07457300

٩

Л.Н. Рашкович

Физика кристаллизации

Москва Научный мир 2015

УДК 530.1 ББК 22.37 Р28

Рецензенты:

заведующий лабораторией Института общей физики РАН, доктор химических наук, профессор П.П. Федоров; заведующий лабораторией, заместитель директора Института кристаллографии РАН, доктор физико-математических наук А.Э. Волошин

Рашкович Л.Н.

Физика кристаллизации. – М.: Научный мир, 2015. – 104 с.: 77 илл. ISBN 978-5-91522-396-6

В учебном пособии приведены классические представления о фазовом равновесии и диаграммах состояния, образовании кристаллов, структуре поверхности, механизмах и кинетике роста кристаллов. Но основное содержание книги – обсуждение новых экспериментальных данных о явлениях, происходящих на поверхности растущих кристаллов, что приводит к современному пониманию роли термодинамики и кинетики в процессе кристаллизации. Эти знания необходимы для разработки новых методов и приемов выращивания бездефектных кристаллов, применяемых в различных областях техники.

Книга рекомендована к изданию Ученым советом отделения физики твердого тела физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (Протокол № 4 от 11.06.2014 г.) в качестве учебного пособия по специ альностям: 01.04.07– Физика конденсированного состояния; 01.04.018-Кристаллография и кристаллофизика.



= H0

ISBN 978-5-91522-396-6 ГПНТБ СО РАН Гос.П; Эл.Науч-тех. библиотека

© Рашкович Л.Н., 2015 © Научный мир, 2015

содержание

Предисловие 4
Введение
Фазовое равновесие 11
Однокомпонентные системы 11
Двухкомпонентные системы13
Трехкомпонентные системы
Зарождение кристаллов 31
Диффузионный и кинетический режимы роста кристаллов 40
Структура поверхности 46
Нормальный рост кристаллов 49
Образование двумерных зародышей 52
Дислокационный механизм роста 54
Дислокационная спираль 54
Крутизна холмиков роста 58
Плотность изломов
Скорость движения изломов
«Одномерные зародыши» 66
Зависимость скорости ступени от ее длины 66
Флуктуации положения ступени 71
Движение эшелона ступеней 75
Некосселевские кристаллы 78
Влияние примесей 80
Дефекты в кристаллах
Рост из раствора
Рост из расплава96
Заключение

предисловие

Эта книга основана на содержании курса лекций, который читался автором на протяжении почти 40 лет для студентов кафедры физики кристаллов, а затем кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ. За эти годы курс постепенно трансформировался, и в последнее время его краткое изложение предлагалось для всех студентов 4 курса кафедры, а полный вариант – для части студентов 5 курса. Предлагаемое читателям учебное пособие не претендует на полноту изложения материала и является лишь введением в изучаемый предмет.

В физике кристаллизации остается ряд нерешенных вопросов, главным образом они относятся к процессам роста кристаллов из конденсированной среды. Что представляет собой строительная единица кристалла – ион, молекулу или их комплексы? Пока нет прибора, позволяющего ответить на этот вопрос. Пространственное и временное разрешение атомно-силового микроскопа при наблюдении в жидкости не позволяет различить строение элементарной ячейки кристалла. Если там содержится несколько молекул, то остается неизвестным, вошли ли они в кристалл по отдельности или все вместе. Непонятно также, что происходит на границе раздела фаз – как и почему строительная единица теряет свою сольватную оболочку. Принято считать, что присоединение частиц к кристаллу осуществляется путем проб и ошибок, но пока неясно, есть ли другие силы, помогающие реализовать процесс кристаллизации.

Широко проводимое в последнее время компьютерное моделирование различных процессов не дает уверенности в достоверности получаемых результатов, когда оно не основано на экспериментальных фактах. Основа теории кристаллизации – термодинамика – применима к ансамблю многих частиц. Как она работает в малых объемах, как зависит растворимость и поверхностная энергия от объема жидкости или твердой частицы – адекватного реальности ответа пока нет. Когда речь идет об электронной структуре поверхности, адсорбции и диффузии по поверхности частиц среды, то это также малоизученные вопросы.

Агрегация, срастание, слипание кристаллов нанометровых размеров, приводящее к образованию объемных монокристаллов, – проблема, волнующая сегодня многих, и она пока далека от решения. Здесь непонятна природа сил, обуславливающих разворот близко расположенных малых частиц, необходимый для их бездефектного срастания.

Книга состоит из двух разделов. Это краткое описание диаграмм фазового равновесия одно-, двух- и трехкомпонентных систем, включенное потому, что соответствующий курс не читается физикам. В то же время эти знания необходимы студентам и научным работникам, изучающим кристаллизацию. Основной текст посвящен механизму и кинетике процессов образования и роста кристаллов.

Я старался акцентировать внимание читателя на нерешенных вопросах. В то же время в ней не рассматриваются пока не понятные процессы, относящиеся к проблемам нанокристаллизации.

Книга не содержит библиографических ссылок. Все приведенные в ней конкретные экспериментальные данные получсны студентами, аспирантами и сотрудниками нашей лаборатории или взяты из работ, опубликованных совместно с коллегами из других организаций. Ограничусь лишь двумя книгами, обобщающими классические представления о фазовом равновесии и образовании кристаллов, которые рекомендую читателям:

- В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976.
- 2. А.А. Чернов. Процессы кристаллизации. В: Современная кристаллография, т. 3. М.: Наука, 1980.

Л. Рашкович Март 2014

введение

Напомним здесь некоторые определения, понятия и закономерности, относящиеся к фазовому равновесию и мере отклонения от него – движущей силе процесса кристаллизации. Изложение ведется кратко, так как предполагается, что материал известен читателям из общих курсов физики и химии.

Система. Системой будем называть совокупность веществ (химических соединений), помещенных в какую-либо емкость.

Параметры системы. Система характеризуется параметрами. Обычно в качестве параметров принимают объем (v), давление (p), температуру (T) и концентрации (x_i) всех веществ в системе ($1 \le i \le k$). Можно учитывать и другие параметры, например, силу тяжести, напряженность электрического или магнитного поля и пр.

Фаза. Система состоит из фаз: газообразной, одной или нескольких (несмешивающихся) жидкостей, твердых тел разной структуры или состава. Фазой называется совокупность однородных (гомогенных) частей системы.

Уравнения состояния фаз. Каждая фаза характеризуется своим уравнением состояния, которое связывает между собой параметры системы. Эти уравнения обычно неизвестны (за исключением идеального газа), но они существуют. Поэтому независимых параметров на единицу меньше их общего числа.

Компоненты системы, число компонентов. Компонентами системы называют входящие в нее вещества. Число компонентов – это число веществ минус число связей между ними. Например, если в систему входят четыре вещества: вода, КОН, фосфорная кислота и какой-либо фосфат калия, то система будет не четырех-, а трехкомпонентной, так как между кислотой, щелочью и солью есть связь – химическая реакция.

Условия равновесия фаз, химический потенциал. Условием равновесия (сосуществования) фаз является минимум термодинамического потенциала системы. В большинстве рассматриваемых ниже случаев процессы в системе происходят при постоянных температуре и давлении, поэтому используется изобарно-изотермический потенциал Гиббса (свободная энергия Гиббса, G), изменение которого в однокомпонентной системе равно:

$$dG = -SdT + vdp,$$

где S – энтропия системы. При любом самопроизвольном процессе dG < 0, а при равновесии dG = 0.

В многокомпонентной системе

$$dG = -SdT + vdp + \sum \mu_i dn_i$$
,

здесь µ_i -- химический потенциал и dn_i -- изменение концентрации i-го компонента. При постоянных р и Т

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$
,

отсюда другое определение химического потенциала: $\mu_i = dG/dn_i$ при постоянстве всех других концентраций n_i.

При переходе n_i молекул из одной фазы в другую: $dn_i' = -dn_i''$ и

$$dG = \mu_{i}'dn_{i}' + \mu_{i}''dn_{i}'' = (\mu_{i}' - \mu_{i}'')dn_{i} \le 0.$$

В условиях равновесия dG = 0, и химический потенциал каждого компонента должен быть одинаков во всех фазах. При отклонении от равновесия вещество переходит из фазы с большим химическим потенциалом в фазу с меньшим потенциалом.

Мера отклонения от равновесия ΔG . Для процесса плавления в однокомпонентной системе $\partial G/\partial T|_p = -S = -Q/T$; $G = -QlnT + \phi(p,T)$, где Q – теплота плавления, ϕ – постоянная. При равновесии $G_{pacnлава} = G_{kpuctanna} = -QlnT_o + \phi(p,T)$, где T_o – температура плавления.

$$\Delta G = G_{\text{расплава}} - G_{\text{кристалла}} = - Q \ln T / T_{\text{o}} \approx Q(T_{\text{o}} - T) / T_{\text{o}},$$

Величина $T_0 - T = \Delta T$ называется переохлаждением.

Введение

Для процесса испарения $\partial G/\partial p|_{T} = v -$ это уравнение состояния. В случае идеального газа v = RT/p и $G_{_{\text{нара}}} = RTlnp +$ постоянная интегрирования. При равновесии $G_{_{\text{кристалла}}} = RTlnp_{_{0}} +$ та же постоянная, где $p_{_{0}} -$ равновесное давление пара. Итак,

$$\Delta G = G_{\text{пара}} - G_{\text{кристалла}} = \text{RTlnp}/\text{p}_{o} \approx \text{RT}\Delta\text{p}/\text{p}_{o}.$$

Для идеального раствора в двухкомпонентной системе можно давление заменить на концентрацию растворенного вещества с, тогда $\Delta G = \Delta \mu = \mu_{pactвоpa} - \mu_{кристалла} = RTlnc/c_o \approx RT\Delta c/c_o$, где с_о – растворимость (концентрация насыценного раствора). Концентрацию раствора можно выражать в разных единицах, соответственно, разные значения будет иметь и величина химического потенциала.

В случае неидеальности газа или раствора давление заменяется на фугитивность, а концентрации – на активности $a: a = \gamma c$, где $\gamma - коэффициент активности. Эти величины в некоторых случаях можно рассчитать или определить экспериментально.$

Величина $\sigma = \Delta \mu/RT = lnc/c_o$ называется пересыщением, а величина s = $(c - c_o)/c_o$ – относительным пересыщением.

В случае химической реакции между п веществами A_i (например, $v_1A_1+v_2A_2+...+v_{n-1}A_{n-1} \leftrightarrow v_nA_n$, где v_i – стехиометрические коэффициенты (в левой и правой части уравнения реакции они берутся разного знака)) можно записать меру отклонения от равновесия при постоянных р и T в виде $\Delta G = \sum v_i \Delta \mu_i = 0$, где сумма берется по всем веществам. Тогда пересыщение

$$\sigma = \ln \{ \prod [\mathbf{A}_i]^{\mathbf{v}_i} / \prod [\mathbf{A}_i]^{\mathbf{v}_i} \} ,$$

где произведения (П) берутся по всем веществам, а квадратными скобками обозначены их концентрации (активности). Логарифм величины, стоящей в знаменателе, называется константой равновесия реакции (обозначается K), индексом ноль обозначены равновесные концентрации (активности).

Кристаллизационное давление. Рассмотрим случай, когда в системе есть дополнительный параметр. Например, пусть на одной поверхности (площадью S) находящегося в растворе кристалла стоит гиря весом P, а другие поверхности заклеены (р и T постоянны). Если dn_p молей перейдет из раствора в кристалл и гиря поднимется на высоту dh, то $\Delta G = \mu_p dn_p + \mu_k dn_k + Pdh$, и dh = $\nu dn_k/S$, где ν – молекулярный объем и dn_p = $-dn_{\kappa}$. Обозначим давление гири на кристалл (и кристалла на гирю) через $\pi = P/S$, тогда при равновесии $\Delta G = 0$ и $\mu_p - \mu_{\kappa} = \pi \upsilon$, $\pi = RT\sigma/\upsilon$.

Оценим величину этого давления. При R = $8 \cdot 10^7$ эрг/(моль·градус), T = 300K, v = 50 см³/моль, $\sigma = 0.01$, $\pi = 5 \cdot 10^6$ эрг/см³ (дин/см²) = 5 кг/см².

Аналогично можно рассчитать изменение температуры плавления, если кристалл находится в конденсаторе под определенным напряжением.

Правило фаз Гиббса. Это правило позволяет определить максимальное число фаз, которое может сосуществовать в системе с данным числом компонентов.

Пусть при постоянных температуре и давлении в k-компонентной системе сосуществует n фаз, в каждой из которых имеются все компоненты. Тогда можно записать систему уравнений

$$\begin{array}{l} \mu_{l}{}^{'}=\mu_{l}{}^{''}=\ldots=\mu_{l}{}^{n} \\ \{\ldots,\ldots,\mu_{k}{}^{'}=\mu_{k}{}^{''}=\ldots=\mu_{k}{}^{n} \end{array} \right\} \; .$$

Число уравнений в этой системе равно k(n - 1). Число переменных равно 2 + n(k - 1). Здесь двойка учитывает р и T, а значение k - 1 следует из того, что сумма концентраций всех компонентов постоянна. Если р (или T) не изменяются, то двойку следует изменить на единицу. Разница между числом переменных и числом уравнений дает число степеней свободы

$$f = 2 + k - n$$
.

Ответ будет тем же, если в некоторые фазы входят не все компоненты, так как при этом число переменных и число уравнений изменится на одну и ту же величину. Максимальное число сосуществующих фаз находится из условия f = 0.

Если состав двух фаз одинаков, то число переменных уменьшается на k - 1, тогда f = 3 - n. Если состав трех фаз одинаков, то f = 4 - k - n. Это означает, что 2 или 3 фазы одинакового состава могут сосуществовать только в однокомпонентной системе.

Поясним понятие числа степеней свободы на примере. Положим в стакан с водой при постоянном давлении ложку сахара. В такой системе k = 2, n = 1 и f = 2. Это означает, что система останется однофазной

(сладкая вода), если (в определенных пределах) добавить еще сахара или изменить температуру. Если же в стакан с сахарным песком влить ложку воды, то k = 2, n = 2 и f = 1. Теперь у системы лишь одна степень свободы: нельзя независимо друг от друга изменять температуру или добавлять воду (изменять концентрацию раствора), чтобы в системе оставались две фазы.

Правило фаз применимо только для фазовых переходов 1 рода (когда каждая фаза характеризуется своим уравнением состояния).

Построение фазовых диаграмм. Теоретическое построение реальной фазовой диаграммы даже однокомпонентной системы, не говоря уж о двух- и трехкомпонентных, пока невозможно. Основной экспериментальный метод – термический анализ либо термография, когда фиксируются изменение температуры при нагревании и охлаждении вещества и эндо- и экзотермические тепловые эффекты. Используется то обстоятельство, что в нонвариантных точках температура остается постоянной, а при других изменениях числа степеней свободы на кривых температура-время наблюдается излом. Другой популярный метод – наблюдение в микроскоп за кристаллизацией или плавлением при изменении температуры. Применяется также рентгеновский фазовый анализ в камерах, позволяющих изменять температуру. Вообще говоря, годится любой прибор или метод измерения связи состав-свойство. Во всех случаях важно достигнуть равновесия в системе «сверху и снизу», чтобы убедиться в надежности полученных результатов.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

Однокомпонентные системы

В однокомпонентной системе три параметра: v, p и T, причем лишь два из них независимы. Обычно диаграмму строят в координатах p,T, как это показано на рис. 1.

В однофазных областях (f = 2) имеет место бивариантное равновесие. Кривые сосуществования двух фаз (f = 1) – это моновариантное равновесие. Уравнения этих кривых легко получить. При равновесном переходе вещества из одной фазы в другую изменения G для обеих фаз одинаковы: $dG_1 = dG_2$

$$\begin{split} -S_1 dT + v_1 dp &= -S_2 dT + v_2 dp, \\ dp/dT &= (S_1 - S_2)/(v_1 - v_2) = Q/T(v_1 - v_2). \end{split}$$

При нонвариантном равновесии (f = 0) сосуществуют три фазы – это тройная точка. Если в системе образуются две твердые фазы разной структуры, то тройных точек будет три. На рис. 1 справа показана также метастабильная тройная точка для фазы T_2 , расположенная на пересечении трех метастабильных участков двухфазных кривых.

Кривая сосуществования газа (Г) и твердой фазы (Тв) начинается при абсолютном нуле температур, и в соответствии с третьим законом термодинамики ее наклон там равен нулю (S и T = 0). Моновариантная кривая Г-Ж (жидкость) заканчивается в критической точке, где $v_1 = v_2$ и Q = 0. Чем заканчивается кривая равновесия Тв-Ж остается неясным: с одной стороны, у жидкости и твердого вещества разная структура, с другой, есть данные, что твердая фаза может аморфизироваться, и кривая при T = 0 имеет вертикальную касательную (парадокс Таммана).

Между твердыми фазами возможны два типа полиморфных фазовых превращений, как это поясняется на рис. 2.



Рис. 1. Фазовые диаграммы однокомпонентной системы с одной (слева) и двумя (справа) твердыми фазами

Пусть кривые G(T) первой и второй твердых фаз пересекаются при температуре T_n , где в отсутствие жидкости происходит фазовый переход: ниже T_n устойчива фаза TB_1 , так как ее термодинамический потенциал меньше, а выше $T_n - \phi$ аза TB_2 . Это энантиотропный фазовый переход. Он происходит, если температура плавления твердых фаз выше температуры фазового перехода, т.е. в случае, когда термодинамический потенциал жидкости изменяется по кривой \mathcal{M}_1 . Заметим, что кривые G(T) для жидкости больше, чем энтропия твердой фазы.

Если G(T) жидкости пересекает кривые твердых фаз ниже T_n , то TB_1 плавится до образования TB_2 (случай \mathcal{K}_2). Тем не менее фаза TB_2 существует, и ее можно получить быстрым охлаждением \mathcal{K}_1 . В таком случае говорят о монотропном фазовом переходе. Из TB_2 фазу TB_1 получить невозможно.



Рис. 2. Схема, поясняющая два типа полиморфных фазовых превращений

Двухкомпонентные системы

Общие замечания. В такой системе – 4 параметра: p, T, v, x, из них три независимых. Для построения диаграммы необходимо ее трехмерное изображение. Обычно строят сечения ТХ при постоянном давлении, лишь в случае большой разницы в летучести (температуры кипения) компонентов необходимо трехмерное построение.

