

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА НАНОРАЗМЕРНЫХ СТАДИЙ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

© 2009 Б. И. Кидяров

Институт физики полупроводников СО РАН, пр. Академика Лаврентьева 13, 13630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 01.10.2009 г.

Аннотация. Согласно теоретическим и экспериментальным данным зарождение кристаллов из жидкой фазы протекает через кратковременную стадию «образования-взаимопревращения» иных метастабильных фаз. То есть исходный нанодозародыш может быть жидкокристаллическим, аморфным, квазикристаллическим, или иметь другой состав, и структуру какой-либо иной модификации жидкой, и кристаллической фазы. Выявлены характерные типы временной, и перегретой зависимости скорости нуклеации из жидкой фазы. Знание механизма нуклеации полезно для априорного дизайна технологии роста кристаллов.

Ключевые слова: зарождение кристаллов из жидкой фазы, механизм нуклеации.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование кинетики начальной стадии спонтанного образования кристаллов из жидкой фазы обычно является основой для анализа механизма этого процесса [1—2]. Классическая термодинамическая (капиллярная) теория гомогенной нуклеации трактует возникновение устойчивого кристаллического зародыша, как следствие гетерофазных флуктуаций в переохлажденной жидкости наряду с флуктуациями температуры и плотности (концентрации), непрерывно протекающими как в стабильной, так и в метастабильной жидкости [1]. Хотя структура исходных до-зародышей обычно не конкретизируется, предполагается образование именно кристаллической нанофазы, имеющей теплоту плавления и межфазное поверхностное натяжение, равные соответствующим значениям для объемной кристаллической фазы [1]. В этом случае энергетический барьер нуклеации $\Delta G(r)$ имеет простую параболическую форму с максимумом, предопределяющим работу образования критического зародыша, а вторая производная $d^2\Delta G(r)/dr^2$ в точке максимума пропорциональна периоду нестационарности [2]. Предполагается, что зародыш образуется и растет по схеме Сцилларда случайного последовательного по-единичного «присоединения-распада» частиц жидкой фазы (атомов, молекул, ионов) к до-зародышу. Математическим моделью кинетики образования устойчивых зародышей является стационарный или нестационарный процесс Пуассона (марковский процесс) [2].

Однако накопленные за последние десятилетия экспериментальные и теоретические данные указывают на возможность других механизмов процесса, включающих изменение структуры до-зародышей по мере их роста на стадии нано-, и микроразмеров, а также кооперативной ассоциации частиц в зародыш (ветвящиеся марковские, или немарковские процессы) [3—6]. Кроме того, в основе современной нанопизики и нанотехнологии лежит концепция резкой размерной зависимости физических свойств нанообъектов. Такая зависимость, в частности, предсказана и для размерной зависимости поверхностного натяжения зародыша [7]. Поэтому потребовался отдельный анализ совокупности накопленных разнообразных фактов по уточнению механизма и кинетики нуклеации из жидкой фазы, и учет этих знаний в дальнейшем изучении особенностей нуклеационного процесса из расплавов и растворов элементарных и многокомпонентных веществ [3]. В данной работе приведена краткая сводка взаимосвязанных решенных и нерешенных проблем в описании нуклеации из жидкой фазы как постадийного процесса самоорганизации «жидкая — твердая» фаза и ее нелинейной кинетики, зависящей от большого числа не всегда учитываемых факторов.

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Работа образования стабильного кристаллического зародыша радиуса r (или энергетический

барьер нуклеации ΔG при $r = r_k$) является суммой его поверхностной ($\sigma \times S$) и объемной энергии ($\Delta h \times V$) [1—2]:

$$\Delta G(r) = \sigma(r) \times S(r) + \Delta h(r) \times V(r) \quad (1)$$

Поверхность (S) и объем (V) зародыша легко вычисляются при его простой шарообразной или полиэдрической форме. Однако реальная зависимость $\sigma(r)$ и $\Delta h(r)$ обычно не учитываются в расчетах [1—2]. Известна формула Толмена для асимптотически возрастающей от 0 до σ_m функции $\sigma(r)$, рис. 1а, кривая 1. Позднее было показано, что даже при конденсации в каплю $\sigma(r)$ имеет слабый пологий максимум при некотором r_m , рис. 1а, кривая 2 [3, 8]. Учет таких зависимостей в расчете $\Delta G(r)$ только слабо изменяет форму параболы, не внося принципиальных изменений в описание кинетики процесса, рис. 2а [9].

