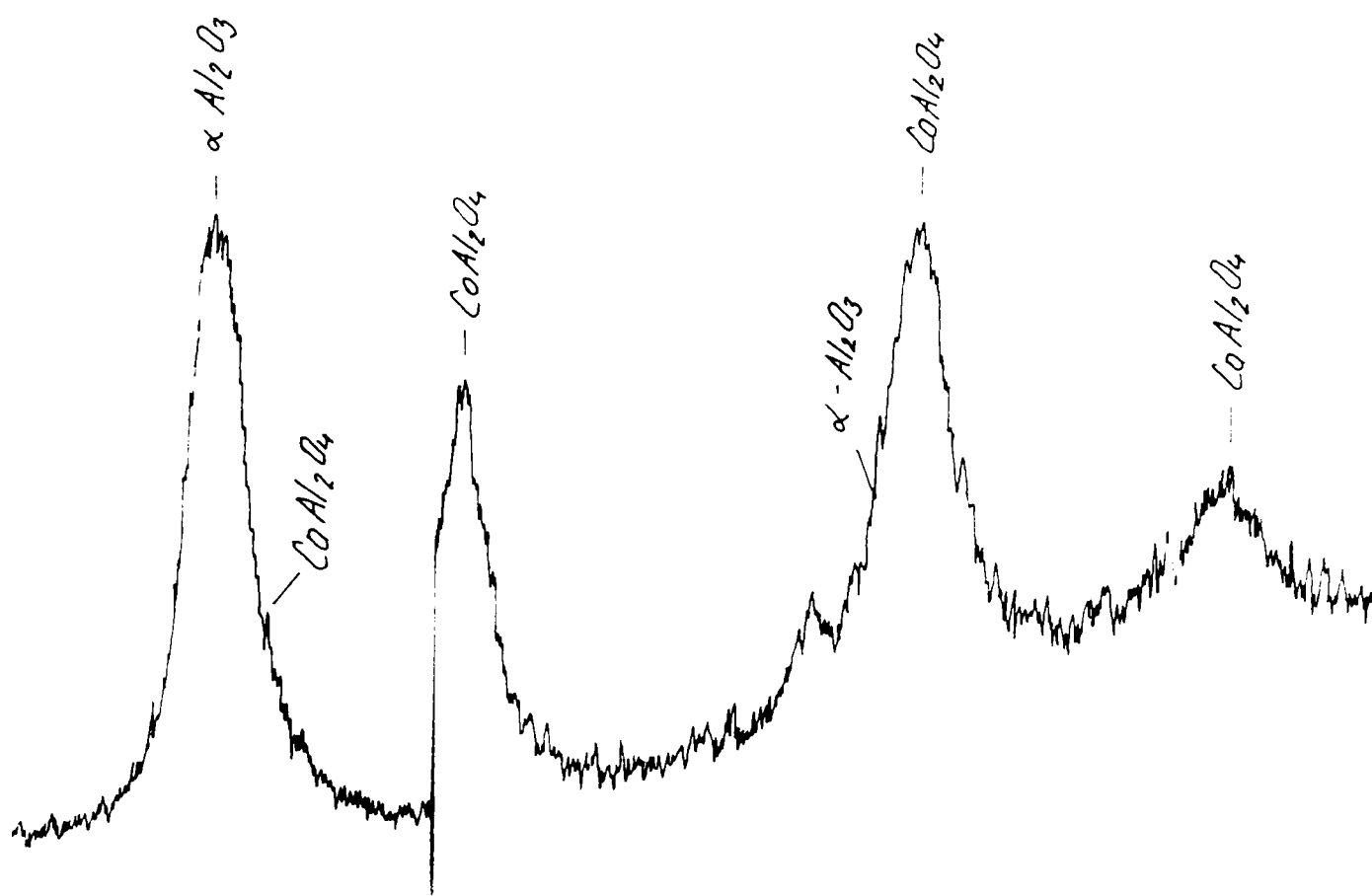


Fig.87 Difractograma RX a pudrei de crestere cu raportul molar $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1/11$.

Odata stabilite conditiile s-a realizat al doilea set de cresteri (utilizind aceleasi pudre). Monocristalele obtinute sint prezentate in figurile 88,89,90,91 si 92.



Fig.88 Bula de crestere pentru raportul molar $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1/11$ (S_1)



Fig.89 Bula de crestere pentru raportul molar
 $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1/7$ (S_2)



Fig.90 Bula de crestere pentru raportul molar
 $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1/5$ (S_3)

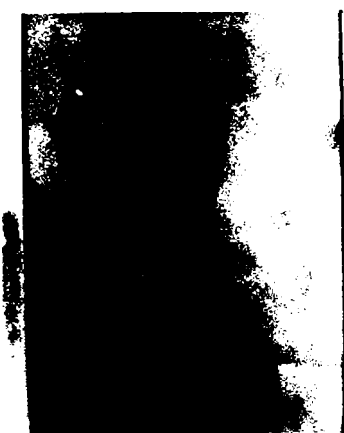


Fig.91 Bula de crestere pentru raportul molar
 $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1/3,5$ (S_2)



Fig.92 Bula de crestere pentru raportul molar
 $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1/1$ (S_5)

Se observa ca aptitudinea de crestere a bulei S_1 este comparabila cu cea a safirului cu un continut de 15,5% M CoO (vezi V.2). Bulele S_2 si S_3 prezinta o buna aptitudine de crestere (comparabila cu cea a safirelor). Paradoxal, bula S_4 (raport 1/3,5) prezinta in aceasta serie cea mai scazuta aptitudine de crestere, deci obtinerea unui monocristal nu se poate face in conditiile date pentru aceasta compozitie (care era optima in cazul spinelului de magneziu). Bula S_5 (spinelul), de dimensiuni mici si cu o tendinta mare de dilatare in timpul cresterii (motiv pentru care aceasta a trebuit sa fie intrerupta), are un aspect cu totul deosebit fata de celelalte compozitii ce mai contin un exces de Al_2O_3 , dar este clar ca prezinta cea mai slaba aptitudine de crestere din toata seria compozitiilor incercate. Exteriorul "parei" prezinta fatete (numeroase), acestea constituind prima dovada a formarii structurii spinelice monocristaline. Niciuna dintre bule nu a prezentat tendinte de fisurare. Toate parele au fost acoperite la suprafata, in partea inferioara, de un strat subtire de pulbere neagra aderenta (probabil de CoO).

Din bulele obtinute au fost taiate felii subtiri (sub 1 mm grosime), perpendicular pe directia de crestere. Acestea au fost supuse studiului microscopic (in lumina naturala) si determinarii compozitiei fazale prin difractometrie cu raze X.

In urma studiului microscopic s-a evidentiat caracterul heterogen al tuturor esantioanelor, cu exceptia spinelului. Bulele sint de fapt agregate policristaline compacte - in sectiune prezentind zone colorate mai mult sau mai putin intens in albastru, zone transparente si goluri (pori). Textura este formata din cristalite lamelare a caror dispozitie indica o crestere maclata a acestora. Culoarea albastra apare numai la periferia lamelelor (evident, mai ales la esantioanele cu un continut mai redus de CoO). Se observa aceeasi migrare spre periferie a CoO ca si in cazul safirelor.

Imaginea pentru S_5 reflecta caracterul omogen al sectiunii. Nu mai apar deloc cristalitele, culoarea este uniforma. S-a evidentiat doar existenta unor fisuri. Dealtfel la taierea parei de crestere S_5 (spinelul) nu s-au putut obtine "felii" intregi datorita unui fenomen de spargere al acestora in fragmente cu forme aleatoare - ceea ce indica o puternica tensionare a bulei.

Din punctul de vedere al compozitiei fazale esantioanele se pot imparti in doua categorii:

- la continut scazut de CoO, compozitia prezinta aceleasi faze semnalate in cazul safirelor: $\alpha-Al_2O_3$, spinelul si faza \checkmark (fig.93 si 94). In difractograma probei S_3 apare si o linie ce nu a putut fi atribuita niciunei faze prezente si care probabil, apartine fazei δ .
- la continut mai mare de CoO (fig.95 si 96) difractogramele isi schimba mult aspectul. Toate liniile se ingusteaza, in esantionul S_4 (raport 1/3,5) se evidentiaza $\alpha-Al_2O_3$, spinelul si probabil faza \checkmark (semnalata doar prin latirea liniei spinelului de la $\theta = 28,48^\circ$). Apare insa si o linie caracteristica

pentru CoO (linia (220), ce intr-un spectru pe pulberi are intensitatea relativa de 100). Intrucit spinelul nu dizolva CoO, probabil se formeaza sol solide si intre Al_2O_3 si CoO neasimilat in faza spinelica.