Для изображения составов используют так называемые барицентрические координаты, в которых сумма концентраций обоих компонентов равна единице или 100%, т.е. весовые или мольные доли или проценты. В таких координатах имеет место правило рычага, позволяющее определить состав смеси двух фаз. Пусть имеется два состава массой м₁ и м₂ с концентрацией с₁ и с₂. Требуется найти состав их смеси.

$$M_1, C_1$$
 M, C M_2, C_2

Легко видеть, что м = $M_1 + M_2$ и см = $c_1M_1 + c_2M_2$, следовательно, $M_1(c - c_1) = M_2(c_2 - c)$. Таким образом, состав смеси находится в положении центра тяжести обеих масс и расположен на той же прямой, где и исходные составы.

Термодинамический потенциал есть величина аддитивная, поэтому G механической смеси двух веществ изображается прямой, соединяющей их потенциалы. Если вещества растворимы друг в друге в любых соотношениях, то это означает, что их раствор более устойчив, чем механическая смесь, и кривая зависимости G от состава раствора должна во всех точках располагаться ниже упомянутой прямой (рис. 3).

Отметим, что для идеального раствора

$$G = RTx \ln x + RT(1 - x)\ln(1 - x),$$

и при малых концентрациях A или B (x = 0 или 1) кривые G_{раствора}(x) имеют вертикальные касательные. Ниже приводится ряд схем, характеризующих вывод и общий вид диаграмм состояния. Эти рисунки взяты из книги В.Я. Аносова и др. (см. предисловие), на них это обстоятельство не учтено и не показано, что, однако, несущественно для правильного понимания изображенных рисунков.

Распад растворов. При понижении температуры жидкий или твердый непрерывный раствор может оказаться неустойчивым и рас-



Рис. 3. Зависимость термодинамического потенциала от состава компонентов для их смеси и раствора

пасться на два. Это означает, что компоненты станут ограниченно растворимыми друг в друге (рис. 4).

Если кривая $G_{pаствора}$ начнет изгибаться вверх, то к ней можно будет провести касательную. Это означает, что устойчивой в системе будет механическая смесь двух твердых растворов состава α и β . Непрерывные твердые (или жидкие) растворы останутся лишь на участках $A\alpha$ и β B.

На диаграмме T(x) началу изгиба G_{раствора} и появлению двух точек перегиба соответствует верхняя критическая точка, отвечающая за





температуру начала распада твердого раствора. При дальнейшем понижении температуры от $T_1 \kappa T_3$ область ограниченной растворимости компонентов будет расширяться. Вид такой диаграммы показан на рис. 5. Следует отметить, что возможна и другая ситуация, когда распад раствора на два происходит не при понижении температуры, а при ее повышении. Тогда будет наблюдаться нижняя критическая точка. Кроме того возможно и появление двух критических точек: верхней и нижней. В этом случае область распада на диаграмме T(x)ограничена замкнутой кривой.

Система с эвтектикой. Это случай, когда компоненты в любых соотношениях полностью растворимы в жидкой фазе и совершенно не растворяются в твердой. При высокой температуре устойчива жидкая фаза и ее кривая G(T) расположена ниже прямой термодинамического потенциала смеси твердых фаз. При низкой температуре ситуация обратная. Поэтому при понижении температуры обе линии



Рис. 5. К выводу диаграммы с распадом непрерывного раствора



Рис. 6. Вывод диаграммы с эвтектикой

сначала касаются в одной точке: на рис. 6 это точка T_2 – температура плавления кристаллов В. Затем вплоть до T_3 (температуры плавления кристаллов А) пересечение происходит в одной точке и можно провести показанную на рисунке касательную. В этой области температур между составом жидкости в точке касания и кристаллами В существует равновесие, т.е. кривая T(x), называемая кривой ликвидуса, есть кривая растворимости кристаллов В. Ниже T_3 вплоть до T_5 пересечение линий термодинамического потенциала происходит в двух точках, и появляется область сосуществования кристаллов А и жидкости. При температуре T_5 линии термодинамического потенциала касаются друг друга и имеет место трехфазное – нонвариантное равновесие (f = 1 + 2 - 3 = 0). Точка касания называется эвтектической точкой. При более низких температурах в системе существует только механическая смесь двух твердых фаз. Если при температуре эвтектики продолжать подводить или отводить тепло, температура в системе не будет меняться, пока все твердое не расплавится или жидкость не затвердеет.

Таким образом, на этой фазовой диаграмме имеются поля существования жидкости, жидкости и кристаллов и смеси двух твердых фаз. Легко проследить как процесс охлаждения расплава (или раствора) любого состава, так и процесс нагревания твердых фаз. Так, последняя капля жидкости при охлаждении и первая капля при нагревании твердого всегда будет иметь эвтектическую концентрацию. Используя правило рычага и зная состав системы, можно определить, сколько жидкости и кристаллов находится в равновесии при данной температуре.

Диаграммы с эвтектикой весьма распространены. В частности система $NaCl - H_2O$ относится к этому типу, поскольку вода не входит в состав кристаллов соли. Ее эвтектическая температура – около -17°C, и в этой точке состав примерно равен 20 вес.% NaCl. Поэтому в гололед снег посыпают солью. Поскольку температура эвтектики существенно ниже температуры замерзания воды, лед начинает таять.

Твердые и жидкие растворы. Вывод этих диаграмм показан на рис. 7. Когда в высоко- и низкотемпературных фазах компоненты образуют раствор при любом составе исходной смеси, при охлаждении возможны три случая: (1) кривые G(x) пересекаются в одной точке, (2 и 3) кривые пересекаются в двух точках, причем касание происходит в начале (2) или в конце (3) охлаждения. Других вариантов диаграмм быть не может. Кривая T(x), характеризующая состав твердой фазы, находящейся в равновесии с жидкой (кривая ликвидуса), называется кривой солидуса.

Неограниченные твердые растворы образуются, если структура А и В одинакова, а атомные радиусы мало отличаются (< 10–15%). Между жидкостью и газом всегда имеет место первый случай. Третий случай имеет место, в частности, для системы жидкость – газ в случае раствора воды (А) и этилового спирта (В). Точка М' называется азеотропной и соответствует 96 вес.% спирта.

Ограниченная растворимость компонентов в твердой фазе. Возможны два варианта пересечения кривых термодинамического потен-



Рис. 7. Три случая фазовых диаграмм с образованием твердых растворов

циала жидкой и твердой фаз: трехфазное равновесие наступает, когда G жидкости пересекает G твердого в двух точках (рис. 8 справа) или в одной (рис. 8 слева).

Введем понятие равновесного коэффициента распределения примеси между твердой и жидкой фазами: $k_0 = C_y/C_w$, где C_v и C_w – концентрация примеси в твердой и жидкой фазе. При малом содержании примеси (меньше нескольких процентов) соответствующие участки кривых ликвидуса и солидуса можно аппроксимировать прямыми линиями. Это означает, что величина k_0 является постоянной и не зависит от концентрации примеси (разумеется лишь там, где принятая аппроксимация справедлива). Величина k_0 может быть как меньше, так и больше единицы. Так, концентрация примеси А в кристаллах В на приведенных рисунках меньше, чем в жидкости; концентрация



Рис. 8. Ограниченная растворимость компонентов в твердой фазе

примеси В в кристаллах А на правом рисунке меньше, а на левом больше, чем ее содержание в жидкой фазе.

В неравновесных условиях коэффициент распределения примеси зависит от ряда факторов и отличается от k_0 .

Полиморфные переходы. Если кристаллы компонента А испытывают полиморфный переход при температуре Т₁ и обе модификации образуют твердые растворы с компонентом В, то возможны два случая. На рис. 9 слева компонент В повышает температуру фазового перехода, на рис. 9 справа – понижает.

Образование химических соединений. Когда образующееся соединение (С) плавится без разложения, фазовая диаграмма такой системы представляет собой сумму двух диаграмм А+С и С+А, как это видно на рис. 10 слева. Такое плавление называется конгруэнтным.



Рис. 9. Полиморфный переход при образовании твердых растворов



Рис. 10. Конгруэнтное и инконгруэнтное плавление соединения С

Кривизна максимума кривой ликвидуса соединения С зависит от степени диссоциации его расплава. Если диссоциации нет – состав расплава в системах A+C и C+A совершенно разный, и максимум является сингулярной точкой.

Если при нагревании двойного соединения оно разлагается на кристаллы В и жидкость, то такое плавление называется инконгруэнтным, а температура разложения называется перитектической (см. рис. 10 справа). В перитектической точке (как и в эвтектической) имеет место нонвариантное равновесие трех фаз, и несмотря на подвод или отвод тепла, температура будет оставаться постоянной, пока одна из фаз (кристаллы С или жидкость) не исчезнет. Если охлаждать расплав состава С, то сначала будут выпадать кристаллы В, а при достижении перитектической температуры начнется реакция между расплавом и кристаллами В с образованием кристаллов С.

Система с летучим компонентом. Это случай, когда сильно (на сотни и более градусов) отличаются температуры кипения компонентов. Например, вода и соль или вода и окисел. Такое имеет место в природе и при гидротермальном выращивании кристаллов, в частности, синтетического кварца.

На рис. 11 показаны диаграммы с эвтектикой типа вода-соль при постоянном давлении p₁ (слева) и p₂ < p₁ (справа). При уменьшении давления температура плавления меняется незначительно, а температура кипения существенно уменьшается. Поэтому кривые равновесия газа и жидкости перемещаются в область более низких температур и могут достигнуть кривой ликвидуса компонента А. Возникает трехфазное равновесие между твердым А, жидкостью состава С и газовой фазой состава Р при температуре А''' (см. диаграмму справа). Такая же ситуация имеет место при температуре A^{IV} (точки R и Q). В промежутке между этими температурами твердая фаза находится в равновесии с газом. Жидкость состава С содержит много летучего компонента, и в ней велики внутренние напряжения, поэтому при охлаждении она вскипает. Это явление называется ретроградным кипением. Таким образом, если нагревать твердую смесь компонентов А (соль) и В (лед), при некоторой температуре появится капля раствора эвтектического состава (Е). После полного плавления льда раствор соли будет нагреваться дальше и при температуре А^{IV} начнет кипеть. В образующемся паре будет присутствовать компонент А. Когда жид-



Рис. 11. Система с летучим компонентом В при разном давлении

кость выкипит, температура продолжит расти и содержание A в газовой фазе будет увеличиваться. При температуре A'' вновь появится жидкость.

Построив подобные диаграммы при разных давлениях, можно получить полную pTx-диаграмму. Заметим здесь, что трехфазная кривая (Ж+Г+А) в координатах pT должна иметь экстремум. Действительно, dp/dT = Q/T Δv . Величина Δv всегда больше нуля, так как газ имеет большой объем. Теплота же процесса превращения жидкости в газ и твердую фазу зависит от состава жидкости и газа $Q = N_A Q_{плавления} - N_B Q_{кипения}$, здесь N_A и N_B – количества компонентов в жидкости. Без большой погрешности можно считать, что газ почти целиком состоит из летучего компонента. Поэтому для жидкости некоторого состава Q и dp/dT равны нулю.

Полная диаграмма состояния и ее проекции показаны на рис. 12.

При еще большей разнице в летучести компонентов (например, в системе кварц-вода) критическая кривая, соединяющая в двухкомпонентной системе критические точки однокомпонентных систем, пересекает в нижней (Р) и верхней (Q) точках поверхность сосуществования жидкой, твердой и газообразной фаз. Последняя будет разделена на две части, между которыми располагается область флюидов. Верх-



Рис. 12. Трехмерная диаграмма двойной системы с летучим компонентом (A) и ее проекции на координатные плоскости

нюю критическую точку экспериментально часто не удается обнаружить, но несомненный признак ее существования – явление ретроградной растворимости твердой фазы в жидкой, когда при повышении температуры увеличение растворимости сменяется ее уменьшением. В автоклаве растворимость кварца в воде начинает снижаться выше 234°С, а параметры критической точки (Р) практически совпадают с параметрами критической точки воды. Определить положение верхней критической точки пока не удалось.

Трехкомпонентные системы

Общие замечания. Такая система характеризуется пятью параметрами: p, T, v, x₁ и x₂, четыре из которых являются независимыми. Проще всего рассматривать трехмерные сечения фазовой диаграммы при постоянном давлении и использовать проекции на плоскость, фиксирующую концентрации компонентов. В соответствии с правилом фаз (f = 1 + 3 - n) на трехмерной диаграмме равновесие двух фаз изображается поверхностью, трех – линией, четырех – точкой.

Для изображения составов обычно используют равносторонний треугольник, обладающий тем свойством, что сумма длин нормалей из любой точки внутри треугольника к его сторонам равна высоте треугольника. Концентрации компонентов, выраженные в массовых или молярных процентах, равны длине нормали к стороне треугольника, противоположной его вершине, характеризующей данный компонент. Для смеси пары составов по-прежнему справедливо правилс рычага. Легко видеть также, что состав смеси трех веществ находится как центр тяжести их масс.

На проекциях трехмерных диаграмм наносятся линии изотерм, сосуществования трех фаз, нонвариантные точки, и проводится так называемая триангуляция. Последняя необходима, так как кристаллизация расплава, фигуративная точка которого расположена в каком-либс треугольнике, должна закончиться в той нонвариантной точке, где сходятся поля кристаллизации фаз, находящихся в вершинах этого треугольника. Поясним сказанное на примере образования двух двойных конгруэнтно плавящихся химических соединений D₁ и D₂ (рис. 13).

Правильный выбор между правой и левой схемами должен быть сделан экспериментально. Например, если при охлаждении расплава, фигуративная точка которого расположена на прямой BD₂, кристаллизуется смесь В и D₂, правильна левая схема, в противном случае – правая.



Рис. 13. Возможные варианты триангуляции при образовании двух двойных соединений

Вывод различных возможных фазовых диаграмм аналогичен описанному выше для двухкомпонентных систем. Однако теперь изображение термодинамического потенциала механической смеси трех фаз будет представлено не прямой, а плоскостью. Непрерывный раствор этих фаз изображается поверхностью, во всех своих точках выгнутой в сторону меньших температур и расположенной ниже упомянутой плоскости. Из-за громоздкости соответствующих рисунков основные типы диаграмм приводятся без вывода.

Диаграмма с эвтектикой. Общий вид трехмерного сечения такой диаграммы при постоянном давлении показан на рис. 14.

Три поверхности ликвидуса пересекаются в нонвариантной эвтектической точке. Расплав состава *l* (на проекции диаграммы этот состав обозначен точкой), охлаждаясь, достигает поверхности сосуществования кристаллов A и жидкости. Начинается кристаллизация компонента A. При дальнейшем охлаждении (обозначенном стрелками) количество кристаллов и оставшейся жидкости можно определить по правилу рычага на двумерной диаграмме. Достигнув пересечения с поверхностью кристаллизации компонента C, из расплава начинается совместная кристаллизация A и C. Состав расплава теперь изменяется по кривой упомянутого пересечения. В эвтектической точке при постоянной температуре вплоть до исчезновения расплава происходит кристаллизация трех компонентов.



Рис. 14. Трехмерное сечение тройной диаграммы с эвгектикой при постоянном давлении

Двойные и тройные соединения. Примеры диаграмм с такими соединениями показаны ниже. Но сначала необходимо пояснить, какие возможны типы нонвариантных точек, обозначенных на схемах буквой L. Их три: один эвтектический и два перитектических, когда между жидкостью и одной или двумя твердыми фазами происходит реакция.



Кроме того, показанная на рис. 15 схема демонстрирует два типа кривых, описывающих сосуществование (равновесие) жидкости и



Рис. 15. Схемы кривых равновесия жидкости и двух твердых фаз: конгруэнтной (слева) и инконгруэнтной (справа)

двух твердых фаз. В первом случае при понижении температуры, которое обозначается одной стрелкой на кривой, происходит кристаллизация двух фаз, во втором – идет реакция между жидкостью и одной из твердых фаз. В последнем случае направление понижения температуры на кривой или ее участке обозначается двумя стрелками. На левом рисунке показан процесс кристаллизации жидкости при ее охлаждении от точки 1 до точки 2. Кривая разделяет поля кристаллизации веществ А и В, состав которых обозначен точками на прямой внизу схемы. Так как исходный и конечный состав жидкости известен, то проведя между точками 1 и 2 прямую до пересечения с липией АВ, определяем состав выделившихся твердых фаз. Если точки 1 и 2 расположены близко друг к другу, то состав выделяющихся при данной температуре фаз определится по пересечению касательной к кривой состава жидкости с линией АВ. Если касательная пересекает ось составов в точке В или правее нее, то жидкость взаимодействует с А и образуется В. Этот участок кривой называется перитектическим.

Теперь можно рассмотреть возможные типы диаграмм (рис. 16).

На рис. 16 I показан случай, когда в двухкомпонентной системе АВ вещество А испытывает полиморфный переход. В трехкомпонентной системе область кристаллизации модификации Аα ограничена линией К'К.

Рис. 16 II – случай образования конгруэнтно плавящегося двойного соединения D. Линия CD называется сингулярной секущей. В сечении температура – состав она представляет собой диаграмму двухкомпонентной системы CD с простой эвтектикой в точке Е'. Отметим, что существует правило соединительной прямой: если прямая, соединяющая составы двух твердых фаз, пересекает линию или продолжение линии составов жидкости, разделяющую поля кристаллизации этих фаз, то температура падает в обе стороны от точки пересечения.

На рис. 16 III и 16 IV показаны случаи плавящегося с разложением двойного соединения D. Теперь линия CD является квазибинарным сечением. Если рассматривать двухкомпонентную диаграмму CD, то в ней соединение D может появиться лишь в самом конце кристаллизации, причем наряду с фазами C и D образуется фаза A. В первом случае на диаграмме имеется перитэктическая нонвариантная точка P, во втором – эта точка является эвтектической (E_1). На рис. 16 V и 16 VI показаны другие варианты фазовых диаграмм с двойным ин-



Рис. 16. Типы трехкомпонентных диаграмм с двойными и тройными соединениями

конгруэнтно плавящимся соединением с перитектическими точками в положении оппозиции (точки двойного подъема).

