

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

*МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА
К КУРСУ ЛЕКЦИЙ
«ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ»*

Процессы кристаллизации в химическом материаловедении

Авторы:

Гудилин Е.А.

Елисеев А.А.

Москва 2006

2. Формы существования материалов

Классификация материалов, рассмотренная в Главе 1, дает ясное представление о потенциально большом разнообразии форм материалов – реальных состояний фаз, составляющих материал. Каждое из агрегатных состояний вещества, кроме плазмы, - газ, жидкость, твердое тело - может включать несколько различных форм материала (Рис.32). Например, твердое тело может быть аморфным, поли- или монокристаллическим. В то же время, стекло можно рассматривать как переохлажденную жидкость, хотя только жидкие кристаллы являются мезофазой, промежуточной между жидкостью и твердым телом. Полимеры могут находиться в аморфном, кристаллическом, жидкокристаллическом и жидком состоянии.

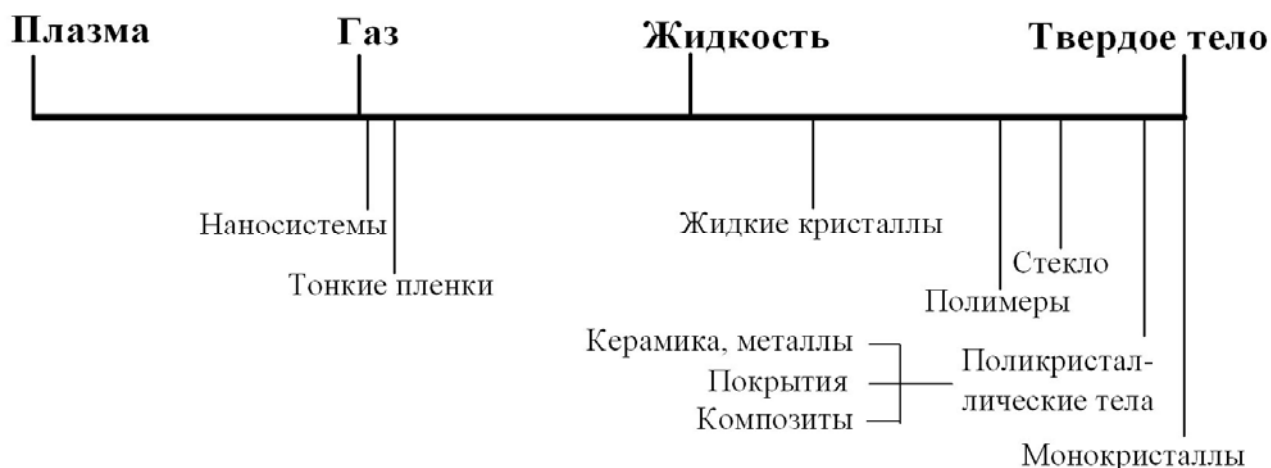


Рис.32. Различные формы (типы) материалов

Самые «невидимые», незаметные глазом материалы – **наноматериалы**. Это, как указывалось ранее, - собирательный термин. По рекомендации IUPAC, критерием для причисления к классу наноматериалов является в основном размер частиц, составляющих наноматериал или наноструктуру, который по одному из измерений не должен превышать 100 нм. По своим размерам наночастицы часто близки по размеру к зародышам. Одновременно, именно при таком критическом размере, соизмеримом с корреляционным радиусом того или иного физического явления (например, с длиной свободного пробега электронов, фононов, длиной когерентности в сверхпроводнике, размерами магнитного домена или зародыша твердой фазы и др.), свойства наночастиц приобретают новое качество и становятся отличными от свойств объемной фазы. Характерными особенностями наночастиц является также избыточная поверхностная энергия и отсутствие точечных дефектов.

Иногда к наноматериалам не вполне правомерно относят и тонкие пленки, толщина которых, согласно принятых соглашений, не должна превышать 1000 нм (1 мкм). Если пленка не является сплошной, а образует планарную упорядоченную структуру, имеет специфический поверхностный рельеф или морфологию, ее часто называют наноструктурированной. Однако не стоит забывать, что тонкие пленки – это всегда композит «пленка-подложка», поэтому свойства пленки, как правило, отличаются от свойств объемного материала из-за влияния подложки. Роль размерного фактора при этом не всегда является доминирующей. При наличии нескольких чередующихся тонкопленочных слоев, наложенных друг на друга, образуются гетероструктуры (на наноуровне им соответствуют так называемые сверхрешетки), в которых часто наблюдаются эффекты близости и туннелирования.

При объединении ансамбля в молекул в упорядоченную структуру, но такую, что в ней отсутствует строгий трехмерный порядок, могут образоваться жидкие кристаллы, мезоморфная фаза – анизотропная жидкость, характеризующаяся (двумерным) упорядоченным расположением молекул. Иными словами, это вещества, способные выше температуры плавления (в определенном интервале температур), сочетать одновременно свойства жидкостей (текучесть, способность к каплеобразованию) и кристаллических тел (анизотропию). В каком-то смысле они близки к тонким пленкам и гетероструктурам, в частности, квазиупорядоченным образованиям на твердой подложке, получающихся по технологии Лэнгмюра-Блоджетт и самособирающихся слоев.

Твердое тело, характеризующееся дальним порядком расположения атомов или молекул, обычно называют кристаллом. Само название происходит от греческого слова «лед» или «холод», удачно выражающего суть того, что в кристалле атомы или молекулы «заморожены» вокруг энергетически наиболее выгодных пространственных позиций, соответствующих минимумам их потенциальной энергии в решетке, образованной за счет взаимодействия повторяющихся структурных фрагментов. Энергия такого взаимодействия за счет ковалентных, ионных, металлических, водородных, ван-дер-ваальсовых связей больше энергии тепловых колебаний. Наличие дальнего порядка означает, что структуру кристалла можно описать набором достаточно небольшого количества трансляций, вращений и отражений (операций симметрии заданной пространственной группы), размножающих минимальный набор исходных атомов на всю бесконечную трехмерную решетку.

С точки зрения физики, кристалл – анизотропная сплошная среда. С точки зрения химии, кристалл – макроскопическое проявление вещества в виде определенной фазы с четкими и воспроизводимыми «объемными» физическими свойствами, минимально

искажающимися влиянием поверхности (поверхностных дефектов) или межзеренных границ. Кристалл - химически и структурно гомогенная (вплоть до уровня кристаллической решетки) порция кристаллической материи, обычно ограниченная различными кристаллографическими плоскостями, что бы это ни было – видимые грани кристалла, плоскости спайности, границы двойниковых дефектов или плоскостей кристаллографического сдвига, отражающие рентгеновские лучи плоскости электронной плотности, и т.д. К кристаллам относят совершенные, несовершенные, идеальные кристаллы, а также жидкие кристаллы, квазикристаллы, например, с осями пятого порядка, кристаллы биологических веществ и полимеров. Иногда плотные упаковки коллоидных частиц одинаковой формы и размера называют коллоидными кристаллами (фотонные кристаллы). Повторяющимися структурными элементами в таких псевдокристаллах могут быть и аморфные коллоидные частицы (например, микросферы гидратированного диоксида кремния).

Отличие поликристаллических материалов от кристаллов (монокристаллов) – наличие отдельных взаимно разориентированных составных частей с определенной кристаллической решеткой– кристаллитов, а также границ раздела между ними. В частности, **керамика** - неметаллический (оксиды, карбиды, нитриды и пр.) поликристаллический материал с размерами зерен микронного размера, обычно получаемый спеканием порошков, формирующим связи (перешейки) между зернами, что предопределяет механические и функциональные свойства керамики. Прессованные порошки металлов, органические материалы, стекло и аморфные материалы, аэрогели, ситаллы, стекловата, асбесты, монокристаллы, пленки, прессованные гранулярные пластмассы не являются керамикой.