Pentru proba S_5 nu mai sint prezente decit unele din liniile caracterice ale spinelului, ceea ce dovedeste ca totusi, in ciuda caracterului om al bulei de crestere, nu s-a obtinut decit un cvasimonocristal (probabil agregat de mai multe monocristale mai mici). Pentru comparatie, in figura este prezentata difractograma RX a aceleiasi probe, dar efectuata pe pul rezultata din macinarea avansata a unei portiuni din bula de crestere.

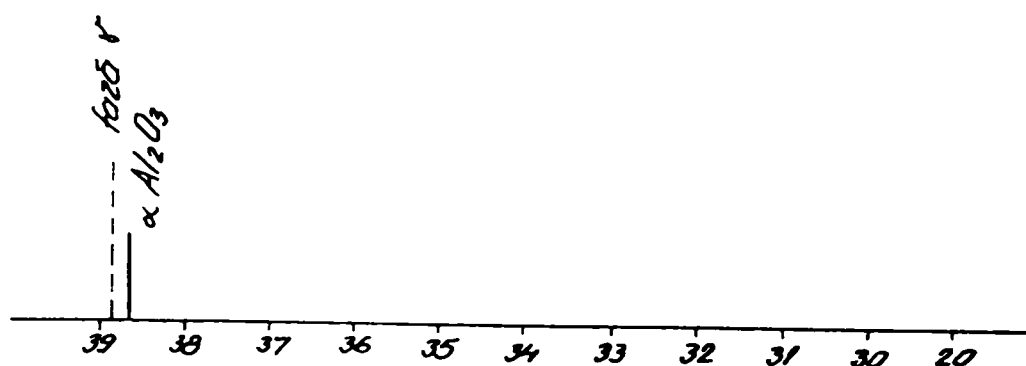


Fig. 93 Diagrama de intensitati RX a probei S_1
(raport molar $CoO/Al_2O_3 = 1/11$)

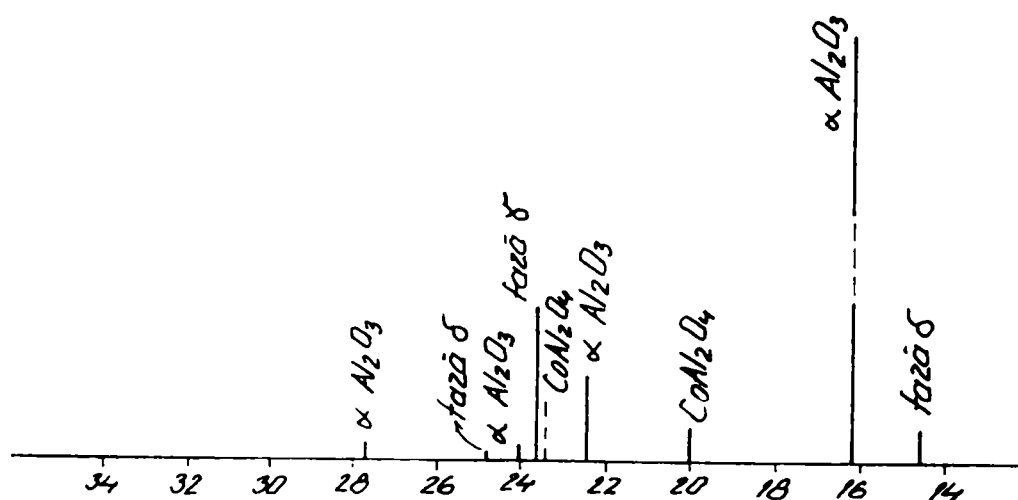


Fig. 94 Diagrama de intensitati RX a probei S_3
(raport molar $CoO/Al_2O_3 = 1/5$)

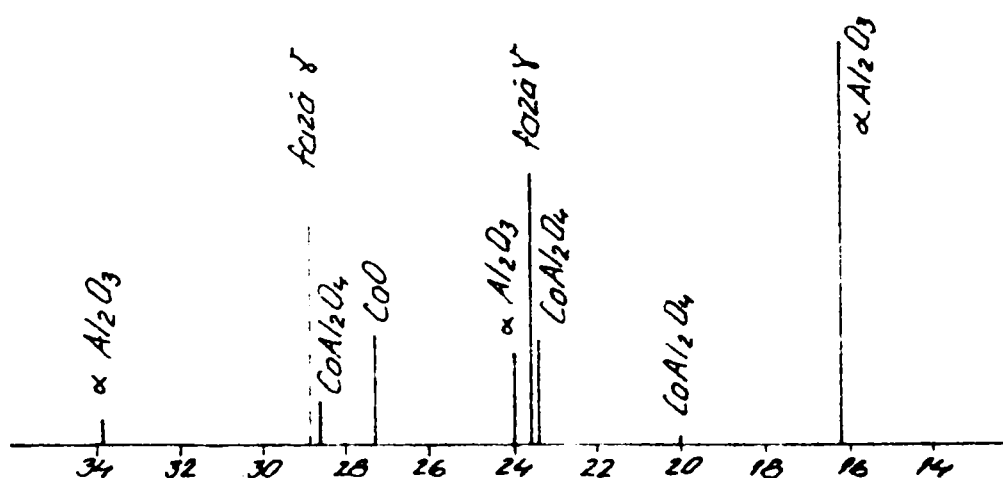


Fig. 95 Diagrama de intensitati XI a probei S₄
(raport molar CoO/Al₂O₃ = 1/3,5)

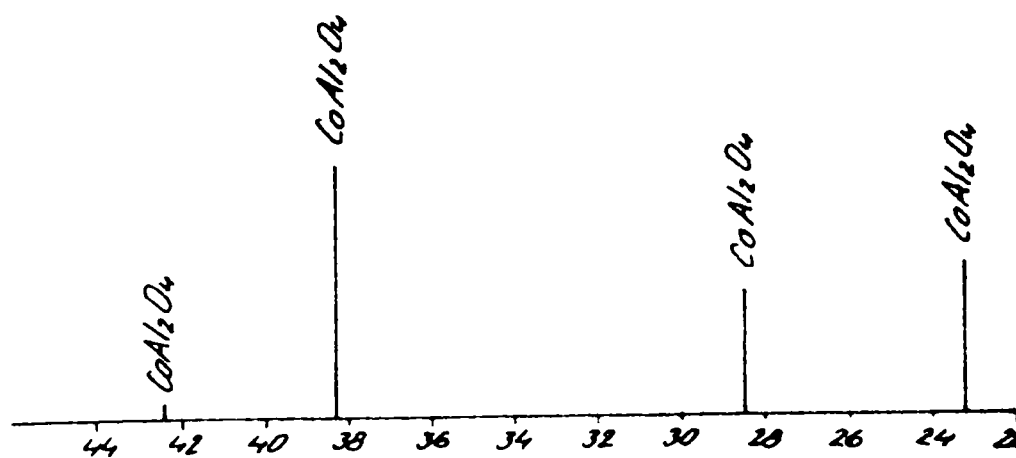


Fig. 96 Diagrama de intensitati XI a probei S₅
(raport molar CoO/Al₂O₃ = 1/1)

Formarea structurii spinelice pentru proba S₅ este evidentiata si prin modificarea brusca a duritatii bulei de crestere. Pentru studiul microscopic s-a incercat subtierea placutelor taiate din bulele de crestere, cu o piatra abraziva din electrocorindon, singura placuta care a putut fi slefuita fiind cea corespunzatoare spinelului (duritatea pe scara Mohs pentru CoAl₂O₄ este cuprinsa intre 7 si 8) [112].