Рис. 16 VII – случай образования тройного соединения, плавящегося без разложения. Такая диаграмма может быть получена простым соединением трех диаграмм эвтектического типа: ABD, ACD и BCD. На рис. 16 VIII – диаграмма системы с тройным инконгруэнтно плавящимся соединением с нонвариантной точкой в положении оппозиции к треугольнику ADB.

Изотермы растворимости. Ниже приведены некоторые типы таких диаграмм. На рис. 17 слева – поля кристаллизации в растворителе А соединений В и С, отмеченных линиями (они называются конодами), соединяющими кривые растворимости с составом этих соединений. Это двухфазные области. Точка е, называемая эвтоникой, характеризует состав раствора, насыщенного как В, так и С. Фигуративные точки составов внутри треугольника ВеС лежат в области сосуществования трех фаз. Слева – однофазная область ненасыщенных растворов.



Рис. 17. Типичные изотермы растворимости

Два следующих рисунка – случаи образования между В и С двойного соединения D, которое растворяется без разложения (схема в середине) или при растворении разлагается с образованием кристаллов С (схема справа). Если взять ненасыщенный раствор, состав которого лежит на прямой AD, и при постоянной температуре испарять растворитель, то при полном испарении в первом случае останутся только кристаллы D, а во втором – смесь кристаллов С и D.

Ниже (рис. 18) показано схематическое изображение кривой растворимости кристалла, содержащего третий компонент, типичное для нестехиометрических растворов. Известно правило: если изотерма растворимости имеет сингулярный минимум, то это доказывает отсутствие образования твердых растворов, т.е. кристалл всегда имеет стехиометрический состав, независимо от того, из раствора какой стехиометрии он кристаллизовался.

В заключение поясним процесс кристаллизации соли из смешанного растворителя, в данном примере из смеси воды и спирта. Опи-



Рис. 18. Сингулярный минимум на изотерме растворимости



Рис. 19. Схема изотермы растворимости соли в смеси двух растворителей

шем, что будет происходить, если в насыщенный при данной температуре раствор соли в воде добавлять спирт. Сначала растворимость соли уменьшается, и фигуративная точка на прямой, соединяющей состав насыщенного водного раствора и спирта, попадает в область пересыщенных растворов, из которых выделяются кристаллы соли. Концентрация соли в растворе все время уменьшается. Количество вышавших кристаллов увеличивается, достигает максимума, и затем уже выделившаяся соль растворяется. При большем количестве добавленного спирта вся соль растворится, и раствор становится ненасыщенным (рис. 19).

ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Простые соображения о том, что при любом самопроизвольном процессе свободная энергия системы должна уменьшаться, и чем она ниже, тем устойчивее система, позволяют вывести все возможные типы фазовых диаграмм. Однако обратим внимание на следующее обстоятельство. Когда при охлаждении фигуративная точка состава расплава или раствора достигает кривой ликвидуса, это означает, что в равновесии находятся две фазы – жидкая и твердая. Но твердой фазы еще нет! Как же тогда при дальнейшем охлаждении сможет изменяться состав жидкости? На этот вопрос рассмотрение фазовых диаграмм не дает ответа.

Изменение термодинамического потенциала при образовании новой фазы. Для образования зародышей новой фазы необходимо создать пересыщение (или переохлаждение) жидкости или пара. Тогда в результате флуктуационного присоединения и отрыва частиц становится возможным образование комплекса частиц (зародыша) объемом v и с поверхностью S. Именно образование новой поверхности раздела со свободной удельной поверхностной энергией α (эрг/см²) является препятствием для кристаллизации или конденсации. Изменение термодинамического потенциала в таком процессе равно

$$\Delta G = -\Delta \mu v / \Omega + \alpha S,$$

где Ω – мольный (или молекулярный) объем частицы в новой фазе, $\Delta \mu = RT\sigma$ (или $kT\sigma$). Объем зародыша $v = \gamma r^3$, поверхность $S = 3\gamma r^2$, где $r - радиус зародыша, \gamma - коэффициент формы: для шара <math>\gamma = 4\pi/3$, для куба $\gamma = 8$ (сторона куба l = 2r). При малых $r \Delta G$ растет, при больших – уменьшается, таким образом, на зависимости $\Delta G(r)$ должен быть максимум при некотором критическом радиусе $r_s = 2\Omega\alpha/\Delta\mu$ и $\Delta G_{max} = \alpha S_s/3$ $(S_{e} - поверхность зародыша критического радиуса). Эта зависимость имеет следующий вид при постоянной величине <math>\sigma$ в объеме среды (рис. 20):



Рис. 20. Изменение свободной энергии при гомогенном образовании зародышей новой фазы

Оценим величину критического радиуса:

при R = $8,3 \cdot 10^7$ эрг/(моль-град), T = 300 K, $\Omega = 60$ см³/моль, $\alpha = 20$ эрг/см², получим $r_c = 10^{-7}/\sigma$ см, $\Delta G_{_{MaKC}}/kT = 40/\sigma^2$ (для зародыша в форме кубика в расчете на 1 молекулу).

При r < r_c зародыши растворяются, так как при самопроизвольном процессе ΔG должно уменьшаться, при r = r_c они находятся в неустойчивом равновесии со средой (при заданном в ней пересыщении σ) и лишь при r > r_c растут. Из приведенных оценок видно: 1) гомогенное образование зародышей при малых σ (меньше 6–7) практически невозможно, так как $\Delta G_{maxc}/kT$ много больше единицы, и величина r_c слишком велика; 2) при большом пересыщении (σ больше единицы) критический радиус сравним или даже меньше размера молекул, и в этом случае все сказанное теряет смысл, так как для таких частиц понятие поверхностной энергии неприменимо. Правда расчеты изменения ΔG для комплекса из нескольких (n) шарообразных молекул на подложке показывают, что $\Delta G(n)$ изменяется неплавно (имеются максимумы и минимумы), но в целом подобно рис. 20. Есть еще одна нерешенная проблема. Приведенные выше расчеты предполагали, что объем раствора велик по сравнению с размером возникающих частиц, и пересыщение остается постоянным. Если же объем раствора мал, то по мере кристаллизации при некотором $r > r_c$ пересыщение упадет до нуля, и на кривой $\Delta G(r)$ появится минимум. При еще меньшем объеме радиус зародыша может не достигнуть критического из-за резкого уменьшения σ .

Здесь возникает вопрос: как зависит растворимость, а, следовательно, и пересыщение от объема раствора. Имеются данные, показывающие, что в пленке раствора на поверхности кристалла растворимость растет при уменьшении толщины пленки. Речь, правда, идет о пленках толщиной не более 10–20 нанометров. Известно также, что в малых каплях дождя растворимость поваренной соли больше, чем в больших объемах. Характер зависимости растворимости от объема остается пока неизвестным.

Приведем здесь один из фактов, свидетельствующих о большей растворимости в тонкой пленке. Речь идет о росте кристалла дигидрофосфата калия во влажной среде. Кристалл находился в герметичной ячейке атомно-силового микроскопа, и рядом с ним помещалась мокрая ватка. При сканировании обнаружилось, что в этих услови-



Рис. 21. Рост хорошо растворимого в воде кристалла в среде с относительной влажностью 100%

ях вместо растворения наблюдается рост. Размер приведенного на рис. 21 изображения – 10×10 мкм, и оно снято через 10 минут после сканирования участка размером 5×5 мкм. Очевидно, что под действием измерительной иглы, окруженной мениском раствора с той же концентрацией, что на остальной поверхности грани кристалла (размером 2×2 мм), толщина слоя раствора увеличивается, и пересыщение растет в результате уменьшения растворимости.

Можно было бы предположить, что рост во влажной среде вызван иным влиянием измерительной иглы микроскопа: ее большей температурой, давлением на поверхность или вогнутой формой мениска жидкости. Однако эти факторы должны приводить к растворению, а не росту кристалла.

При большом пересыщении, например, при химической реакции, приводящей к образованию малорастворимого соединения, возникают либо аморфные частицы, либо кристаллы очень малых размеров. Какие частицы образуются при испарении воды из тонких пленок раствора, почти не изучено.

Влияние кривизны поверхности. Рассмотрим теперь, как зависит пересыщение ($\sigma = \Delta \mu/RT$, или $\Delta \mu/kT$, или просто $\Delta \mu$, где R – газовая постоянная, а k – константа Больцмана) от радиуса кривизны или размера частицы для случая, когда можно пользоваться понятием поверхностной энергии. В пересыщенном растворе зародыш критического размена находится в равновесии со средой, и его растворимость равна концентрации раствора. Небольшое увеличение размера приводит к росту кристалла, это означает, что с ростом размера растворимость уменьшается. Найдем эту зависимость. Пусть в условиях равновесия к частице радиуса г присоединилось dN молекул, и ее объем и поверхность изменились на величины dv = $3\gamma r^2 dr = \Omega dN$ и dS = $6\gamma rdr$ (рис. 22) Изменение свободной энергии в равновесном процессе равно нулю:

 $\Delta G = -\Delta \mu dN + \alpha dS = 0$, следовательно, $\Delta \mu = 2\Omega \alpha/r$.

Здесь $\Delta\mu(r) = \Delta\mu(r = \infty) - 2\Omega\alpha/r$ или $\Delta\mu(r) = \Delta\mu(r = \infty)[1 - r_c/r]$. Это формула Гиббса–Томсона, показывающая зависимость пересыщения от радиуса кривизны или размера частицы:

$$\sigma(\mathbf{r}) = \sigma(\mathbf{r} = \infty)[1 - \mathbf{r}/\mathbf{r}].$$



Рис. 22. К выводу формулы Гиббса-Томсона

Оценим, насколько велик этот эффект при разных значениях r/r:

r _c /r	$\sigma(r)/\sigma(r = \infty)$	$c_o(r)/c_o(r=\infty)$
0,1	0,9	1,1
0,01	0,99	1,01

Видно, что зависимость растворимости от кривизны (размера) заметналишь при малом увеличении г по сравнению с г_с (до примерно 10). Лишь при малых пересыщениях, когда критический радиус относительно велик, эффект проявляется в достаточно широком интервале размеров кристаллов и капель жидкости. Большая растворимость маленьких кристаллов и большее давление насыщенного пара у малых капель приводят к перекристаллизации: растворению мелких и росту крупных кристаллов, или к объединению мелких капель в крупные.

Рассмотренное равномерное присоединение dN частиц ко всей поверхности энергетически выгоднее образования локального нароста, так как приводит к меньшему росту величины αdS. Но образование нароста, особенно на частицах неправильной формы, также возможно.

Равновесная форма кристаллов. В условиях равновесия с раствором все грани кристалла имеют одинаковую растворимость. При отсутствии равновесия их скорость роста и растворения уже зависит от размера грани, если различна их поверхностная энергия. Эти соображения позволяют говорить о равновесной форме образовавшегося кристалла. Полученные результаты приведены здесь без вывода.

Если участок поверхности имеет два главных радиуса кривизны ($\mathbf{R}_1 \mathbf{u} \mathbf{R}_2$), то $\Delta \mu = \Omega \alpha (1/\mathbf{R}_1 + 1/\mathbf{R}_2)$. Если к тому же поверхностная энергия зависит от ориентации на поверхности, то есть от углов ϕ_1 и ϕ_2 , то связанная с размером величина $\Delta \mu$ имеет вид полученной Херрингом формулы, вывод которой есть у А.А. Чернова (см. предисловие):

$$\Delta \mu = \Omega[(1/R_1)(\alpha + d^2\alpha/d\phi_1^2) + (1/R_2)(\alpha + d^2\alpha/d\phi_2^2)].$$

Решение этого уравнения при известных значениях вторых производных и постоянных $\Delta \mu$ и Ω дает зависимость главных радиусов кривизны от углов ϕ_1 и ϕ_2 . Это и есть равновесная форма кристалла.

Переписав полученное выше выражение для $\Delta \mu$, получим формулу Вульфа–Брегга, которая также позволяет определить равновесную форму:

$$\Delta \mu/2\Omega = \alpha/r = \text{const.}$$

Из этой формулы следует, что расстояние от произвольной точки внутри кристалла до его граней (r) пропорционально поверхностной энергии этих граней: чем меньше это расстояние и, следовательно чем больше грань, тем меньше ее поверхностная энергия и тем медленнее она растет.

Скорость образования зародышей (*J*, шт/(см³·сек)). Естественно считать, что чем больше пересыщение, меньше размер критического зародыша и величина энергетического барьера для образования зародышей, тем быстрее они возникают:

$$J \sim n_{\mu} \sim nexp(-\Delta G_{Make}/kT),$$

где n_к – число зародышей критического размера, n – число растворенных частиц. Коэффициент пропорциональности (предэкспоненциальный множитель) содержит зависимость от σ^2 , но может быть приближенно вычислен лишь в редких случаях, например, для конденсации и кристаллизации из пара. Выше уже говорилось, что величина $\Delta G_{\text{макс}}/kT$ обратно пропорциональна квадрату пересыщения, и при малых σ очень велика. Поэтому гомогенное образование зародышей оказывается возможным лишь при очень большом пересыщении.

Кристаллизация на чужой затравке. Такими затравками могут являться стенки сосуда, пылинки и другие посторонние частицы. В изотропном случае равновесие над участком поверхности зависит только от его кривизны, и критический зародыш капли будет иметь форму части шара, как это показано на рис. 23.

Здесь $\theta-$ краевой угол. Величина краевого угла определяется из соотношения
$$\alpha\cos\theta = \alpha_{\rm inc} - \alpha_{\rm ink} = 1 - \Delta\alpha/\alpha,$$

где α_{nc} – свободная поверхностная энергия границы подложка–среда, $\alpha_{n\kappa}$ – свободная поверхностная энергия границы подложка–кристалл, величина $\Delta \alpha = \alpha + \alpha_{n\kappa} - \alpha_{nc}$ показывает, насколько труднее расщепить кристалл, чем оторвать от подложки. Введем также понятие удельной свободной энергии адгезии (работы отделения кристалла от подложки): $\alpha_s = \alpha + \alpha_{nc} - \alpha_{n\kappa}$ ($\Delta \alpha = 2\alpha - \alpha_s$).





Для случая, показанного на рис. 23,

$$\Delta G_{\text{Make}}^{*} = \Delta G_{\text{Make}} (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta)/4.$$

Множители, содержащие θ , выражают объем сегмента по отношению к общему объему шара. Величина критического радиуса остается прежней. Видно, что при $\theta = 0 \Delta G_{max}^* = 0$. При $\theta = 45^{\circ} \Delta G_{max}^* < 0.1 \Delta G_{max}$.

Заметим, однако, что полного смачивания расплавом даже собственного кристалла не бывает, Например, краевой угол для капли воды на поверхности льда равен 18°.

Анизотропный случай. Пусть зародыш имеет квадратное сечение со стороной L и высотой H, тогда

$$\Delta G = -\Delta \mu L^2 h / \Omega + L^2 \Delta \alpha + 4 L H \alpha .$$

Для зародыша данного объема ΔG минимально, если минимальны два последних члена, поэтому $H/L = \Delta \alpha / \alpha$ – это равновесная форма такого зародыша. При этом получаем

$$L_{c} = 4\Omega\alpha/\Delta\mu \quad H_{c} = 2\Omega\Delta\alpha/\Delta\mu \quad \Delta G_{max} = 16\Omega\alpha^{2}\Delta\alpha/\Delta\mu^{2}.$$

Видно, что высота энергетического барьера тем меньше, чем меньше высота зародыша H_c. Поэтому при кристаллизации на чужой затравке наиболее вероятно образование двумерных зародышей.

Эпитаксия. В молекулярных пучках на поверхности какого-либо кристалла образуются зародыши новой фазы. Различают три случая такого процесса (в скобках указаны примеры):

 $\Delta \alpha < 0$ ($2\alpha < \alpha_s$) – механизм Франка–Ван-дер-Мерве (Au/Ag, Fe/Au), $\Delta \alpha > 0$ ($2\alpha > \alpha_s$) – механизм Фольмера–Вебера (Au/NaCl), $\Delta \alpha \approx 0$ ($2\alpha \approx \alpha_s$) – механизм Странского–Крастанова (Ag/Si).

Чем меньше $\Delta \alpha$, тем меньшее пересыщение требуется для образования зародыша.

При $\Delta \alpha < 0$ сначала на подложке образуется двумерный газ, потом монослой, потом второй, и лишь при 5 или более монослоях давление паров новой фазы становится равным равновесному.

При $\Delta \alpha > 0$ (слабая адгезия) велика роль дефектов подложки и условий опыта. Часто эпитаксия улучшается при увеличении разницы в параметрах решетки подложки и новой фазы.

При $\Delta \alpha \approx 0$ для первого монослоя хорошая адгезия, для следующих – плохая.

Осаждение идет обычно далеко от равновесия, когда образование зародышей необратимо, поэтому велика роль температуры. При данном давлении эпитаксия растет с ростом температуры подложки, что влияет на пересыщение и подвижность адсорбированных атомов и их агрегатов.

При различии в параметрах решетки $(a_1 u a_2)$ первые слои новой фазы повторяют структуру подложки (псевдоморфизм), в следующих слоях возникают дислокации несоответствия. Плотность таких дислокаций равна $1/a_1 - 1/a_2 = \Delta a/a^2$. Например, при напылении золота на серебро $\Delta a/a \approx 2 \cdot 10^{-3}$, $a \approx 2 \cdot 10^{-8}$ см и $\Delta a/a^2 \approx 10^5$ см⁻¹, толщина псевдоморфизма – порядка 600 ангстрем.

