

## Otrzymywanie monokryształów z roztworów soli stopionych (artykuł przeglądowy)

### WSTĘP

Krystalizacja z roztworu, w którym jako rozpuszczalnik stosuje się stopioną sól lub mieszaninę soli, nosi nazwę krystalizacji z roztworów soli stopionych. Stopiona sól, jako rozpuszczalnik nie biorący bezpośrednio udziału w procesie, spełnia rolę środowiska o określonej w danych warunkach rozpuszczalności dla danej substancji poddawanej procesowi monokryształizacji. W porównaniu z krystalizacją soli stopionych, gdzie mamy do czynienia z jednakowym składem fazy stałej i ciekłej, układ z rozpuszczalnikiem posiada dodatkowy stopień swobody - stężenie substancji rozpuszczonej, co może być wykorzystane przy kierowaniu procesem. Przesyconie roztworu prowadzące do krystalizacji osiąga się przez stopniowe obniżanie temperatury lub przez odparowanie rozpuszczalnika.

Szczególne zainteresowanie tą metodą obserwuje się od momentu, gdy na tej drodze zaczęto otrzymywać granaty magnetyczne. Związki te w normalnych warunkach ulegają rozkładowi w punkcie topnienia, co skłania do prowadzenia procesu krystalizacji w temperaturze poniżej punktu rozkładu. Możliwość taką daje metoda krystalizacji z roztworu soli stopionych.

W roku 1960 J.W.Nielsen /1/ opublikował doświadczenia nad krystalizacją granatu itrowo-żelazowego, w których jako rozpuszczalnik zastosował mieszaninę  $PbO-PbF_2$ . W pięć lat później L.G. van Uitert ze współpracownikami /2/ przedstawił wyniki doświadczeń, w których do mieszaniny  $PbO-PbF_2$  stosowanej jako rozpuszczalnik dodawał niewielkie ilości  $B_2O_3$ . Obecność tlenku boru zmniejsza, zdaniem autorów, możliwość wystąpienia spontanicznego zarodkowania i zwiększa rozpuszczalność krystalizowanego granatu.

Poprzez dobór odpowiedniego rozpuszczalnika można wywierać w pewnych

przypadkach wpływ na własności otrzymywanych materiałów. Jako przykład przytoczyć można krystalizację  $\text{GeO}_2$  o strukturze tetragonalnej otrzymywanego ze stopionego  $\text{Na}_2\text{O}$  i o strukturze heksagonalnej, gdy krystalizację prowadzi się z  $\text{Li}_2\text{O} - 2\text{WO}_2$ .

Procesy krystalizacji wymagają szczególnie starannego zachowania właściwych warunków. W przypadku przesylenia roztworu na drodze obniżania temperatury szybkość obniżania wynosi zwykle  $1-2^\circ\text{C}/\text{h}$ , a wahania temperatury nie przekraczają  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . Stosuje się do tego celu piece o bardzo skomplikowanej konstrukcji i dobieranej doświadczalnie charakterystyce cieplnej, sterowane precyzyjną aparaturą kontrolno-pomiarową. W przypadku odparowywania rozpuszczalnika kontrola procesu odbywa się poprzez ciągły pomiar ubytku masy. Układ ważący sprzęgnięty jest z układem grzejnym i funkcjonuje wg ustalonego programu.

## 2. DOBÓR ROZPUSZCZALNIKA

Dobór właściwego rozpuszczalnika nie jest sprawą prostą z uwagi na warunki, jakie muszą być spełnione. Substancja lub mieszanina substancji mająca pełnić rolę rozpuszczalnika winna charakteryzować się dobrą rozpuszczalnością dla krystalizowanego materiału. Rozpuszczalnik nie może tworzyć związków lub roztworów stałych z rozpuszczonym materiałem a także winien być obojętny wobec materiału tygla. W przypadku krystalizacji drogą stopniowego obniżania temperatury stosowany rozpuszczalnik winien wykazywać małą lotność. Duże znaczenie posiada lepkość stosowanego rozpuszczalnika, która powinna być możliwie najniższa, co ułatwia transport materiału do powierzchni wzrostu. Wreszcie istotne jest, by rozpuszczalnik był materiałem łatwo dostępnym i względnie tanim.

W literaturze /3.4.5.6.7.8/ znaleźć można opisy szeregu wypróbowanych mieszanin soli stopionych stosowanych jako rozpuszczalniki w procesach krystalizacji różnych związków oraz oznaczone rozpuszczalności tych związków w funkcji temperatury.

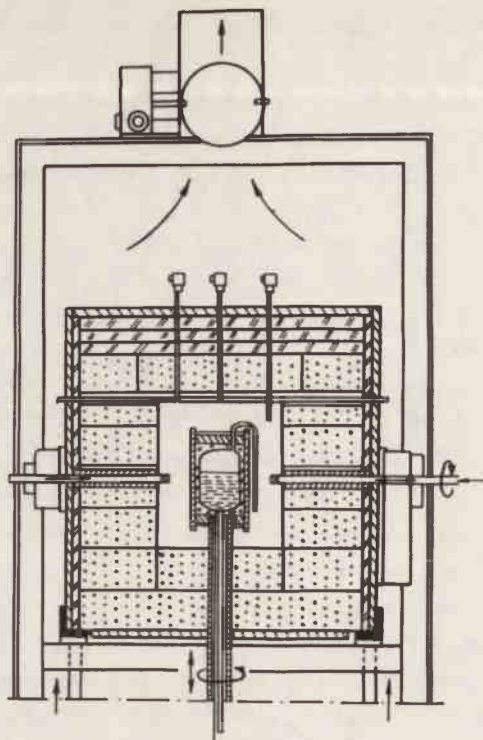
Dość powszechnie stosowanymi rozpuszczalnikami są mieszaniny tlenków ołowiu i bizmutu  $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$  oraz tlenku i fluorku ołowiu  $\text{PbO}-\text{PbF}_2$ . Wymieniane są mieszaniny tlenków ołowiu i boru  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ , trójskładnikowy rozpuszczalnik składający się z tlenków ołowiu i boru oraz fluorku ołowiu  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbF}_2$ . Jako rozpuszczalników używa się mieszanin tlenków boru i wanadu  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  i tlenków bizmutu i wanadu  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ .

### 3. OTRZYMYWANIE MONOKRYSTAŁÓW GRANATÓW Z ROZTWORÓW SOLI STOPIONYCH

Oprócz wspomnianych już granatów itrowo-żelazowych otrzymuje się omawianą metodą szereg innych kryształów tego typu jak  $ZnFe_5O_{12}$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $Gd_3FeO_{12}$  oraz kryształy o wzorze  $P_3Ga_5O_{12}$  /R-pierwiastek z grupy ziem rzadkich/.

Przykładem pieca do monokrystalizacji tą metodą może być rozwiązanie Tolksdorfa /9/ uznane za jedno z najlepszych. W komorze umieszczony jest nieruchomo tygiel zamknięty szczelnie pokrywką, do której przymocowana jest zaródź. Odpowiednia izolacja gwarantuje potrzebną stabilność cieplną. Dodatkowym czynnikiem ustalającym warunki procesu jest przepływająca po zewnętrznej stronie komory powietrze o stałej temperaturze z dokładnością  $\pm 0,5^\circ C$ . Po osiągnięciu założonych warunków w komorze, piec wraz z tygłem obracany jest o  $180^\circ$  tak, że roztwór przelewa się na pokrywę zamykając tygiel. Od tego momentu rozpoczyna się powolne obniżenie temperatury i wzrost na przymocowanej zarodzie. Proces przerywa się przed zakrzepnięciem masy odwracając piec do położenia wyjściowego, dzięki czemu kryształ znajdzie się nad powierzchnią niezakrzepniętego jeszcze roztworu. Proces regulowany jest przy pomocy trzech termopar umieszczonych nad pojemnikiem z tygłem i jednej termopary umieszczonej pod tygłem.

Dążąc do jeszcze większego ujednorodnienia warunków cieplnych H.J. Scheel i E.O.Schulz-Dubois /10/ wprowadzili do konstrukcji Tolksdorfa obroty tygla /rys. 1/. Istotne jest przy tym, że obroty tygla zwiększane są i następnie obniżane w sposób ciągły w trakcie całego procesu krysztalizacji. Jest to tzw. metoda ACRT /accelerated crucible rotation technique/. Stwierdzono doświadczalnie bardzo wyraźne różnice przemawiające na korzyść obrotów o zmiennej szybkości. O ile przy jednostajnych obrotach tygla zachowują się pewne niejednorodności wynikające z tworzenia się prądów konwekcyjnych w tygłach, to obroty przyspieszone powodują dość szybkie wyrównanie warunków termicznych. Jednocześnie przyspieszone obroty obniżają grubość granicznej warstewki przy powierzchni kryształu stanowiącej główny opór na drodze dyfuzji materiału do powierzchni wzrostu. Przyspiesza to proces krysztalizacji i zapobiega, bądź przynajmniej zmniejsza znacznie okluzję rozpuszczalnika. Stabilność cieplna jest tak duża, że wahania temperatury pod tygłem nie przekraczają  $\pm 0,02^\circ C$ , a temperatura wskazywana przez termopary umieszczone u góry zmienia się w granicach  $\pm 0,04^\circ C$ . Zawartość tygla ogrzewana jest do temperatury  $1280^\circ C$  z szybkością  $60^\circ C/h$ , następnie oziębiana do  $1140^\circ C$  z szybkością  $40^\circ C/h$  i dalej z szybkością  $0,5^\circ C/h$  do osiągnięcia temperatury  $1000^\circ C$ . Proces trwa ok. 300 godz. Obroty tygla zmieniane są w przedziałach 20 sekundowych od 0 do 35 obr/sek, następnie zmniejszane do 0, po czym przez 10 sek. tygiel pozostaje nieruchomy. W temperaturze



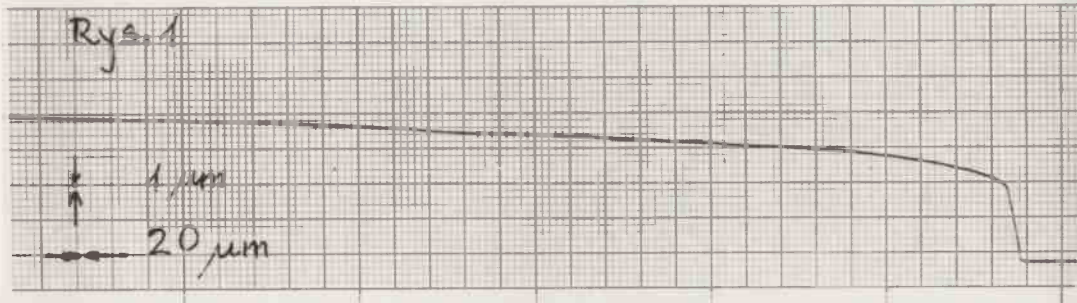
Rys. 1. Piec do monokryształizacji z roztworów soli stopionych metodą ACRT

1000°C piec z tygłem zostaje odwrócony i schłodzony z szybkością 60°C/h do temperatury pokojowej.