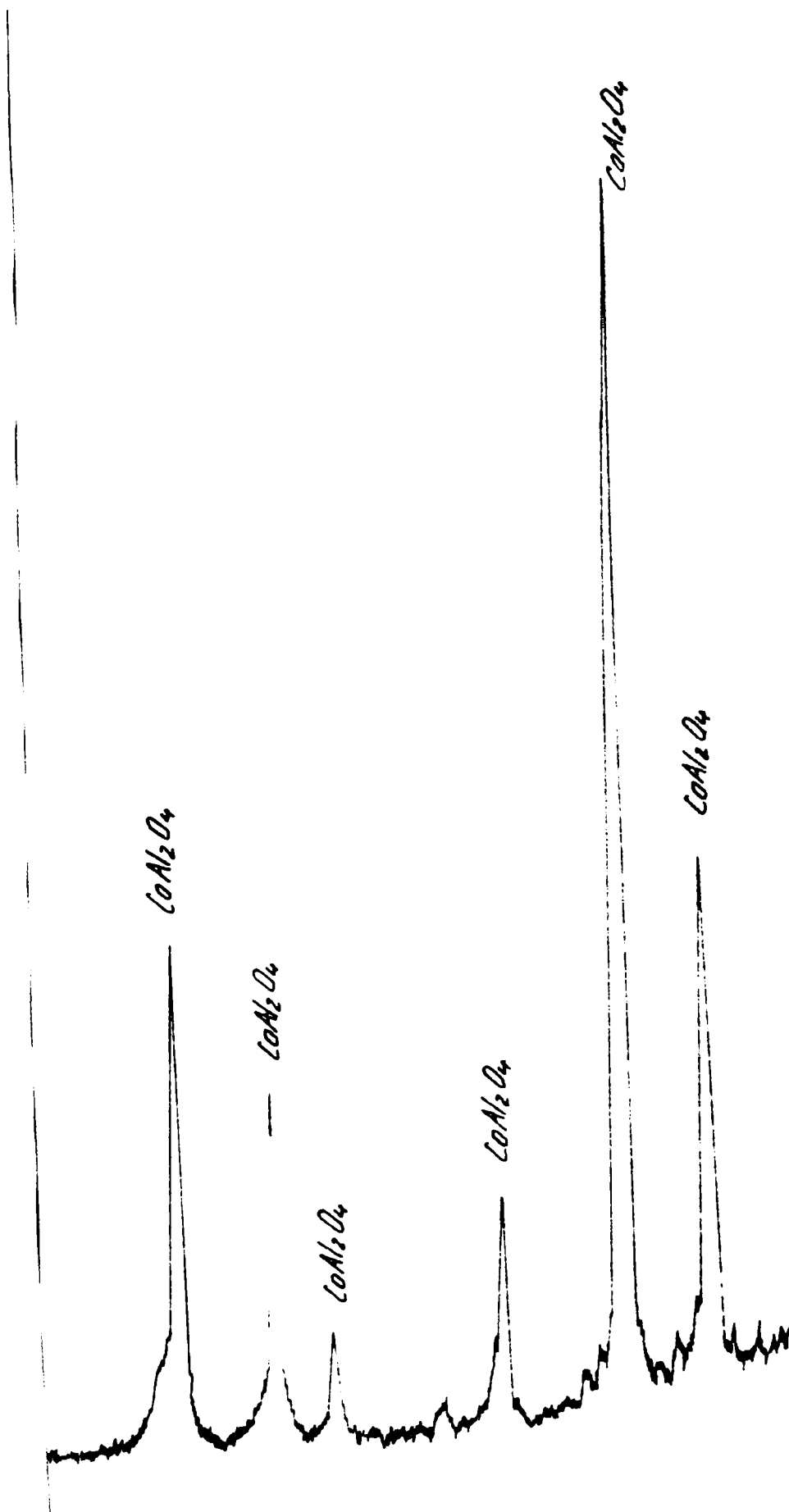


Fig. 97

Difractograma RX inregistrata pe pulbera bunei de crestere S_5 (raport molar $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1/1$)

Pentru bula S_5 s-a mai determinat si densitatea (prin metoda picnometru lui) in trei variante:

1) pentru bucati compacte, desprinse din bula de crestere; in acest caz densitatea determinata este:

$$\rho_b = 4,00 \text{ g/cm}^3$$

2) pentru placute taiate din bula de crestere; in acest caz densitatea determinata este:

$$\rho_{pl} = 3,96 \text{ g/cm}^3$$

3) pentru pulbere fina, rezultata din macinarea avansata a unor portiuni din bula de crestere; in acest caz densitatea determinata este:

$$\rho_p = 4,53 \text{ g/cm}^3$$

Diferenta dintre valorile gasite sugereaza ca in primele doua cazuri, densitatea mult mai mica rezulta din structura lacunara, plina de defecte si dislocatii (probabil si de pori inchisi) a monocristalului obtinut.

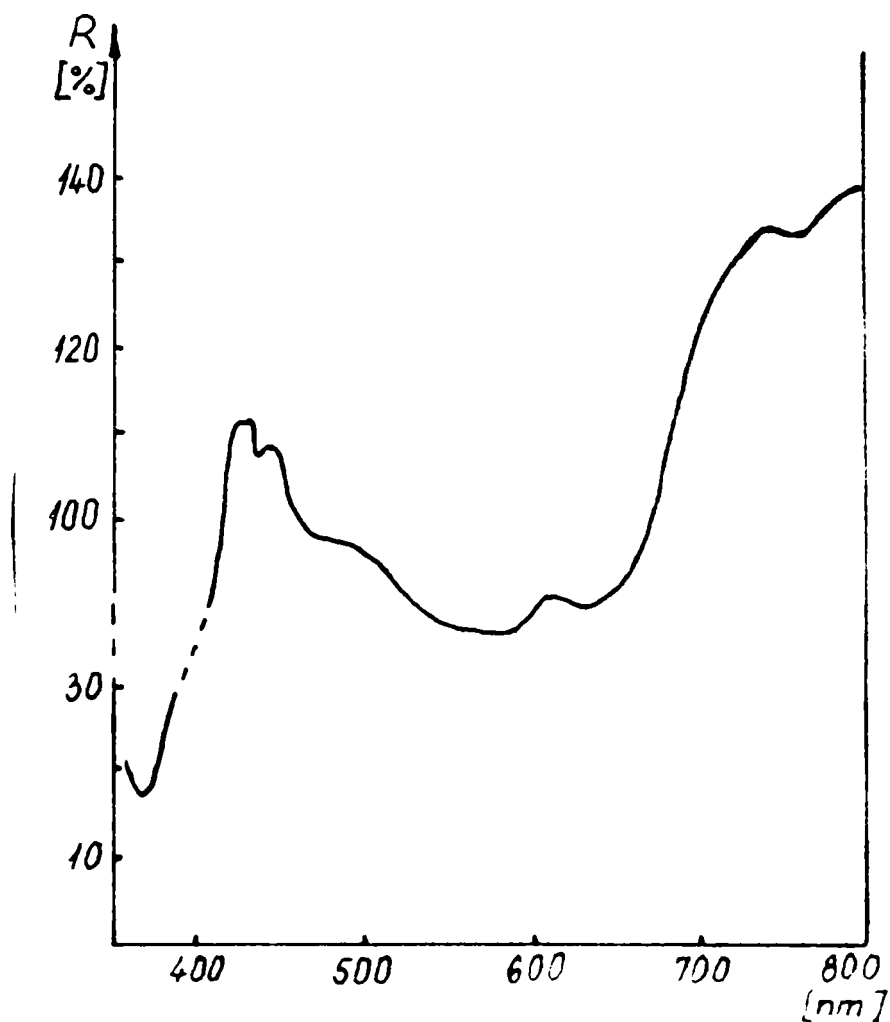


Fig. 98 Spectrul de reflexie difuza pentru bula cu raportul molar $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1/1$

Valoarea densitatii CoAl_2O_4 , calculata pentru parametrul a_0 al celulei elementare de 8,09 Å (cum este indicat in fisele ASTM) este de $4,44 \text{ g/cm}^3$, deci valoarea experimentală determinată pentru pulbere este mult mai mare. In acest caz am recurs si noi la calcularea densitatii din spectrul de raze X al probei de spinel (fig.96). Pentru liniile (311) si (511) din spectru s-a calculat valoarea medie pentru a_0 si s-a gasit ca $a_{0m} = 8,009 \text{ Å}$. Deci densitatea va fi in acest caz $4,57 \text{ g/cm}^3$, ceea ce este destul de aproape de valoarea determinată experimental, pe pulbere.

Abaterile de la valoarea teoretică pentru a_0 , sugerează deasemeni ca structura spinelului obținut nu este cea perfectă, corespunzătoare stoichiometriei formulei.

Pe pulberea rezultată din macinarea avansată a bulei S_5 s-a înregistrat si spectrul de absorbție prin reflexie difuză, prezentat in figura 98. Se observă ca acesta este tipic pentru ionul Co^{2+} tetracoordinat (din cauza culorii intens albastre a pulberii a fost necesară diluarea acesteia).

V.3.1 Concluzii

Utilizând tehnica Verneuil in condițiile enunțate, in sistemul $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ se pot obține, pentru concentrații mai mari de 10% M CoO, bule cu o bună aptitudine de creștere. Acestea nu sînt însă decit agregate policristaline compacte.

Compoziția fazală a acestor esantioane pune in evidență existența următoarelor faze: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, spinelul si soluția solidă spinelică (faza δ) si presupusa faza δ , dar numai pînă la un conținut de aproximativ 25% M CoO.

Pentru compoziția $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1/1$ se poate obține o pară de creștere, dar foarte dificil in condițiile date, cu structura tipică si compoziția fazală corespunzătoare spinelului stoichiometric. Aceasta bulă nu este însă decit un cvasimonocristal.

Studiul microscopic atestă ca pentru Co^{2+} , colorația albastră (pentru Co^{2+} tetracoordinat) nu apare decit o dată cu formarea structurii spinelice (sau a soluției solide spinelice, sau chiar a probabilei faze δ). Aceasta explică migrația CoO la exteriorul parilor de creștere, si in cazul imaginilor microscopice concentrarea colorației albastre in anumite zone ale secțiunii.