Образование мостиков. Представим, что кубический зародыш со стороной l образуется на двух поверхностях, находящихся в пересыщенном растворе таких же кристаллов. Вновь образованную поверхность зародыша с раствором составят площади 4 граней, при этом исчезнут ранее существовавшие поверхности площадью l^2 . В таком процессе изменение свободной энергии ΔG^* будет намного меньше, чем при гомогенном образовании зародыша, и составит

 $\Delta G^* = -\mu \Delta l^3 / \Omega + (4l^2 - 2l^2) \alpha$ и ее производная будет равна $d\Delta G^* / dl = -3\mu \Delta l^{*2} / \Omega + 4l^* \alpha = 0.$

Отсюда находим $l_{c}^{*} = 4\alpha \Omega/3 RT\sigma \Delta G_{max}^{*} = 2\alpha l_{c}^{*2}/3.$

При принятых выше типичных параметрах (300К, $\Omega = 60 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\alpha = 20 \text{ эрг/см}^2$) величина критического размера уменьшится в 3 раза, а критического барьера – в 27 раз:

$$l_{c}^{*} = 2/3\sigma$$
, HM $\Delta G_{max}^{*}/kT = 2/27\sigma^{2}$.

Сравним, насколько изменились при разном относительном пересыщении эти характерные величины для случаев гомогенного зародышеобразования и появления мостика между кристаллами:

C/C ₀	1,1	2	3
$\Delta G_{Makc}/kT$	4400	83	33
$\Delta G^*_{_{Make}}/kT$	163	3,07	1,23
<i>l</i> _c , нм	21,0	2,89	1,82
<i>l</i> * _с , нм	6,95	0,96	0,61

Видно, что даже при $C/C_0 = 2$, когда гомогенное образование зародыша невероятно, срастание кристаллов за счет образования мостиков между ними вполне возможно. Отметим, однако, что при малых расстояниях между кристаллами, когда возможно образование мостиков, растворимость, по-видимому, возрастает и пересыщение уменьшается. Насколько значителен этот эффект, пока остается нензвестным.

ДИФФУЗИОННЫЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ РЕЖИМЫ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Скорость роста возникшего зародыша определяется медленной стадией процесса. Если скорость лимитируется подводом вещества (или отводом теплоты кристаллизации) – это диффузионный режим. В этом случае концентрация вещества у растущей поверхности близка к равновесной ($C_n \approx C_0$; $\sigma_n \approx 0$) или температура близка к температуре плавления. Если процесс встраивания частиц в кристалл идет медленнее, чем подвод вещества (отвод тепла) – это кинетический режим. Теперь концентрация вещества (или температура) и пересыщение на поверхности такие же, как в объеме раствора. Промежуточный случай называется режимом смешанной кинетики (см. рис. 24). Пусть Z – расстояние по нормали к поверхности кристалла. Расстояние δ , на котором происходит основное изменение концентрации раствора, называется толщиной диффузионного пограничного слоя.

На рис. 25 показано, как меняется скорость жидкости при параллельном обтекании полубесконечной пластины.

Обычно принимается, что U(Z) = $U_0 Z/\delta_1$, где $U_0 - c$ корость набегающего потока, U – скорость потока над поверхностью кристалла, $\delta_1 - толщина$ гидродинамического пограничного слоя. Заметим, что, как показывает опыт, движение жидкости есть даже при Z ~ 10^{-5} см. Величина δ_1 для этого случая движения жидкости равна $5,2(xv/U_0)^{1/2}$, где v – кинематическая вязкость раствора (см²/с), x – расстояние от края пластины. Известно лишь два случая, когда δ_1 не зависит от x: первый - это вращающийся диск (равнодоступная поверхность), когда



Рис. 24. Пересыщение на границе раздела фаз в режиме смешанной кинетики



Рис. 25. Скорость течения жидкости вблизи поверхности пластины

 $b_r = 3,6(v/\omega)^{1/2}$. Здесь ω – угловая скорость вращения диска (с⁻¹). Втоюй случай – частица в турбулентно движущейся жидкости.

Связь между толщиной диффузионного и гидродинамического лоя можно получить следующим образом. При диффузии вещества в неподвижном растворе от поверхности или к ней $Z = 2(Dt)^{1/2}$, где D -юэффициент диффузии, t - время. За время t вещество перенесетя вдоль поверхности на расстояние $x = tU(Z) = tU_0Z/\delta_r$. Приравнивая ремена $t = z^2/4D = x\delta_r/U_0Z$, получим $Z^3 = 4Dx\delta_r/U_0 = 20,8Dv^{1/2}(x/U_0)^{3/2}$, исюда

$$\delta = Z = 2,75(D/v)^{1/3}(xv/U_0)^{1/2} = 0,5(D/v)^{1/3}\delta_1$$

При типичных значениях $D \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, $\nu \approx 10^{-6} \text{ см}^2/\text{c}$, $\delta \approx 0.04 \delta_{\mu}$. Іля сравнения, при расстоянии от края пластины x = 1 см и скорости ютока 1 см/с $\delta_{\mu} = 5.2$ мм, $\delta = 0.21$ мм. 42 Диффузионный и кинетический режимы роста кристаллов

С ростом х толщина диффузионного слоя растет и поверхностное пересыщение уменьшается. На краю пластины, где x = 0, δ также должно быть равно нулю.

Все, однако, не так просто. Для кристаллов реальной формы следует учитывать два обстоятельства. С одной стороны, как это видно из приведенной ниже фотографии (рис. 26), снятой в проходящем свете в интерферометре Маха–Цандера, толщина диффузионного слоя (начало искривления интерференционных полос, характеризующих величину показателя преломления и концентрации раствора) на краю грани со стороны набегающего потока отнюдь не равна нулю, а наоборот максимальна. Это связано с тем, что прилегающая к исследуемой грани призмы грань бипирамиды растет значительно быстрее.

Поэтому омывающий ее поток менее концентрированный, чем основной, сносится на соседнюю грань. Видно также, что начиная с определенной величины скорости потока, на некотором расстоянии от края грани искривление интерференционных полос вблизи поверхности сменяется вертикальными участками. Это означает, что на этих участках концентрация раствора постоянна. Причина – срыв потоком ламинарного слоя и образование турбулентности.

Следующие фото демонстрируют явление турбулизации раствора (рис. 27). В проточной ячейке, где изучалось течение раствора вблизи поверхности, впереди и позади кристалла вставлялись две платиновые проволочки, через которые пропускался электрический ток. Происходил электролиз воды, выделялись пузырьки, по движению которых можно было наблюдать поток раствора и измерять его скорость. Видна турбулизация потока, приводящая к тому, что около поверхности жидкость движется в обратном направлении. Простой расчет показывает, что срыв ламинарного слоя происходит при значительно меньшей скорости (числе Рейнольдса), чем предсказывает теория.

В результате для кристаллов реальной формы нельзя ограничиваться приведенными выше выкладками, и поверхностное пересыщение при заданных условиях перемешивания приходится вычислять, решая уравнение Навье–Стокса совместно с уравнением диффузии, что весьма непросто, учитывая обычно достаточно сложную форму кристалла.

Критерий режима. В диффузионном режиме поток вещества к растущей поверхности дается выражением



Рис. 26. Обтекание раствором растущей поверхности кристалла дигидрофосфата аммония со скоростью U (см/с): A – 0,4, B – 1,5, C – 4, D – 6, E – 7, F – 15



U = 3 cm/c

U = 6 cm/c

Рис. 27. Смена ламинарного на турбулентный поток при увеличении скорости движения жидкости

$$\mathbf{J} = (\mathbf{D}/\delta)(\mathbf{c} - \mathbf{c}_n), \, \mathbf{\Gamma}/(\mathbf{c}\mathbf{M}^2 \cdot \mathbf{c}).$$

Скорость роста будет равна $R_{\rm D} = J/\rho = (Dc_0/\rho\delta)(s - s_n)$, см/с, где концентрация (c) выражена в г/см³, а ρ – плотность кристалла, s – относительное пересыщение.

Скорость присоединения частиц к поверхности в общем виде можно записать так: $R_n = \beta s^m$, где β – кинетический коэффициент, m – некоторая постоянная. В стационарных условиях $R_D = R_n$. Отсюда $(s_n/s)^m = (Dc_0/\delta\rho\beta s^{m-1})(s - s_0)/s$.

Условие кинетического режима $s = s_n$ или

 $(Dc_0/\delta\rho\beta) >> s^{m-1}$.

m-1

Условие диффузионного режима s = 0 или

(Dc₀/
$$\delta \rho \beta$$
) << s
При m = 1 имеем $R = \frac{s}{\frac{1}{\frac{Dc_0}{\rho \delta} + \frac{1}{\beta}}}$

Знаменатель этого выражения можно трактовать как параллельное соединение диффузионного и кинетического сопротивлений. Есть два способа достижения кинетического режима: уменьшение кинетического коэффициента, что не вссгда возможно, и улучшение перемешивания раствора для уменьшения толщины диффузионного слоя. Величина δ пропорциональна $(U_0)^{-1/2}$, R сначала растет пропорционально $(U_0)^{1/2}$ и затем перестает зависеть от скорости потока раствора. Чем больше пересыщение (и R), тем большее U_0 требуется для достижения кинетического режима. Опыт показывает, что зависимость $R(U_0)$ почти линейна.

Выше уже отмечалась важность выращивания кристаллов в кинетическом режиме. Свидетельства этому будут представлены в дальнейшем. Особенно важен такой режим для исследования и правильного понимания процессов кристаллизации.

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ

Простая модель кристалла была предложена Косселем, допустившим, что строительными единицами (атомы, ионы или молекулы и их комплексы) являются кубики, плотно упакованные в кристалле. Часть строительных единиц может находиться на поверхности грани, где есть и пустые места – вакансии. Если таких частиц много, грань называется атомно-шероховатой, в противном случае – атомно-гладкой. Структура поверхности кристалла Косселя показана на рис. 28.

Видно, что на поверхности есть гладкие участки, ступени, ограничивающие ростовые слои (показан только один слой, высота которого имеет размер строительной единицы), адсорбированные частицы и вакансии на плоских участках и на ступени. Грани кубиков связаны друг с другом связью с одинаковой энергией. Каждая не имеющая соседей грань кубика образует нескомпенсированную связь. Сумма таких связей дает поверхностную энергию грани. В местах, называемых изломами, имеются 3 нескомпенсированные связи. Присоединение нового кубика к излому, в отличие от других возможных мест, не изменяет общего числа свободных связей. Поэтому химический потенциал частицы в изломе в условиях равновесия со средой равен химическому потенциалу строительных единиц в растворе. Чем больше изломов, тем при прочих равных условиях быстрее растет кристалл. Энергия образования излома равна половине энергии связи ($w = \epsilon/2$), поскольку при выходе частицы из ступени на ее торец образуются 4 излома и рвутся 2 связи. При испарении частицы из объема кристалла Косселя рвутся 6 связей, поэтому w = $\Delta H/12$, где ΔH – теплота испарения в расчете на одну частицу. Рассматривая энергию связей как работу, необходимую для перевода частицы из объема кристалла в среду, ясно, что под величиной ∆H следует понимать энтальпию соответствующего фазового перехода.



Рис. 28. Схема поверхности кристалла Косселя. Положения адсорбированных частиц: 1 – на поверхности, 2 – на ступени, 3 – в изломе, 4 – в ступени, 5 – в поверхностном слое, 6 – в объеме. Знаками + и – отмечены положительные и отрицательные изломы

На атомно-гладкой поверхности изломов нет или очень мало, на атомно-шероховатой поверхности изломов много. При низких температурах поверхность гладкая, с повышением температуры ее шероховатость должна расти. Найдем эту зависимость в предположении, что на поверхности имеется только один слой адсорбированных атомов и каждый из них может иметь z соседей (одноуровненная модель).

Пусть N – число атомов в плоской решетке, N₁ – число адатомов, $\theta = N_1/N$ – степень покрытия поверхности адатомами. Каждый адатом может иметь z θ соседей, не иметь – z(1 – θ). Найдем минимум свободной энергии (уже не Гиббса, а Гельмгольдца, так как объем остается постоянным) F = U – TS.

Внутренняя энергия $U = N_1 \varepsilon z (1 - \theta) = N z \varepsilon \theta (1 - \theta) -$ это энергия нескомпенсированных «горизонтальных» связей.

Энтропия $S = k ln \{ N! / N_1! (N - N_1)! \}.$

Используя формулу Стирлинга, получим

$$S/kN = -\theta \ln \theta - (1 - \theta) \ln (1 - \theta)$$

Отсюда $F/NkT = (z\epsilon/kT)\theta(1-\theta) + \theta \ln\theta + (1-\theta)\ln(1-\theta).$

Вычислим производные от этого выражения

$$\frac{d\frac{F}{NkT}}{d\theta} = \frac{z\varepsilon}{kT}(1-2\theta) + \ln\frac{\theta}{1-\theta}; \frac{d^2\frac{F}{NkT}}{d\theta^2} = -2\frac{z\varepsilon}{kT} + \frac{1}{\theta} + \frac{1}{1-\theta}.$$

Видим, что при $\theta = \frac{1}{2}$ должен быть экстремум. Если $z\epsilon/kT < 2$, то вторая производная положительна и на кривой минимум – поверхность шероховатая. При $z\epsilon/kT > 2$ вторая производная отрицательна и имеем два минимума при $\theta \rightarrow 0$ и $\theta \rightarrow 1$ – поверхность атомно-гладкая Величина zɛ пропорциональна ΔH , где коэффициент пропорциональ ности (оказался порядка единицы) учитывает реальную структуру кристалла и границы раздела фаз.

Таким образом, получен критерий (критерий Джексона), определя ющий температуру перехода от гладкой к шероховатой поверхности При низкой температуре поверхность гладкая, в противном случае – шероховатая. Переход является не постепенным, а происходящим при вполне определенной температуре. С учетом сделанных допущений эта температура определяется из условия $\Delta H/kT = 2-5$. Ниже на рис. 29 показана зависимость свободной энергии от степени покрытия по-



Рис. 29. Переход от гладкой к атомно-шероховатой поверхности при увеличении температуры. Числа у кривых – величина ε/4kT

верхности адсорбированными строительными единицами, демонстрирующая изменение свободной энергии при повышении температуры.

Стоит отметить, что при образовании твердых растворов между двумя органическими соединениями наблюдался переход от атомногладкой к атомно-шероховатой поверхности при изменении состава жидкой фазы в узком температурном интервале (60–70°C).

48

НОРМАЛЬНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ

В случае, когда поверхность атомно-шероховатая, строительные единицы могут присоединяться к любому месту поверхности. Такой механизм роста называется нормальным. Он типичен для кристаллов с высокой температурой плавления, т.е. для кристаллизации из расплава.

При росте из пара число частиц, попадающих на поверхность в единицу времени, пропорционально давлению: $n_{\downarrow} = kp$. Число частиц, покидающих за то же время поверхность, такое же, как при равновесии, т.е. пропорционально равновесному давлению, причем коэффициент пропорциональности остается прежним: $n_{\uparrow} = kp_0$. Разница этих величин определяет нормальную скорость роста поверхности (**R**): $n_{\downarrow} - n_{\uparrow} = k(p - p_0) = kp_0 s$ и R = bs, где кинетический коэффициент b пропорционален exp(-E/kT). Здесь E – энергия активации процесса. На рис. 30 показана энергия строительной единицы вблизи поверхности раздела фаз.

При кристаллизации из расплава скорость роста поверхности пропорциональна переохлаждению (ΔT), ее форма будет близка к форме изотермы плавления, определяемой величиной нормального и радиального градиента температуры в расплаве.

Вопрос о том, насколько шероховатой является растущая по нормальному механизму поверхность, важен не только для определения параметров кристаллизации, но и для улучшения качества выращивасмых кристаллов. Его можно пояснить на примере одномерной модели. Построим п колонок одинаковой ширины на перпендикулярном к ним основании и представим, что в колонки случайным образом вопадают одинакового объема капли дождя. Среднее число т капель воды в колонке, пропорциональное высоте воды, через время t будет



Рис. 30. Изменение энергии строительной единицы при переходе из среды в кристалл

$$\langle m(t)\rangle = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}m(i,t)$$

где і – номер колонки. Ясно, что высота воды пропорциональна N/n = t, где N – общее число капель воды, попавшей в колонки, которое пропорционально времени. Обозначим шероховатость поверхности воды во всех колонках как

$$W(n,t) = \left\{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} [m(i,t) - \langle m(t) \rangle]^2\right\}^{1/2}$$

Здесь шероховатость — средняя разница числа капель (уровня воды) в колонках. Эту величину можно вычислить, полагая, что капли попадают в каждую колонку с одной и той же вероятностью p = 1/n. Вероятность того, что в случайно выбранной колонке будет т капель после того, как во все колонки попало N капель,

$$P(m,N) = C^{m}{}_{N} p^{m} (1-p)^{N-m}.$$

Написанное выражение называется биноминальным распределением случайной величины, С^т_N – биноминальный коэффициент. Среднее число капель (высота воды) в колонках и средний квадрат числа капель записываются и вычисляются следующим образом:

$$\langle m \rangle = \sum_{m=1}^{N} mP(m, N) = Np = \frac{N}{n} = t$$
$$\langle m^2 \rangle = \sum_{m=1}^{N} m^2 P(m, N) = Np(1-p) + N^2 p_{\perp}^2$$

Следовательно,

$$W^{2}(n,t) = \langle m^{2} \rangle - \langle m \rangle = Np(1-p) = \frac{N}{n}(1-\frac{1}{n})$$

Как видим, при достаточно большом числе колонок n шероховатость слоя воды в колонках $W = (N/n)^{1/2} = t^{1/2}$, т.е. беспредельно возрастает со временем и не зависит от n.

Строительные единицы на поверхности отличаются от капель воды в колонках не только тем, что поверхность двумерна, но и тем, что они связаны друг с другом. Кроме того, поверхностная энергия не позволяет поверхности быть слишком шероховатой (слишком увеличивать свою площадь). Поэтому, по сравнению с изложенной моделью, более реалистична другая модель. Капля, попавшая в i-ю колонку, остается в ней или перетекает в (i+1) или в (i – 1) колонку в зависимости от того, в какой из колонок вода ниже. Тогда оказывается, что при t < t* W = t^{1/4}, а при t > t* значение W не зависит от времени и тем больше, чем больше число колонок. Величина t* также растет с ростом числа колонок. Подобные модели – предмет многочисленных компьютерных исследований. Сравнение с экспериментом проведено пока лишь в опытах при высокой температуре в разреженной атмосфере на кристаллах металлов и полупроводников.