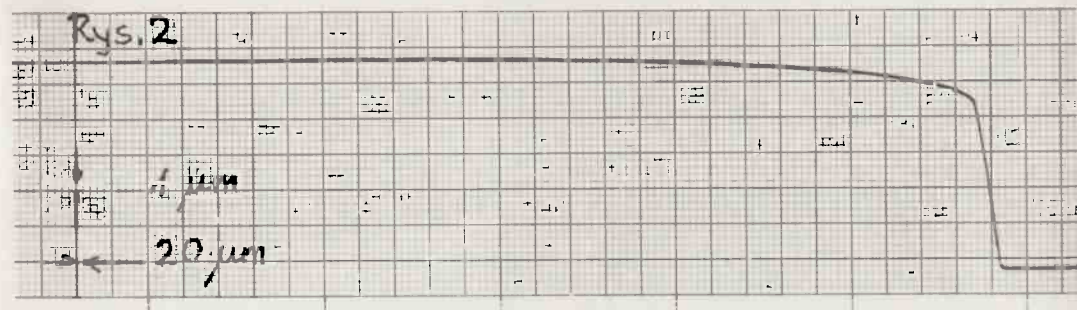
Otrzymuje się tą metodą ponad 50-gramowe monokryształy granatów itrowo-żelazowych. Otrzymano także kryształy granatów gadolinowych o masie ponad 200 g, które wykazują wyjątkowo dobre własności optyczne.

Przedstawiona metoda nie daje zadowalających wyników w przypadku kryształów domieszkowanych. Na skutek zmienności współczynnika rozdziału domieszki w funkcji temperatury otrzymuje się kryształy o zmieniającym się składzie.

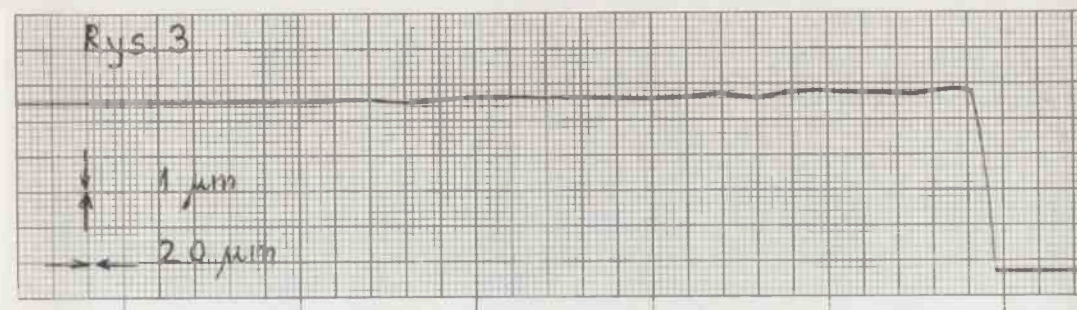
Do otrzymania kryształów granatów o wzorze  $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$  zastosowano metodę przedstawioną na rys. 2 i 3. W tyglu zawierającym roztwór znajduje się mniejszy tygiel przykryty perforowaną pokrywką, w którym umieszczony jest materiał wyjściowy poddawany krystalizacji. W pozycji wyjściowej poziom roztworu w większym tyglu znajduje się poniżej krawędzi tygla mniejszego. Po osiągnięciu właściwych warunków krystalizacji układ zostaje odwrócony tak, że przymocowana do pokrywki zewnętrzny tygiel zarodź znajdzie się w roztworze. Pod powierzchnią roztworu znajdzie się także perforowana pokrywka małego tygla i roztwór zetknie się z materiałem w mniejszym tyglu. Niższa temperatura w dolnej części tygla zewnętrznego powoduje wytrącanie się materiału i krystalizację na zarodku.



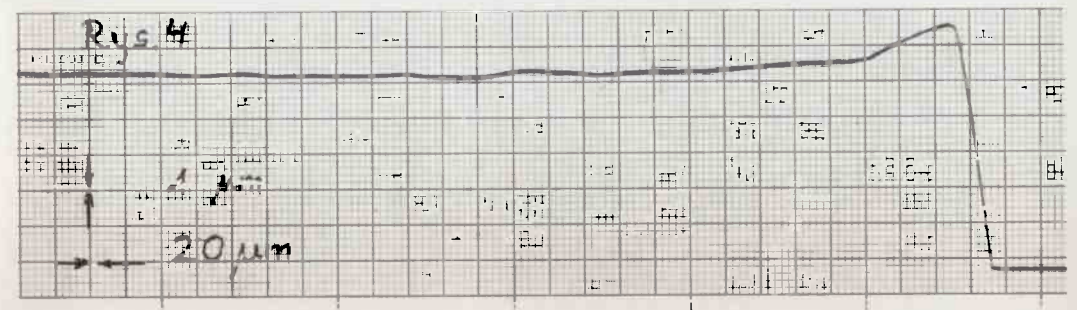
Rys. 1. Profil zaokrąglonej krawędzi płytki



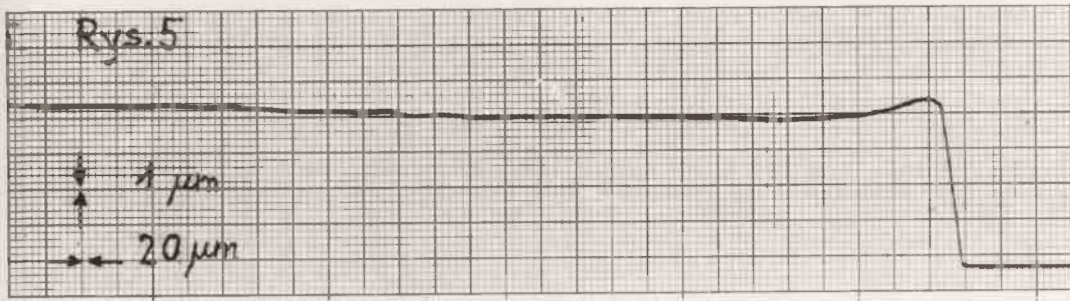
Rys. 2. Profil nieznacznie zaokrąglonej krawędzi płytki



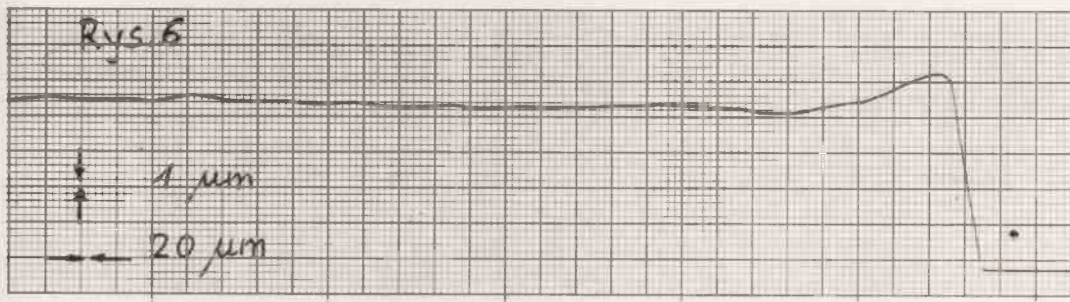
Rys. 3. Profil niezaokrąglonej krawędzi płytki



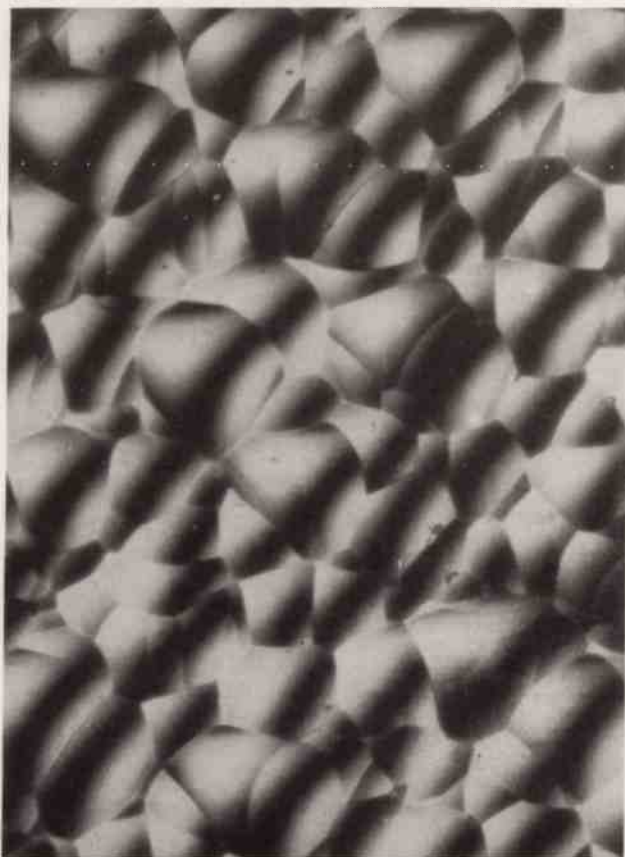
Rys. 4. Profil niezaokrąglonej krawędzi płytki z dużą „koroną”