Determinarea densității pe pulberea obținută din bulă de spinel si calculul acesteia din spectrul de raze X, atestă prin valorile obținute ($4,53 \text{ g/cm}^3$ si respectiv $4,57 \text{ g/cm}^3$) ca structura este plină de defecte si compoziția prezintă o oarecare abatere de la stoichiometrie (valoarea teoretică pentru densitatea spinelului fiind $4,44 \text{ g/cm}^3$).

Spectrul de reflexie difuză in vizibil, înregistrat pe pulberea provenită din bulă din spinel, atestă prezenta Co^{2+} tetracoordinat (in concordanță cu culoarea albastru - violet intensă a esantionului).

Capitolul VI

Concluzii finale

Din materialul experimental prezentat in aceasta lucrare se desprind urmatoarele concluzii finale:

1. Studiul calitatii monocristalelor obtinute prin procedeul Verneuil, efectuat pe safire crescute pe o instalatie industrială (Societatea Comercială "AEM" S.A.), in comparatie cu safirele obtinute prin tragere profilata pe o instalatie "Safirom" (Universitatea din Timisoara), a relevat ca in conditiile date, monocristalele Verneuil (desi departe de a fi "perfecte") sint calitativ superioare. Cercetarea caracterului monocristalin, efectuata prin metoda Laue de difractie cu raze X, a aratat o abatere mai pronuntata de la structura de cristal ideal al esantioanelor obtinute prin tragere capilara.

2. Determinarea defectelor prezente in textura prin microscopie, a aratat ca ambele categorii de monocristale prezinta defecte comune: dislocatiile si texturile de alunecare in terase. Monocristalele obtinute prin tragere capilara profilata au mai prezentat si limite dintre granule si texturi de forfecare si strivire. Aparitia acestor texturi de forfecare si strivire, cit si a efectului de macla indica ca esantioanele cristaline obtinute prin tragere capilara sint mai sensibile la sollicitarile mecanice, ce apar in timpul prelucrării acestora.

3. Pentru a putea compara monocristalele obtinute de catre noi, cu cele ale rubinelor si safirelor standard, am apelat la determinarea "aptitudinii de crestere", definita de noi ca: proprietatea unui material de a forma in conditii prestabilite o bula (para) de crestere, cu o anumita forma si anumite dimensiuni; respectiv prin, suma interventiilor necesare asupra parametrilor instalatiei, pentru a se obtine o bula de crestere de o forma si dimensiuni prestabilite (in conditiile procedului Verneuil).

4. In conditiile instalatiei industriale Verneuil au fost obtinute monocristale de safir (corindon) colorate, prin dopare cu metale tranzitionale: Fe, Ti, Cr, Ni si Co; adaosul cromoforilor nu a inrautatit aptitudinea de crestere a monocristalelor, cu exceptia cromului (pentru concentratii mai mari de $2 \cdot 10^{-4}\%$ M Cr_2O_3).

5. Pentru safirele colorate obtinute, datele achizitionate cu privire la relatia compozitie-structura-culoare ne ofera urmatorul tablou:

a) Safirele dopate cu Fe sint galbene, datorita asimilării in retea prin substitutie izovalenta a Fe^{3+} ;

b) Safirele dopate cu Ti sint roz-violet, in retea substituindu-se izova-

lent ionul de Ti^{3+} , paradoxal, in conditiile in care flacara oxihidrica are un caracter usor oxidant (deci favorabil stabilizarii ionului Ti^{4+}), iar ionul Ti^{3+} un volum mai mare decit ionul Ti^{4+} , ceea ce ar fi trebuit sa favorizeze asimilarea acestuia din urma, in retea corindonica. Aceasta substitutie a Ti^{3+} are loc pentru concentratii scazute (0,01-0,1% TiO_2).

c) In conditiile experimentale cercetate, dintre perechile ionice $Ti^{3+} + Fe^{3+}$ si $Ti^{4+} + Fe^{2+}$, prin asimilare in corindon se stabilizeaza perechea $Ti^{4+} + Fe^{2+}$ (safirele sint albastre). Deasemeni, in cazul stabilizarii in corindon, intre perechile ionice $Ti^{4+} + Fe^{2+}$ si $2Al^{3+}$ exista o relatie de substitutie izovalenta zomorfa cuplata continua.

d) Safirele dopate cu Cr prezinta mai multe culori in functie de concentratia cromoforului - de la incolor la slab roz, rosu si verde. Cromul apare ca si Cr^{3+} , probabil hexacoordinat, asimilarea in retea se face prin substitutie izovalenta.

e) Safirele dopate cu Cr + Ni sint rosu-oranj. Perechea acestora apare ca si $Cr^{3+} + Ni^{2+}$ (cu o mica deplasare hipsocroma a benzilor de Cr^{3+} din spectrul de absorbtie). Ni^{2+} nu apare ca si cromofor independent.

f) Safirele dopate cu cobalt (pina la 1% M CoO) sint roz. In spectrele de absorbtie Co^{2+} apare pentru acestea, tetracoordinat, constituind o exceptie ca cea a halogenurilor de cobalt.

e) Adaosul de titan mai determina si cresterea duritatii la slefuire a safirelor monocristaline (sectiunea izotropa), pina la o concentratie de aproximativ 0,02-0,03% TiO_2 , dupa care duritatea revine la valoarea caracteristica corindonului pur. Pina la concentratia amintita, se realizeaza probabil o compactizare oarecare a retelei, peste aceasta, datorita volumului mare al Ti^{3+} in comparatie cu al Al^{3+} , s-ar putea dimpotriva, sa apara o afinare a structurii.

6. In incercarile facute pentru obtinerea spinelului de magneziu, s-au realizat cresteri pentru mai multe compozitii, care sa caracterizeze pe cit posibil, din punctul de vedere al posibilitatii de obtinere de monocristale, subsistemul $MgAl_2O_4 - Al_2O_3$. Astfel, in sistem, se pot obtine monocristale pina la un raport molar $Al_2O_3/MgO = 5/1$, raportul optim fiind de 3,5/1. Bulele obtinute pentru compozitiile mai bogate in Al_2O_3 (peste raportul 5/1) nu sint decit niste agregate policristaline compacte, care impun si un regim de crestere diferit de cel al maselor spinelice.

7. Obtinerea de spineli colorati, s-a realizat prin doparea cu ioni tranzitionali. S-au obtinut pudre de crestere dopate cu Cr, Co, Fe, Mn si Ni, dar spectrele de reflexie difuza ale acestora au aratat ca doar Cr, Co si Ni isi pastreaza cifra de oxidatie initiala, indiferent de compozitie si de temperatura de calcinare.

a) Pentru crom, culoarea esantioanelor depinde de raportul Al_2O_3/MgO , desi toate monocristalele contin Cr^{3+} (probabil hexacoordinat), dupa cum atesta

spectrele de absorbtie in UV-VIS. Bula cu acest raport de 10/1, prezinta toate cele trei culori posibile - de la periferie spre exterior: verde - rosu - roz violet, ca urmare al unui proces de difuzie al Mg^{2+} spre exterior, ceea ce duce la o modificare continua a compozitiei in sectiune - cu formarea fazei spinelice la extremitatea bulei.

b) Adaosul de cobalt nu influenteaza sensibil aptitudinea de crestere pina la un continut de 0,6% CoO (peste aceasta valoare aptitudinea de crestere este intr-o oarecare masura diminuata). Se observa un efect puternic hiperchrom al matricei asupra coloratiei albastre conferita de ionul Co^{2+} (tetracoordinat dupa cum rezulta din spectrele de reflexie difuza ale pudrelor de crestere) monocristalelor, practic intensitatea culorii atingind maximul pentru o concentratie de 0,5% CoO.

Pentru spinelii colorati relatiile compozitie - structura - culoare determinate se incadreaza in datele cunoscute din literatura.

8. Monocristalele de spinel se fisureaza usor in comparatie cu safirele si rubinele, fiind necesara in acest caz asigurarea unei raciri foarte lente (practic o recoacere).

9. Au fost studiate si puse in evidenta interactiunile ce pot apare in sistemele pseudobinare de tipul spinel-oxid bivalent tranzitional, prin activare termica, in vederea obtinerii unor matrici "gazda" cu continut major de ioni tranzitionali "oaspete", peste limita asa-zisei "dopari".

Categoriile de sisteme cercetate (constind din amestecuri omogene in raport molar spinel/oxid bivalent =1/1) au fost:

a) de tipul $Me'O \cdot Al_2O_3 - MeO$; in care $Me' = Mg, Ni$ si Co iar $Me = Co, Ni, Cu, Zn$.

b) de tipul $Me'O \cdot Fe_2O_3 - MeO$; in care $Me' = Mg, Zn$ si $Me = Zn, Mg$,

iar interactiunile de tip substitutie sau aditie. Sub influenta activarii termice s-a dovedit ca aceste interactiuni caracterizeaza practic toate sistemele cercetate.