Если по тем или иным причинам не удастся сформировать упорядоченную на атомном уровне структуру, образуются **аморфные вещества** – вещества, в которых наблюдается отсутствие дальнего порядка и которые в силу этого обладают изотропными свойствами. При этом в веществе могут присутствовать жесткие структурные элементы (то есть ближний порядок), разупорядочение которых приводит к отсутствию операций симметрии, размножающих эти элементы на всю область пространства так, чтобы воспроизводилось реальное расположение всех атомов в данном материале. Если аморфное тело является твердым и гомогенным (без микронеоднородностей, включений растворителя или газа), то говорят обычно о стекле. Стекло также обычно рассматривают часто как переохлажденную, замороженную, очень вязкую жидкость, полученную охлаждением расплава без его кристаллизации. Гели – еще один пример аморфных материалов. Обычно это вещества, представляющие собой хаотичную трехмерную сетку химических связей, между которыми находится растворитель. При удалении растворителя с сохранением каркаса

получаются аэрогели, термическая обработка которых может привести к образованию стекол без стадии плавления. При специальной термообработке стекла может произойти расстекловывание и образование стеклокерамики.

Помимо аморфных иногда выделяют так называемые рентгеноаморфные вещества, которые не всегда являются истинно аморфными, поскольку это лишь вещества со значительно уширенными или совсем отсутствующими рефлексами рентгеновской дифракции. Такая ситуация обычно наблюдается, если размер кристаллитов $\ll 1000\text{\AA}$ или если присутствует значительное количество дефектов, искажающих межплоскостные расстояния. Большинство наноматериалов можно рассматривать как пример рентгеноаморфных материалов.

Полимеры – высокомолекулярные соединения, построенные из большого числа повторяющихся, элементарных, или мономерных звеньев. Это весьма общее определение, которому вполне соответствуют любые материалы вообще, кроме неструктурированных жидкостей и газов. Так, кристаллы, стекла и гели можно рассматривать как трехмерные неорганические полимеры с различной степенью упорядоченности расположения в пространстве мономеров (повторяющихся структурных элементов). Обычно под полимерами понимают органические вещества. Биополимером является ДНК и белки. Сохраняя целостность полимерной цепи, в зависимости от ее конформации, полимеры могут находиться в расплавленном (изотропном), аморфном состояниях, образовывать жидкие кристаллы, частично или полностью переходить в кристаллическое состояние. По механическим характеристикам полимеры интересны тем, что они могут находиться в высокоэластическом (структурно-жидком с огромными обратимыми деформациями) и вязкотекучем (механически и структурно-жидкое с необратимыми деформациями) состояниях.

В отдельный класс материалов можно выделить мембраны – фазу или группу фаз, которые разделяют две различные фазы, отличающиеся физически или химически от фаз мембраны; под действием приложенного силового поля свойства мембраны позволяют ей управлять процессами массопереноса между разделяемыми фазами.

Рассмотрение каждой из форм существования материалов представляется чрезвычайно важным, поскольку все они имеют свои специфические методы получения, свойства и области применения. Наиболее полно изученным и традиционным объектом интереса являются монокристаллы, рассматриваемые обычно как анизотропное сплошное твердое тело. С ростом монокристаллов тесно связано получение тонких пленок, характеризующихся планарной геометрией и сильным влиянием подложки на их свойства. При получении поликристаллических покрытий, керамики и композитов огромную роль

приобретают границы раздела между отдельными частицами, составляющими материал. Твердофазные материалы без границ раздела – стекла – обладают общим свойством сплошности и изотропности. Жидкие кристаллы и полимеры характеризуются тем, что состоят из анизотропных молекул.

Важнейшими и наиболее общими процессами, обуславливающими в конечном итоге получение той иной формы материала, являются процессы образования новой фазы и ее роста. Именно баланс между этими процессами, зависящий от конкретных условий осуществления превращения, является важнейшим средством контроля типа и морфологии получаемых материалов. Наиболее часто оба эти процесса рассматривают в контексте получения монокристаллов или пленок, хотя при этом не следует забывать об общности рассматриваемого подхода и в случае других форм материалов.

2.1. ОБРАЗОВАНИЕ НОВОЙ ФАЗЫ

Для образования новой фазы, составляющей материал, необходима движущая сила, связанная с отклонением системы от равновесного состояния. На этом фундаментальном условии основаны все важнейшие процессы получения материалов, такие как выращивание кристаллов, осаждение пленок, покрытий, формирование поликристаллических материалов, самособирающихся слоев и т.д.

Величины ΔG (изобарно - изотермический потенциал), ΔF (изохорно - изотермический потенциал), $\Delta \mu$ (химический потенциал), характеризующие меру отклонения системы от равновесия, являются движущей силой процесса получения любого материала.

На практике в качестве величин, приближенно характеризующих движущую силу, разумеется, чаще всего используют более легко экспериментально измеряемые величины, связанные с изменением ΔG , ΔF , $\Delta \mu$ – давление, парциальное давление, концентрацию, температуру. Поэтому способы создания пересыщения могут быть различны – изменение давления, температуры, концентрации растворителя, протекание химической реакции. Перевести систему в метастабильное состояние можно путем изотермического сжатия газа, изобарического нагрева жидкости и другими удобными способами, которые, естественно, зависят от специфики рассматриваемой системы.

Многие методы получения материалов основаны на использовании зависимости концентрации «с» вещества в некоторой питающей среде от термодинамических параметров, определяющих состояние системы: $c = f(p, T, c')$, где p – давление, T – температура, c' – концентрация вещества, понижающего растворимость основного вещества в растворителе.

Пересыщение выражают через его абсолютное значение $\Delta c = c - c_0$ (c_0 – равновесная концентрация), а также (и чаще всего) через относительные величины $\Delta c/c_0 \cdot 100\%$ и коэффициент c/c_0 .

В большинстве случаев используется зависимость растворимости от температуры. В простейшем случае кривая растворимости (сплошная линия) разделяет поле диаграммы на две главные области: область ненасыщенных растворов (ниже кривой насыщения) и область пересыщенных растворов (выше кривой насыщения). В области ненасыщенных растворов помещенный в раствор кристалл будет растворяться, а сам раствор будет существовать в виде раствора бесконечно долго. Идеальный кристалл в насыщенном растворе будет существовать бесконечно долго, поскольку будет находится с ним в термодинамическом равновесии. В области пересыщенных растворов, очевидно, возможно образование новой фазы из питающего раствора.

В то же время, наиболее интересным экспериментальным фактом является то, что в области пересыщенных растворов можно выделить две подобласти - метастабильную и лабильную. В первой из них раствор может существовать без изменений «кинетически» очень долго, хотя не является термодинамически равновесным. И лишь если в него поместить кристалл, его размер начнет самопроизвольно увеличиваться. Во второй, лабильной, области за счет самопроизвольных флуктуаций температуры, плотности, давления и т.д. концентрация вещества также локально изменяется, причем это легко приводит к образованию новой фазы, пересыщение снимается, и концентрация раствора постепенно приближается к равновесной за счет выпадения новой фазы. Протяженность метастабильной области зависит от химических особенностей и строения системы, а также от наличия гетерогенных примесей, скорости охлаждения (режима перевода системы в метастабильное состояние) и т.д.¹

¹ Капли очищенной воды могут быть переохлаждены до $-30 \dots -40^\circ\text{C}$. Многие органические вещества допускают переохлаждение до 20°C . Свинец может быть переохлажден на 80°C , медь – на 230°C , железо – на 420°C . Сильное переохлаждение в ряде систем может вызвать стеклование. Обычно метастабильная область больше для веществ с большей молекулярной массой.