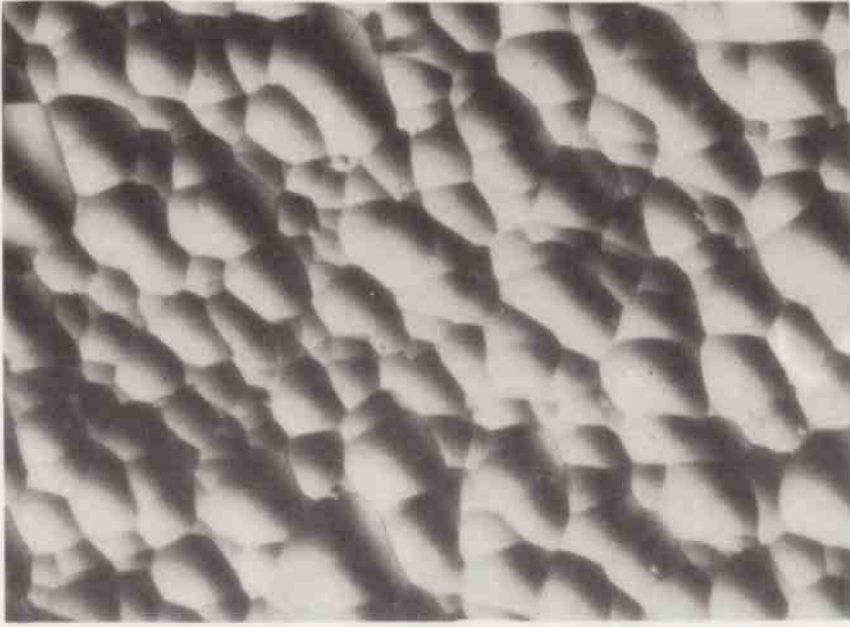
Rys. 5. Profil krawędzi płytki z partii 2.4



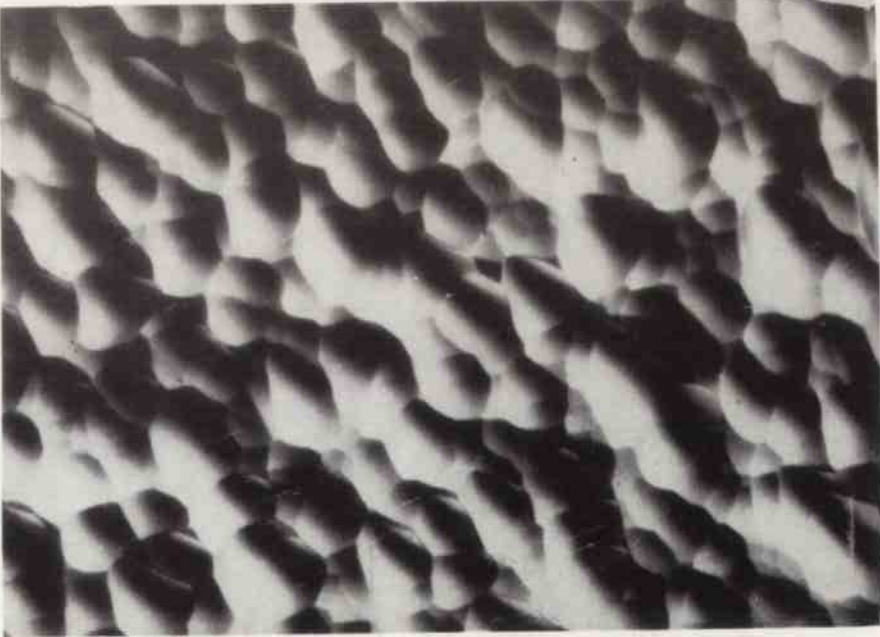
Rys. 6. Profil krawędzi płytki z partii 2.5



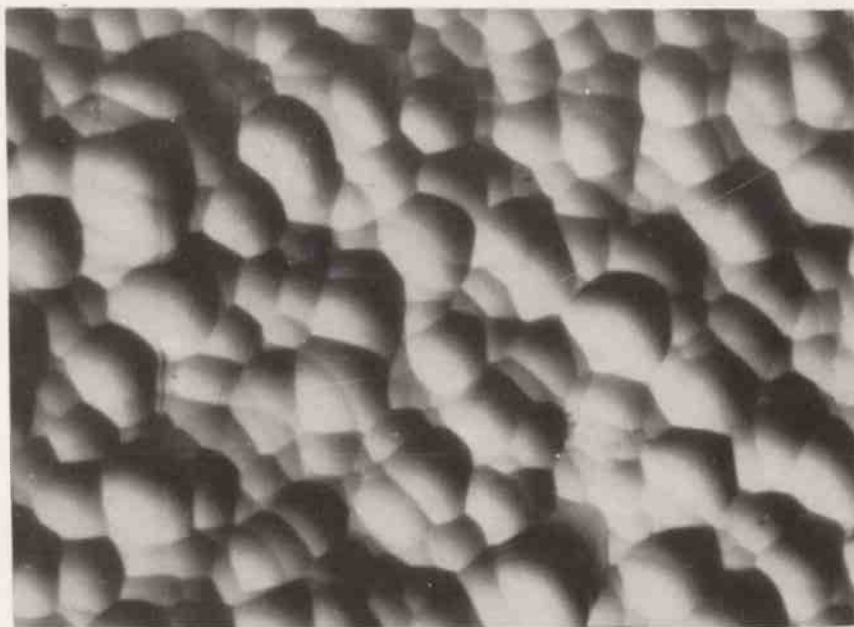
Rys. 7. Obraz powierzchni płytki z partii 1 (p pow. 240 $\times$ )



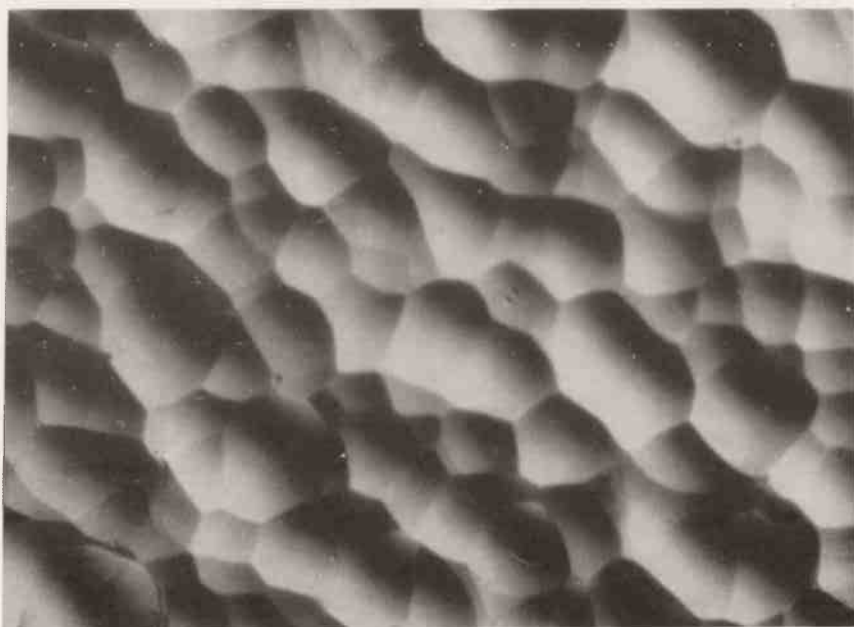
Rys. 9. Obraz powierzchni płytki z partii 1.3 (pow.  $\times 40$ .)



Rys. 8. Obraz powierzchni płytki z partii 1.2 (pow.  $\times 40$ .)

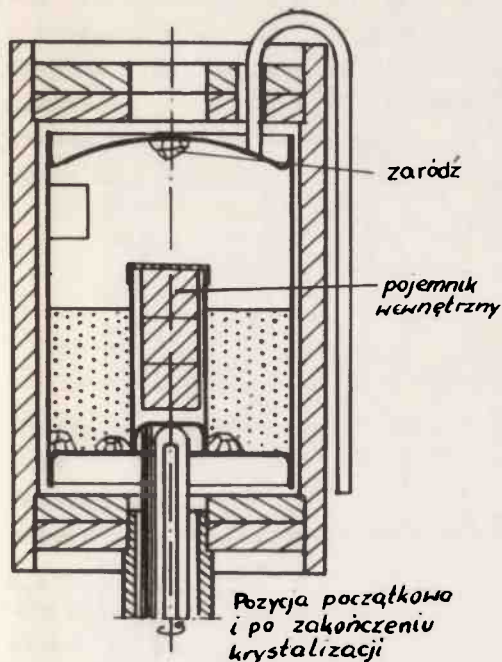


Rys. 11. Obraz powierzchni płytki z partii 2. (pow.  $\times 40$ )

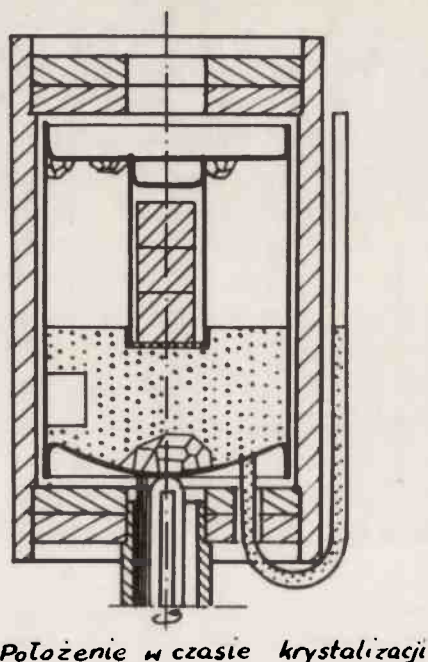


Rys. 10. Obraz powierzchni płytki z partii 1. (pow.  $\times 40$ )





Rys. 2. Krystalizacja z roztworów soli stopionych w warunkach izotermicznych



Rys. 3. Krystalizacja z roztworów soli stopionych w warunkach izotermicznych

Jednocześnie w strefie małego tygla, gdzie temperatura jest wyższa, występuje rozpuszczanie się materiału spoczywającego na perforowanej przegrodzie, dzięki czemu zostaje zachowane stałe średnie stężenie w roztworze. W czasie krystalizacji stosowane są zmienne obroty tygla.