ОБРАЗОВАНИЕ ДВУМЕРНЫХ ЗАРОДЫШЕЙ

Для роста на атомно-гладкой поверхности необходимо создание нового слоя. Источником такого слоя может быть либо его двумерное зарождение, либо наличие винтовых дислокаций, выходящих на поверхность. Рассмотрим сначала рост кристалла путем образования двумерных (2D) зародышей.

Появление двумерного зародыша происходит в результате флуктуационных актов объединения адсорбированных на поверхности строительных единиц. Для образования круглого зародыша радиуса г и толщиной h, равной параметру решетки, препятствием является появление новой поверхности, площадь которой равна площади торца зародыша. Изменение свободной энергии при этом составит

$$\Delta \mathbf{G}^* = -\Delta \mu \pi \mathbf{r}^2 h / \Omega + 2\pi \mathbf{r} \mathbf{h} \alpha.$$

Критический радиустакого зародышаг = $\alpha \Omega \Delta \mu$ оказывается в двараза меньшим, чем в случае образования зародыша в объеме раствора. Энергетический барьер теперь равен ½ поверхностной энергии торца критического зародыша (L_c – его периметр): $\Delta G_{\text{макс}} */kT = L_c h\alpha/2kT \sim \alpha^2/T^2 \sigma$. Величина барьера существенно меньше, чем для трехмерного зародыша, но все равно велика настолько, что при σ меньше 0,5 появление 2D-зародышей маловероятно.

Как и ранее, скорость образования зародышей

$$J(\text{urt/(cm^2 \cdot ce\kappa)}) = \text{Aexp}(\Delta G_{\text{marc}}^*/kT),$$

где А зависит от σ. При вычислении скорости роста грани по нормали к поверхности следует рассмотреть два случая.

Если кристаллы малы и время прорастания грани зародышем меньше времени возникновения нового зародыша, т.е.:

$$l/2v < 1/Jl^2$$
; $l < (2v/J)^{1/3}$,

где *l* – размер грани кристалла, v – скорость ступени (торца нового слоя), то скорость роста грани зависит от ее размера

$$\mathbf{R} = hl^2 \mathbf{J} = \mathbf{R}(\sigma, l).$$

Для больших частиц, когда $l > (2v/J)^{1/3}$, зародышей возникает много, и они успевают слиться друг с другом до того, как покроют всю поверхность. Средний размер зародыша при слиянии $l_{cp} = (2v/J)^{1/3}$, а время слияния $\tau = l_{cp}/2v$. Теперь скорость роста уже не зависит от размеров кристалла

$$R = h/\tau = h2v/(2v/J)^{1/3} = h(J(2v)^2)^{1/3} = R(\sigma).$$

 $R = B\sigma^{5/6} \exp(-\Delta G_{Make}*/3kT)$, если v пропорциональна первой степени σ .

Подобно гетерогенному образованию зародышей в трехмерном случае образование двумерных зародышей облегчается на поверхностных дефектах и адсорбированных примесных частицах из-за локального уменьшения а.

ДИСЛОКАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ РОСТА

При кристаллизации из низко- и высокотемпературных растворов большинство кристаллов растет по дислокационному механизму. Рассмотрим, что происходит, если поместить в пересыщенный раствор затравочный кристалл, вырезанный примерно параллельно одной из его граней. На рис. 31 показаны последовательные стадии регенерации грани призмы кристалла дигидрофосфата калия при $\sigma = 0,022$. Внизу – интерференционная картина, вверху – фотографии той же поверхности.

Видно, что сначала в результате тангенциального разрастания шероховатых участков (С) образуются плоские островки (А), которые не растут вверх, пока на них не появится дислокационный источник роста (В), формирующий холмик. Этот холмик разрастается, постепенно распространяясь по всей грани.

Дислокационная спираль. Дислокационная теория Бартона, Кабрера и Франка впервые (1949 г.) объяснила рост кристаллов при малом пересыщении. Авторы показали, что винтовая дислокация дает незарастающую ступень и формирует ростовой холм. Дело в том, что кристалл с винтовой дислокацией представляет собой один слой строительных единиц, закрученный в геликоид (рис. 32).

Высота ступени (вектора Бюргерса дислокации) обычно равна параметру элементарной ячейки кристалла. Присоединение строительных единиц к ступени приводит к ее вращению вокруг точки выхода дислокации. В результате на грани образуется холмик. Если все ступени высотой h движутся с одинаковой скоростью v, то скорость роста по нормали к грани R связана с крутизной холмика р соотношением R = pv, где $p = h/\lambda = tg\phi$, h и λ – высота и расстояние между ступенями (см. рис. 33).



Рис. 31. Регенерация грани призмы кристалла дигидрофосфата калия. Время, ч: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3,5; 4 – 4,5; 5 – 6,5



Рис. 32. Схема незарастающей ступени, образованной винтовой дислокацией. нормальной к поверхности грани



Рис. 33. Схема дислокационного холмика

Предполагая, что скорость ступени v_о не зависит от ее длины, расстояние между ступенями и крутизну холмика легко определить. Это показано на рис. 34 для случая квадратной спирали.

За время τ_1 ступень продвинется по горизонтали на расстояние l_c/v_0 , затем она будет перемещаться и вверх, пока вертикальный отрезок не достигнет критической длины в момент τ_2 . Полный оборот



Рис. 34. Схема образования квадратной спирали

ступень сделает за время $T = 4\tau = 4l_c/v_0$. Таким образом, расстояние между ступенями $\lambda = Tv_0 = 4l_c = 8r_c$.

Учет закона Гиббса–Томсона $v(l) = v_0(1 - l_c/l)$ дает $\lambda \approx 20r_c$. Эту цифру для квадратной спирали можно получить следующим образом.

Рассмотрим траектории угловых точек Y(X) такой спирали (рис. 35). Четыре траектории переходят друг в друга при повороте на 90°. На большом удалении от центра спирали, когда скорость сегментов ступени не зависит от их длины, эти траектории являются прямыми линиями, пересекающими оси координат на расстоянии d от начала. Ясно, что вдали от точки выхода дислокации расстояние между витками спирали равно 4d.

Величина dY/dX = $v(l_y)/v(l_x)$, где $l_y = x + y(y(x))$ и $l_x = y(x) + y^*(x)$. Здесь $y^*(x)$ – обратная функция: $y(y^*(x)) = x$. Методом последовательных приближений из условия

$$y_{n+1} = \int_{1}^{x} \frac{v\{x + y[y_{n}(x)]\}}{v\{y^{*}(x) + y_{n}(x)\}}$$

вычисляется $\lambda = 4 \lim_{x \to \infty} [x - y(x)] = (9,59 \pm 0,01) l_{\mathcal{C}}$.



Рис. 35. Схема, поясняющая расчет расстояния между витками квадратной спирали

Подобным образом можно узнать расстояние между витками для треугольной и иной полигональной спирали. Во всех этих случаях $\lambda \approx (9,5-10)l_c$. Стоит отметить, что простым компьютерным моделированием искомые цифры получить значительно проще.

Для изотропной спирали пренебрежение зависимости скорости ступени от ее кривизны приводит к спирали Архимеда (точка движется с постоянной скоростью v_0 вдоль луча, вращающегося с угловой скоростью ω). Тогда в полярной системе координат (ρ , θ) $\rho = v_0 \theta/\omega$, причем в начале координат кривизна равна $r_c = v_0/2\omega$. Следовательно, $\omega = v_0/2r_c$ и $\lambda = 2\pi v_0/\omega = 4\pi r_c$, а нормальная скорость роста холмика $R = h\omega/2\pi = hv/4\pi r_c$.

Точный расчет при условии $v = v_0(1 - r_c/r)$ и равенств (в полярных координатах):

Для изотропной и полигональной спирали получаются очень близкие расстояния между витками спирали. Это явление не очень понятно, но говорит о том, что анизотропия поверхностной энергии мало влияет на время, за которое спираль совершает свой первый оборот.

Крутизна холмиков роста. Холмики роста могут формировать не только одиночные дислокации, но и их пучки, состоящие из нескольких дислокаций.

Например, если две дислокации противоположного знака, ступени которых движутся навстречу друг друга, выходят на грань на расстоянии меньше размера двумерного критического зародыша, то они аннигилируют, и возникающая ступень расти не сможет. При большем расстоянии образуется не спиральный холмик, а холмик из замкнутых слоев роста – это источник Франка–Рида, показанный на рис. 36. На правом изображении форма ступеней несколько искажена из-за меньшей разницы между скоростью движения ступеней и измерительной иглы атомно-силового микроскопа.

Если т дислокаций в пучке находятся на расстояниях, меньших чем удвоенное расстояние между витками спирали, и 2L – периметр дислокационного источника, то формируется т-заходная спираль с расстоянием между витками $\lambda = 19r_c + (2L/v)v$, и крутизна такого холмика



Рис. 36. Грань (101) моноклинного лизоцима. Слева – однозаходная спираль, справа – источник Франка–Рида

$$p = mh/(19r_{o} + 2L).$$

На грань кристалла могут выходить несколько дислокационных источников. Чем круче холмик роста, тем быстрее он растет, и при одинаковой тангенциальной скорости ступеней (v) закрывает остальные холмики, как это ясно из схемы рис. 37.

Поэтому вводится понятие активности источника роста є, равное отношению крутизны данного холма к крутизне холма, формируемого единичной дислокацией:

$$\epsilon = m/(1 + 2L/19r_{o}) = m19kT\sigma/(19kT\sigma + 2L).$$



Рис. 37. Схема, поясняющая поглощение пологого холма более крутым. Если расстояние по горизонтали между вершинами крутого (p_1) и пологого (p_2) холмов равно L, то время поглощения составит $L/v(1 - p_2/p_1)$

При малом пересыщении и большом значении $r_c \epsilon = m$, если же величиной 2L в знаменателе пренебречь нельзя, то с ростом пересыщения активность источника уменьшается.

Вокруг дислокационного источника может быть канал, так происходит в кристаллах с большим модулем Юнга (G) и при большом суммарном векторе Бюргерса (b). Радиус такого канала (радиус Франка) равен:

$$r_{\rm F} = {\rm Gb}/{8\pi^2\alpha_{\rm F}}$$

Здесь $\alpha_{\rm F} \approx \alpha$ – поверхностная энергия стенок канала. Так как периметр канала $2L = 2\pi r_{\rm F}$, то $p = b/(19r_{\rm c} + {\rm Gb}^2/4\pi\alpha)$ и при малом $r_{\rm c}$ $p = 4\pi\alpha/{\rm Gb}$. Таким образом, с ростом пересыщения источники с большим вектором Бюргерса становятся менее активными, чем с малым b.

На рис. 38 видны одно-, двух- и трехзаходные спирали, сформированные дислокационными источниками с вектором Бюргерса, равным 1, 2 и 3. Измерения показывают, что радиус канала действительно пропорционален квадрату вектора Бюргерса.

Наличие на грани дислокационных источников разной активности приводит к их конкуренции. Это явление иллюстрируется рис. 39, где представлена интерферограмма (топографическая карта) грани (100) растущего кристалла дигидрофосфата аммония с тремя ростовыми холмиками.

Можно видеть, что с ростом пересыщения наклоны холмиков меняются по-разному, и при $\sigma \approx 0,17$ происходит смена ведущего источника, обеспечивающего максимальную нормальную скорость роста.



Рис. 38. Сложные источники роста с каналами, окружающими дислокации



Рис. 39. Три ростовые холмика на интерферограмме грани (слева) и зависимость от пересыщения величин R, v и р для холмиков, обозначенных знаками + и • (справа). На врезке – линейная зависимость обратной величины наклона холмиков от обратного пересыщения

Процесс конкуренции источников роста обратим: при последовательном увеличении и уменьшении пересыщения восстанавливается первоначальная картина поверхности, как это видно на рис. 40, где показана конкуренция холмов на грани призмы дигидрофосфата аммония при изменении температуры.

Как ясно из изложенного, основными феноменологическими параметрами дислокационного роста являются структура источника ступеней и величина кинетического коэффициента, связывающего скорость роста ступеней с пересыщением. Рассмотрим подробнее, от чего зависит скорость движения ступеней.

Плотность изломов. Скорость движения ступени определяется числом изломов на единицу ее длины – плотностью изломов ρ , (шт/см). Если изломов много, ступень атомно-шероховата и растет по нормальному механизму: $v = \beta \sigma$.

Как уже было показано, энергия образования излома (с учетом только ближайших соседей) равна w = $\varepsilon/2$, где ε – энергия связи. Раз-



Рис. 40. Конкуренция холмиков роста при изменении температуры (пересыщения). Температура (°C): А – 34,7; B-D - 33,9; E-F - 33,3; G-L - 34,1

личают положительные и отрицательные изломы: $\rho_+ + \rho_- = \rho$. Для прямой ступени $\rho_+ = \rho_-$.Число строительных единиц в ряду равно n = 1/h. В равновесии $\rho_+ = \rho_- = (1|h)exp(-w/kT)$. Вероятность найти излом в данном месте ступени равна

$$h\rho_0 = 2\exp(-w/kT),$$

где индекс 0 относится к равновесию. Плотность изломов слабо зависит от пересыщения: $\rho = \rho_0 (1 + \sigma)^{1/2}$.

В стационарных условиях число возникающих изломов равно числу аннигилирующих. В единицу времени на единице длины прямой ступени аннигилирует J = $2v_{\mu}\rho_{+}\rho_{-} = \rho^{2}v_{\mu}/2$ пар изломов и столько же возникает. Существует, однако, явление, которое можно назвать кинетическим сглаживанием. Оно заключается в более быстрой аннигиляции изломов по сравнению со скоростью их образования. Это явление наблюдалось на ряде кристаллов при увеличении пересыщения и приводило к полигонизации первоначально изотропной дислокационной спирали (рис. 41).

На участках округлой спирали с большой плотностью изломов, близких к плотно упакованной ориентации, число изломов уменьшается, и эти участки расширяются. Характерно, что уже на полигони-



Рис. 41. Полигонизация дислокационного холма на грани бипирамиды кристалла дигидрофосфата калия

зованной спирали шероховатость сегментов ступеней с ростом пересыщения существенно уменьшается, т.е. уменьшается число изломов.

Если изломов мало и расстояние между ними $(1/\rho)$ сравнительно велико, ступень застраивается порядно. Приход излома в данную точку ступени означает ее продвижение вперед на размер строительной единицы, следовательно, $v = h\rho v_{\mu}$, где v_{μ} – скорость излома.

На изображении (рис. 42), полученном в атомно-силовом микроскопе, показаны ступени с малой плотностью изломов на грани кристалла ромбического лизоцима. Видны ряды элементарных ячеек (с параметром около 6 нм) и изломы разной глубины.

2000		a prostant			54. A.		
1 225	2.201 5 . 20.0		1	82 劔	States and the second	State State	
	National States		3.4	as 30			12
Sec. and	1	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1		1.11	A Starte Starte		1.
9.25	1. 12. 18	新闻双广运时	12	1	3 B. 19		* 12
	No. Contraction						3 -4
	理論の認定で		NK.				4.2
10001	(1)			- 1	3-35 S & C	an fall the start of	
1000		1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	6.0		de region de la		1.2
12.300	a a second second		\mathbf{r}^{i}		Contra the Fred In	19 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	256
			6		-305 - 800 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 1	Cert failing or	2.8
		SANSA STAR					\$ 65.
1936						1. THE W. 191.	
1.1		A MARTIN AND AND AND			381	22 DE CARACTERINE	1
手用				14 B.	BUCL GENERAL ST		
32.5.	1.			1453			0.5
注: :::::::::::::::::::::::::::::::::::				138.22		建建的推进 的	3 3
100						IP A CONTRACTO	
	1.56	Let a light be the	<u> </u>	1.1.1			
		出出的品牌。 1993年7月1日 1995年7月1日 1995年7月1日 1995年7月1日 1995年7月1日 1995年7月1日 1995年7月1日 1995年7月1日 1995年7月1日 1995年7月1日 1995年7月1日 1995年7月1日 1995年7月1日 1995年7月1日 1995年7月1日 1995年7月1日 1995年7月1日 1995年7月11日 1995 1995年7月11日 1995年7月11日 1995 1995 1995 1995 1995 19		1.1	Date: A start of	2 C 1 C	S. 6
167 M 3		CARGONIA DE LA CARGONIA	- 41	19.24	ANT & STREET, ST.	Si Santa Fills Passa	

Рис. 42. Изломы на ступенях. 385×385 нм. Ступени движутся влево. 50 сек между кадрами

Распределение расстояний между изломами. Прямой путь – измерение числа изломов на изображениях малого размера типа показанного выше – сложен, так как требуется получить слишком много таких снимков. На изображениях достаточно длинных ступеней можно определить расстояния между изломами и построить функцию распределения для этих расстояний, зная которую, можно вычислить р⁻¹.

Пусть P_0 – вероятность того, что на расстоянии L от выбранной точки нет излома. Тогда $P_0(L + \Delta L) = P_0(L)(1 - \rho\Delta L)$ и $dP_0(L)/dL = -\rho P_0(L)$, следовательно, $P_0(L) = \exp(-\rho L)$. Эксперимент (рис. 43) подтверждает этот вывод. На двух последовательно снятых изображениях (а и б) было измерено около 200 расстояний между соседними парами изломов и построена гистограмма зависимости числа таких



Рис. 43. К определению расстояний между изломами. Стрелками отмечены ступени, на которых проводились измерения. Размер изображений – 9×9 мкм

пар от расстояния между ними. Видно хорошее соответствие между опытом и теорией. Среднее расстояние между изломами – 575±25 нм.

Особенность полученной зависимости состоит в том, что чем меньше расстояние между изломами, тем больше число пар попадает в эту область. Причина, очевидно, состоит в том, что если даже насколько изломов отстоят далеко друг от друга, то для остальных остается мало места. Отметим также, что вероятность отсутствия излома на сегменте ступени длиной l_c равна $P_0(l_c) = \exp(-\rho l_c)$, например, при $\rho l_c = 0, 1$ $P_0 = 0, 9$.