10. Interpretarea difractogramelor RX ale probelor din sistemele pseudobinare cercetate, activate termic, conduce la concluzia desfasurarii unor procese de substitutie cu formarea unei faze spinelice ternare unice, alaturi de oxizi bivalenti ca atare sau sub forma de solutii solide. Mai mult, pentru sistemul $ZnO - MgFe_2O_4$, interpretarea rezultatelor experimentale sugereaza posibilitatea delimitarii intervalelor de temperatura in care predomina anumite reactii. Astfel, pina la $1000^\circ C$, formarea spinelului ternar este determinata de reactiile de substitutie, iar dupa $1000^\circ C$ de cele de aditie (rezultind in acest caz un spinel "redus", cu exces de oxid bivalent). Interpretarea aceasta este sustinuta si de studiul prin microscopie electronica a difuziei cationilor bivalenti (Me^{2+}) la interfata faza oxidica-faza spinelica unara, ce are loc in urma activarii termice.

11. In cazul sistemului $NiO - MgAl_2O_4$, desi au loc interactiuni (dovedite

prin evolutia difractogramelor) datele din literatura cit si cele ale cercetarilor proprii, nu au permis interpretarea acestora.

12. In vederea obtinerii unor monocristale de spinel de cobalt, s-au realizat cresteri, pentru mai multe compozitii, care sa caracterizeze pe cit posibil subsistemul $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoAl}_2\text{O}_4$, din punctul de vedere al posibilitatii de obtinere a unor monocristale de safir colorate in albastru (pentru concentratii in CoO cuprinse intre 1-6,8% M) sau a unor monocristale cu structura spinelica (concentratii in CoO cuprinse intre 9-23% M).

13. Depasirea limitei de 1% M CoO duce la scaderea brusca a aptitudinii de crestere a monocristalelor pina la atingerea continutului de circa 10% M CoO, obtinandu-se doar agregate policristaline compacte, cu multe goluri. Peste 10% M CoO aptitudinea de crestere se imbunatatesta, sugerind posibilitatea obtinerii unor monocristale cu structura spinelica. Analiza microscopica si prin difractometrie cu raze X, a parelor de crestere obtinute in domeniul de concentratie al CoO cuprins intre 10 si 23% M, evidentiaza insa, ca si acestea nu sint decit niste agregate policristaline compacte.

14. Esantioanele cu continut de CoO cuprins intre 1-6,8% M prezinta o intensificare a coloratiei roz-violet a safirului, dar analiza microscopica a sectiunilor prelevate din pare, semnaleaza aparitia unor neomogenitati (pete) colorate in albastru. Pentru probele cu continut mai mare de CoO, neomogenitatile albastre devin tot mai numeroase, concentrindu-se la periferia parei de crestere, ceea ce evidentiaza un proces de migrare al Co^{2+} spre zonele mai reci. Textural, sectiunile privite la microscop se prezinta ca niste concresteri de cristalite lamelare, naclate.

15. Toate parele obtinute sint heterogene, fazele identificate prin difractometrie cu raze X, direct pe sectiunile taiate din "monocristale" fiind: corindonul ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), spinelul (MgAl_2O_4) ce apare si sub forma unei solutii solide cu exces de Al_2O_3 , notata cu δ si o faza de compozitie necunoscuta, denumita faza δ , prin analogie cu cea existenta in sistemul $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ (care a servit ca termen de referinta, in lipsa unor date mai concrete despre sistemul $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$), analogie confirmata de aceste date experimentale.

16. Aptitudinea de crestere scazuta a bulei obtinuta pentru raportul molar $\text{CoO/Al}_2\text{O}_3 = 1/3,5$ si caracterul heterogen al acesteia (relevat prin microscopie si analiza fazala) dovedeste ca acest raport, considerat ca optim in cazul cresterii spinelului de magneziu, nu este valabil si pentru spinelul de cobalt.

17. Pentru a obtine spinelul de cobalt (raport molar $\text{CoO/Al}_2\text{O}_3=1/1$) a fost necesara modificarea conditiilor de crestere (temperatura si viteza de crestere). Chiar si in noile conditii, cresterea acestui monocristal a fost extrem de dificila. Studiul microscopie si fazal atesta insa caracterul omogen al parei (culoare albastru-violet intensa, uniform distribuita, singura faza prezenta CoAl_2O_4). Totusi esantionul nu este decit un cvasimonocristal.

18. Spectrul de reflexie difuza inregistrat pe pulberea de spinel (rezultata din macinarea bulei) atesta clar prezenta Co^{2+} tetracoordinat.

19. Determinarile experimentale ale densitatii si calculul acesteia din spectrul de difractie, in cazul bulei cu raportul molar $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1/1$, atesta ca monocristalul obtinut este plin de defecte (lacune, dislocatii) si probabil contine pori inchisi, iar compozitia acestuia prezinta abateri de la stoechiometrie.

20. Analiza microscopica pe sectiuni releva ca in cazul utilizarii CoO , coloratia albastra (Co^{2+} , tetracoordinat conform reprezentarii clasice) nu apare in safire decit in cazul formarii fie a fazei spinelice (ca atare sau sub forma de solutie solida) fie a fazei δ , caracterul neomogen al monocristalelor (albastre peste 6,8% M CoO) pastrindu-se in aceste conditii, atita timp cit reseaua monocristalului corespunde corindonului.

21. Datele spectrale obtinute pentru diversele categorii de monocristale crescute - fie ca se prezinta sub forma unor spectre de absorbtie in UV-VIS sau de reflexie difuza, se pot constitui intr-un atlas, util cercetatorilor din acest domeniu.

Tipuri de monocristale obtinute prin metoda Verneuil.

Nr. crt.	Monocristal	Materii prime	Mod de incalzire	Caracteristicile monocristalului
0	1	2	3	4
1	Si	Si	Frecventa inalta	Lungime: 10 cm, diametru: 0,6-1 cm viteza de crestere: 2,5 cm/h
2	W	W	Arc electric - Ar	Monocristal pina la 38x2,5 cm ²
3	TiB ₂	TiB ₂	Arc electric	Monocristal pina la 1,3x0,6 cm ²
4	TiC	TiC	Arc electric - Ar	Monocristale de 10x4x3 mm ³
5	TaC _{1-x} HfC _{1-x}	TaC HfC	Arc electric in atmosfera de Ar-H ₂	Marimea cristalului 3,8x0,5 cm ² . Unghiul axei de crestere fata de (100) poate atinge 15°
6	BeO	BeO (0,2 μm ø)	Flacara oxihidri- ca	Marime maxima 2 mm
7	BaO.Eu SrO.Eu	BaO + Eu ₂ O ₃ SrO + Eu ₂ O ₃	Plasma de frecven- ta inalta de Ar-O ₂ cu rotirea parei (50 rot/min)	Marimea parei 2x0,5 cm ² directie preferentiala de crestere [110], Viteza de crestere: 2-5 cm/h
8	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Arzator multiplu H ₂ -O ₂ .	Marimea cristalului: 2,5x0,6 cm ² . Viteza de crestere: 0,5-1 cm/h
9	Sc ₂ O ₃ Y ₂ O ₃ SE ₂ O ₃ (SE=Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)	SE ₂ O ₃	Arzator dublu cu cuptor suplimen- tar	Marimea cristalului de Y ₂ O ₃ : 10x0,75 cm ²
10	TiO ₂	TiO ₂	Arzator H ₂ -O ₂ Ar sau O ₂ (incal- zire cu arc elec- tric)	Marimea cristalului: 3,8x1,9 cm ² Marimea parei: (1,8-5)x (0,3-0,6) cm ² , in atmo- sfera de O ₂ , incolor, Viteza de crestere: 1-3 cm/h

0	1	2	3	4
11	ZrO ₂	ZrO ₂	Plasma de O ₂ -Ar inalta frecventa	Marimea cristalului: (3-9)x(0,5-1,5) cm ² , Viteza de crestere: 20-50 cm/h.
			Incalzire cu arc electric	Cristale incolore, tran- sparente, de 4x0,5 cm ² , axa de crestere deviata cu 17° de la directie
12	Oxizi micsti	Oxizi micsti	Arzator triplu	Marimea cristalului: 2-5 cm lungime, 0,8 cm diametru.
13	MgTiO ₃		Arzator H ₂ -O ₂	Marimea cristalului: 15x7 mm ² .
			Arzator triplu H ₂ :O ₂ = 5:1	Marimea cristalului: 3,2x1,5 cm ² , negre
14	SrTiO ₃	SrTiO ₃	Arzator triplu	Marimea cristalului: 4-6 cm lungime 1,5-2,5 diametru
			Plasma de Ar	Marimea cristalului: 6,8x1,5 cm ² . Viteza de crestere 1,8 cm/h
15	NiFe ₂ O ₄ MnFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄ MnFe ₂ O ₄	Plasma de argon- azot	Pare de (2-5)x(0,6-1,3) cm ² , para este consti- tuita din mai multe mono- cristale ordonate paralel Viteza de crestere: 1cm/h
16	Ferita de bariu Ferita de strontiu	MeFe ₁₂ O ₁₉ MeFe ₁₀ O ₁₆ Me = Ba, Sr	Arzator triplu O ₂ -H ₂ -O ₂	Marimea 3x2 cm ² Nucleul monocristalului este infasurat de un in- velis de 2 mm. Clivaj pa- ralel cu [0001], directia de crestere perpendiculara, neomogenitatea nucleu- lui se datoreaza compozi- tiei chimice (evaporarea BaO este mai puternica decit a SrO).
17	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (mulit)	Al ₂ O ₃ +SiO ₂	Arzator H ₂ -O ₂	Marimea 2,5x1 cm ²
18	Mg ₂ SiO ₄ (forsterit)	Mg ₂ SiO ₄	Arzator triplu O ₂ -H ₂ -O ₂	Monocristal cu lungimea de 3,8 cm.