#### 4. OTRZYMYWANIE INNYCH MONOKRYSTAŁÓW

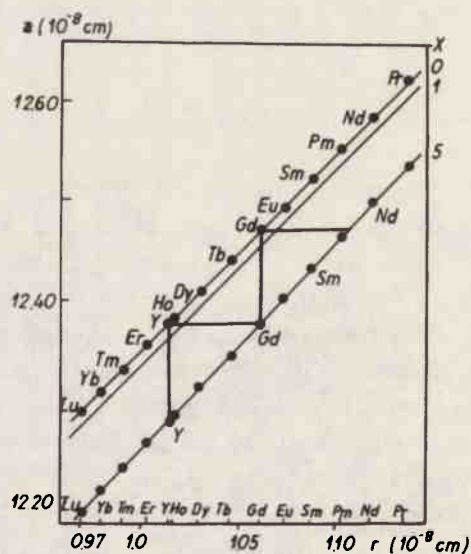
Krystalizację z roztworu soli stopionych zastosowano z powodzeniem do otrzymywania szeregu innych materiałów, takich jak  $TiO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $Cr_2O_2Al_2O_3$ ,  $FeTiO_3$ ,  $NiFeO_3$ ,  $TbNbO_4$  /5/. Jako rozpuszczalniki używane są mieszaniny tlenków ołowiu i wanadu  $PbO-V_2O_5$  oraz tlenków bizmutu i wanadu  $Bi_2O_3 - V_2O_5$ . Krystalizację prowadziło w tyglach platynowych umieszczonych po kilka w odpowiednich blokach izolowanych tlenkiem glinu, co zapewniało odpowiednią stabilność warunków cieplnych. Bloki z tyglami umieszczano w piecu muflowym. Odpowiedni rozkład temperatury sprawiał, że zarodkowanie występowało tylko przy podstawie tygla. Piec ochłodzony był automatycznie wg odpowiedniego programu z szybkością  $1-2^{\circ}C/h$ . Krystalizację przerywano, gdy rozpuszczalnik pozostawał jeszcze w stanie ciekłym, co ułatwiało oddzielenie otrzymanych kryształów. Tą metodą otrzymano kryształy w formie płytek o wymiarach średnio  $3 \times 10 \times 5$ , bądź prętów o wymiarach  $2 \times 15 \times 20$  mm.

Prowadzone są próby połączenia krystalizacji z roztworu z metodą Czochralskiego. Wprowadzona od góry zarodek obraca się z pewną prędkością z jednoczesnym przesuwem do góry. Możliwe jest także wprowadzenie obrotów tygla. Jednocześnie roztwór oziębiany jest wg odpowiedniego programu. O ile całkowicie zanurzona zarodek pozwala na wzrost w dowolnym kierunku, to sposób oparty na metodzie Czochralskiego umożliwia prowadzenie wzrostu w wybranym kierunku.

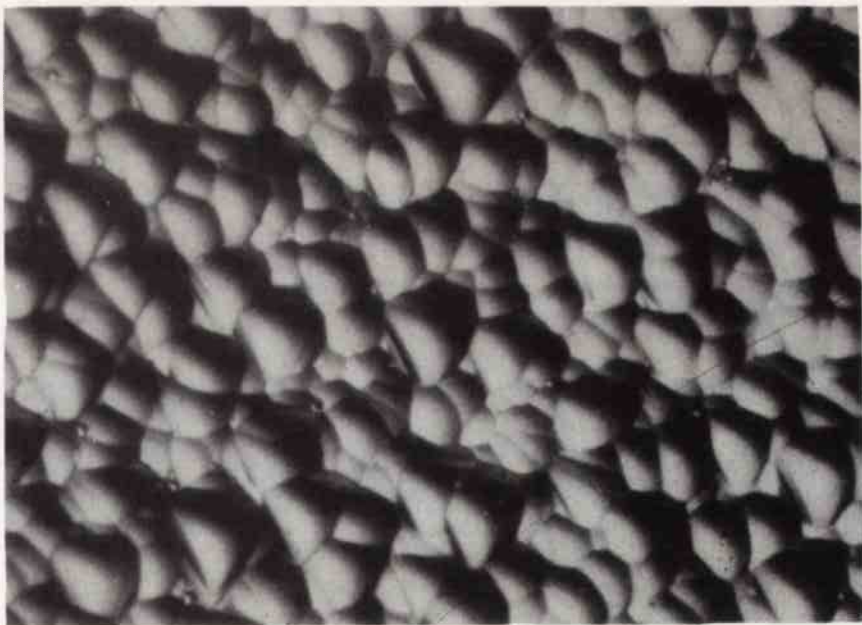
## 5. OTRZYMYWANIE CIENKICH EPITAKSYJALNYCH WARSTW Z ROZTWORÓW SOLI STOPIONYCH

Przedstawiona metoda wykorzystywana jest także do otrzymywania warstw epitaksjalnych. Levinstein i współpracownicy [11] stosując jako rozpuszczalnik mieszaninę tlenków boru i ołowiu otrzymywali warstwy granatów magnetycznych zawierających pierwiastki ziem rzadkich. Uzyskiwano warstwy granatów o skomplikowanym składzie, jak np.  $Gd_{1.2}Y_{1.2}Yb_{0.6}Fe_{4.3}Ga_{0.7}O_{12}$  [12-13]. Nielsen [12] podkreśla, że w przypadku materiałów podłożowych o wysokiej doskonałości struktury, gładkiej i wolnej od kurzu powierzchni oraz przy zachowaniu odpowiednich warunków termicznych powtarzalność własności otrzymywanych warstw tych skomplikowanych układów jest dostateczna.

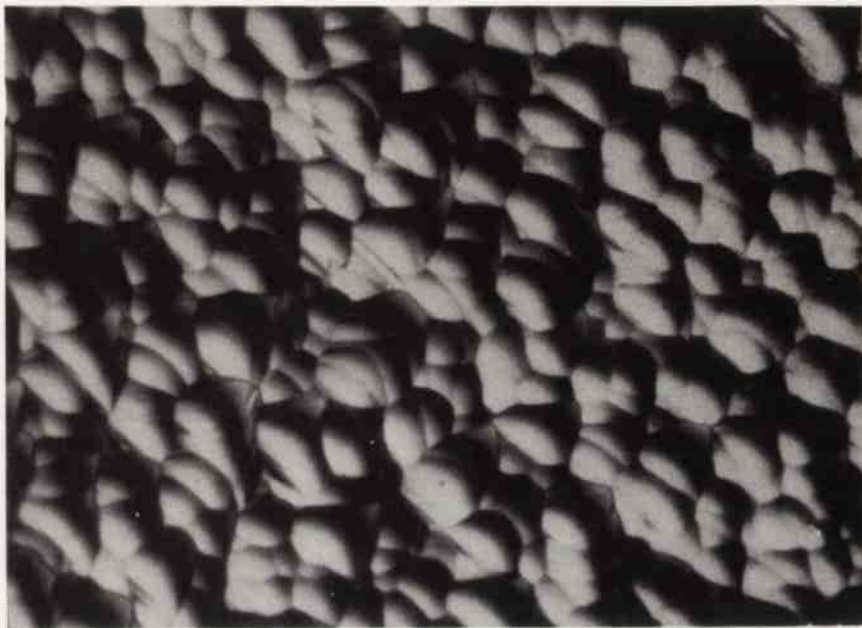
W pracy [13] podano wykres zależności parametru sieci "a" granatu  $R_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$  w funkcji promienia jonu ziem rzadkiej oraz składu X. Wykres ten przedstawiony na rys. 4 umożliwia, przy znajomości parametru



Rys. 4. Wykres zależności parametru sieci kryształu w funkcji promienia jonowego pierwiastka ziem rzadkiej oraz składu



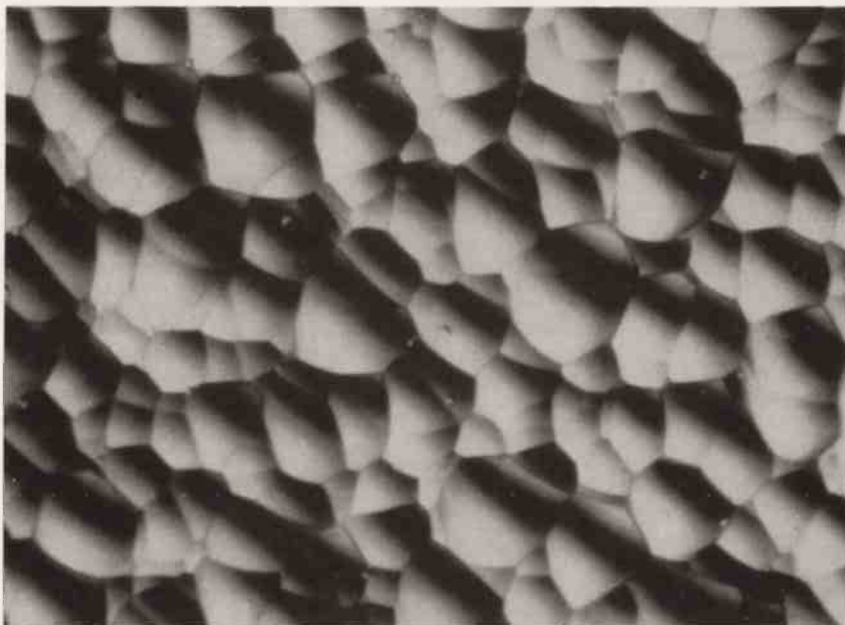
Rys. 12. Obraz powierzchni płytki z partii 2.4 (pow. 240x)



Rys. 13. Obraz powierzchni płytki z partii 2.5 (pow. 240x)



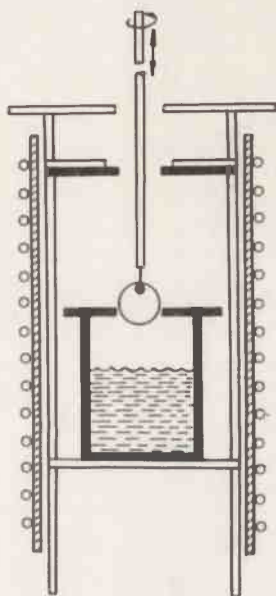
Rys. 14. Obraz powierzchni płytki z partii 3.1 (pow. 240 × 1



Rys. 15. Obraz powierzchni płytki z partii 3.2 (pow. 240 × 1

sieci, określenie składu danego granatu. Na podłoża stosowane są monokryształy niemagnetycznych granatów  $Gd_3Ga_5O_{12}$  i  $Sm_3Ga_5O_{12}$  /14/.