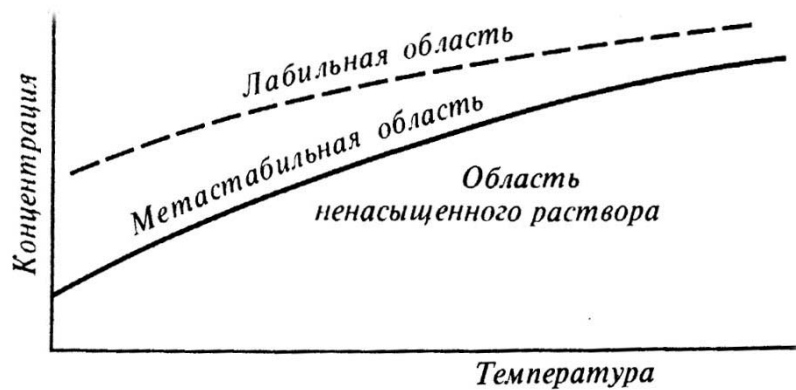


Рис.33. Схема диаграммы растворимости вещества, увеличивающего растворимость с температурой.

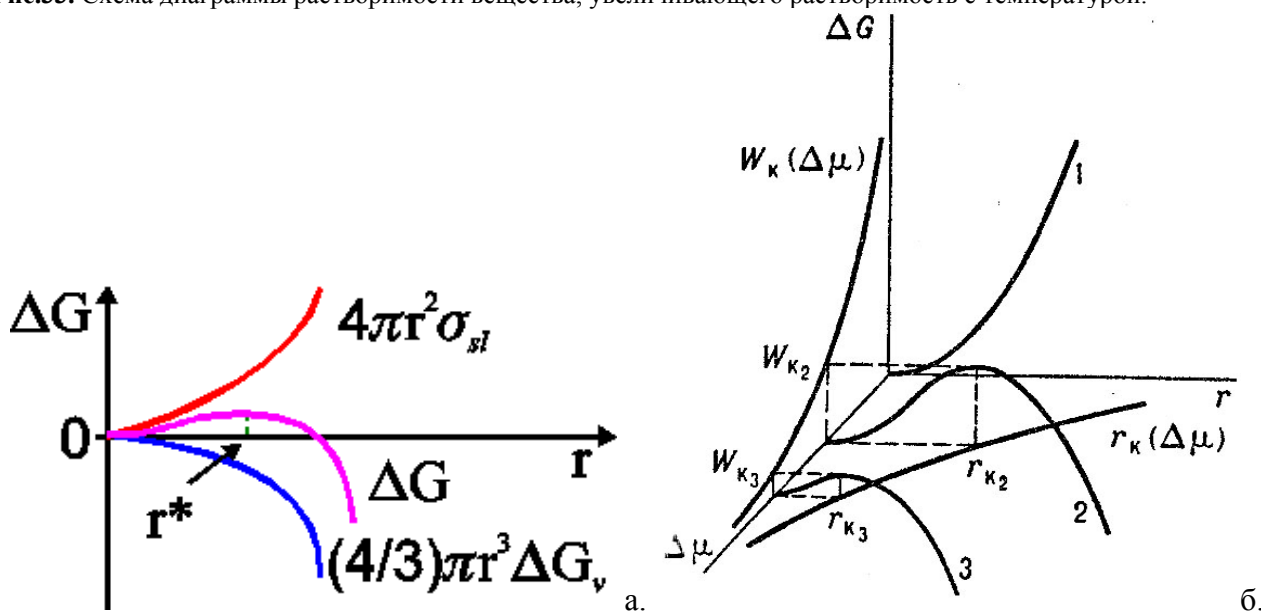


Рис.34. Образование критического зародыша в соответствии с теорией Гиббса-Фольмера. а. Баланс между объемной и поверхностной энергиями зародыша. б. влияние степени отклонения от равновесия. Для возникновения критического зародыша необходимо затратить работу W_k равную трети его поверхностной энергии, что можно отождествить с высотой энергетического барьера при зародышеобразовании – его преодоление осуществляется флуктуационным путем. Чем больше глубина внедрения в метастабильную область ($\Delta\mu$), тем ниже высота энергетического барьера.

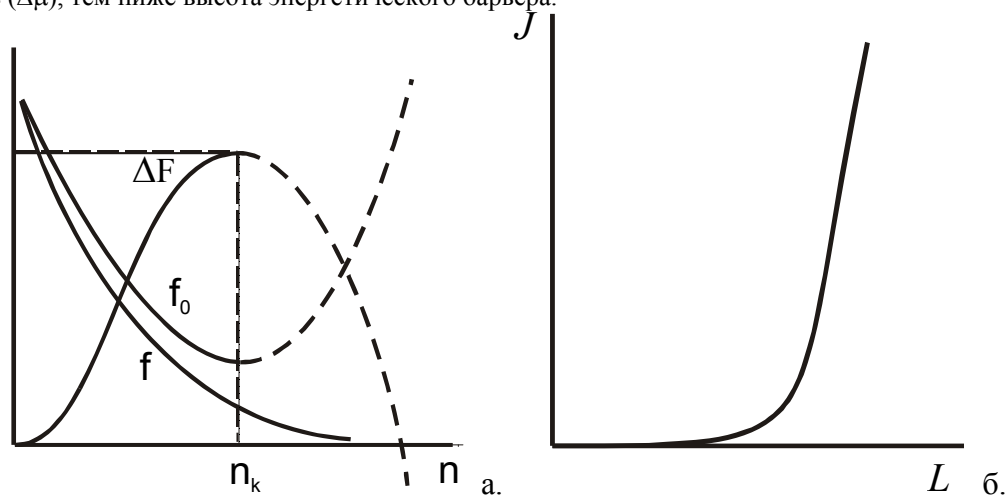


Рис.35. Образование зародыша согласно теории Фольмера и Вебера. а. Квазистационарное распределение зародышей по размерам, б. Скорость (плотность вероятности) образования зародышей в зависимости от пересыщения.

Термин «образование новой фазы» - собирательный и неопределенный, поскольку просто подразумевает, что возникает новая фаза. На самом деле уже на рассмотренном примере существования двух областей - лабильной и метастабильной – видно, что для роста (увеличения количества) новой фазы необходимо инициирование этого процесса, то есть реализация важной исходной стадии - зародышеобразования. Иными словами, процесс образования новой фазы можно рассматривать как двухстадийный, то есть состоящий из вынужденной стадии зародышеобразования и самопроизвольной стадии роста². Именно в этом контексте детальный анализ простой диаграммы (Рис.33) приводит к интересным фундаментальным результатам.

Таблица 8. Особенности зародышеобразования различных типов

Тип	Особенности
Гомогенное	Теория Гиббса - Фольмера: баланс между энергией химических связей в объемном состоянии и энергией образования новой поверхности.
	Теория Фольмера – Вебера - Френкеля с поправками Беккера, Деринга, Зельдовича: спонтанное возникновение гетерофазных флуктуаций и их дальнейшая эволюция за счет последовательного присоединения отдельных молекул, функция квазистационарного распределения зародышей
	Теория Лифшица-Слезова (Оствальдовское созревание): эволюция во времени ансамбля зародышей с разными радиусами – поглощение мелких зародышей крупными
	Нестационарные условия: наличие индукционного периода
	Кристаллические зародыши: форма определяется условием Гиббса-Кюри минимума поверхностной энергии зародыша.
Гетерогенное	Работа образования зародыша может уменьшаться за счет компенсации части ненасыщенных связей на поверхности зародыша при контакте с ним смачиваемой им поверхности
В вязком расплаве	Необходимо учитывать ограниченную молекулярную подвижность и экспоненциальную зависимость вязкости переохлажденной жидкости от температуры; наличие максимума скорости зародышеобразования при определенной температуре (ниже температуры максимума скорости роста кристаллов); сигмоидный характер нарастания количества (объема) новой фазы
В твердой фазе	Необходимо учитывать энергию упругих напряжений, возникающих из-за разности плотностей зародыша и матрицы, в которой он образуется.