Зависимость $\Delta h(r)$ представляет слабую асимптотически убывающую зависимость от некото-

рого максимального значения мельчайшего кластера до теплоты плавления объемной фазы, учет которой также существенно не влияет на $\Delta G(r)$ [10—11]. С понижением температуры зависимость $\Delta h(T)$ предопределяется разностью теплоемкостей жидкой и твердой фазы, и ее учет изменяет как аналитический вид зависимости скорости нуклеации от переохлаждения расплава, так и ее величину [2]. Существенные изменения формы $\Delta G(r)$ наблюдаются только в случае резкого излома зависимости $\sigma(r)$ в максимуме, который предсказан в работе [7], рис. 1б. В этом случае $\Delta G(r)$ имеет вид двух парабол, и соответственно два критических радиуса зародыша при максимумах этих парабол, рис. 2б [9]. Этот вариант процесса качественно изменяет кинетику нестационарной нуклеации, и соответственно вид аналитический зависимости скорости нуклеации от переохлаждения расплава. Отметим, что при расчетах зависимости скорости нуклеации от движущей силы

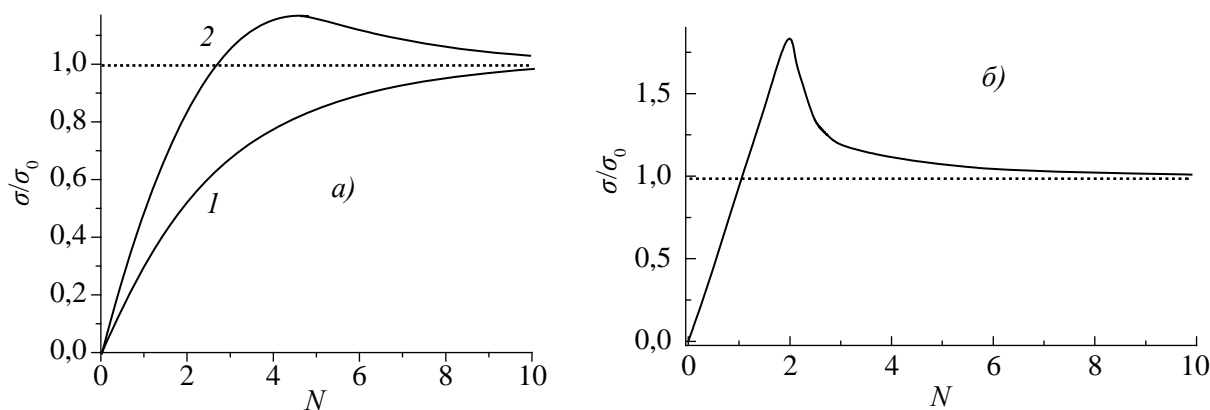


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от радиуса зародыша: а — по формуле Толмена (кривая 1), по данным [8] (кривая 2); б — по данным [7].

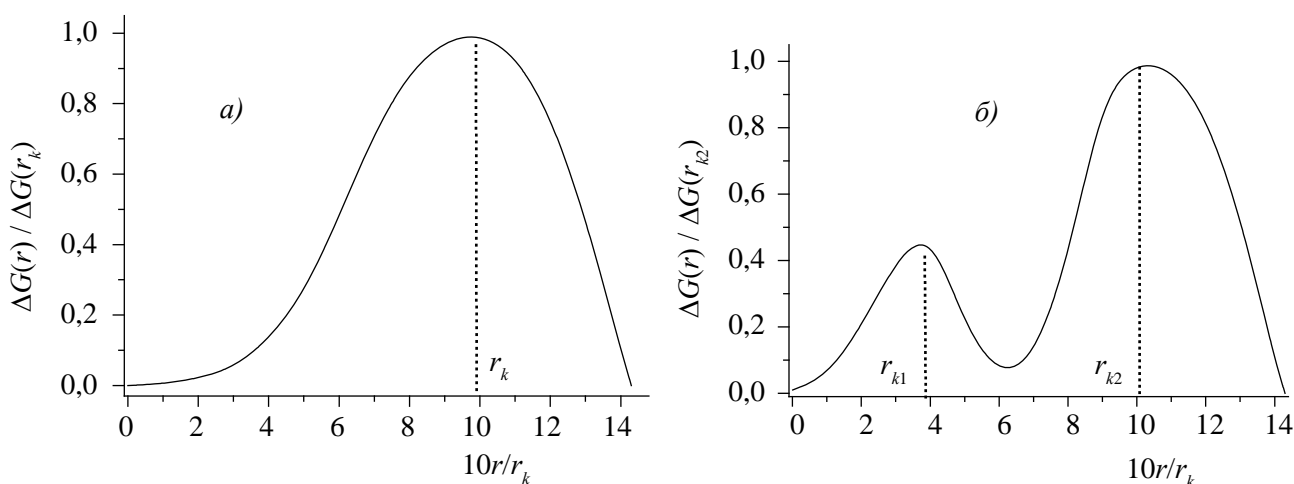


Рис. 2. Зависимость работы образования зародыша по Гиббсу от радиуса зародыша: а — по классической теории [1—2]; б — при фазовом переходе в зародыше [9].