Aparaturę stosowaną w pracy /13/ pokazano na rys. 5. Skład rozpuszczalników oraz warunki wzrostu warstw epitaksjalnych granatu  $Y_{3-x-2z}Sm_xGd_zFe_{5-y}Ga_yO_{12}$  podano w tabelicy 1. Używano wsadów o wadze około 1500 g.



Rys. 5. Aparatura do otrzymywania warstw z roztworów soli stopionych

Tabela 1

Składy ciekłych stopów w % mol. i parametry procesu wzrostu warstw epitaksjalnych granatu  $Y_{3-x-z}Sm_xGd_zFe_{5-y}Ga_yO_{12}$

PbO	91,37	91,16	90,93
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,02	2,01	2,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,91	5,06	5,15
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,89	0,93
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,70	0,71	0,71
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,17	-
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,27
T <sub>s</sub> /°C/	983	975	990
ΔT <sub>s</sub> /°C/	21	15	20
grubość warstwy /μm/	4,3	2,4	5,0
y	-	1,19	1,35
x	-	0,35	-
z	-	-	0,60

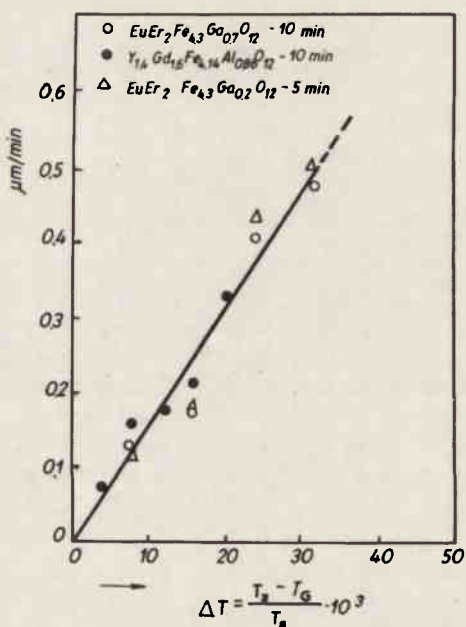
Podłoża o średnicy 20 mm i grubości 0,5 mm wygrzewano nad powierzchnią roztworu w temperaturze równej temperaturze ciecży. Następnie zanurzono je na głębokość 5 mm. Zastosowanie wysokich obrotów sprawia, że osadzająca się warstwa posiada jednakową grubość /14/. Zależność szybkości wzrostu warstw różnych granatów od stopnia przechłodzenia roztworu wyrażanego jako:

$$\Delta T = \frac{T_s - T_G}{T_s}$$

gdzie:  $T_s$  - temperatura nasycenia

$T_G$  - temperatura wzrostu

pokazano na rys. 6. Najlepsze rezultaty otrzymuje się zwykle przy prze-



Rys. 6. Szybkość wzrostu warstw w funkcji stopniowego przechłodzenia

chłodzeniu  $\Delta T_s / \Delta T_s = T_s - T_G /$  wynoszącym 10-20°C /12-13/, przy tym wahania temperatury nie przekraczają 1°C. Temperatura wzrostu nie może być zbyt wysoka /zwykle poniżej 1030°C/, ale taka, przy której roztwór jest przesycony w stosunku do granatu magnetycznego i nieprzesycony w stosunku do podłoża. W wyższych temperaturach szybkość rozpuszczania podłoża jest nadmierna.

W temperaturze poniżej 1030°C stężenie tlenków granatu wynosi poniżej 13% molowych w stosunku do stopu  $PbO-B_2O_3$ . Dla zachowania kontroli warunków wzrostu, co zapewnia uzyskiwanie warstw o powtarzalnych właściwościach, konieczna jest znajomość temperatury nasycenia w funkcji składu

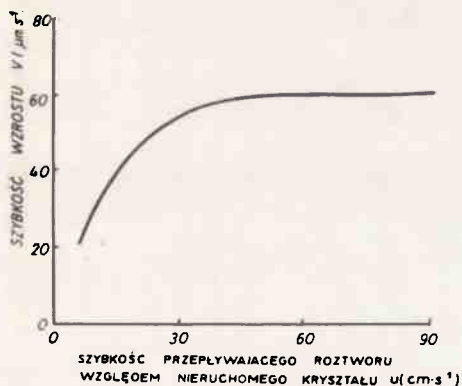
granatu magnetycznego. W pracy /12/ przedstawiono wyniki badań dotyczące równowagi fazowej ciekłych stopów  $PbO-B_2O_3$  z dodatkiem granatów magnetycznych.

## 6. ELEMENTY TEORII WZROSTU MONOKRYSTAŁÓW Z TOPNIKÓW

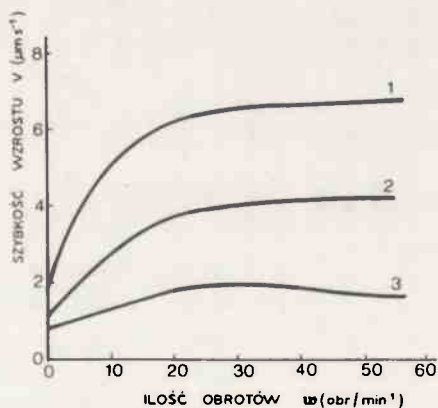
Procesy występujące we wzroście monokryształów z roztworów soli stonionych są podobne do procesów zachodzących podczas monokryształizacji z roztworów wodnych /15/. Podczas wzrostu kryształów z roztworów wodnych wyróżnić można następujące etapy:

- 1/ transport składnika rozpuszczonego w kierunku powierzchni wzrostu,
- 2/ desolwatacja i dyfuzja składnika przez przypowierzchniową warstwę graniczną,
- 3/ dyfuzja powierzchniowa składnika na powierzchni wzrostu,
- 4/ przyłączanie cząsteczek do kryształu.

Zwykle decydującymi o szybkości wzrostu etapami są transport składnika do powierzchni wzrostu lub kinetyka procesów zachodzących na powierzchni międzyfazowej. Wprowadzenie lub zwiększenie intensywności mieszania spowoduje zmniejszenie grubości warstewki granicznej przy powierzchni kryształu. Przyspieszy to dyfuzję składnika do powierzchni kryształu, co prowadzi do zwiększenia szybkości wzrostu. Na rys. 7 przedstawiono wyniki pomiarów szybkości wzrostu kryształu kwasu cytrynowego przy różnych szybkościach roztworu względem nieruchomego kryształu /16/. W miarę wzrostu szybkości przepływu począwszy od wartości zerowej wzrost kryształu jest wyraźnie przyspieszany. Po osiągnięciu pewnej wartości gra-



Rys. 7. Szybkość wzrostu kryształu kwasu cytrynowego w funkcji przepływu roztworu względem kryształu



Rys. 8. Szybkość wzrostu kryształu tiosiarczanu sodu w funkcji szybkości obrotu kryształu i przesyceń  $\Delta n = n_s - n_2$ ; krzywa 1 odpowiada  $\Delta n = 1,5$  [g/100g wody]; krzywa 2 -  $\Delta n = 1$  [g/100 g wody], krzywa 3 -  $\Delta n = 0,5$  [g/100 g wody] /symbolika - jak dla wzoru /4/

nicznej dalszy wzrost szybkości przepływu roztworu nie przyspiesza wzrostu kryształu. Od tego momentu o szybkości wzrostu decyduje szybkość przyłączania cząsteczek do powierzchni rosnącego kryształu. Podobne zależności uzyskuje się w przypadku obracania kryształu w nieruchomym roztworze. Rys. 8 przedstawia wyniki pomiarów zmian szybkości wzrostu kryształów tiosiarczanu sodu w zależności od szybkości obracania kryształu przy różnych stężeniach roztworu /17/.

Burton i inni /18/ podali wzór na obliczenie grubości warstewki przy powierzchniowej

$$\delta = 2^{2/3} D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad /2/$$

gdzie: D - współczynnik dyfuzji

$\nu$  - kinematyczny współczynnik lepkości

$\omega$  - szybkość obrotu kryształu.

Wynikająca stąd liniowa zależność pomiędzy szybkością wzrostu i  $1/2$  jest zgodna z krzywą 1 na rys. 8. W przypadku, gdy szybkość narastania kryształu uzależniona jest od dyfuzji przez warstewkę przypowierzchniową, szybkość przemieszczania się płaszczyzny międzyfazowej można wyrazić wzorem:

$$v = \frac{D}{\rho} \left( \frac{\partial n}{\partial x} \right)_{x=0} \quad /3/$$

gdzie:  $\rho$  - gęstość kryształu

D - współczynnik dyfuzji substancji rozpuszczonej

$\left( \frac{\partial n}{\partial x} \right)_{x=0}$  gradient stężenia substancji rozpuszczonej w kierunku prostopadłym do płaszczyzny międzyfazowej.

Gdy gradient ten jest stały w całej warstwie, wówczas szybkość wyrazi się wzorem:

$$v = \frac{D}{\rho} \frac{n_s - n_e}{\delta} = \frac{D n_s \delta}{\rho \delta^2} \quad /4/$$

gdzie:  $n_s$  - całkowite stężenie ciała rozpuszczonego w objętości roztworu;

$n_e$  - stężenie tego składnika na powierzchni międzyfazowej, które równe jest stężeniu równowagowemu, gdy wzrost uzależniony jest od szybkości dyfuzji.