В соответствии с наиболее распространенными физико-химическими представлениями, зародышеобразование – это процесс флуктуационного образования жизнеспособных центров выделения новой фазы. Наиболее распространенная термодинамическая теория зародышеобразования Дж. Гиббса (1878) и М.Фольмера (1939),

² Стадия зародышеобразования вынужденная потому, что она связана с невыгодным процессом формирования новой поверхности раздела – границы раздела новой фазы и среды, в которой эта фаза возникает. Для этого необходимо совершить определенную работу, то есть преодолеть некоторый энергетический барьер, после которого система уже самопроизвольно переходит в термодинамическое равновесное состояние – образует макроскопические выделения новой фазы (например, кристаллиты).

учитывает баланс свободной энергии за счет уменьшения энергии системы при образовании зародыша и увеличение энергии, связанной с необходимостью совершения работы для образования поверхности раздела (поверхности зародыша). Основной причиной образования зародыша, таким образом, является переход вещества в термодинамически более стабильное объемное состояние с более прочными (выгодными) связями в кристаллической решетке, поскольку изменение энтропии при переходе из раствора или газовой фазы в твердую фазу отрицательно и не может уменьшать свободную энергию системы в целом (Рис.34). Особенности различных типов зародышеобразования приведены в Табл.8.

Химический потенциал метастабильного состояния превышает химический потенциал соответствующего равновесного фазового состояния. Чем больше абсолютное значение величины $\Delta\mu$, тем менее устойчиво метастабильное состояние (Рис.34). Очевидно однако, что жизнеспособный зародыш возникает не сразу, а последовательно проходит стадии роста от кластера из нескольких молекул до микроскопической частицы, содержащей десятки тысяч молекул или атомов. Понятие метастабильного состояния подразумевает, что это состояние соответствует локальному минимуму термодинамического потенциала и поэтому устойчиво относительно малых изменений параметров системы.

В данном случае таким параметром является характерный размер гетерофазной флуктуации, которая может спонтанно возникать в исходной метастабильной фазе вещества. Пусть r – радиус зародыша, v – объем, приходящийся на одну молекулу в жидкой фазе, σ – удельная поверхностная энергия. Предполагая, что зародыш имеет сферическую форму, изменение свободной энергии системы в результате его образования можно выразить уравнением

$$\Delta F = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3 \Delta\mu}{3v},$$

где $\Delta\mu = (\mu_{\text{исх. фазы}} - \mu_{\text{новая фаза}})$ – разница химических потенциалов фаз³.

При малых значениях радиуса основной вклад в изменение свободной энергии дает квадратичный член. Следовательно, образование центров конденсации малого радиуса является термодинамически невыгодным процессом, так как выигрыш в химическом потенциале компенсируется положительным членом поверхностной энергии. При $\Delta\mu > 0$

³ Основное допущение состоит в том, что для рассмотрения свойств микроскопических зародышей используются макроскопические термодинамические параметры. Однако в действительности удельный объем объемной фазы может существенно отличаться от объема, приходящегося на одну молекулу в зародыше. Кроме того, во всех вышеприведенных формулах используется величина σ , не зависящая от радиуса кривизны зародыша. Однако для очень малых зародышей нужно считаться с возможностью изменения поверхностного натяжения по сравнению с плоской поверхностью. Другое допущение связано с тем, что микроскопический зародыш характеризуется не только наличием межфазной поверхности раздела, но и большой свободой поступательного и вращательного движений, как целого.

зависимость свободной энергии от радиуса (Рис.34) имеет максимум при некотором критическом значении радиуса r_k , поскольку при увеличении r кубический член должен превысить квадратичный, имеющий противоположный знак. Таким образом, если при $r < r_k$ увеличение размера зародыша новой фазы приводит к увеличению свободной энергии, то при $r > r_k$ рост зародыша становится термодинамически выгодным процессом. Критический размер r_k и свободная энергия образования критического зародыша определяются стандартно (путем обычной математической процедуры поиска экстремума):

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial r} = 8\pi r \sigma - 4\pi r^2 \frac{\Delta \mu}{v} = 0, \text{ то есть}$$

$$r_k = \frac{2\sigma v}{\Delta \mu}, \quad \Delta F_k = \frac{4\pi r_k^2 \sigma}{3}.$$

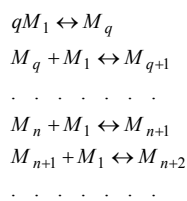
В окончательном виде свободную энергию образования зародыша новой фазы в метастабильном состоянии при $\Delta \mu > 0$ можно представить следующей формулой

$$\Delta F(r) = 4\pi r^2 \sigma - \frac{8\pi r^3 \sigma}{3r_k}. \text{ Вблизи } r_k \text{ изменение свободной энергии можно представить также в}$$

виде: $\Delta F(r) \approx \frac{4\pi r_k^2}{3} \sigma - 4\pi \sigma (r - r_k)^2$. Равновесие, которое достигается при $r = r_k$, является неустойчивым, т.к. оно соответствует максимуму свободной энергии. Зародыш критического размера r_k имеет одинаковую вероятность как увеличения, так и уменьшения своего размера.

Теория Гиббса предсказывает теоретическую возможность образования зародыша, однако не способна объяснить механизм его формирования, распределения зародышей по размеру и скоростям роста и т.д., что с точки зрения достижения практических целей являлось бы исключительно важной информацией. Первая удовлетворительная теория зарождения новой фазы была предложена Фольмером и Вебером (1926 г.), а затем обобщена и развита Френкелем на основе статистической механики (1939). Основу этого подхода составляет предположение о существовании некоторого стационарного распределения по размерам докритических зародышей при $r < r_k$.

Зарождение при фазовом переходе происходит благодаря спонтанному возникновению в метастабильной фазе гетерофазных флуктуаций и их дальнейшей эволюции за счет последовательного присоединения отдельных молекул. Параллельно идет и обратный процесс распада центра новой фазы, так что в самом общем виде процесс образования центров зарождения можно представить совокупностью уравнений:



, где M_1 – одиночная молекула, M_q – исходная гетерофазная флуктуация, содержащая q молекул, M_n – растущий центр зарождения новой фазы.

В ненасыщенном паре, растворе, расплаве, т.е. когда $\Delta\mu \leq 0$, зависимость свободной энергии образования центра новой фазы, как отмечалось выше (Рис.34), не имеет максимума и быстро возрастает с увеличением его размера, поэтому очевидно, что в системе устанавливается равновесие, при котором результирующая скорость изменения зародышей любого размера равна нулю. Распределение зародышей по размерам будет определяться как

$M_n = M \exp\left(-\frac{\Delta F_n}{T}\right)$, где M – полное число частиц всех возможных размеров в системе

$M = \sum_{n=1}^{\infty} nM_n \approx M_1$. В метастабильном состоянии, когда $\Delta\mu > 0$, свободная энергия возрастает только вначале, а затем быстро падает (Рис.34). При этом большая часть молекул должна принадлежать большим гетерофазным флуктуациям, поскольку образующаяся фаза отвечает равновесному термодинамическому состоянию системы и обладает меньшей свободной энергией.

Согласно фольмеровской теории зарождения распределение зародышей по размерам в докритической области $n < n_k$ (или $r < r_k$) такое же как и равновесное распределение в предположении устойчивости исходной фазы (Рис.35). Формально в такой модели зарождение отсутствует, и чтобы оно имело место, искусственно считается, что каждый зародыш, достигший критического размера, удаляется из системы, а чтобы равновесие не нарушалось, эквивалентное количество молекул паровой фазы возвращается в систему. Такой прием позволяет ввести квазистационарную функцию распределения зародышей по размерам (Рис.35), которая на начальной стадии будет действительно близка к реальной функции.