Скорость движения изломов. Пусть ω^+ и ω^- частоты присоединения строительных единиц к излому и отрыва от него. В равновесии $\omega^+ = \omega^-$ и $\omega^+/\omega^- = c/c_0 = 1 + s$. Отсюда скорость движения излома $v_{\mu} = h\omega^+ - h\omega^- = h\omega$'s, и скорость ступени

$$v = h^2 \rho \omega s = \beta s;$$
 $\beta = h^2 \rho \omega s$

Получим оценку частоты отрыва частиц от излома. В растворе с концентрацией с величина сh³ является вероятностью встретить строительную единицу у излома. Тогда потоки частиц на излом и отрыва от него равны:

 $J_{+} = ch^{3}vexp(-E/kT);$ $J_{-} = (1 - ch^{3})vexp(-(E + \Delta H)/kT),$ где v – частота попыток присоединения и отрыва частиц, E – энергия активации процесса, в нее, в частности, входит теплота десольватации строительных единиц. При равновесии c = c₀ и J₊ = J₋. Отсюда следует

$$c_{o}h^{3} = \frac{e^{-\Delta H/kT}}{1 - e^{-\Delta H/kT}};$$

$$J_{+} - J_{-} = ve^{-E/kT} [ch^{3}(1 + e^{-\Delta H/kT}) - e^{-\Delta H/kT}] = v(c - c_{o})h^{3}e^{-(E + \Delta H)/kT} / c_{o}h^{3};$$

$$\omega^{-} = ve^{-(E + \Delta H)/kT}.$$

«Одномерные зародыши» (Флуктуационная длина изломов) Характер движения изломов зависит от пересыщения. Коэффициент диффузии излома $D = \omega h^2$. За время t излом продвигается вперед на расстояние $v_{\mu}t$ и может отступить назад на $2(Dt)^{1/2}$. Это отступление $\Delta = 2(Dt)^{1/2} - v_{\mu}t$ достигает максимума при $t_{make} = D/v_{\mu}^2$ и равно $D/v_{\mu} = h/\sigma = l_0$. Если h/ σ больше расстояния между изломами (1/ ρ), то есть $\sigma < a\rho$, данный излом может отступить до соседнего излома и, если тот противоположного знака, аннигилировать с ним. В результате уже отложенная часть ряда может раствориться. При $\sigma > h\rho$ возможное отступление меньше среднего расстояния между изломами и хаотичным движением изломов можно пренебречь. «Одномерные зародыши», длина которых превышает флуктуационную длину $h/\sigma = l_0$, будут целенаправленно разрастаться с постоянной скоростью.

Напомним, что число возникающих на ступени пар изломов J (шт/(см·с)) равно $\rho^2 v_{\mu}/2$. Когда «одномерный зародыш» прорастает ступень длиной *l* до образования нового одномерного зародыша за время $\tau = l/2v_{\mu} = 1/Jl$, т.е. при $l = (2v_{\mu}/J)^{1/2} = 2/\rho$ или меньше, скорость ступени $v = hJl = h\rho^2 v_{\mu}l$. Для длинных ступеней такие зародыши сливаются при среднем размере $l = (2v_{\mu}/J)^{1/2}$ и приходим к обычной формуле $v = h/[(2v_{\mu}/J)^{1/2}v_{\mu}] = h(2v_{\mu}J)^{1/2} = h\rho v_{\mu}$.

Зависимость скорости ступени от ее длины. Напомним, что $\sigma = \ln C/C_{e\infty} = 2\alpha \Omega/kTl_c$, где $C_{e\infty}$ – растворимость кристалла большого размера. По закону Гиббса–Томсона $\ln C_c/C_{e\infty} = 2\alpha \Omega/kTl = \sigma l_c/l$, где C_{el} – растворимость кристалла размера *l*. Отсюда $C/C_{e\infty} = \exp(\sigma)$, $C_c/C_{e\infty} = \exp(\sigma l_c/l)$. Теперь для отношения скорости короткой ступени к скорости длинной можно написать формулу Гиббса–Томсона в виде

$$\frac{V_l}{V_{\infty}} = \frac{C - C_{el}}{C - C_{e\infty}} = \frac{C / C_{e\infty} - C_{el} / C_{e\infty}}{C / C_{e\infty} - 1} = \frac{\exp(\sigma) - \exp(\sigma \frac{I_c}{l})}{\exp(\sigma) - 1} .$$

Дислокационный механизм роста

График этой зависимости – сплошные линии, и экспериментальные данные для кристалла бифталата калия (пунктир) и кальцита (точки на графике получены при $0,35 < \sigma < 0,83$) показаны на рис. 44.



Рис. 44. Сравнение теории с экспериментом для зависимости V(*l*)

Зависимость скорости ступени от ее длины исследовалась рядом научных групп, и всегда обнаруживалось несоответствие с формулой Гиббса–Томсона: короткие ступени двигались быстрее. Возникают вопросы: как объяснить противоречие опыта с термодинамикой, при каких условиях реализуется закон Гиббса–Томсона?

Модель В.В. Воронкова. Углы сегментов квадратной спирали, как правило, закруглены (рис. 45), причем радиус закругления г равен критическому радиусу двумерного зародыша и не зависит от длины ступени. Поэтому на ступени длиной *l* прямым остается лишь участок длиной *l'*. Скорость сегмента зависит от l'_c/l' , но не от l'_c/l . При малом увеличении *l* сильно уменьшается l'_c/l' . В этом случае справедливо соотношение

$$\frac{l}{l_c} - 1 = A \frac{V/V_{\infty}}{\sqrt{1 - (V/V_{\infty})^2}} \left(1 - \frac{2}{\pi} \arcsin V/V_{\infty}\right).$$



Рис. 45. Сегменты на первом витке спирали на гранях кристаллов кальцита (1×0,8 мкм) (слева) и бифталата калия (4×2,5 мкм) (справа)

Для квадратной спирали $A = \pi k T/h^2 \alpha$. Например, при $\alpha = 20$ эрг/см², T = 300 К и h = 0,5 нм A = 1,3, а при h = 5 нм A = 0,03. Зависимость скорости ступени от ее длины при разных A показана на рис. 46. Видно, что с ростом α и h (т.е. с уменьшением A) V все более резко растет.

На примере квадратной спирали В.В. Воронков показал, что при расстоянии между изломами $\rho^{-1} < l'_{e}$ скорость ступени не зависит от длины, и расстояние между ступенями $\lambda \approx \rho^{-1}$. Напомним, что в случае изотропной спирали, на которой (в силу ее изогнутости) много изломов, $\lambda = 19r_{e}$.

Реализация закона Гиббса–Томсона возможна в результате отступления излома до конца ступени или до встречи с изломом, отступившем с другого конца. Флуктуационная длина излома, о которой говорилось выше, $l_0 = h/\sigma$. При длине ступени $l > 2l_0$ и $l_0 < \rho^{-1}$ или $\sigma > h\rho$ термодинамические представления не работают, и скорость роста определяется кинетикой движения и образования изломов. При большом пересыщении расстояние между изломами часто оказывается больше критической длины. В результате при малом числе из-



Рис. 46. Зависимость скорости ступеней от параметра А в модели Воронкова

ломов критические длины сегментов ступени варьируют от витка к витку, так же варьируют расстояние между ступенями, их скорость и нормальная скорость роста грани. Лишь при малом пересыщении и в условиях равновесия, когда время блуждания изломов вдоль ступени не ограничено, ступень «знает» свою длину, и термодинамические представления применимы. Опыты с кристаллом моноклинного лизоцима, для которого плотность изломов мала, хорошо подтверждают сказанное выше. Были измерены критические длины всех сегментов спирали при разных пересыщениях и на разных витках. Результаты приведены в таблице 1. Нумерация сегментов указана на рис. 47.

				r
C/C _e	L _{е1} , нм	L _{с2} , нм	L _{с3} , нм	L _{с4} , нм
1,14	370	400	300 260–340	220 180–260
1,26	225 190–280	135 120–160	460 330–550	115 90–140
1,40	125	200 100–300	90 80–110	185 170–200
1,78	175 120–230	150 70–215	320 180–580	140 80220

Таблица 1



Рис. 47. Четыре сегмента первого витка спирали на грани моноклинного лизоцима

Вторая строка в графах таблицы показывает, сколь значительно меняются критические длины сегментов на разных витках спирали. Более того, увеличение пересыщения в ряде случаев не приводило к уменьшению критической длины. Отметим еще одно обстоятельство. По правилу Вульфа критические длины противоположных сегментов должны быть равны, как это видно из рис. 48, поясняющего правило.

Из данных таблицы 1 видно, что при малой плотности изломов правило Вульфа также не соблюдается.

$$L_{4} = L_{3} \sim \alpha_{2} + \alpha_{4}$$

$$L_{4} = L_{3} \sim \alpha_{2} + \alpha_{4}$$

$$L_{2} = L_{4} \sim \alpha_{1} + \alpha_{3}$$

$$L_{2} = L_{4} \sim \alpha_{1} + \alpha_{3}$$

Рис. 48. Следствия из правила Вульфа

Флуктуации положения ступени. Проследим, как движется локальный участок ступени. Это можно сделать, сканируя в атомносиловом микроскопе одну и ту же строку и измеряя время, через которое выбранный участок изменяет свое положение. Ниже показан результат одного из таких опытов. Видно, что в процессе движения ступень то продвигается вперед, то отступает назад. Среднее время такого акта равно 4,4 с, однако в течение длительного времени (до 100 с) движение вперед может отсутствовать. Это характерная особенность движения ступеней с малой плотностью изломов.

По приведенному на рис. 49 графику можно построить автокорреляционную функцию зависимости интенсивности флуктуаций от времени (рис. 50)

$$W^2 = \langle [x(t + \Delta t) - x(t)]^2 \rangle$$

Здесь суммирование проводится для всех значений х при постоянном Δt. В логарифмическом масштабе получается прямая с наклоном, близким к 0,5. Следовательно, величина W пропорциональна Δt^{1/4}.

Временная зависимость W = $(\chi t)^{1/4}$ была предсказана 30 лет назад. Величина $\chi = 2\beta h^2 k T/\pi \alpha_e$, где $\beta = \omega h(h\rho)$ – кинетический коэффициент ступени, $\alpha_e = \alpha + d^2 \alpha / d\varphi^2 = k T/h^2 \rho$ – коэффициент устойчивости



Рис. 49. Изменение положения локального участка ступени со временем. Слева – изображение ступеней в атомно-силовом микроскопе в режиме скаипрования одной строки, справа – результат обработки изображения



Рис. 50. Автокорреляционная функция временных флуктуаций положения ступени, слева – в логарифмическом масштабе

(жесткость ступени), характеризующий возрастание свободной энергии при малом отклонении ступени от прямолинейной формы (здесь φ – угол наклона ступени к плотно упакованному ряду строительных единиц, а производная берется при $\varphi = 0$). Зная величину χ , можно определить комбинацию двух неизвестных важных микроскопических параметров

$$\omega^{-}(h\rho)^{2} = \chi/2\pi h^{4}.$$

Известные сегодня экспериментальные данные для нескольких кристаллов приведены в таблице 2.

Можно также оценить влияние флуктуаций на морфологическую устойчивость поверхности и однородность кристалла. Ступень, перемещаясь со средней скоростью v, одновременно флуктуирует, поэтому участок ступени некоторое время задерживается на одном месте, периодически отступая от него. Элемент ступени заведомо уйдет вперед лишь через время τ_f , которое находится из соотношения ($\chi \tau_f$)^{1/4} $\approx v \tau_f$. Отсюда имеем $\tau_f \approx (\chi/v^4)^{1/3}$. Если за время τ_f флуктуационное смещение достигает половины расстояния между ступенями, то ступени могут коагулировать. Это смещение равно $v \tau_f \approx (\chi/v)^{1/3}$, оно обычно мало, и коагуляция возможна лишь при малом расстоянии между ступенями. Флуктуации существенны и с точки зрения равномерного распределения захваченных кристаллом примесей. Обозначим время десорбции примеси из первого поверхностного слоя кристалла через т. Если длительность флуктуаций ступени около захваченной предыдущим монослоем примесной частицы больше времени ее десорбции
всякчины параметров для трех кристаллов					
Параметры	КН ₂ РО ₄ (101), ступень [111]	Лизоцим (110), ступень [001]	Au (110), 565 K		
χ, см ⁴ /с	0,73.10-25	(1,22±0,02)·10 ⁻²⁵	2,75.10-30		
<i>а</i> , см	6,78.10-8	9,29.10-7	4,07.10-8		
С, СМ	12,63.10-8	3,05.10-7	2,88.10-8		
h, см	5,2.10-8	4,48.10-7	2,88.10-8		
$\omega(c\rho)^2$, c^{-1}	5,4.104	0,26	1,57		
$\beta/\alpha_{e}^{}, cm^{2}/(эрг \cdot c)$	330	16,1	0,048		
ср	0,5	0,087	0,0156		
ω ⁻ , c ⁻¹	6,0.104	34	6,5·10 ³		
β, см/с	0,74.10-3	2,8.10-6	4,1.10-6		
α _е , эрг/см	2,25.10-6	1,71.10-7	8,57.10-5		
α _e /h, эрг/см ²	43	0,38	~3000		

Величины	пярямет	пов лля	They K	пистя п пов
осличины	napamer	роб для	I DUA K	pherallion

 $(\tau_{f} > \tau)$, то захват примеси будет происходить в равновесных условиях, и примесь будет равномерно распределена в объеме кристалла. В противном случае кристалл окажется неоднородным.

Теория позволяет найти и каждый из неизвестных параметров ω⁻ и hp, если известна не только временная, но и пространственная корреляционная функция положения ступени в данный момент времени:

$$<(x_i - x_k)^2 > = |y_k - y_i|kT/\alpha_e = |y_k - y_i|h^2\rho$$

Здесь средний квадрат разности смещений концов отрезка с координатами y_k и y_i , измеренный в один и тот же момент времени, пропорционален длине этого отрезка. Однако координаты двух точек ступени определяются атомно-силовым микроскопом в разные моменты времени. Тем не менее это выражение можно преобразовать к виду, удобному для измерений. Пусть координата точки k записывается в момент времени 0, а точки i – в момент t. Обозначим $y_i - y_k = \Delta y$, тогда время t = S $\Delta y/LH$, где S – число сканов в изображении, L – размер изображения, H – частота сканирования. Запишем тождество

$$\mathbf{x}_{i}(0) - \mathbf{x}_{i}(t) = [\mathbf{x}_{i}(0) - \mathbf{x}_{i}(0)] + [\mathbf{x}_{i}(0) - \mathbf{x}_{i}(t)],$$

Таблица 2

возведем обе его части в квадрат и найдем их средние значения. Поскольку слагаемые в квадратных скобках не коррелированны, среднее от их произведения будет равно нулю. Следовательно,

$$< [x_k(0) - x_i(t)]^2 > = < [x_k(0) - x_i(0)]^2 > + < [x_i(0) - x_i(t)]^2 > .$$

Поэтому

$$< [x_k(0) - x_i(t)]^2 > - [\chi(S/LH)]^{1/2} |y_k - y_i|^{1/2} = |y_k - y_i|h^2\rho.$$

Таким образом, определив χ и экспериментально построив эту зависимость, можно вычислить плотность изломов. Таких опытов до сих пор, по-видимому, не проводилось. Поясним, тем не менее, процедуру построения пространственной корреляционной функции без учета того, что измерения проводятся в разные моменты времени.

На рис. 51 показана ступень на грани кристалла моноклинного лизоцима. Координаты изображенных на ступени точек вычислены с помощью программы Femtoscan. Рис. 52 показывает зависимость x(y) для этой ступени и разницу между координатами точек и линейным уравнением, аппроксимирующим форму ступени.



Рис. 51. Ступень с отмеченными координатами 512 точек



Рис. 52. Результат обработки данных рис. 51

Рис. 52 позволяет построить корреляционную функцию

$$W^{2} = \langle [X(Y) - X(Y + \Delta Y) \pm 2\delta]^{2} \rangle = \Delta Y \cdot h^{2}\rho + 4\delta^{2},$$

где $\delta = 7$ нм – погрешность определения координат. Если не учитывать точки с большим значением ΔY , поскольку их мало (рис. 53), то видна достаточно хорошая линейная зависимость.

Движение эшелона ступеней. Если перекрываются диффузионные поля, обусловленные диффузией строительных единиц к ступени из объема раствора или за счет их диффузии по поверхности, ступеням не хватает питания. Так получается, когда толщина диффузионного слоя (δ) или удвоенная длина свободного пробега частиц по поверхности (λ_s) сравнивается с расстоянием между ступенями. Если диффузия в объеме не лимитирует рост (R не зависит от скорости потока раствора), убедиться в отсутствии лимитирующей роли поверхностной диффузии можно по независимости скорости ступеней от наклона дислокационных холмиков (расстояния между ступенями). Когда строительные единицы поступают в ступень с террас между ступенями (их поверхность много больше поверхности торцов ступеней), скорость движения эквидистантного эшелона пропорциональна th($\lambda/2\lambda_c$).



Рис. 53. Автокорреляционная функция пространственных флуктуаций положения ступени

Если по какой-либо причине, например, кратковременного изменения пересыщения, дислокационный источник генерирует вершину холма большей крутизны, то этот участок будет продвигаться, пока не достигнет края грани или склона другого холма. Так образуются кинематические волны плотности ступеней (рис. 54).

Скорость движения волны равна $(R_1 - R_2)/(p_1 - p_2)$, где индексы относятся к крутому и пологому участкам волны. В случае, когда в поставке вещества на ступень преобладает поверхностная диффузия, ступени с большим расстоянием между ними движутся быстрее, чем ступени на крутом склоне, и догоняют последний, образуя ребро (обозначенное С на рисунке), где кривизна склона меняется скачком. Такое сгущение с ребром называется ударной волной. Крутой участок может продвигаться и быстрее пологого, если присутствуют адсорбированные на поверхности тормозящие ступени примеси. Время экспозиции террас на крутом склоне меньше, чем на пологом, поэтому там меньше примеси, и она меньше тормозит ступени. В этом случае ребро С возникает на другом краю сгущения.

Роль поверхностной диффузии при кристаллизации в конденсированной среде остается дискуссионной. Конечно, поверхность террас



Рис. 54. Схема кинематических и ударных волн плотности ступеней: а – случайное изменение крутизны холма, б и в – два возможных положения ребра плотности ступеней – ударной волны

между ступенями много больше поверхности торцов ступеней, и преимущественная адсорбция строительных единиц на террасах более вероятна. Однако встраивание частиц из объема непосредственно в изломы может превалировать над адсорбцией, так как оно энергетически выгоднее. В ряде случаев опыт показывает, что скорость ступеней не зависит от расстояния между ними.