Wykres przedstawiający zależność szybkości wzrostu w funkcji względnego przesylenia określonego jako:

$$\delta = \frac{n_s - n_e}{n_e} \quad /5/$$

byłby linią prostą. Potwierdzeniem, że zależność liniowa wynika z faktu decydującego wpływu dyfuzji, są wyniki doświadczeń zależności szybkości wzrostu od względnego ruchu roztworu w stosunku do kryształu. Liniową zależność stwierdzono m.in. przy badaniu wzrostu kryształów NaCl z roz-



tworów wodnych w zakresie temperatur 52-73°C /19/, przy czym z wartości energii aktywacji autorzy wyciągnęli wniosek, że proces ten uzależniony jest od szybkości dyfuzji. Garside i Mullin /20/ stwierdzili różnice w szybkościach wzrostu i rozpuszczania kryształów ałunu potasowego w tej samej temperaturze. Wyższe są szybkości rozpuszczania. Różnice takie wskazują na istotne znaczenie procesu przyłączania, którego szybkość obok szybkości dyfuzji współdecyduje o szybkości wzrostu. Brice /21/ zaproponował metodę oddzielenia efektów dyfuzji i przyłączania. Metoda może mieć zastosowanie, gdy szybkość wzrostu mierzona jest w funkcji szybkości obrotu zarodki lub szybkości przepływu roztworu. Szybkość wzrostu może być wyrażona wzorem:

$$v = k / n_i - n_e / m \quad /6/$$

gdzie: k - stała

$n_i$  - rzeczywiste stężenie składnika na powierzchni międzyfazowej

m - wykładnik potęgi zależny od przesycenia i grubości dyfuzyjnej warstewki granicznej równy w przybliżeniu 1,65.

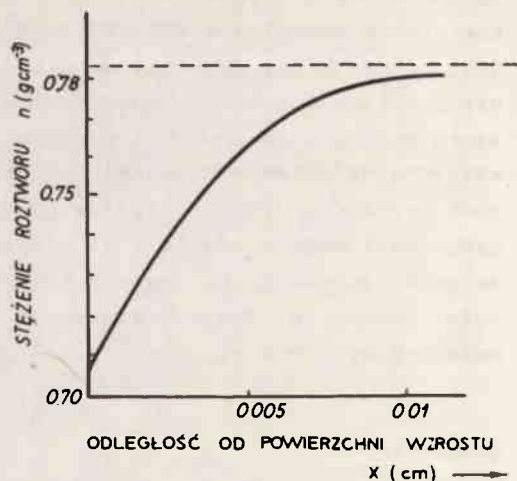
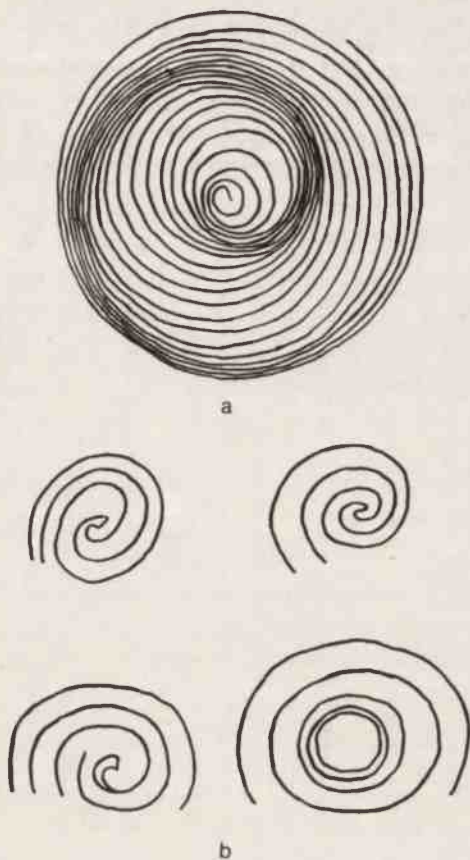
Dla ustalonego stadium wzrostu szybkość wzrostu wyrazi się równaniem:

$$v = - \frac{D}{\omega} \frac{n_s - n_i}{\omega} \quad /7/$$

Z równań 6 i 7 otrzymamy

$$\frac{v}{k} / m + \frac{v \omega}{D} = n_s - n_e \quad /8/$$

Jeżeli grubość warstewki granicznej zmienia się jak  $\omega^{1/2}$ , to wykres zależności  $v^{1/m}$  w funkcji przy stałym przesyceniu będzie liniowy. Podobnie jeżeli zarodek kryształu jest nieruchomy, a roztwór przepływa z szybkością u, to wykres  $v^{1/m}$  w funkcji  $\omega^{-1/2}$  może być linią prostą. Wykresy takie stosował Brice do określenia rzędu m procesów przyłączania. Inna metoda oceny wartości m opiera się na określeniu szybkości wzrostu w funkcji przesycenia przy bardzo dużych obrotach zarodka lub dużych szybkościach przepływu roztworu, kiedy dyfuzja nie odgrywa istotnej roli i może być pominięta, a szybkość wzrostu jest funkcją przyłączania. Dodatkowe informacje dotyczące mechanizmów przyłączania cząstek z roztworów wodnych mogą być uzyskane z badań natury powierzchni wzrostowych. Spirale wzrostu obserwowane na dużej liczbie kryształów traktowane są jako bezpośredni dowód słuszności dyslokacyjnej teorii wzrostu. Obserwowane zwykle spirale są "makrospiralami", których wysokość jest większa od komórki elementarnej. Amelinckx i inni /22/ podają że jest to związane z grupowaniem się spirali na skutek pewnych fluktuacji w źródle spirali mikroskopowych, co zilustrowane jest na rys.9. Spirala, jak wykazał Czernow /23/, może ulegać degeneracji przechodząc w koncentryczne warstwy o wymiarach kilku komórek elementarnych. Takie



Rys. 10. Stężenie składnika w roztworze w funkcji odległości od powierzchni wzrostu

Rys. 9. Spirale wzrostu: a/ makrospiralne stopnie wg Amelinck's'a /22/, b/ przechodzenie od wzrostu spiralnego do warstwowego wg Czernowa /23/

przejście od wzrostu dyslokacyjnego do warstwowego ilustruje rys. 9b. Zaobserwowano /24/, że stężenie substancji w roztworze mierzone w różnych punktach przy powierzchni wzrostu nie jest jednakowe i jest wyższe w pobliżu naroży powierzchni i niższe w części środkowej. Pomiaru wykonane przez Goldsztauba i innych /25/ przedstawiono na rys. 10.

## 7. DOŚWIADCZENIA NAD WZROSTEM Z ROZTWORÓW SOLI STOPIONYCH

Większość topników ma charakter jonowy. Wartości napięcia powierzchniowego topników zbliżone są do napięcia powierzchniowego wody, natomiast gęstości ich są nieco wyższe, a lepkość wynosi zwykle ok. 10 cP. Współczynniki dyfuzji jonów rozpuszczonych w prostych cieczach jonowych są rzędu  $10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  i wartości te są porównywalne z wartościami pomierzonymi dla jonów w roztworach wodnych. Skłania to do przypuszczeń o istnieniu podobieństwa wzrostu z roztworów wodnych i topników, jednak warunki technologiczne utrudniają znalezienie potwierdzenia szerszej

analogii. Nie przeprowadzono dotychczas badań nad zmianami szybkości wzrostu w funkcji przesylenia. Bezpośrednia obserwacja powierzchni wzrostu nie jest w tym przypadku możliwa. Szybkość wzrostu ustala się głównie metodą termograwimetryczną. Utrudnione są bardzo pomiary temperatury w ciekłym stopie. Instalowanie termopar na zarodki lub w ciekłym stopie może prowadzić do zakłóceń w rozkładzie temperatury i tym samym może wywierać niekorzystny wpływ na proces wzrostu. W jednej zaledwie pracy /26/ znaleziono pomiary szybkości wzrostu granatów itrowych w zależności od szybkości obrotów. Uzyskane w tym przypadku wyniki pokrywają się z wynikami przedstawionymi na rys. 8 otrzymanymi dla wzrostu z roztworów wodnych.

Jak wynika z rys. 8 powyżej 50 obr/min szybkość wzrostu nie zależy od obrotów. Przy obrotach poniżej 50 obr/min szybkość wzrostu jest proporcjonalna do  $\sqrt{v}$ . Cytowane pomiary nie były prowadzone w warunkach izotermicznych. Jedną z istotnych różnic pomiędzy wzrostem z roztworów wodnych i wzrostem z roztworów soli stopionych jest wielkość przechładzania znacznie wyższa w drugim przypadku. Wynika to z równania na zmianę energii swobodnej w procesie wzrostu:

$$\Delta F = L \frac{\Delta T_c}{T} \quad /9/$$

gdzie: L - ciepło krystalizacji

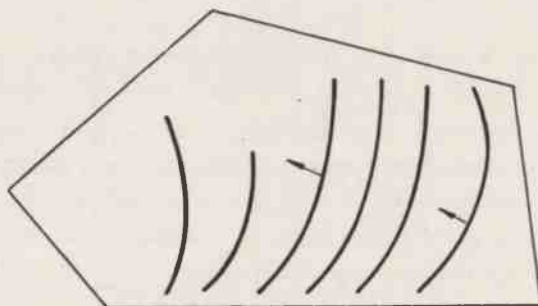
$\Delta T_c$  - przechładzenie

T - temperatura procesu krystalizacji.

Jeżeli temperatura krystalizacji wzrośnie np. z 300 K /wzrost z roztworów wodnych/ do 1500°K /wzrost z roztworów soli stopionych/, to przy zbliżonych wartościach ciepła krystalizacji przechładzenie dla tej samej zmiany wartości energii swobodnej winno być pięciokrotnie większe. O taką też w przybliżeniu wielkość winien nastąpić wzrost wartości przesylenia. W praktyce stosowane przechładzenia są nieco niższe ze względu na wyższe wartości ciepła rozpuszczania wielu trudno topliwych materiałów otrzymywanych w procesie wzrostu z roztworów soli stopionych.

Wiele informacji o mechanizmie wzrostu kryształów z topników dostarczyć mogą badania powierzchni gotowych monokryształów za pomocą mikroskopów optycznych. Obszerne badania powierzchni kryształów granatów otrzymanych z topników będących mieszaniną PbO i PbF<sub>2</sub> przedstawili Lefever i Chase /27/. W początkowym stadium wzrostu spontanicznie zarodkowanych kryształów obserwowali oni wzrost dendrytyczny, podczas którego zachodzi najpierw szybki wzrost ramion, po którym następuje wypełnianie obszarów pomiędzy ramionami. Jeżeli ta szybkość jest niska, tworzą się tarasowate powierzchnie wzrostowe aż do całkowitego wypełnienia. Jeśli wzrost zostanie zakończony w stadium tarasowym, powstają monokryształy o budowie komórkowej.