Tipuri de monocristale obtinute prin metoda Czochralski.

Substanta	Aparatura	Conditii de crestere	Caracteristici mono- cristal
0	1	2	3
Ge	Incalzire cu fascicicol de electroni	nu deosebite	Para de crestere: lungime: 1 cm, diam: 5 mm
Zn	ZnCl ₂ topit la suprafața topiturii ca protectie impotriva oxidarii	viteza de tragere = 0,5 si 1,2 cm/min	lungime: 8-10 cm, diam: 2,5-3,3 mm
CdSb	creuzet de grafit atmosfera de H ₂ , suport pentru germane din W	viteza de tragere = 1 cm/h; viteza de rotatie: 60 rot/min	lungime: 3 cm diam: 2 cm
LiF NaCl KCl CsBr	creuzet de Pt, atmosfera de Ar	viteza de tragere = 5-10 mm/h, Viteza de rotatie: 5-10 rot/min	cristale simple si duble: 2,5x2,5x2,5 cm ³
Fe ₃ O ₄	creuzet de Ir sudat incalzit cu curent inalta frecventa, atmosfera de CO ₂	viteza de tragere = 5 mm/h	lungime: 2 cm, diam: 9 mm
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	creuzet de Ir, incalzit cu curent inalta frecventa, atmosfera de Ar	viteza de tragere = 1,2-2,5 cm/h; viteza de rotatie = 10-60 rot/min	lungime: 10-12,7 cm diam: 1,3 cm culoare: portocaliu deschis sau verde deschis
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	creuzet de Ir, incalzit cu curent inalta frecventa	nu deosebite; recoacere in aer la 1450°C (64 h)	lungime: 4 cm, diam: 1 cm. Acoperit cu un strat de Ir evaporat din creuzet. Dopare cu Nd ³⁺ si Cr ³⁺
BaTiO ₃	creuzet de Ir, incalzit cu curent inalta frecventa	viteza de tragere = < 5 mm/h	lungime: 2,5 cm, diam: 1 cm dopat cu Ce sau Cu
LiTaO ₃	creuzet de Ir, incalzit cu curent inalta frecventa, in aer	viteza de tragere = 1,2-2,5 cm/h	lungime: 10 cm diam: 2,5 cm incolor
	creuzet de Rh, incalzit cu curent	viteza de tragere = 1,2-2,5 cm/h;	lungime: 10 cm diam: 1,2 cm

0	1	2	3
CaMoO_4	inalta frecventa	viteza de rotatie a creuzetului 6-10 rot/min	Forma sectiunii depinde de directia axei de crestere
ZnWO_4	creuzet de Pt, incalzit cu curent inalta frecventa	viteza de tragere = 0,6-1,3 cm/h; viteza de rotatie = 30-40 rot/min Directia de tragere dupa [010] sa [001]	lungime: pina la 14 cm obisnuit 3-4 cm transparent, rosu - brun, dopat cu Fe^{3+} si Cr^{3+}
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	creuzet de Ir, incalzit cu curent inalta frecventa	viteza de tragere = 3-5 mm/h; viteza de rotatie = 30-100 rot/min Directia de tragere [0001]	lungime: 3,7-30 cm diam: 0,6-2 cm incolor, transparent
CaTiSiO_5	creuzet de Ir, incalzit cu curent inalta frecventa	viteza de tragere = 1,5 mm/h; viteza de rotatie = 100-150 rot/min	lungime: --> 2,5 cm diam: --> 1 cm galben deschis pina la brun deschis, transparent; crescut pe directia [001]

Tipuri de monocristale obtinute prin metodele EFG si Stepanov de tragere profilata.

Nr. crt.	Materialul	Profilul cristalului	Generatorul de forma
1	Ge	placi	grafit (neudat)
		tub	grafit (neudat)
		diverse profile	grafit (neudat)
		tub, placi	W (udat)
2	Si	placi	BN, quart (neudat)
		placi, tub	grafit (neudat)
3	GaAs	placi	grafit (neudat), BN, Si, Ti
4	InSb	placi	grafit (neudat)
5	CsI, LiF	diverse profile	Cuart (udat)
6	LiF	placi	Ni (udat)
7	AgCl	placi, tub	Mo, sticla (udat)
8	Al ₂ O ₃	diverse profile	Mo (udat)
		tuburi	Ir (udat)
9	LiNbO ₃	placi	Pt, Ir (udat)
10	Pb, Zn, Sn Cd, Al, Bi	fire	mica (neudat)
11	Bi	bara	quart (neudat)
12	Metale, aliaje	diverse profile	metale (neudat)

Solventii utilizati pentru cresterea oxizilor si a compusilor oxidici.

Tipul solventului	Solventul	Temp de topire [°C]	Exemple de aplicatii	Observatii
Compusi ai plumbului si bismutului	PbO	888	perovskiti, granati, spineli,	Corodeaza Pt peste 1300°C
	PbF ₂	855-824	Al ₂ O ₃ , MgO, ZnO, MgAl ₂ O ₄	Corodeaza Pt peste 1300°C
	PbCl ₂	498	PbZrO ₃ , PbTiO ₃	Corodeaza Pt
	Bi ₂ O ₃	820	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ , Bi ₂ Fe ₄ O ₉ , Fe ₂ O ₃	Corodeaza relativ Pt
	BiF ₃	727	HfO ₂ , MnCr ₂ O ₄	Relativ foarte volatil
Borati	B ₂ O ₃	460	LiFeO ₂ , LiFe ₅ O ₈	-
	Na ₂ B ₄ O ₇	741	BeO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂	-
	K ₂ B ₄ O ₇	815	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂	-
	BaB ₂ O ₄	1105	YIG, YAG, RFeO ₃ , BaTiO ₃	-
Vanadati,	V ₂ O ₅	690	VO ₂ , V ₂ O ₃ , RVO ₄	-
Molibdati,	Li ₂ MoO ₄	705	ZrSiO ₄ , Zn ₂ SiO ₄ , TiO ₂	-
Wolframati	Na ₂ Mo ₂ O ₇	612	SrMoO ₄ , NiFe ₂ O ₄	-
	Li ₂ WO ₄	742	CeO ₂ , ThO ₂ , TiO ₂	-
	Na ₂ W ₂ O ₇	730	(Ca, Sr, Ba, Cd, etc.)WO ₄	-
Hidroxizi	NaOH	318	α-Ga ₂ O ₃ (la pres inalte)	-
	KOH	360	KNbO ₃	-
Halogenuri	LiCl	610	LiFePO ₄ , LiNiPO ₄	solubil si in metanol
	NaF	988	BaTiO ₃ , Cd ₂ Nb ₂ O ₇	-
	BaF ₂	1280	MgAl ₂ O ₄ , BaFe ₁₂ O ₁₉	-
	BaCl ₂	962	BaTiO ₃ , BaWO ₄ , BaTi ₃ O ₇	-
	Na ₃ AlF ₆	1000	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , WO ₃	-

Tipuri de monocristale crescute din solutii
de temperatura ridicata.