В теории Фольмера скорость зарождения определяется как произведение среднестатистического числа зародышей размером r_k (содержащих n_k молекул) на вероятность их перехода в закритическую область в единицу времени, т.е. вероятность присоединения еще одной молекулы к зародышу критического размера. Учитывая, что в закритической области свободная энергия убывает, зародыши закритического размера быстро и необратимо увеличиваются в размере. Указанную вероятность можно найти по известной формуле молекулярно-кинетической теории как среднее число столкновений в

единицу времени молекул пара с поверхностью критического зародыша $\omega = \frac{4\pi r_k^2 P}{\sqrt{2\pi m T}} \alpha_c$, где m – масса молекул, α_c – коэффициент аккомодации молекулы пара при ее присоединении к зародышу. Таким образом, скорость зарождения в теории Фольмера и Вебера содержит два сомножителя – экспоненциальный множитель с показателем, пропорциональным изменению свободной энергии образования зародыша критического размера при заданном пересыщении, и предэкспоненциальный множитель, пропорциональный частоте столкновений молекул с критическим зародышем

$$J \sim \omega e^{-\frac{\Delta F}{T}}$$

При этом оказывается, что скорость зарождения чрезвычайно чувствительна к пересыщению i (Рис.35) $J \sim \exp\left[-\frac{1}{(\ln i)^2}\right]$. Скорость зарождения очень мала вплоть до некоторого критического значения пересыщения, выше которого резко возрастает.

Основной недостаток теории Фольмера-Вебера связан с тем, что концентрация критических зародышей задается квазистационарным распределением. На самом деле, зародыш критического размера может с равной вероятностью как увеличиться в размере, так и уменьшиться, а закритический зародыш также может уменьшиться в размере, хотя с большей вероятностью он будет расти. Это означает, что истинная квазистационарная функция распределения не должна резко обрываться при $n=n_k$. Для малых размеров зародышей эти функции сближаются (Рис.35), но при размерах, близких к критическому, расхождение увеличивается. Для последовательного нахождения скорости зарождения необходимо использовать кинетический подход, развитый Беккером, Дерингом (1935), и Я.Б. Зельдовичем (1942). В этой теории строится зависящая от времени функция распределения зародышей по размерам, которая позволяет выразить скорость зародышеобразования через функцию квазистационарного распределения, которая простирается и в закритическую область. В соответствии с данной теорией число критических зародышей отличается от того значения, которое используется в теории Фольмера-Вебера, в частности, из-за существования «неравновесного фактора» $z = f(r_k)/f_0(r_k)$. Скорость зародышеобразования описывается выражениями вида $J = \omega z M_1 \exp(-16\pi\sigma^3 V_m^2 / 3(\Delta\mu)^2)$, где величина, обратно пропорциональная «кинетическому фактору» ω , соответствует времени жизни критического зародыша, то есть времени присоединения к нему еще одной молекулы, переводящей его в закритическое состояние.

В качестве примера использования рассмотренных выше теорий рассмотрим процесс образования труднорастворимой твердой фазы из перенасыщенного раствора. В растворе

труднорастворимого вещества, даже если он пересыщен, концентрация растворенного вещества мала и химический потенциал растворенного вещества может быть выражен формулой $\mu = T \ln C + \psi(P, T)$, где C - концентрация раствора. Пусть μ_0 и v – соответственно, химический потенциал и молекулярный объем кристаллического вещества зародыша. Химический потенциал вещества зародыша μ_0 можно выразить через концентрацию насыщенного раствора $C_{0\infty}$, находящегося в равновесии с плоской поверхностью растворяемого вещества $\mu_0 = T \ln C_{0\infty} + \psi$, что следует из условия равенства химических потенциалов растворенного вещества насыщенного раствора и кристаллического осадка этого же вещества. Тогда, считая, что пересыщение раствора небольшое, получим

$$\mu - \mu_0 = T \ln \frac{C}{C_{0\infty}} \approx \frac{T(C - C_{0\infty})}{C_{0\infty}}. \text{ Учитывая формулу } r_k = \frac{2\sigma v}{\Delta\mu}, \text{ выведенную выше в рамках теории}$$

Гиббса-Фольмера, можно записать критический радиус кристаллического зародыша, появляющегося в пересыщенном растворе, концентрация которого равна C , как

$$r_k = \frac{2\sigma v C_{0\infty}}{T(C - C_{0\infty})}.$$

Концентрация пересыщенного раствора C_{0r} , который может находиться в равновесии с сферической поверхностью зародыша радиуса r , определяется с учетом поверхностной энергии зародыша соотношением $C_{0r} = C_{0\infty} \left(1 + \frac{2\sigma v}{Tr}\right) = C_{0\infty} + \frac{r_k}{r}(C - C_{0\infty})$. Подвод вещества к растущему надкритическому зародышу осуществляется за счет диффузии из окружающего

раствора и определяется уравнением диффузии $D\Delta C(R) = D \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial R^2} [RC(R)] = \frac{\partial C(R)}{\partial t} \equiv 0$, где D – коэффициент диффузии. Граничными условиями являются следующие: $C(R=\infty) = C$ – заданная концентрация пересыщенного раствора и $C(R=r) = C_{0r}$. Стационарным решением уравнения будет $C(R) = C - \frac{(C - C_{0r})r}{R}$, поэтому диффузионный поток по направлению к зародышу $= 4\pi D(C - C_{0\infty})(r - r_k)$, где I - это число молекул, осаждающихся на поверхность зародыша в единицу времени. Скорость роста зародыша будет равна скорости увеличения его радиуса за счет молекул, осаждающихся на всю сферическую поверхность зародыша, поток вещества к которой равен I . Поэтому можно

$$I = 4\pi R^2 D \frac{dC}{dR} = 4\pi Dr(C - C_{0r}) = 4\pi Dr \left[C - C_{0\infty} - \frac{r_k}{r}(C - C_{0\infty}) \right] =$$

записать, что $u = \frac{dr}{dt} = \frac{Iv}{4\pi r^2} = \frac{Dv}{a^2}(r - r_k)(C - C_{0\infty})$.

Выше была рассмотрена начальная стадия кинетики фазового перехода, когда масса образующейся новой фазы еще столь мала, что можно пренебречь влиянием процесса

образования зародышей на пересыщение. При дальнейшем росте числа зародышей пересыщение начинает уменьшаться, а скорость зарождения новой фазы существенно падет в силу очень резкой зависимости скорости зародышеобразования от пересыщения. Для более простых объектов типа капель жидкости, эмульсий, зерен керамики, выделений проперитектических фаз в расплаве и пр. широко известен эффект Оствальдовского старения (Рис.39). Он может быть визуализирован в элементарном опыте, в котором мелкие капли росы на стеклянной пластине в эксикаторе с атмосферой, насыщенной водяным паром, будут исчезать, приводя к росту более крупных.

Данное явление связано с тем, что давление пара над вогнутой или выпуклой поверхностью отличается от давления пара над плоской поверхностью: оно меньше для частицы с «положительным» радиусом кривизны r и больше для впадины с «отрицательным» радиусом кривизны r^4 (Рис.39). Количественно это выражается формулой Томсона-Фрейндлиха

$$p(r) = p_{(r=\infty)} \exp(2\sigma V_m / (RT) * (1/r)),$$

где V_m – молярный объем, σ – энергия поверхностного натяжения, $p_{(r=\infty)}$ – давление паров над бесконечно большой каплей жидкости (плоской поверхностью). Действительно, рассмотрим две капли одной и той же жидкости (роса) с разными радиусами, r_1 и r_2 , каждая из которых окружена собственным паром, упругости которого равны, соответственно, p_1 и p_2 . Перенесем в изотермическом круговом процессе элементарную массу жидкости dm из одной капли в другую и обратно. При этом будут совершены работы dA_1 (перенос из капли с большей капли с радиусом r_1 в меньшую каплю с радиусом r_2), $(dm/M) * RT \ln(p_1/p_2)$, и противоположная ей по знаку работа - dA_2 переноса жидкости из капли r_2 в каплю r_1 . Изменение объема капли равно $dV = 4\pi r^2 dr$, поэтому $dr = dV / 4\pi r^2 = V dm / 4\pi r^2$. Поверхность изменяется, как $dS = d(4\pi r^2) = 8\pi r dr = 8\pi r V dm / (4\pi r^2) = 2V dm / r$. При этом изменение энергии поверхности будет выражаться следующим образом: $dE_s = 2\sigma V dm (1/r_2 - 1/r_1)$. Поскольку после кругового процесса все пришло в исходное состояние, то $(dm/M) * RT \ln(p_1/p_2) = -2\sigma V dm (1/r_2 - 1/r_1)$. После простейших преобразований $\ln(p_1/p_2) = 2\sigma M / (pRT) * (1/r_1 - 1/r_2)$, предполагая, что $r_2 \rightarrow \infty$, получаем формулу Томсона-Фрейндлиха.