Jeżeli na kryształach tworzą się powierzchnie równowagowe, morfologia ich zależy będzie zarówno od temperatury jak i od składu kryształu. Na kryształach granatów wyrosłych w wyższych temperaturach, zaobserwowano warstwy biegnące poprzez kryształ od punktów krawędziowych lub od powierzchni narożnych /27/. Tarasy warstw posiadają kontury zakrzywione, jak pokazano na rys. 11. Krzywizna ta powstaje, ponieważ szybkość wzrostu zwiększa się z odległością od środka powierzchni, bowiem przesyconie w pobliżu krawędzi jest wyższe.



Rys. 11. Wzrost warstwowy obserwowany na kryształach granatów itrowo-żelazowych

Charakterystyczny dla procesów w temperaturze poniżej  $1000^{\circ}\text{C}$  jest wzrost polegający na tworzeniu się wzgórków - tzw. wzrost wzgórkowy. W kryształach otrzymanych poniżej  $900^{\circ}\text{C}$  wznórki wzrostu są mniej liczne. Proces wzrostu polega tu prawdopodobnie na rozprzestrzenianiu się wzgórków. Zmiana wyglądu powierzchni może wynikać z obniżenia się przesyconia na skutek spadku temperatury przy stałej szybkości chłodzenia.

Istotną sprawą w prezentowanej dyskusji /27/ jest natura centrów wzrostu. Z orientacji jamek trawienia na powierzchni kryształu stwierdzono, że ośrodek każdego wzgórków stanowi obszar o dużej gęstości dyslokacji. Na kryształach rosnących bardzo wolno obserwowano spirale wzrostu, co prawdopodobnie świadczy o tym, że występuje tu mechanizm dyslokacyjny wzrostu.

Sungawa /28/ poddał badaniom szereg kryształów otrzymanych z roztworów soli stopionych. Badania prowadził za pomocą mikroskopu z kontrastem fazowym. Prezentowane przez niego wyniki zgodne są z tym, co powiedziano wyżej. Spirale monoatomowych stopni obserwowane były na kryształach takich związków jak  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  na  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i granacie itrowo-żelazowym. Na spinelach obserwowano wzrost piramidalny, lecz przy dużych powiększeniach stwierdzono, że piramidy utworzone są z warstw rozchodzących się od punktu centralnego.

W warunkach niskiego przesyconia prawdopodobnym modelem wzrostu jest mechanizm polegający na rozprzestrzenianiu się warstw od kilku punktów

na płaszczyźnie kryształu, będący pochodną mechanizmu pokazanego na rys. 9b.

Czynnikiem, który najlepiej określa szybkość przemieszczania się powierzchni wzrostowej, jest dyfuzja powierzchniowa i przyłączanie cząstek z uwzględnieniem wpływu dyslokacji śrubowych. Możliwe byłoby przedstawienie szybkości wzrostu dla ograniczonego przypadku, w którym tylko jeden z czynników jest efektywny. Decydująca rola dyfuzji powierzchniowej dla szybkości wzrostu jest najbardziej możliwa w statycznym roztworze, w którym szybkość wzrostu opisana byłaby wzorem 4. Przyjmując  $D=10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  jak dla roztworów wodnych i jonowych ciekłych stopów,  $\rho=5 \text{ g/cm}^3$ ,  $n_e=1 \text{ g/cm}^3$  /odpowiadające np. 25% rozpuszczalności w roztworze o gęstości 4  $\text{g/cm}^3$ /,  $\delta=10^{-2} \text{ cm}$  i  $\delta=5 \cdot 10^{-3}$  /typowa wartość dla powolnego wzrostu z roztworów wodnych/ otrzymamy wartość  $v=10^{-6} \text{ cm/s}$ . Oznacza to, że kryształ wielkości 1 cm rósłby w ciągu 10 dni. Wielkość ta jest zgodna z tym, co obserwuje się w doświadczeniach przy wzroście z roztworów stopionych soli przy nieruchomym tyglu. Jeżeli kryształ jest obracany, można oczekiwać, że osiągnięty zostanie stan, w którym szybkość wzrostu określona będzie szybkością procesu przyłączania cząsteczek. O szybkości wzrostu decydować wówczas będzie proces dyfuzji powierzchniowej. Szybkość wzrostu powierzchni krystalicznej dla najprostszego przypadku nie przecinających się spirali wyraża równanie /29/:

$$v = \frac{C \delta^2}{6_1} \text{th} \frac{6_1}{\delta} \quad /10/$$

gdzie:  $\delta$  - przesycenie względne

$C, \delta_1$  - parametry zależne od takich czynników jak swobodna energia powierzchniowa, współczynnik dyfuzji powierzchniowej molekuł, temperatura powierzchni międzyfazowej.

Dane doświadczalne pozwalające na wyznaczenie tych parametrów są dla wielu układów stopionych soli nieznanne, co zmusza do zakładania takich wartości, jak dla wzrostu z roztworów wodnych. Przy wartościach  $C=10^{-4} \text{ cm/s}$  i  $\delta_1=10^{-2}$  porównywalnych m.in. z doświadczeniami Smith'a i Elwella /30/, którzy prowadzili wzrost ferrytu niklowego w warunkach przemieszczającego się gradientu temperatury przy przesyceniu  $\delta=0,04$ , otrzymuje się z równania /10/ wartość  $v=4 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s}$ , co jest zgodne z uzyskiwanymi doświadczalnie wartościami  $6 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s}$ . Przedstawione obliczenia mają charakter obliczeń szacunkowych. Nie uwzględniono w nich ciepła krystalizacji. Wpływ tego czynnika można rozpatrzeć na przykładzie rozpuszczania ferrytu niklowego w boranie sodowym. Ciepło rozpuszczania wynosi w tym przypadku 73  $\text{kJ/mol}$  /31/. Przy szybkości wzrostu  $6 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s}$  ilość wydzielonego ciepła jest rzędu  $10^{-1} \text{ J/cm}^2 \cdot \text{C}$ . Przyjmując wartość współczynnika przewodnictwa cieplnego rzędu  $10^{-1} \text{ J/cm}^2 \cdot \text{C}$  /typowe wartości dla trudnotopliwych tlenków w temp. 1200°C/ ciepło krystalizacji zostanie odprowadzone przez kryształ, jeżeli gradient temperatury jest rzędu

$10^{-10}$  C/cm. W praktyce występują gradienty znacznie wyższe. Poza tym ciepło może być odprowadzane przez roztwór, co pozwala sądzić, że stężenie składnika rozpuszczonego nie ma istotnego wpływu na proces krystalizacji.

## 8. DEFEKTY W KRYSZTAŁACH OTRZYMYWANYCH Z ROZTWORÓW SOLI STOPIONYCH

Najczęściej występującymi defektami w kryształach otrzymywanych z topników są inkluzje topnika, prążkowanie, dyslokacje i wbudowywanie domieszek. Ostatni z wymienionych defektów wiąże się bezpośrednio z wyborem rozpuszczalnika i stopniem czystości używanych substancji. Odpowiedni ich dobór pozwala sprowadzić ten typ defektów do wartości możliwych do pominięcia.

Wzrost kryształów z roztworów soli stopionych przebiega przy niższych gradientach temperatury niż to ma miejsce przy wzroście z ciekłych stopów. Można więc oczekiwać, że gęstość dyslokacji w kryształach z topników będzie niższa. Niższe są także temperatury wzrostu, co wpływa na obniżenie wakansów i atomów międzywęzłowych.

Defektami sprawiającymi najwięcej kłopotów są inkluzje i prążkowanie. Koncentracje tych defektów mogą być obniżone przez odpowiedni dobór warunków wzrostu. Jak wspomniano wyżej, w stadium początkowym przy wysokich przesyceniach występować może wzrost dendrytyczny. Jest prawdopodobne, że szybko rosnące ramiona dendrytów mogą pułapkować cząsteczki rozpuszczalnika. Dendrytyczne etapy wzrostu można wyeliminować przez wprowadzenie zarodki, co pozwoli na obniżenie przesycenia już w początkowym stadium krystalizacji. Wzrost oparty na wspomnianym wyżej mechanizmie warstwowym z zarodkowaniem na krawędziach i narożach sprzyja tworzeniu się inkluzji w środku ściany w postaci przesuniętych warstw, jeżeli warstwy te rozprzestrzeniały się zbyt gwałtownie. Obserwuje się wtedy istnienie niekompletnych warstw w pobliżu środka kryształu. Zjawisko to obserwowano m.in. w granatach /32/ i kryształach tlenku indu /33/.

Wymienione wyżej typy inkluzji są stosunkowo łatwe do identyfikacji, co ułatwia ich eliminację.

Jednakże nawet w przypadku, gdy kryształy rosną w prawidłowych warunkach i wykazują regularne równowagowe płaszczyzny, obserwuje się inkluzje rozpuszczalnika ujawniane na drodze topografii rentgenowskiej. Jest to wynik występowania pewnych lokalnych niestabilności warunków wzrostu. Źródłem ich jest zjawisko segregacji domieszek na granicy faz, stopniowego zagęszczania się tych domieszek, co prowadzi do obniżenia temperatury likwidusu w obszarach bliskich powierzchni międzyfazowej. W takim przypadku jakiegokolwiek zaburzenie gładkości powierzchni międzyfazowej powoduje wystąpienie obszarów wysokiego przesycenia i wzrostu szybkości krystalizacji w tym miejscu. Polepszenie stabilności warunków wzrostu w

wyniku ograniczenia zjawisk lokalnych przesyceń uzyskuje się przez wprowadzenie pewnego gradientu temperatury w fazie ciekłej w pobliżu powierzchni rozdziału. Wielkość tego gradientu zależy będzie m.in. od stężenia domieszek, współczynnika dyfuzji domieszek, wpływu domieszek na obniżenie temperatury likwidusu, szybkości wzrostu.

Defekty w kryształach objawiające się w postaci prążków ułożonych w formie warstw prostopadłych do kierunku wzrostu obserwuje się w wielu materiałach. Są one okresowymi zmianami składu kryształu związanego ze zmianami stężenia składników lub zanieczyszczeń. Pochodzenie ich nie jest w pełni wyjaśnione.