процесса (переохлаждения расплава, пересыщения раствора) необходимо принимать во внимание также температурные зависимости $\sigma(r, T)$, $\Delta h(r, T)$. Физической причиной, предопределяющей излом функции $\sigma(r)$, возникновение двухбарьерной и многобарьерной формы $\Delta G(r)$, является фазовое превращение зародыша по достижении первого критического размера r_{k1} . Следствия, вытекающие в этом случае для кинетики процесса, частично рассмотрены в [2—3, 9].

ТИПИЧНЫЕ ВАРИАНТЫ ПОСТАДИЙНОГО ПРОЦЕССА НУКЛЕАЦИИ

Сводка возможных стадий преобразования структуры исходных зародышей при росте их до микроскопического размера стабильного кристалла, выявленная в результате экспериментальных исследований и теоретических предсказаний ряда авторов, включает следующие варианты:

Жидкость — жидкий кристалл — кристалл [3, 10].

Жидкость — «полиморфная» жидкость — кристалл.

Жидкость — метастабильный кристалл — стабильный кристалл [3, 11—13].

Жидкость — аморфная фаза (поли — аморфная фаза) — кристалл [14].

Жидкость — квазикристалл — кристалл [15].

Поликомпонентная жидкость — метастабильный зародыш нестабильного состава — кристалл стабильного состава [16].

Раствор электролита — кристаллогидрат — кристалл соли [17].

Раствор белка — жидкий зародыш белка — кристалл белка [18].

Различные комбинации 1—7 вариантов.

Большое разнообразие элементарных, неорганических и органических веществ и режимов, при которых проводятся процессы кристаллизации, неизбежно предполагает те или иные особенности в механизме и кинетике протекания обсуждаемых процессов. Число и характер возможных стадий также зависит от природы жидкого и кристаллического состояния и параметров процесса кристаллизации. При анализе кинетики реальных процессов кристаллизации необходимо еще учитывать глубину переохлаждения расплавов (ΔT), скорость охлаждения расплава (ν), а также величины других физических свойств жидкой и твердой фаз: коэффициент диффузии (вязкости) в жидкости (D), разницу теплоемкостей веществ в жидком (C_p^L) и кристаллическом (C_p^S) состоянии, теплопрово-

дность жидкой (k^L) и твердой (k^S) фазы [11, с. 84—85]. Кроме того, при этом анализе кинетики образования кристаллов в поликомпонентной жидкой фазе (расплавы, растворы) необходимо знание температурных зависимостей выше перечисленных величин в большом интервале температур, поскольку температуры плавления эвтектик значительно ниже температуры T_m простых веществ. Еще меньше значения эвтонических температур для водно-солевых систем (растворов электролитов). Поэтому часто необходим учет температурной зависимости теплоемкости твердой фазы в соответствии с законом Дебая. Теплоемкость жидкой фазы имеет минимальное значение несколько выше T_m и снова возрастает при уменьшении и повышении температуры. В точке плавления $C_p^L \approx C_p^S$. Это означает, что в переохлажденном состоянии $\Delta(C_p^L - C_p^S) > 0$, а величина теплоты кристаллизации L уменьшается с понижением температуры. Таким образом, полное число факторов, воздействующих на процесс образования зародышей кристаллов, значительно больше двух основных факторов.

Поэтому нами проведено сравнение различных веществ по основным параметрам, определяющим характеристики процессов «плавления-кристаллизации»: температуре (T_m), теплоте плавления (ΔH_m) и предельному переохлаждению расплавов этих веществ (ΔT_m) [19]. Таксономия веществ по этим характеристикам отражает разнообразие природы химических связей в кристаллических веществах и, следовательно, различается для элементарных и различных групп неорганических и органических веществ. Кроме того, эта таксономия различна для процессов плавления и кристаллизации, поскольку в начальной стадии образование кристаллов происходит по иным механизмам, чем при их плавлении [20].

Установление механизма этих процессов с учетом структурно-физического фактора образующихся кристаллов и таксономии объектов по параметрам «плавления (растворения) — кристаллизации» является крайне необходимым и полезным предзнанием для априорного дизайна технологии получения тех, или иных кристаллических материалов [21].

Работа частично поддержана РФФИ, гранты № 07-05-00113-а, № 07-08-0091.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 230 с.

2. Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. Новосибирск: Наука, 1979. 135 с.
3. Цветков Е.Г., Кидяров Б.И. Наноразмерные стадии кристаллогенезиса из жидкой фазы // Записки Российского минералогического общества. 2007. Ч. 136. Специальный выпуск. С. 66—76.
4. Шелепин А.Л., Шелепин Л.А. Процессы с памятью как основа новой парадигмы в науке. Ч. II // Прикл. физика. 2005. № 4. С. 5—22.
5. Стафеев В.И. Элементарные структурные единицы конденсированных фаз и связанные с их электрическим зарядом явления // Прикл. физика. 2005. № 4. С. 31—39.
6. Бушуев Ю.Г., Давлетбаева С.В. Молекулярно-динамическое моделирование кинетики нуклеации кластеров переохлажденного расплава NaCl / ЖФХ. 2009. № 6. С. 1135—1119.
7. Самсонов В.М., Базулев А.Н., Сдобняков Н.Ю. О поверхностном натяжении малых объектов // X Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ // Материалы конференции. Казань: КГТУ. 2002. С. 267—271.
8. Быков Т.В., Шекин А.К. Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности // Коллоидный журнал. 1999. Т. 61. № 2. С. 164—171.
9. Kidyarov B.I. Thermodynamics of crystalline nanonucleus formation from liquid phase // Journal of the Structural Chemistry. New York: Springer. 2004. V. 45. S. 31—35.
10. Бынков К.А. Поверхностная энергия металлов и ультрадисперсных частиц. Автореф. дисс. к.ф.-м.н. Томск, ИФПМ. 1990. 18 с.
11. Kuznetsov V.M., Kaminskii P.P., Bynkov K.A. [et al]. The calculation of total energy and surface energy of 3d-transition metals and alloys // Physics of transition metals. Proceedings of Int. Conf. Kiev: Naukova Dumka. 1989. V. 2. P. 63—68.
12. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов. М.: Металлургия, 1978. 312 с.
13. Митусь А.Я. Теория кристаллического упорядочения. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Новосибирск: ИФП СО АН СССР, 1981. 13 с.
14. Васин О.И. Особенности кинетики фазовых превращений, структура и свойства метастабильных фаз в импульсно-конденсированных пленках системы индий-сурьма. Автореферат дисс. ... к.ф.-м.н: 01.04.07 / Новосибирск: ИФП СО АН СССР, 1982. 18 с.
15. Кидяров Б.И., Николаев И.В., Кожаро А.П. Исследование кристаллизации расплава теллура методом радиационного и термического анализа // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2005. Т. 2. № 2. С. 70—73.
16. Астахов М.В., Стельмух И.В., Капустин М.Г. Ядерная гамма резонансное исследование процессов кристаллизации ферроцианида калия и железоаммонийных квасцов из водных растворов в микрокапсулах // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 10. С. 1250—1254.
17. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980. 207 с.
18. Ясников И.С. Структурообразование в малых частицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов. Автореферат дисс. д.ф.-м.н: 01.04.07 / Барнаул, АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2007. 35 с.
19. Kaplun A.B., Kidyarov B.I., Meshalkin A.B. Extent of the oxide compound dissociation and nucleation kinetics in melts of the Bi₂O₃—GeO₂ system: experimental study and theoretical analysis // J. Crystal Growth. 2005. V. 275. P. e165-e175.
20. Zubova K.B., Zubov A.B., Zubov B.A. Спектры осцилляторных зародышевых кристаллов NaCl в водных растворах // Ж. прикл. спектроскопии. 2005. Т. 72. № 6. С. 766—772.
21. Vekilov P.G. Two-step mechanism for the nucleation of crystals from solution // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. № 1—2. P. 65—76.
22. Кидяров Б.И. Предельная область метастабильности при кристаллизации расплавов неорганических и органических веществ // Труды I международного, междисциплинарного симпозиума «Плавнение-кристаллизация металлов и оксидов» (МСМО-2007). Ростов-на-Дону / Лоо. 2007. С. 94—97.
23. Уббеллоде А. Плавнение и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с.
24. Kidyarov B.I. Nucleation kinetics and technology design for crystal growth from aqueous solutions // Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology. 2003. V. 13. № 2. P. 51—55.
25. Kidyarov B.I. Structural physical regularities of the mechanism and kinetics of formation of the piezoelectric and ferroelectric crystals from a liquid phase // Physics of the Solid State. 2009. V. 51. № 7. P. 1357—1360.

Кидяров Борис Иванович — с.н.с., Институт физики полупроводников СО РАН; тел.: (383) 333-3266; e-mail: kidyarov@isp.nsc.ru

Kidjarov Boris Ivanovich — Scientific worker, Institute of Semiconductor Physics, SB RAS; tel.: (383) 333-3266; e-mail: kidyarov@isp.nsc.ru