Так, например, на рис. 55 показана грань (001) моногидрата L-аргинин хлорида с одним дислокационным источником роста. Сначала рост проходил при $\sigma = 0,078$ и был сформирован крутой холм.



Рис. 55. Грань кристалла с крутыми и пологими склонами одного холма. 3×4 мм

Затем пересыщение снизили примерно в 4 раза до $\sigma = 0,022$, и центральная часть холма стала пологой.

Измерения при низком пересыщении скорости движения ступеней на крутом и пологом склонах холма показали, что крутизна склона, то есть расстояние между ступенями, не влияет на их скорость.

Некосселевские кристаллы. Большинство кристаллов не являются кристаллами Косселя. В элементарную ячейку кристалла обычно входят несколько атомов или молекул, занимающих различное положение в структуре элементарной ячейки. Временное разрешение атомно-силового микроскопа (порядка 0,1с) не позволяет определить, входят они сразу или по очереди. Пространственное разрешение при опытах в растворе также не позволяет in situ различить структуру элементарной ячейки. Заметим, что характерные размеры излома, как правило, совпадают или кратны параметрам ячейки. Правда, высота ступени в ряде случаев равна половине (у кристаллов дигидрофосфата калия) или даже четверти такого параметра (у кристаллов моногидрата сульфата никеля). Теория роста некосселевских кристаллов до сих пор практически не развита, приходится строить модели, не основанные на экспериментальных данных.

В этой связи представляет интерес рассмотреть модель роста кристаллов AB, строительными единицами которых являются частицы A и B (например, катион и анион), и выявить, в частности, как зависит скорость ступеней от состава нестехиометрического раствора. Пусть N_A , N_B – число частиц, присоединившихся к излому в единицу времени. В силу стехиометрии $N_A = N_B = N/2$. Обозначим через ω с индексами «+» и «-» частоту присоединения и отрыва частиц. Если P_A , P_B – вероятность нахождения частицы в изломе ($P_A + P_B = 1$), то

$$\begin{split} \mathbf{N}_{\mathbf{A}} &= \boldsymbol{\omega}_{\mathbf{A}}^{*} \mathbf{P}_{\mathbf{B}} - \boldsymbol{\omega}_{\mathbf{A}}^{*} \mathbf{P}_{\mathbf{A}} & \mathbf{N}_{\mathbf{B}} = \boldsymbol{\omega}_{\mathbf{B}}^{*} \mathbf{P}_{\mathbf{A}} - \boldsymbol{\omega}_{\mathbf{B}}^{*} \mathbf{P}_{\mathbf{B}} & \boldsymbol{\mu} \\ \mathbf{P}_{\mathbf{A}} &= (\boldsymbol{\omega}_{\mathbf{B}}^{*} + \boldsymbol{\omega}_{\mathbf{A}}^{*}) / (\boldsymbol{\omega}_{\mathbf{A}}^{*} + \boldsymbol{\omega}_{\mathbf{B}}^{*} + \boldsymbol{\omega}_{\mathbf{A}}^{*} + \boldsymbol{\omega}_{\mathbf{B}}^{*}). \end{split}$$

Скорость излома равна числу присоединившихся частиц, умноженных на размер излома. Ее можно найти, учитывая приведенные выше значения N_A и P_A :

$$\mathbf{v}_{\mu} = 2h(\omega_{A}^{+}\omega_{B}^{+} - \omega_{A}^{-}\omega_{B}^{-})/(\omega_{A}^{+} + \omega_{B}^{+} + \omega_{A}^{-} + \omega_{B}^{-}).$$

При A = B, как это и должно быть, $\mathbf{v}_{\mu} = h(\omega^{+} - \omega^{-}).$

От частот присоединения и отрыва перейдем к концентрациям (или активностям): $\omega_{A}^{+} = \kappa_{A}C_{A}, \omega_{A}^{-} = \kappa_{A}C_{Ae}, \omega_{B}^{+} = \kappa_{B}C_{B}, \omega_{B}^{-} = \kappa_{B}C_{Be}$, где индексом е обозначены равновесные концентрации. Теперь скорость ступени можно записать в виде:

$$\nu/2h\rho\kappa_{\rm B} = (C_{\rm A}C_{\rm B} - C_{\rm Ae}C_{\rm Be})/[C_{\rm A} + C_{\rm Ae} + \kappa(C_{\rm B} + C_{\rm Be})]$$
, где $\kappa = \kappa_{\rm B}/\kappa_{\rm A}$

Для малорастворимых соединений величина $C_{Ae}C_{Be}$ называется произведением растворимости и является постоянной. Учитывая, что пересыщение такого раствора $s = \exp(\Delta\mu/kT) - 1 = (C_A C_B / C_{Ae} C_{Be})^{1/2} - 1$, получим, что $(C_A C_B / C_{Ae} C_{Be} - 1) = s(s + 2)$. Выражение для скорости ступеней перепишем в виде:

$$v/[(C_{Ae}C_{Be})^{1/2}2h\rho\kappa_{B}) = s(s+2)/[C_{A}+C_{Ae}+\kappa(C_{B}+C_{Be})]$$

Обозначим отношение концентраций $C_A/C_B = r$. Будем проводить опыты с разным г так, чтобы произведение $C_AC_B = \Pi$ оставалось постоянным ($C_A = (\Pi r)^{1/2}$, $C_B = (\Pi/r)^{1/2}$). Положим также величину к = 1 и допустим, что равновесные концентрации много меньше действительных. Тогда

$$v/[(C_{Ae}C_{Be})^{1/2}2h\rho\kappa_{B}] = s(s+2)/(s+1)[r^{1/2}+r^{-1/2}];$$

1/v ~ [(s+1)/s(s+2)](r^{1/2}+r^{-1/2}).

Из этого выражения следует: во-первых, скорость движения ступеней при постоянном пересыщении максимальна при r = 1 и симметрично убывает с увеличением или уменьшением г; во-вторых, при заданном r с ростом пересыщения v растет быстрее, чем линейно. Эти выводы, как это видно на рис. 56, качественно экспериментально подтверждены на примере кристаллизации оксалатов кальция и магния, полученных из растворов разной стехиометрии по реакциям

$$CaC_2O_4 \cdot H_2O \leftrightarrow CaCl_2 + K_2C_2O_4$$
 и $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrow MgCl_2 + K_2C_2O_4.$

Из двух графиков в нижней части рис. 56 видно, что хотя линейная аппроксимация опытных данных неплохо их описывает, но эти прямые не проходят через начало координат, как это требует модель. Кроме того, в случае хорошо растворимых соединений часто наблюдается не максимум, а минимум растворимости при r = 1 (например, у дигидрофосфата калия). Очевидно, предлагаемая модель далеко не всегда верна.



Рис. 56. Влияние стехиометрии раствора на скорость ступеней. Цифры около точек на нижних графиках — значения г

Влияние примесей. Находящиеся в растворе примесные частицы могут адсорбироваться на поверхности и в изломах на ступени. Встраивание их в поверхностный слой кристалла энергетически невыгодно, поэтому они тормозят движение ступеней. Рассмотрим возможные механизмы этого процесса.

Обозначим степень покрытия поверхности адсорбированными примесями $\theta = n_i/n_0$, где $n_0 - число возможных мест адсорбции. Тогда$ $поток примеси на поверхность составит <math>k(1 - \theta)c$, а поток десорбции – $\kappa_1 \theta exp(-E/kT)$. Отсюда $\theta = c/(A + c)$. Это выражение называется изотермой Ленгмюра. Величина $A = (\kappa_1/\kappa)exp(-E/kT)$, E - энергия актива $ции десорбции, <math>c - концентрация примеси в растворе, <math>\kappa_1/\kappa - постоян$ ная. При большом значении Е примесь прочно сидит на поверхности и $\theta = 1$, в этом случае поверхностная концентрация примеси может быть много больше ее объемной концентрации в растворе. Если же Е мало, θ просто пропорционально с.

Используя изотерму Ленгмюра, Близнаков предложил простую

модель зависимости нормальной скорости грани (R) от концентрации примеси в растворе. Он считал, что

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_{0}(1-\theta) + \mathbf{R}_{1}\theta,$$

где R_0 – скорость роста не отравленных примесью мест поверхности, а R_1 – скорость роста мест, в которых находится примесь. Переписав это соотношение в виде

$$\frac{1}{R_o - R} = \frac{1}{R_o - R_1} + \frac{A}{R_o - R_1} \frac{1}{c},$$

и построив график экспериментальных данных в координатах (R,c), если модель верна, можно определить скорость в отсутствие примеси и скорость, при которой дальнейшее увеличение концентрации примеси не приводит к изменению скорости роста. Теперь в координатах ($1/(R_0 - R)$, 1/c) должна получится прямая, по которой находится величина А. В некоторых случаях эта модель хорошо описывала опытные данные.

Когда примесь адсорбируется в изломах, это приводит к их «отравлению»: уменьшению числа изломов, способных передвигаться вдоль ступени. Соответствующее уменьшение кинетического коэффициента ступеней уменьшает их скорость, но не влияет на линейность зависимости v(s).

Применительно к скорости движения ступеней общепризнанна модель частокола Кабрера–Вермили – частокола примесных частиц, прочно адсорбированных на террасах между ступенями. Наталкиваясь на неподвижный стопор, прямолинейная ступень изгибается до тех пор, пока радиус ее кривизны не станет равным критическому. При дальнейшем продвижении ступени радиус кривизны уменьшается, и стопор замуровывается в кристалл. Если таких стопоров два и они находятся на расстоянии, меньшем $2r_{o}$, ступень останавливается. Дальнейшее ее движение возможно лишь при увеличении пересыщения и уменьшении критического радиуса. Таким образом, возникает «мертвая зона» пересыщений, когда при малых о ступень неподвижна. Приведенный ниже график зависимости v(σ) (рис. 57) на грани призмы дигидрофосфата калия при различной концентрации при-



Рис. 57. Зависимость v(о) в присутствии примеси, тормозящей ступени

меси ионов железа в растворе демонстрирует существование «мертвой зоны» пересыщений при $\sigma < \sigma_d$. В этих опытах скорости ступени меньше 10^{-5} см/с измерить было невозможно. Однако более точные эксперименты в атомно-силовом микроскопе показали, что медленное движение ступеней наблюдается и в области «мертвой зоны». Пересыщение, при котором происходит резкое увеличение скорости, принято обозначать σ^* . Наличие «мертвой зоны» в растворах без добавленной примеси, скорее всего, обусловлено присутствием иных неконтролируемых примесей.

Среднее расстояние между стопорами равно $c_i^{-1/2}$ (шт/см²), поэтому величина мертвой зоны должна быть равна $\sigma_d = 2\Omega \alpha c_i^{1/2}/\kappa T$. Из данных рис. 58, однако, следует, что σ_d (также как и σ^*) линейно зависит от концентрации примеси в растворе. Может быть, это связано с нелинейностью зависимости концентрации примеси на поверхности от концентрации в растворе.

Наличие «мертвой зоны» приводит к тому, что кривые $p(\sigma)$ при их экстраполяции до оси пересыщений пересекают ее в точке, близкой к σ_d (рис. 59). Увеличение скорости ступеней при $\sigma_d < \sigma < \sigma^*$ сопровождается значительным уменьшением наклона ростового холмика. Рост р возобновляется приблизительно при $\sigma = \sigma^*$. С увеличением содержания примеси σ_d близко к σ^* и минимум р не заметен (кривые 4 и 5 на рис. 59).



Рис. 58. Линейная зависимость величины «мертвой зоны» пересыщений от концентрации примеси

В области пересыщений больших о* происходит образование макроступеней, исчезающих, когда v перестает зависеть от наличия примесей (рис. 60).

Неравномерность положения примесных стопоров на поверхности наиболее сильно должна сказываться на форме прорывающихся через них ступеней при больших значениях v. Тогда на ступени появляются выступы и впадины, которые могут соединяться с соседними ступенями. Другое возможное объяснение заключается в изменении формы холмиков роста в рассматриваемой области σ , показанном на рис. 61. При σ меньше 0,04 отношение скоростей движения ступеней в направлениях [100] и [001] не зависит от σ и равно ~ 1, а при σ больше 0,06 это отношение равно 5. В промежуточном интервале пересыщений наблюдается резкое увеличение величины отношения указанных скоростей, достигающее 11 при $\sigma = \sigma^*$ (= 0,045). Дело, скорее всего, в различной величине поверхностной энергии торцов ступеней разной ориентации, что приводит к различию в критических радиусах и, следовательно, к условию прорыва через частокол примесей.

Следует отметить, что при растворении примесь не тормозит ступени, как это видно на изображениях рис. 62, где показана грань призмы дигидрофосфата калия (стрелкой показано направление движе-



Рис. 59. Влияние примеси хрома на р, v и R холмика роста на грани призмы кристалла дигидрофосфата калия при различном пересыщении. Цифры у кривых – концентрация добавленной примеси, 10^{-6} от числа частиц соли: 1-0; 2-1,5; 3-3; 4-4,5; 5-6

Дислокационный механизм роста



Рис. 60. Образование макроступеней в области резкого увеличения скорости движения ступеней на грани призмы кристаллов дигидрофосфата аммония. σ: a – 0,0083, б – 0,0124, в – 0,0149, г – 0,0183



Рис. 61. Изменение формы холмика при увеличении пересыщения о: **a** - 0,0273, б - 0,0361, **b** - 0,0451, г - 0,0602

ния ступеней). Как следствие, в ненасыщенных растворах «мертвая зона» всегда отсутствует, и это позволяет с высокой точностью определять температуру насыщения раствора.

Подвижная примесь. На практике величина σ_d не отвечает нулевой скорости роста и при $0 < \sigma < \sigma_d$ скорость медленно растет. Это может быть связано с двумя обстоятельствами. С одной стороны, частицы



Рис. 62. Прохождение ступени через адсорбированную на поверхности примесную частицу при росте и растворении кристалла

примеси расположены неравномерно, и расстояние между ними отличается от среднего значения. Кроме того, примесные стопоры могут быть подвижны, т.е. способны десорбироваться или диффундировать по поверхности. Рассмотрим подробнее это явление в модели двумерного примесного газа, справедливой при малых пересыщениях, когда примесь не захватывается в поверхностный слой кристалла (рис. 63).

Подвижная примесь, расположенная на передней террасе, оттесняется движущейся ступенью и скапливается перед ней на некоторой характерной длине l_t ; концентрация примеси с_t непосредственно перед ступенью может существенно превышать равновесное значение с_e. На задней террасе происходит обеднение примесью на длине l_b , что обусловлено удалением ступени от примесных атомов благодаря диффузии примеси к свежеобразованному участку этой террасы, концентрация примеси непосредственно за ступенью имеет ненулевое значение с_b. Стационарный профиль примеси с(x) в системе координат, связанных со ступенью, определяется обычным уравнением сохранения. Производная от полного тангенциального потока примеси



Рис. 63. Схема распределения концентраций подвижной примеси около движущейся ступени

-Ddc/dx + vc со временем изменяется благодаря обмену адсорбционного слоя с раствором

$$Dd^2c/dx^2 - vdc/dx = (c - c_a)/\tau.$$

Отсюда следует, что отклонение с – с_е описывается экспоненциальным профилем $\exp(\pm x/l)$, где знак + берется для передней террасы (x < 0), а знак минус – для задней. Подставляя эти решения в приведенное уравнение, находим характерные длины

$$l/l_{\rm f} = V + (1 + V^2)^{1/2},$$

 $l/l_{\rm b} = -V + (1 + V^2)^{1/2},$

где $l = (D\tau)^{1/2} - диффузионная длина адсорбированной примеси, V – безразмерная скорость ступени: V = vl/2D. Если V<<1, то обе длины близки к l. В противоположном случае <math>l_f$ сильно уменьшается, a l_b возрастает ($l_f = D/v$, $l_b = v\tau$). В общем случае $l_f l_b = l^2$. В итоге оказывается, что эффективное пересыщение у ступени $\sigma_{3\phi} = \sigma - c_f / \rho + c_b / \rho$, где ρ – поверхностная плотность мест, на которых может адсорбироваться примесь. Примесные члены можно интерпретировать как результат давления двумерного газа на ступень. На передней террасе примесный газ с давлением кTc_f препятствует движению ступени, а примесь

ный газ на задней террасе с давлением к Tc_b способствует ее движению. Отличие в этих давлениях при х < 0 позволяет ступени двигаться в области «мертвой зоны» пересыщений, хотя в эксперименте столь малые скорости часто не удается измерить. Концентрация примеси у ступени определяется также ее десорбцией в объем раствора, обменом примесью между террасами и захватом примеси в поверхностный слой кристалла. Сделанные попытки теоретического описания влияния примеси на скорость ступени в широком интервале пересыщений пока содержат много приближений и неизвестных параметров.

Заключая рассмотрение механизма и кинетики движения ступеней, целесообразно отметить следующее.

- Классическая теория кристаллизации предполагает высокую плотность изломов (1/ρ – порядка нескольких параметров элементарной ячейки). Основанием служило утверждение о малой энергии образования излома для кристалла Косселя. В большинстве случаев структура излома сложнее, так как нет оснований считать, что строительная единица всегда имеет состав и структуру элементарной ячейки кристалла. Структуру излома, а значит и эпергию его образования, пока не удается выяснить. Дислокационная спираль, как правило, полигонизована, что говорит о малой плотности изломов на ней. В случае малорастворимых соединений, в том числе белков, плотность изломов удается экспериментально измерить, и оказывается, что расстояние между изломами – порядка десятков параметров элементарной ячейки.

- При малой плотности изломов в пересыщенных растворах скорость ступеней и кинетика роста в целом определяется не термодинамикой (в частности, законом Гиббса–Томсона), а кинетикой аннигиляции и образования изломов. В силу вступают другие закономерности формирования дислокационной спирали, активности источника роста, зависимости скорости сегмента ступени от его длины, отличное от представлений Кабрера–Вермили взаимодействие ступени с частоколом адсорбированных на террасах примесных стопоров.