W granałach itrowo-żelazowych stwierdzono, że struktura zewnętrzna podzielona była drobnymi inkluzjami o średnicy ok. 0,1 um. Przypuszcza-  
no, że źródłem tego zjawiska była obecność dwuwartościowego żelaza, bo-  
wiem efekt ten uległ zmniejszeniu w przypadku wzrostu tych kryształów  
w atmosferze tlenu.

W kryształach rubinu obserwowano prążki odpowiadające zmianom stę-  
żenia  $Cr^{+3}$ .

Jedną z przyczyn wywołujących to zjawisko może być ruch konwekcyj-  
ny wywołany periodycznymi fluktuacjami temperatury lub stężenia skład-  
nika w roztworze. Konwekcja charakteryzowana jest bezwymiarową liczbą  
kryterialną Rayleigh'a, którą dla przypadku zmian stężenia składnika roz-  
puszczonego wyraża wzór:

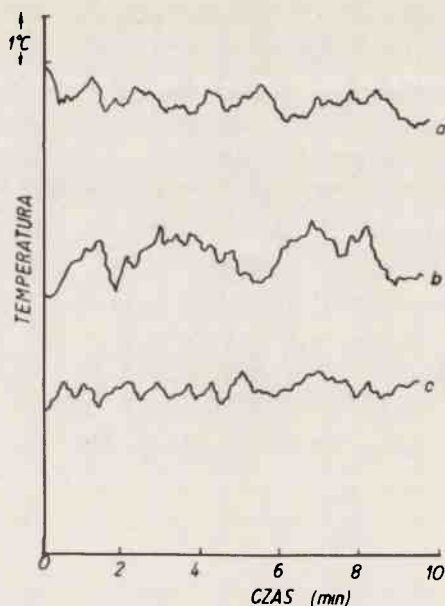
$$Ra_s = \frac{g\beta L^3 \Delta n}{K_s \nu}$$

gdzie:  $g$  - przyspieszenie ziemskie,  
- zmiana gęstości w zależności od zmian stężenia składnika,  
 $n$  - różnica stężenia na określonym odcinku słupa cieczy,  
 $L$  - wysokość słupa cieczy,  
 $K_s$  - dyfuzyjność cieplna składnika rozpuszczonego,  
 $\nu$  - kinematyczny współczynnik lepkości.

Po przekroczeniu pewnej wartości krytycznej  $Ra_s$  konwekcja ma charakter  
burzliwy. Warunki stałości i wahań konwekcji w roztworze znaleźć można  
w pracy Baines'a i Gill'a /34/.

Obserwowano /35/ wyraźne prążki w kryształach chlorku sodowego otrzy-  
many z roztworów wodnych, w których występowała konwekcja i nie wy-  
krywano prążków w przypadku, gdy składnik rozpuszczony przenoszony był  
wyłącznie drogą dyfuzji.

Smith i Elwell /30/ prowadzili krystalizację z roztworu s stopionych  
soli przy wysokości słupa cieczy 30 mm. Amplituda wahań temperatury mie-  
rzonej 4 mm poniżej powierzchni cieczy wynosiła  $0,5^{\circ}C$ . Wprowadzenie ob-  
rotów tygla obniżyło w pewnym stopniu amplitudę wahań, co przedstawiono  
na rys. 12 /krzywa a-temperatura na powierzchni przy nieruchomym tygla,  
b - 4 mm poniżej lustra cieczy, tygiel nieruchomy, c - 4 mm poniżej lu-  
stra cieczy, obroty tygla 10 obr/min/.



Rys. 12. Wahania temperatury ciekłego stopu w tyglu: a - temperatura na powierzchni stopu przy nieruchomym tyglu, b - temperatura na poziomie 4 mm poniżej lustra cieczy przy nieruchomym tyglu, c - temperatura na poziomie 4 mm poniżej lustra cieczy przy obracającym się tyglu z szybkością 10 obr/min

Badano dokładnie /36/ prąжки w kryształach ortoferrytu. Szerokość równoległych do powierzchni wzrostu warstw wynosiła 2 do 60  $\mu\text{m}$ . Stężenie ołowiu zmieniało się od 1,10% w warstwie ciemniejszej do 0,72% w warstwie jaśniejszej, natomiast zawartość krzemionki była jednakowa w obu rodzajach warstw i wynosiła 0,04%. Nie ustalono, czy ołów znajdował się w sieci ortoferrytu, czy też występował w postaci submikroskopowych inkluzji. Ułożenie prązków może sugerować, że wyjaśnienie zjawiska leży w warstwowym mechanizmie wzrostu. Proces wzrostu w wyniku którego otrzymywano 1 cm-kryształy, trwał ok. 130 godz. Średnia szybkość wzrostu  $2 \times 10^{-6}$  cm/s, okres tworzenia się 30  $\mu\text{m}$  warstwy wynosiłby ok. 25 min, natomiast okres wahań przedstawiony na rys. 12 wynosi ok. 3 min, co zdaje się świadczyć o braku związku powstawania prązków z wahaniami temperatury i konwekcji.

O ile wyjaśnienie powstawania prązków w oparciu o ruchy konwekcyjne w stopie wydaje się dla wielu przypadków bardzo prawdopodobne, to jednak nie można pominąć innych prac z których zdaje się wynikać, że omawiany rodzaj defektów związany jest z obecnością zanieczyszczeń. Takie wyjaśnienie pozwalałoby sądzić, że istnieje możliwość wyeliminowania prązków nawet w przypadku ruchów konwekcyjnych, jeżeli tylko zachowane zostaną odpowiednio ustabilizowane warunki wzrostu.



Ostatnio ukazała się w języku rosyjskim obszerna monografia W. A. Timofiejewej dotycząca otrzymywania monokryształów z roztworów soli stopionych /37/. W książce omówiono m.in. fizykochemiczne podstawy procesu krystalizacji, własności roztworów soli stopionych oraz zagadnienia aparaturowe. Podano liczne przykłady otrzymywania monokryształów omawianą metodą.

## LITERATURA

1. Nielsen J.W.: J.Appl. Suppl. 31 /1960/ 518.
2. Van Uitert L.G., Grodkiewicz W.H., Dearborn E.F.: J.Am.Ceram. Soc. 48 /1965/ 105.
3. Linares R.C.: J.Am. Ceram. Soc. 45 /1962/ 119.
4. Linares R.C.: J.Am.Ceram.Soc. 45 /1962/ 307.
5. Garton G., Smith S.H., Wanklyn B.M.: J.Cryst.Growth 13 /1972/ 588.
6. Berkes J.S., White W.B., Rustum R.: J.Appl.Phys. 36 /1965/ 3276.
7. Bartholomew R.F., White W.B.: J.Cryst.Growth 6 /1970/ 249.
8. Timofeeva W.A.: J.Cryst.Growth 3.4 /1968/ 496.
9. Tolksdorf W.: J.Cryst.Growth 3.4 /1968/ 463.
10. Scheel H.J., Szulz-Dubois E.O.: J.Cryst.Growth 16 /1972/ 50.
11. Levinstein H.J., Licht S., Landorf R.W., Blank S.L.: Appl.Phys.Lett. 19 /1971/ 486.
12. Nielsen J.W.: IV Wsiosojujnoje Sowieszczanije po Rostu Kristałow, Sodierzanija Dokładow Izd.AN Armeńskiej SSR, Jerewań /1972/.
13. Tolksdorf W.: Acta Electronica 17 /1974/ 57.
14. Giess E.A., Argyle B.E., Cronemeyer D.C., Kloknolm E., O'Kane D.F., Plaske T.S., Sada-dopan V.: Magnetism and Magnetic Materials 1971 AIP Conf.Proc.No 5 Pwt 1 Graham C.D., Rhyne E.: Am.Institute of Physics, New York /1972/ 110.
15. Elewell D., Neate B.W.: J.Materials Science 6 /1971/ 1499.
16. Cartier R., Pindola D., Bruins P.: Ind.Eng.Chem. 51 /1959/ 1409.
17. Coulson J.M., Richardson J.F.: Chemical Engineering 2 Pregamon Press 1956.
18. Burton J.A., Prim R.C., Slichter W.P.: J.Chem.Phys. 21 /1953/ 1987.
19. Rumford E., Bain J.: Trans.Inst.Chem.Eng. 38 /1960/ 10.
20. Garside J., Mullin J.W.: Trans.Inst.Chem.Eng. 46 /1968/ T 11.
21. Brice J.C.: J.Cryst.Growth 1 /1967/ 161.
22. Amelinckx S., Bontinck W., De Keyser W.: Phil.Mag 2 /1957/ 1264.
23. Chernov A.A.: Sov.Phys.Cryst. 8 /1963/ 63.
24. Boscher J.: Ann.Ass.Int. Calc.Analog 4 /1965/ 117.
25. Goldsztanb S., Itti R., Mussard F.: J.Cryst.Growth 6 /1970/ 130.
26. Landise R.A.: The Art and Science of Growing Crystals /1963/ 252.
27. Lefever R.A., Chase A.B.: J.Amer.Ceram.Soc. 45 /1962/ 32.
28. Sunagawa I.: J.Cryst.Growth 2 /1968/ 471.
29. Burton W.K., Gabrera N., Frank F.C.: Phil.Trans.A 243 /1951/ 299.
30. Smith S.H., Elewell D.: J.Cryst.Growth 3.4 /1968/ 294
31. Elewell D., Neate B.W., Smith S.H.: J.Thermal Anal. 1 /1969/ 319.
32. Lefever R.A., Chase A.B., Torpy J.W.: J.Am.Ceram.Soc.44 /1961/ 141.
33. Chase A.B., Tippins H.H.: J.Appl.Phys. 38 /1967/ 2469.
34. Baines P.G., Gill A.E.: J.Fluid Mech. 37 /1969/ 289.
35. Itti R.: Compt.Rend. Acad.Sci.Paris 263 /1966/ 1143.
36. Giess E.A., Cronemeyer D.C., Rosier L.L., Kuptsis J.D.: Mat.Res.Bull 5 /1970/ 495.
37. Timofeeva W.A.: Rost Kristałow iz Rastworow - Rasplawow. Izdatielstwo "Nauka" Moskwa 1978.