Аналогичные выражения существуют и для других величин, например, для концентрации растворенного вещества над малой частицей: $c(a) = c_0 \exp(2\sigma V_m / (RT) * (1/a))$. В последнем выражении c_0 – концентрация насыщенного раствора над монокристаллом; если поместить дисперсные частицы того же вещества в такой насыщенный раствор, они будут растворяться. При этом может быть получено следующее выражение для скорости

⁴ Конденсация пара над поверхностями с «отрицательным радиусом кривизны» известна как капиллярная конденсация

растворения (уменьшения размера) частиц, радиус “а” которых отличается от среднего радиуса \bar{a} по ансамблю (Рис.39):

$$\frac{da}{dt} = -\frac{D}{a} [c(a) - c(\bar{a})] = -\frac{D}{a} \left(\frac{c_s - 2\gamma M}{\rho RT} \right) \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{\bar{a}} \right),$$

где М – молярная масса, ρ - плотность частиц, γ - энергия границы раздела частица – раствор (предполагается, что она не зависит от размера частиц, что не вполне верно). Очевидно, что это фактически приведет к поглощению более мелких частиц более крупными за счет наличия общей среды (раствора) над ансамблем частиц, через который они будут обмениваться массой. Средний размер частиц в такой ансамбле будет со временем возрастать.

Таким образом, стабильность зародышей с разным радиусом, скорость их роста или растворения, различны из-за различного вклада поверхностной энергии зародышей. Эти дополнительные условия, которые не рассматривались в предыдущих теориях, учитываются в теории Лифшица - Слезова. Таким образом, эта теория дает возможность рассмотреть эволюцию во времени всего ансамбля зародышей. Именно такой подход исключительно ценен для описания поведения реальных систем.

Рассмотрим опять процесс выпадения растворенного вещества из пересыщенного раствора. Степенью метастабильности системы является величина относительного пересыщения раствора

$\Delta\tilde{C} = \frac{C - C_{0\infty}}{C_{0\infty}}$. Можно показать, что согласно теории Беккера-Деринга-Зельдовича, скорость зарождения новой фазы в данном случае зависит от пересыщения:

$J \sim \Delta\tilde{C}^3 \exp\left(-\frac{1}{\Delta\tilde{C}^2}\right)$. В соответствии с формулой для величины радиуса критического зародыша, уменьшение пересыщения при прочих равных условиях (при постоянной температуре и пр.) вызывает обратно-пропорциональный рост размера критического зародыша,

$$r_k \sim \frac{1}{\Delta\tilde{C}}.$$

Иными словами, часть образовавшихся ранее частиц новой фазы становятся неустойчивыми и должны растворяться, давая материал для роста крупных частиц ($r > r_k$).

Рост микрочастиц (эмбриокристаллов) новой фазы происходит путем диффузионной доставки вещества к их поверхности. Поэтому скорость изменения размера частиц будет, как

и в рассмотренном выше примере, определяться диффузионным потоком, $\frac{dr}{dt} = \nu D \frac{\partial C}{\partial R} \Big|_{R=r}$,

где D – коэффициент диффузии растворенного вещества, ν - молекулярный объем твердой фазы. Можно считать, что распределение концентрации вещества вблизи растущей частицы

совпадает со стационарным распределением, т.е. распределением, отвечающим стационарному решению уравнения диффузии $C(R) = C - \frac{C - C_{0r}}{R} r$, в котором $C_{0r} = C_{0\infty} \left(1 + \frac{2\sigma v}{Tr} \right)$.

Подставляя оба последние выражения в дифференциальное уравнение скорости изменения

радиуса зародыша, получим, что $u(r) = \frac{dr}{dt} = \frac{D(C - C_{0r})v}{r} = D\Delta C \left(1 - \frac{r_k}{r} \right) \frac{v}{r}$. Введем нормированную функцию распределения эмбриокристаллов новой фазы по размерам $f(t, r)$ так, что

интеграл $N(t) = \int_0^\infty f(t, r) dr$ будет равен числу микрочастиц в единице объема. С учетом

уравнения непрерывности $\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}(uf) = 0$ и уравнения сохранения полного количества

растворенного вещества в системе $\Delta C + \frac{4\pi}{3v} \int_0^\infty r^3 f(t, r) dr = \Delta C_0 = const$ (где ΔC_0 - начальное

пересыщение), получим систему уравнений, определяющих кинетику фазового перехода. Из решения этой системы уравнений в предположении неограниченного объема системы следует, что средний размер частиц возрастает со временем по асимптотическому закону

$$\langle r \rangle \sim t^{1/3},$$

при этом пересыщение и полное число частиц в системе стремятся к нулю, $\Delta C \sim t^{-1/3}$, $N(t) \sim 1/t$.

В ряде случаев, которые, на самом деле, часто встречаются при получении материалов, систему резко переводят в метастабильное состояние (например, при резком охлаждении, закалке), и лишь после определенного периода времени устанавливается стационарное распределение, которое использовалось выше при анализе процесса зародышеобразования. Учет эффектов нестационарности был проведен Зельдовичем в предположении параболической зависимости ΔF от r в окрестности $r \approx r_k$. Начальная зависимость скорости зарождения от времени в этом случае имеет вид

$$J(t) = J \exp(-\tau/t),$$

где τ - характерное время установления стационарной скорости зарождения. Такая временная зависимость, очевидно, характеризуется наличием периода индукции (Рис.36), требующегося для появления первого стабильного центра новой фазы. Это особенно существенно для фазовых переходов в конденсированной фазе при наличии активационных энергетических барьеров присоединения и отрыва молекул к зародышу.

Еще одним важным случаем зародышеобразования является гетерогенное зарождение новой фазы, которое наблюдают, когда образование зародыша происходит на границе раздела фаз (все рассматривавшиеся выше теории применимы к гомогенному образованию зародышей). Важность рассмотрения гетерогенного зародышеобразования с практической точки зрения трудно переоценить, поскольку именно на нем основаны такие процессы, как технологии получения монокристаллов, тонких пленок, стеклокерамики. Ценность использования гетерогенного зародышеобразования заключается в том, что оно позволяет осуществлять искусственный контроль количества и ориентации получаемых кристаллов (селективные «затравки»), а также размеров и массовой доли кристаллитов получаемой фазы. Практическое использование гетерогенного зародышеобразования связано с существенным понижением активационного барьера образования новой фазы за счет того, что при наличии межфазных границ уменьшается свободная энергии образования критического зародыша. Очевидно, что при этом должны выполняться определенные требования, то есть должны существовать определенные критерии выбора второй фазы, которая может требуемым образом направить процесс кристаллизации в исходной гомогенной метастабильной фазе.