Materialul	Solventul	Tehnica*	Domeniul de temperatura [°C]	Marimea cristallului [mm]
$Al_xGa_{1-x}As$	Ga	LPE/SC	800-775	10 μm
AlN	Ca_3N_2	SC	1610-1520	1x0,3
Al_2O_3	$PbO/B_2O_3, PbF_2$	SC	1200-1300	15x10x0,2
$Al_2O_3 (Fe, Cr)$	PbF_2	Ev	1100-1300	4x5x0,2
BN	Li_3N	HPS/SC	1750-1610	mici
$BaCrO_4$	$BaCl_2$	CR	1000, 1200	mici
$BaFe_{12}O_{19}$	$BaO/PbO/B_2O_3$	SC/ACRT	1200-1300	15x2,5
$BaTiO_3$	Na_2CO_3	SC	1200- 900	10x10x0,3
$BeAl_2O_4$	$PbF_2/PbO/SiO_2B_2O_3$	SC	1300- 700	44
$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	PbO/V_2O_5	TR	1000	25x25x10
C (diamant)	Fe, Ni	TR	1550-1400	5x4x4
$CoWO_4$	Na_2O/WO_3	SC/TR	1250- 600	4x4x4
$Ga_xIn_{1-x}As$	Ga/In	LPE/SC	< 750	-
GeO_2	Li_2O/WO_3	TSSG	1050- 950	10x3x2
$MgAl_2O_4$	PbF_2	EV	1200-1175	10x10x10
Mg_2SiO_4	Li_2O/MoO_3	SC	1500-1100	10
$NiFe_2O_4$	BaO/B_2O_3	TR/TSSG	1230	10x8x8
$PbTiO_3$	PbO	SC	1100- 700	5x3x1
SiO_2	Li_2O/MoO_3	EV	1165	0,5
$SrTiO_3$	KF/LiF	SC	1200- 770	7x7x7
Ti_4O_7	$Na_2B_4O_7/B_2O_3$	CR/EV	1200-1150	5x0,5x0,2
$ZnAl_2O_4$	Pb_2OF_2	SC	1260-1000	3x3x3
$ZrSiO_4$	Li_2O/WO_3	SC	1377- 969	3x3x3

- * LPE = liquid phase epitaxy (epitaxie din faza lichida);
 SC = slow cooling (racire lenta);
 EV = evaporation (evaporarea solventului);
 HPS = high-pressure solution growth (crestere din solutie la presiuni ridicate);
 CR = chemical reaction (reactie chimica);
 ACRT= accelerated crucible rotation technique (tehnica rotirii accelerate a creuzetului);
 TSSG= top-seeded solution growth (crestere din solutie cu germenele la partea superioara a acesteia);
 TR = (gradient) transport (crestere in gradient de temperatura).

B I B L I O G R A F I E

1. K.Th.Wilke. "Kristallzuchtung", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1973.
2. L.H.Yaverbaum. "Synthetic Gems Production Techniques", Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1980
3. O.Radu. Monocristale sintetice de alumina, St. cerc. chim.10, 1201.
4. A.V.L. Verneuil. U.S. Patent 988.230, March 28, 1911.
5. A.V.L. Verneuil. U.S. Patent 1004505, September 26, 1911.
6. W.Drost, R.W.Kebler. U.S. Patent 2852890, September 23, 1958.
7. R.W.Kebler, E.E.Dutchess, R.L.Hutcheson. U.S. Patent 2962838, December 6, 1960.
8. W.Drost, R.W.Kebler, E.E.Dutchess. U.S. Patent 3077752, February 19, 1963.
9. J.A.Adamski. J. Appl. Physics 36, (1967).
10. W.J. Alford, W.H.Bauer. R.F. Plasma growth and crystall perfection of singlecrystal alumina, in:Proc.1966, p. 71-74.
11. E.D.Knebel, H.Wachtel, P.Wiese. Kristall u. Techn. 1(1966), p.437-442.
12. R.H. Arlett, M.Robbins. J. Amer. Ceram. Soc., 5 (1967) p.273-274.
13. N.J.Tighe. Philos. Mag. (8) 14, (1966), p.531-544.
14. C.Barta. Turnov CSSR 1954, 1955, S. 70-75.
15. C.Barta, J.Bauer. Collect. Czechoslov. chem. Commun. 22(1957), p.1049-1050.
16. F.Petru, B.Hajek. Naturwiss, 45 (1958), p.36.
17. B.M.Bartlett. Instruments 38 (1961), p.54-55.
18. J.Bauer. III Konferenz über Einkristalle, Turnov/CSSR 1959, p.20-22.
19. W.H.I.Bauer, I.Gordon, C.H.Moore. Amer. Mineralogist, 35(1950), p.128.
20. I.Gordon, C.H.Moore. J.Amer.Ceram. Soc., 33 (1950) p.140-143.
21. L.M.Beljaev, F.I.Dimitrievna, N.M.Melanholin, A.A.Popova, L.V.Soboleva. Kristalografija (rusa), 14 (1969), p.359-390.
22. H.Bonnath. Physik kondens. Materie 4(1966), p.382-390.
23. G.Busch, O.Vogt. Physica Acta, 33(1960), p.437-458.
24. A.B.Chase. J.Amer. Ceram. Soc., 47(1964), p.470.
25. F.Forrat. Herstellung Lanthanaluminateinkristallen. D.A.S. 1234699, K.I. 12 m, vom 9. 8. 1963.
26. F.Forrat, R.Jansen, P.Trévoux. C.R.hebd. Séances Acad. Sci., Sér. C256, (1963), p.1271-1274.
27. R.J.Gambino. J. Appl. Physics, 36(1965), p.656-657.
28. G.J.Goldsmith, N.Hopkins, M.Kestigian. J. electrochem. Soc. 111(1964), p.260-262.
29. I.Ju.Gorina, A.M.Kastanova, G.V.Maksimova, G.I.Skanavi. Kristallografija, (rusa), 6(1961), p.473-475.
30. W.Gunsser, D.Oechssler, A.Knappwost. Z.physik.Chem. NF, 54(1967), p.31-48
31. F.A. Halden, R. Sedlacek. Rev. Sci.Instruments, 34(1963), p.622-626.
32. R.C.Pastor, H.Kimura, L.Podoksik, M.A.Pearson. J.Chem. Phys. 43, 3948, (1965).
33. R.C.Pastor, A.C.Pastor, H.Kimura, C.Arita. J.Chem.Phys., 44, 4486(1966)
34. R.C.Pastor. J.Chem. Phys., 45, 321 (1966).
35. H.Hammer.F.Roczniki. Ann.Soc. chim. Polonorum 7 43 (1969), p.213-216.
36. W.F.Harrison. Res. appl. in Ind., 12(1969), p.395-403.
37. L.E.Hollander Jr., Rev. Sci. Instruments, 28(1957), p.322-323.
38. L.Jahn. Wiss. Z. Hochschule Verkehrswes., Dresden, 14(1967), p.327-331.
39. L.Jahn. Wiss. Z. Hochschule Verkehrswes., Dresden, 14(1967), p.335-338.
40. L.Jahn. Physica Status solidi, 19(1967), p.75-77.
41. S.B. Levin. Rev. Sci.Instruments, 25(1954), p.298-299.
42. G.W.Clark. Rev. Sci.Instruments, 33(1962), p.769-770.