- Конечно, классические термодинамические представления о равновесном состоянии кристалла остаются в силе, но предсказать особенности кинетики роста различных кристаллов сегодня невозможно. Мне представляется, что во многом это связано с неясностью понятия строительной единицы кристалла.

ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

В идеальной кристаллической структуре как природных, так и искусственно выращенных кристаллов всегда имеются нарушения. Это посторонние точечные и объемные включения, дислокации и дефекты упаковки, межсекториальные и вицинальные границы, полосы роста, неравномерное распределение примесей и многое другое. Все это приводит как к ухудшению разнообразных физических свойств кристаллов, так и, в ряде случаев, к улучшению их свойств. Здесь будут продемонстрированы некоторые дефекты и кратко объяснены причины их появления. Отдельно рассматриваются типичные дефекты, возникающие при росте из раствора и расплава. Это обусловлено преобладанием слоистого и нормального механизма роста в упомянутых случаях. Такое разделение достаточно условно, так как многие дефекты присущи обоим механизмам роста.

Бытует мнение, что чем медленнее растет кристалл, тем выше его совершенство. Оно основано на представлении о присоединении строительных единиц к кристаллу путем проб и ошибок. Тогда чем больше времени для попыток встроиться в кристалл, тем больше шансов, что это будет сделано правильно. Это действительно верно в отношении уменьшения плотности точечных дефектов в кристалле. Однако для многих применений кристаллов, особенно в оптике, главным является постоянство показателя преломления в объеме кристалла, отсутствие включений и других объемных дефектов. С этих позиций главным условием, обеспечивающим получение совершенных кристаллов, является пространственное и временное постоянство пересыщения на растущих гранях. Именно морфологическая стабильность поверхности, сохранение на ней эквидистантного эшелона ступеней и предотвращение образования макроступеней – залог получения кристаллов высокого качества.

Важнейшее условие выращивания однородных кристаллов – чистота жидкой фазы, так как именно примеси – причина появления секториальных и зонарных неоднородностей.

Рост из раствора

Дислокации. Дислокации – одна из причин, вызывающих резкое изменение физических свойств кристаллов, особенно полупроводниковых. Они выявляются методом рентгеновской топографии срезов кристаллов либо травлением грани, что менее информативно. На рис. 64 показаны две рентгеновские топограммы образцов кристаллов дигидрофосфата калия (слева) и аммония (справа), вырезанных параллельно грани призмы.

На левом снимке видны пучки дислокаций (светлые и темные прямые), выходящие (наследуемые) из точечной затравки на грани призмы и бипирамиды, и существенно меньшее число дислокаций, генерируемых посторонними включениями или внутренними напряжениями от иных дефектов. Хорошо видны сектора роста граней призмы и пирамиды. Другие детали топограммы пояснять не будем. Справа показаны дислокации, образованные на включениях маточного рас-



Рис. 64. Рентгеновские топограммы, выявляющие неоднородность кристаллов

твора. Это одна из первых полученных в нашей стране топограмм (1972 г.), показавшая перспективность метода.

При выращивании кристаллов в хорошо контролируемых условиях основным источником дислокаций является затравка. По возможности ее следует выбирать бездислокационной. Другой способ, обычно применяемый при скоростном выращивании на точечной затравке, – помещение ее в углубление платформы, на которой выращивается кристалл. Тогда большая часть дислокаций затравки заканчивается на стенках углубления, и лишь меньшая часть переходит в растущий кристалл.

Секториальные границы. Границы между секторами роста отдельных граней прозрачных кристаллов часто видны простым глазом. Секториальное строение хорошо видно и на картине аномальной двуосности. Наличие двуосности обусловлено точечными дефектами и вызванными ими напряжениями кристаллической решетки, связанными с вхождением в кристалл примесей. На рис. 65 показано направление оптических осей в различных секторах роста. Величина двуосности обозначена цифрами, а ее направление – прямыми отрезками. Видно, что направление двуосности, а значит и ориентация напряжений, различно в разных участках объема кристалла. Оно особенно заметно на границах секторов роста, что может явиться одной из причин появления таких границ.

Причина образования секториальных границ – в разной способности граней к захвату примесей.

Рис. 65. Аномальная двуосность, выявленная на z-срезе кристалла дигидрофосфата калия

Грань призмы дигидрофосфата калия заряжена отрицательно, на нее выходят ионы PO₄³⁻, грань бипирамиды – нейтральна. Положительно заряженные примесные ионы хрома в растворе захватываются исключительно гранями призмы и окрашивают ее в зеленый цвет (рис. 66, правый снимок). Молекулы различных красителей избирательно поглощаются теми или иными гранями. На рис. 66 слева они входят только в грани бипирамиды. Основной способ борьбы с секториальностью – очистка раствора от примесей. Для улучшения свойств используемых элементов кристаллов часто приходится вырезать их из одного сектора роста. Можно и выращивать односекториальные кристаллы в форме на специально ориентированной затравке. Форма не позволяет расти другим граням.

Вицинальная секториальность. Дислокационный холмик роста, формируемый полигональной спиралью, растет в разных направлениях с различной тангенциальной скоростью. Между соседними сегментами спирали возникают хребтовые линии, образующие вицинальные границы между секторами роста склонов разных холмиков.

Фотография на рис. 67 а – интерферограмма грани бипирамиды дигидрофосфата калия, на рис. 67 б – вид той же грани при закрытом опорном зеркале интерферометра. Видны два холмика роста одинаковой активности, различные наклоны их граней, обусловленные разной скоростью движения ступеней, границы между секторами холмиков и углы между ними. На подобной интерферограмме рис. 67 в показаны холмики роста на грани (011) кристалла моногидрата L-аргинин хлорида ($\sigma = 0.03$, 36,4°C).



Рис. 66. Захват примесей секторами роста призмы и пирамиды



Рис. 67. Вицинальная секториальность, обусловленная наличием нескольких холмиков

Вицинальная секториальность прослеживается в объеме кристалла по небольшим вариациям параметров его кристаллической ячейки, видных на топограммах.

Вицинальность – немаловажная причина появления границ секторов роста граней одной простой формы, например, призмы. К ребру между соседними гранями могут подходить ступени разных склонов холмиков роста с разным содержанием примесей.

Включения. Механизм образования включений мало изучен. Один из возможных вариантов объяснения явления заключается в экранировке растущей поверхности примесными частицами или пузырьками растворенного газа. Если размер частицы достаточно велик по сравнению с ее расстоянием от поверхности, то пересыщение под частицей меньше, и там образуется ямка (а, возможно, и канал). Склоны ямки растут быстрее остальной поверхности грани и могут захватить включение раствора, отодвинув частицу или пузырек. Затем процесс повторяется (рис. 68).



Рис. 68. Цепочки включений раствора размером от 0,3 до 30 мкм

Образование включений раствора (и пузырьков находящихся в нем газов) во многом связано с непостоянством пересыщения на растущей поверхности, обусловленной режимом смешанной кинетики. На ребрах кристалла пересыщение оказывается больше, чем в середине грани, и ступени там движутся быстрее. У переднего по отношению к направлению потока ребра они уже перемещаются навстречу друг к другу, образуя позади себя ямку (рис. 69). Опыт показывает, что в дальнейшем в такой ямке оказывается включение. Кроме того, противоположный склон холма теряет устойчивость: первоначально



Рис. 69. Морфологическая неустойчивость эшелона ступеней в режиме смешанной кинетики

эквидистантный эшелон ступеней превращается в хаотично движущиеся искривленные ступени. Если сменить направление потока раствора на противоположное, морфология поверхности грани меняется – ямка формируется у противоположного ребра, неустойчивость возникает на другом склоне. Поэтому рекомендуется использовать реверсивный режим работы перемешивающего раствор устройства.

Появление морфологической неустойчивости можно понять из простых соображений. Пусть на двух противоположных склонах холма по каким-либо причинам возникают выступы. Их появление может быть вызвано как локальным увеличением о, так и влиянием примесных стопоров или других факторов (рис. 70).

Поток раствора, подходя к вершине выступа с наветренной стороны, оказывается обедненным кристаллизующимся веществом, так как перед этим он проходил по крутому склону, поглощающему много вещества. В результате возмущение нивелируется и наветренный склон оказывается устойчивым. На подветренном склоне картина противоположная: к вершине возмущения поток раствора подходит с большей концентрацией, чем к окружающим участкам холма, так как перед этим он продвигался по пологому склону, и возмущение усиливается. Таким образом, в отличие от наветренного склона, подветренный склон оказывается неустойчивым.

Как отмечалось ранее, увеличение пересыщения смещает режим роста в сторону диффузионного и приводит к описанным выше явлениям. Соответствующая серия фотографий приводится на рис. 71. Видно, что с ростом о ступени на ребрах кристалла движутся быстрее и также формируют ямку на наветренном склоне холма, а на подветренном склоне возникает неустойчивость.



Рис. 70. Схема, поясняющая поведение случайных возмущений на наветренном и подветренном склонах холма



Рис. 71. Изменение морфологии поверхности при увеличении пересыщения. σ: a – 0,015, б – 0,018, в – 0,021, г – 0,023, д – 0,026, е – 0,027

Рост из расплава

Эффективный коэффициент распределения примеси. Понятие равновесного коэффициента распределения предполагает, что концентрация примеси у растущей поверхности такая же, как в объеме раствора вдали от границы раздела фаз. В действительности это не так: существует диффузионный пограничный слой (δ), в котором концентрация примеси изменяется от объемной до поверхностной. Последняя может быть как больше объемной (при $k_0 < 1$), так и меньше (при $k_0 > 1$). Пусть с(z) – зависимость концентрации примеси от расстояния до поверхности кристалла, тогда эффективный коэффициент распределения $K = k_0 c(0)/c(\infty)$.

Условие баланса примеси на поверхности: $Ddc/dz = -c(0)(1 - k_0)R$. Внутри неподвижного пограничного слоя в системе координат, движущейся вместе с плоской поверхностью с постоянной скоростью R, концентрация примеси удовлетворяет уравнению диффузии: $Dd^2c/dz^2 + Rdc/dz = 0$. Решение этого уравнения с написанным выше краевым условием имеет вид

 $c(z)/c(\infty) = [k_0 + (1 - k_0)exp(-Rz/D]/[k_0 + (1 - k_0)exp(-R\delta/D]].$

Следовательно,

$$K = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\frac{R\delta}{D}}}$$

Видим, что с уменьшением R и улучшением перемешивания жидкости (уменьшением δ) эффективный коэффициент распределения приближается к равновесному. В противном случае *K* стремится к единице.

Распределение примеси при направленной кристаллизации. Рассмотрим расплав (или раствор) объемом V_0 , в котором закристаллизовалось вещество объемом V, а затем еще малое количество dV (рис. 72).

Можно записать равенство, отражающее изменение концентрации примеси в твердой и жидкой фазе. Будем при этом считать, что жидкость перемешивается и нет диффузии примеси в твердом теле.

$$(V_0 - V - dV)dC_{*} = (C_{*} - C_{\gamma})dV = C_{*}(1 - K)dV.$$

Пренебрегая величиной dV по сравнению с V, запишем $dC_{*}/C_{*} = (1 - K)dV/(V_0 - V)$, так как при V = 0 C_{*} = C₀, интегрируя получим

$$C_*/C_0 = [(V_0 - V)/V_0]^{K-1} H C_T/C_0 = K(1 - g)^{K-1}$$
,

где $g = V/V_0$.

График этой зависимости приведен на рис. 73 (кривая построена для K = 0,5). Видно, что с увеличением объема закристаллизованного вещества содержание примеси увеличивается как в твердой, так и в жидкой фазе.



Рис. 72. Схема направленной кристаллизации



Рис. 73. Распределение примеси при направленной кристаллизации

Последние порции жидкости содержат больше примеси, чем было первоначально, и вся она кристаллизуется. Таким образом, можно определить распределение примеси по объему кристалла. Направленная кристаллизация является способом очистки вещества сливанием незакристаллизовавшейся части жидкости, содержащей больше примеси, чем в ней было первоначально (при K < 1). Такую процедуру можно повторить несколько раз. Правда, при этом остается все меньше и меньше чистого вещества. Альтернативный метод – зонная очистка. В этом методе узкая расплавленная зона продвигается через массу твердой фазы. Один проход зоны существенно менее эффективен, чем очистка направленной кристаллизацией, но при многих проходах зоны вещество очищается на много порядков.

Концентрационное переохлаждение. При К < 1 концентрация примеси (С) у растущей поверхности больше, чем в объеме жидкости. По мере уменьшения С растет температура кривой ликвидуса, т.е. температура плавления кристалла. При малом градиенте температуры у фронта кристаллизации появляется сильно переохлажденная область, как это видно на схематическом рис. 74 (ось Х направлена вглубь жидкости, T – температура).

Эффект концентрационного переохлаждения приводит к неприятным последствиям. Пока переохлаждение у поверхности невелико, на ней возникают небольшие ямки. С увеличением переохлаждения в результате уменьшения градиента температуры или увеличения скорости вытягивания кристалла из расплава, между ямками появляются



Рис. 74. Схема, характеризующая появление концентрационного переохлаждения. Слева – зависимость концентрации примеси в расплаве от расстояния до поверхности (X). Справа – зависимость от X температуры плавления и температуры расплава

канавки, а в дальнейшем возникает ячеистая структура. Этот процесс подробно описан в работе А.А. Чернова.

Есть два способа борьбы с этим явлением: уменьшение содержания примесей и повышение градиента температуры вблизи фронта кристаллизации.

Эффект грани. При выращивании кристаллов методом вытягивания затравки из расплава обычно работает нормальный механизм роста. Однако для некоторых ориентаций затравки возможно образование в центре поверхности раздела фаз грани. При выпуклых изотермах (радиуса г) периферия кристалла продолжает расти по нормальному механизму. На рис. 75 показаны изотермы плавления и температуры в центре грани (T_{rp}), расстояние между ними равно h = << r. Диаметр грани будет равен (D/2)² + (r - h)² = r² или D²/4 = 2rh - h², пренебрегая h², получим D = 2(2rh)^{1/2}.



Рис. 75. Схема к расчету диаметра грани

С другой стороны, градиент температуры $G = (T_{_{IIJAB}} - T_{_{IP}})/h = \Delta T_{_{MAKC}}/h$. Величина $\Delta T_{_{MAKC}}$ – это разница температур в центре и на границе плоского участка. Она определяется из условия равенства скоростей роста грани и округлой поверхности кристалла. Итак,

$$D = 2(2r\Delta T_{max}/G)^{1/2}$$
.

Размер грани тем больше, чем более пологи изотермы температуры и чем меньше температурный градиент, диаметр грани также зависит от механизма роста грани. При дислокационном росте ΔT_{макс} меньше, чем если рост осуществляется путем образования двумерных зародышей. Поэтому уход дислокации с грани на периферию кристалла сопровождается увеличением размера грани.

Если форма изотерм не выпуклая, а вогнутая, то грань возникает не в центре, а на периферии кристалла.

Механизм роста грани кристалла сильно влияет на содержание в нем примеси. Эффект грани приводит к резкому различию концентрации примеси на периферии и в середине кристалла. При постоянной скорости роста грани и округлых участков, растущих по механизму нормального роста, скорость ступеней на грани очень велика из-за большого переохлаждения, и грань поглощает много примеси.

Кристаллы с периодической доменной структурой. Колебания температуры у растущей поверхности приводят к зонарной неоднородности кристалла – полосам роста, перпендикулярным к направлению вытягивания кристалла из расплава. Причина появления таких полос обусловлена присутствием примеси. Если сделать тепловое поле эксцентричным по отношению к оси кристалла, то расстояние между полосами будет равно $\Delta = R\omega$, где R – скорость вытягивания, ω – угловая скорость вращения затравки. Такие полосы хорошо выявляются химическим травлением. На рис. 76 показано полученное в атомно-силовом микроскопе изображение протравленной поверхности z-среза кристалла LiNbO₃, легированного Nd и Mg. Глубина ямок травления достигает 100 нм (график внизу).

Ниобат лития — это сегнетоэлектрик, и полосы роста являются границами 180-градусных доменов. На рис. 77 видно, что максимальная концентрация примеси (черная кривая, относительные единицы) совпадает с серединой домена. Элементы кристаллов с периоди-



Рис. 77. Доменные границы и распределение концентрации примеси неодима

ческой доменной структурой являются управляемой электрическим полем объемной дифракционной решеткой и представляют большой интерес для различных применений в оптике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ближайшие годы предстоит обобщить несколько сот появившихся публикаций, посвященных так называемой «неклассической кристаллизации», при которой аморфные и кристаллические частицы нанометрового размера объединяются в более крупные кристаллы или входят в структуру объемных монокристаллов. Эти вопросы сегодня представляют большой как теоретический, так и практический интерес. Каких-либо аргументированных представлений и моделей таких процессов пока нет. Можно не сомневаться, что они скоро появятся, и, как это всегда бывает, будут основаны на уже имеющейся теоретической базе.

Я призываю читателей включиться в предстоящую работу. В первую очередь необходимо быть в курсе того, что наработано многолетней историей изучения механизма и кинетики процессов роста кристаллов. Надеюсь, что настоящее учебное пособие явится первым шагом по этому пути. Учебное пособие

Рашкович Леонид Николаевич

Физика кристаллизации

ООО «Издательство «Научный мир» Тел./факс: +7 (499) 973-2670; +7 (499) 973-2513 E-mail: naumir@naumir.ru Internet: http://www.naumir.ru 127055, Москва, Тихвинский переулок, д. 10/12, корп. 4 Подписано к печати 22.10.2014 Формат 60×90/16 Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Печ. л. 6,5 тираж 500 экз. Заказ 1022 Издание отпечатано в типографии ООО «Галлея-Принт» 111024, Москва, ул. 5-я Кабельная, 2-б



Заказать литературу по всем областям знаний можно в интернет-магазине научной книги <u>www.totbook.ru</u>

Автоматизированная система магазина предоставляет удобные способы оплаты и доставки по всей России

Разработанная компанией «В2С платежи и логистика» современная служба доставки позволяет отслеживать статус заказа на всех этапах его движения от магазина до заказчика на специализированном сайте <u>www.gdezakaz.ru</u>

Приглашаем к сотрудничеству авторов и издательства