Изменение свободной энергии при образовании зародыша на твердой поверхности можно выразить уравнением (Рис.37, а):

$$\Delta F = \frac{1}{3} [\sigma s_1 + (\sigma_s - \sigma') s_2]$$

где σ , σ_s и σ' - коэффициенты поверхностного натяжения границы раздела фаз, границы новой фазы и твердой поверхности и границы исходной фазы и твердой поверхности соответственно, $s_1 = 2\pi r^2(1 - \cos\theta)$ - площадь поверхности зародыша, $s_2 = \pi r^2 \sin^2\theta$ - площадь поверхности стенки, которую занимает зародыш, θ - краевой угол. При равновесии $\sigma' - \sigma_s = \sigma \cos\theta$ и формулу можно переписать в виде $\Delta F = \frac{1}{3} \pi r^2 \sigma [2(1 - \cos\theta) - \sin^2\theta \cos\theta]$. Иными словами, наблюдается ситуация, при которой часть поверхности зародыша «исчезла», а вместо нее образовалась граница контакта (раздела) с некоторой фазой, на которой, возможно, образовались новые химические связи. Именно образование этих новых связей на поверхности раздела способно изменить поверхностную энергию обеих частей (фаз), участвующих в контакте - зародыша и второй фазы гетерогенной системы. Работа гетерогенного образования зародышей меньше работы гомогенного зародышеобразования на величину, зависящую от смачиваемости подложки и от кристаллохимического соответствия сопрягающихся структур. Для несмачиваемой поверхности $\theta = \pi$ получаем свободную энергию для случая гомогенного зарождения $\Delta F_0 = 4\pi r^2 \sigma / 3$. При частичном смачивании $\theta < \pi$ $\Delta F < \Delta F_0$, при полном смачивании $\theta = 0$ происходит растекание жидкой фазы по поверхности

и $\Delta F=0$. В последнем случае равенство нулю свободной энергии означает, что зародышеобразование становится возможным при сколь угодно малом пересыщении в системе и если такую затравку, имеющую большое химическое сродство к кристаллизующейся фазе, поместить в питательную среду, сразу начнется рост кристалла.

Частным случаем гетерогенного зародышеобразования (Рис.37,б) является

эпитаксия – ориентированное наращивание вещества на кристаллической поверхности.

Ключевым моментом, предопределяющим выгодность этого процесса, является примерное соответствие в расположении атомных рядов на поверхности подложки и атомных рядов пленки. При этом компенсируется максимальное количество ненасыщенных поверхностных связей, а в пленке не возникает внутренних напряжений. Нарастание монокристаллического, поликристаллического или аморфного слоя определяется балансом между двумя процессами – образованием (двумерных) зародышей и возможностью миграции (диффузии) и «подстраивания» ростового вещества. Как было рассмотрено выше, количество зародышей, в данном случае - на единицу поверхности подложки, тем выше, чем выше пересыщение в системе. При больших пересыщениях на поверхности формируется большое число зародышей, которые одновременно увеличиваются в размере. В результате образуются поликристаллические слои. При понижении температуры размер каждой из областей уменьшается в размере из-за уменьшения скорости миграции. При еще более низких температурах (при фиксированном пересыщении) осажденное вещество переходит в аморфное состояние. Фактически, молекулы «намерзают» на подложку сразу, как только попали на ее поверхность. Очевидно, что монокристаллические слои могут наслаиваться при быстром распространении на всю поверхность одного единственного зародыша, то есть при средних пересыщениях и достаточно высоких температурах, расположенных за точкой эпитаксии (ЭТ).

Роль зародышей при конденсации могут играть, например, твердые частицы постороннего вещества, если при этом поверхностная энергия границы раздела жидкости и твердой частицы значительно меньше поверхностной энергии жидкость-пар. Частица, покрытая тонким слоем жидкости, ведет себя как зародыш того же радиуса, и будет вызывать конденсацию пара. Поэтому в присутствии посторонних примесных частиц (например, частиц пыли) очень трудно получить переохлажденный пар или переохлажденную жидкость. Если предпринять специальные меры по очистке вещества и сосуда, в котором производятся опыты, то можно переохлаждать воду и другие жидкости на десятки градусов, переводя их в очень вязкое стеклообразное состояние.

Наиболее часто встречающимся процессом является образование кристаллических зародышей (Рис.38). При расчете свободной энергии их образования необходимо принимать во внимание анизотропию кристалла. Реально кристаллический зародыш имеет определенную огранку и каждой грани в общем случае соответствует свое поверхностное натяжение σ_i . Следовательно, в выражение для свободной энергии образования критического зародыша войдет сумма членов $\sigma_i s_i$ по всем граням кристалла. Для равновесного кристалла величины поверхностного натяжения граней связаны с геометрическими параметрами кристалла a_i , которые представляют собой расстояния от некоторого центра, лежащего внутри кристалла (так называемая точка Вульфа), до i -й грани правилом Вульфа $\frac{\sigma_i}{a_i} = const$ (см. Главу ...). Тем не менее, часто реальный зародышевый кристалл заменяют эквивалентной изотропной сферой с эффективным поверхностным натяжением σ , имеющим такое значение, что работа образования реального критического зародыша равняется работе образования такого изотропного зародыша.

При описании кристаллизации расплавов появляются дополнительные осложнения, связанные с ограниченной молекулярной подвижностью и с экспоненциальной зависимостью вязкости переохлажденной жидкости от температуры. Поэтому при рассмотрении процессов образования и роста новой фазы в конденсированных фазах необходимо учитывать такие факторы, как увеличение вязкости фазы и уменьшение коэффициентов диффузии компонентов при охлаждении.

Очевидно, что движущая сила как для зародышеобразования, так и для роста новой фазы будет при охлаждении возрастать, поскольку движущая сила обоих процессов равна нулю только при температуре плавления $T_{пл}$ (температура равновесия «жидкость-твердая фаза»). При любой другой температуре ниже температуры плавления гомогенный расплав неустойчив и должен образовать твердую фазу.

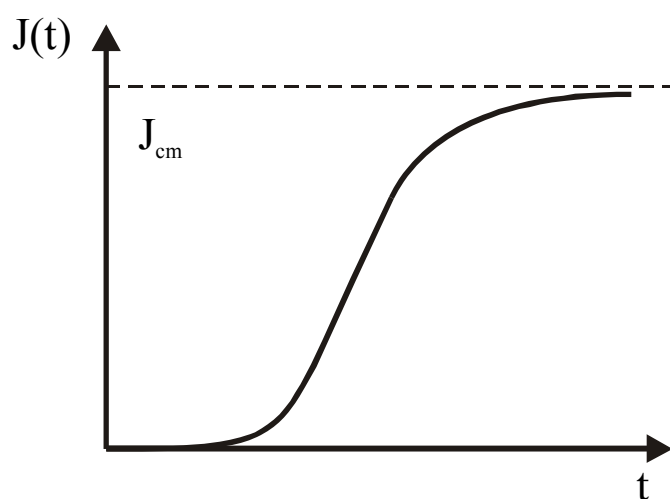
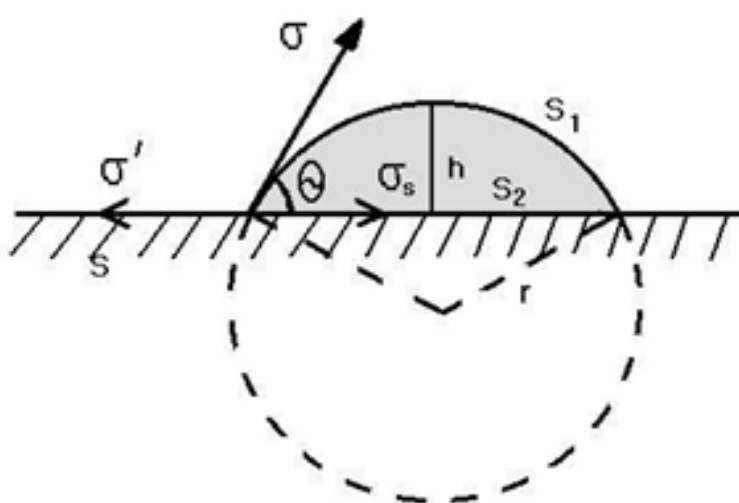
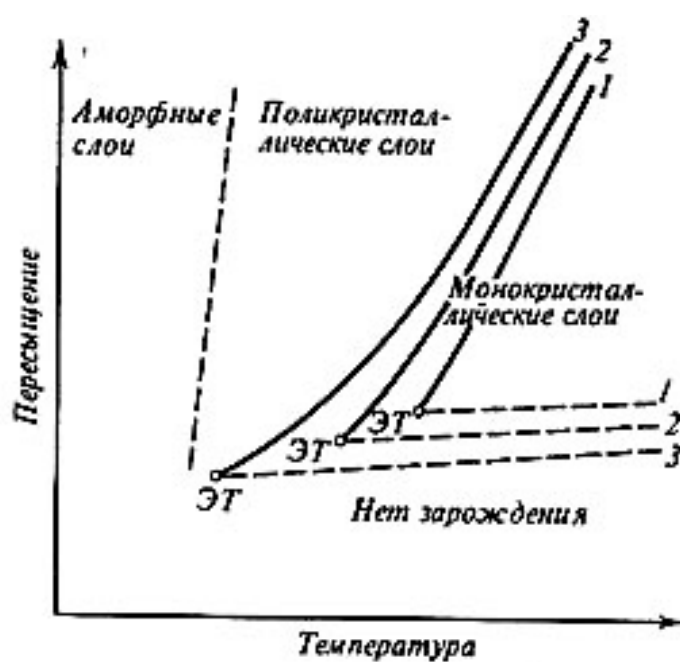