43. E.M.Levin, C.R.Robbins, H.F.McMurdie. "Phase Diagrams for Ceramists", Columbus/Ohio, 1964.
44. H.G.Lipson, A.Kahan, J.A.Adamski, E.Farrell, M.J.Redman, J.Kavamura, J. Crystal Growth, 5(1969), p.216-218.
45. J.F.Woods, R.J.Gambino. J.Physics Chem. Solids, 28(1967), p.403-404.
46. C.T.Lynch, S.A.Mersol, F.W.Vhaldiek. J.Less-Common Metals, 10(1966), p.206-219.
47. L.Merker. Mining Engng., 7(1955), p.640-645.
48. L.Merker. U.S. Patent 2764490, September 25, 1956.
49. C.H.Moore. Amer. Inst. Mining. metallurg. Eng., Techn. Publ., 184(1949), p.194-199.
50. A.Neuhaus, W.Richartz. Dtsch.keram.Ges., 35(1958), p.108-116.
51. R.Newman, R.M.Chrenko. Physic.Rev., (2)114,(1959), p.1507-1513.
52. A.C.Pastor, R.C.Pastor. Mater.Res.Bull., 2(1967), p.555-559.
53. D.A.Petrov, Ju.M.Saskov. Izv. Akad. nauk. SSSR, Otdel. techn. Nauk(rusa), 5(1957), p.102-103.
54. A.A.Popova. Proc. 1968, p.255-259.
55. A.A.Popova, V.B.Zotkina. Dokl. Akad. Nauk SSSR (rusa), 169(196), p.92-93.
56. L.Raymond, F.R.Charvat. AIAA J.4(1966), p.895-899.
57. T.B.Reed. J. appl. Physics, 32(1961), p.821-824.
58. W.Richardt." Über die Züchtung von Mulliteinkristallen nach Verneuil und deren mikroskopische, röntgenographische und chemische Untersuchungen", Diss. Bonn, 1967.
59. R.G.Rudness, R.W.Kebler. J. Amer. Ceram. Soc., 43(1960), p.17-22.
60. R.E.De La Rue, F.A.Halden. Rev. Sci. Instruments, 31(1960), p.35-38.
61. U.L.Schäfer. Neues Jb. Mineral., Mh.(1968), p.75-80.
62. E.J.Scott. J.Chem. Physics, 23(1955) p.2459.
63. H.Seifert. Fortsch. Mineral., 27(1948), p.22-23.
64. T.J.Shankland. Amer. Ceram. Soc. Bull., 46(1967), p.1160-1162.
65. T.J.Shankland, K.Hemmenway. Amer. Mineralogist, 48(1963), p.200.
66. K.Shiroky. Jap. J. Appl. Physics, 8(1969), p.1082-1090.
67. S.Taki. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem.Sect., 59(1956), p.18-19.
68. H.H.Tippins. Physic. Rev., 140(1965), p.316-319.
69. E.Uchida, H.Kondoh, Y.Nakazumi, T.Nagamiya. J. Physic. Soc. Japan, 15 (1960), p.466-474.
70. N.A.Velichova. Kristallografija (rusa), 8(1963), p.804-808.
71. W.S.Williams, R.D.Shaal. J. Appl.Physics, 33(1962), p.955-962.
72. W.J.Alford, W.H.Bauer. "Crystal Growth", Pergamon, Oxford, 1967.
73. A.A.Ballman, R.A.Laudise. "The Art and Science of Growing Crystals", Wiley, New York, 1963.
74. J.C.Brice. "The Growth of Crystals from the Melt", Amsterdam, 1965.
75. J.C.Brice. "The Growth of Crystals from Liquids", Amsterdam, 1973.
76. D.Elwell. "Crystal Growth", Pergamon, Oxford, 1975.
77. D.Elwell, B.W.Neate. J. Mat. Sci., 6(1971).
78. A.A.Ballman, R.A.Laudise. J. Am. Cer. Soc., 48(1965).
79. P.Bennema. Phys. stat. sol., 7(1966).
80. J.D.Bernal. Growth of Crystals, 5A(1968).
81. M.Blander. "Molten Solt Chemistry", Interscience, New York, 1964.
82. M.Blander, L.E.Topol. Electrochim. Acta, 10(1965).
83. S.Block, E.M.Levin. J. Am. Ceram. Soc., 10(1957).
84. C.M.Cobb, E.B.Wallis. Report, AD 655388, (1967).
85. C.M.Cobb, E.B.Wallis. US Govt. Res. Develop. Rep., 67(1967a).
86. C.M.Cobb, E.B.Wallis. Report, AD 687497, (1969).
87. I.M.Coe, D.Elwell. J. Crystal Growth., 23(1974).
88. R.Haase. "Thermodynamik der Mischphasen", Berlin, 1956.

89. J.H.Hildebrand, R.L.Scott. "The Solubility of Nonelectrolytes", 3 rd Edition, New York, 1964.
90. J.H.Hildebrand, R.L.Scott. "Regular Solutions", 2 nd Edition, New York, 1970.
91. K.S.Krasnov. "Growth of Crystals", 5A(1968).
92. E.M.Levin. "Phase Diagrams", New York, 1970.
93. P.Bennema, G.H.Gilmer, "Crystal Growth", Amsterdam, 1973.
94. P.Bennema, J. Crystal Growth, 1(1967).
95. P.Bennema, J. Crystal Growth, 5(1969).
96. P.Bennema, G.H.Gilmer, J. Crystal Growth, 13/14(1972).
97. J.C.Brice. J. Crystal Growth, 1(1967).
98. A.A.Chernov, Sov. Phys. Usp., 4(1961).
99. A.A.Chernov, Sov. Phys. Usp., 8(1963).
100. G.H.Gilmer, P.Bennema. J. Appl. Phys., 43(1972).
101. G.H.Gilmer, R.Ghez, N.Cabrera. J. Crystal Growth, 8(1971).
102. A.Glasner. Mat. Res. Bull., 8(1973).
103. S.Goldsztaub, R.Itti, F.Mussard. J. Crystal Growth, 6(1970).
104. P.Hartman, W.G.Perdok. Acta Cryst., 8(1955).
105. E.A.Lefever, A.B.Chase. J. Am. Ceram. Soc., 45(1962).
106. E.A.Lefever, E.A.Giess. J. Am. Ceram. Soc., 46(1963).
107. B.Lewis. J. Crystal Growth, 21(1974).
108. D.Elwell, H.J.Scheel. "Crystal Growth from High-Temperatures Solutions", Academic Press, London, 1975.
109. C.D.Nenitescu, "Chimie generala", Ed.Did. si Pedagogica, Bucuresti, 1972, p.181.
110. D.Becherescu, V.Cristea, F.Marx, I.Menessy, F.Winter "Chimia starii solide", vol.1, Ed.St. si Enciclopedica, Bucuresti, 1983.
111. N.A.Toropov, V.P.Barzakovschi, V.V.Lapin "Diagrami Sostoyania silicatnih sistem", tom 1, Izd. "Nauka", Leningrad, 1969, p.260-263
112. P.P.Budnikov, A.M.Ginstling "Reaktii v smesah tverdih veschestvov", Izd. Lit. po Stroitelst, Moskva, 1965, p.322.
113. I.Teoreanu, N.Ciocea, A.Barbulescu, N.Ciontea "Tehnologia produselor ceramice si refractare", vol.1, Ed. Tehnica, Bucuresti, 1985, p.501-508.
114. I.Nicoara, D.Nicoara "Cistale artificiale profilate", Ed. Facla, Timisoara, 1988, p.5-25.
115. D.Becherescu, A.Dragoi, I.Menessy, S.Simon Materiale de constructii, XVIII(2), (1988), p.139-140.
116. D.W.McKee, E.Aleshin J. Amer. Ceram. Soc., 1(1963), p.54-58.
117. S.E.Hsu, W.Kobes, M.E.Fine. J. Amer. Ceram. Soc., 3(1967); p.149-151.
118. V.Cristea, A.Goldstein, I.Menessy. "Fundamente in stiinta silicatilor" I (1983), p.148-158.
119. I.Menessy, V.Chiriac, A.Dragoi, D.Becherescu. Lucrare in curs de publicare.
120. I.Menessy, A.Dragoi, D.Becherescu, S.Simon. "Analele Universitatii Timisoara", Seria Chimie, 8(1989).
121. N.A.Toropova. "Fiziko-himiceskie sistemi silicatnoi tehnologii", Ed. Nauka, Moskva, 1963.
122. E.J.Scott. J.of Chem. Physics, vol. 23(12), (1955).
123. O.Birau, A.Ciuhandru, D.Andru Vangheli. " Safirul si rubinul" Ed. Facla, Timisoara, 1986, p.158.
124. K.Schlossmacher. " Edelsteine und Perlen", E. Schweizerbartische Verl. Stuttgart, 1962.

125. A.M.Alper, R.N.McNally, P.H.Ribbe, R.C.Doman. J. Amer. Ceram. Soc. 45, (1962), p.263.
126. R.H.Arlett, M.Robins. J. Amer. Ceram. Soc., 50, (1963), p.273.
127. A.M.Lejus, R.Collonques. C.R. Acad. Sci., Paris Ser.C., (1961), p.251,959.
128. H.G.Lipson, A.Kahan, J.A. Adamski et al. in Proceedings of the Second Int. Conf. on Crystal Growth, (1968), p.250-254.
129. H.Saalfeld, H.Jagodzinski. Z. Kristallogr., 109(1957), p.87.
130. R.M.Arlett. J. Amer. Ceram. Soc. 45(1962), p.523.
131. D.Becherescu, V.Chiriac, I.Dragoi, I.Menessy, Fr.Winter, "Fundamente in stiinta silicatilor" I, (1983), p.121-147.
132. B.K.Tammer. "X-Ray Diffraction Topography", Pergamon Press, 1967.
133. x x x "Rubin, Safir", Izd. Nauka, Moskva, 1974.
134. O.Birau, D.Vangheli, P.Iaichici, A.Ciuhandru. "Analele Universitatii Timisoara", Seria Fizica, XXII(56), (1984).
135. O.Birau. "Topografia cu raze X a imperfectiunilor retelei cristaline", teza de doctorat, Universitatea Timisoara, (1971).
136. G.Borrmann, K.Lehman. "Direct Observation of Imperfections in Crystals", ed. Interscience, New York, 1962.
137. x x x "Crystals Growth, Properties and Applications" vol. 2, Ed. Freyhardt H.C., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980.
138. I.Menessy. "Curs de cristalografie", litograf. Instit. Politehnic "Traian Vuia", 1975, p.180-183.
139. L.I.Mirkin. "Spravochnik po roentgenostruktturnomu analiza polikristalov", Soudarstvenoe Izd. fiz. materialicheskoi lit., Moskva, 1961, p.190-196.
140. A.S.Brejnoi. "Mnogokomponentniie sistemi okislov", Izd. "Naukova Dumka", Kiev, 1970, p.190-196.