Рис.36. Временная зависимость скорости зарождения $J(t)$ для нестационарного режима



а.



б.

Рис.37. Процесс гетерогенного зародышеобразования. а. смачивание, б. эпитаксия тонких пленок (ЭТ – точка эпитаксии).

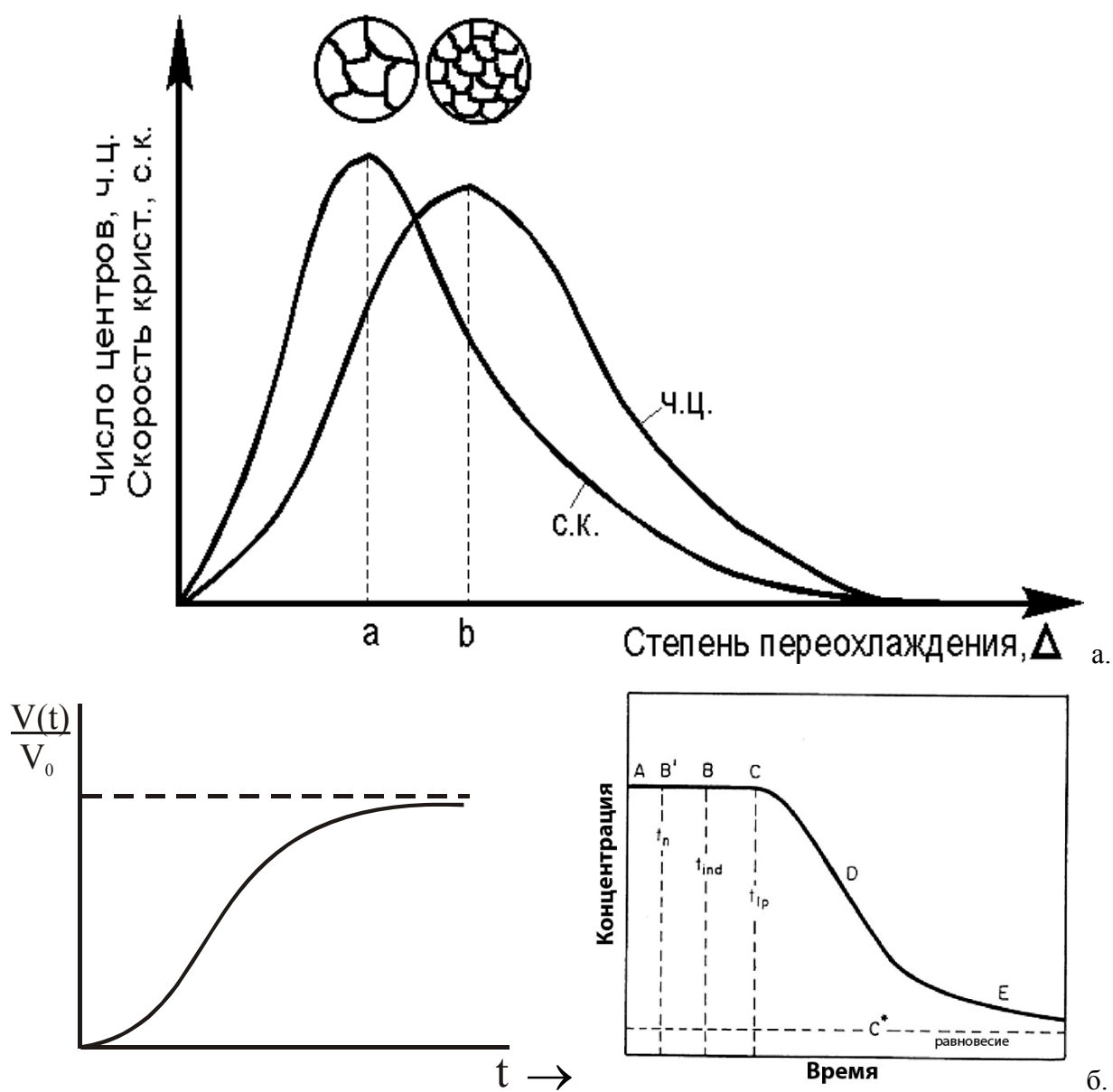
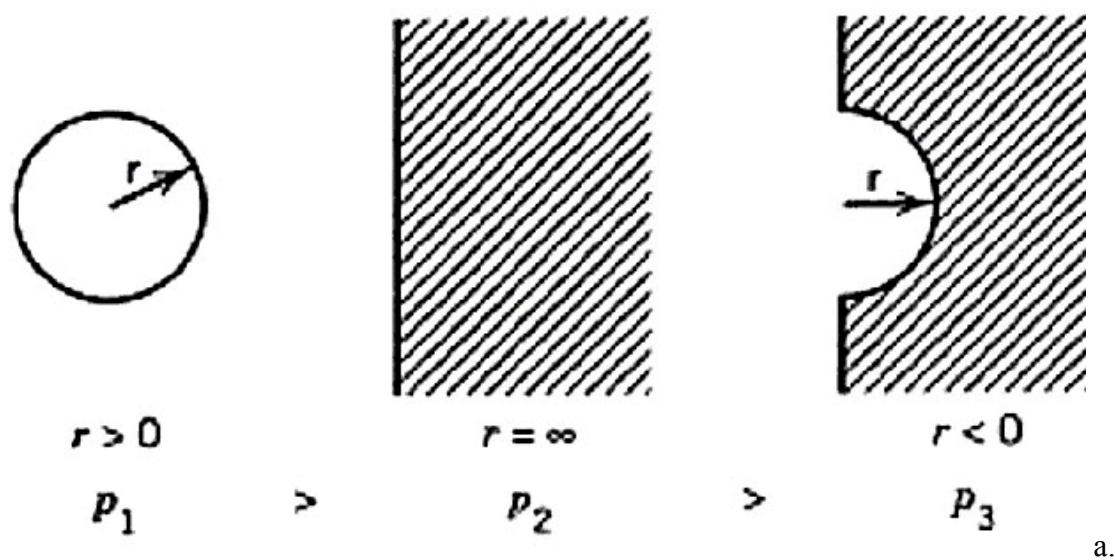
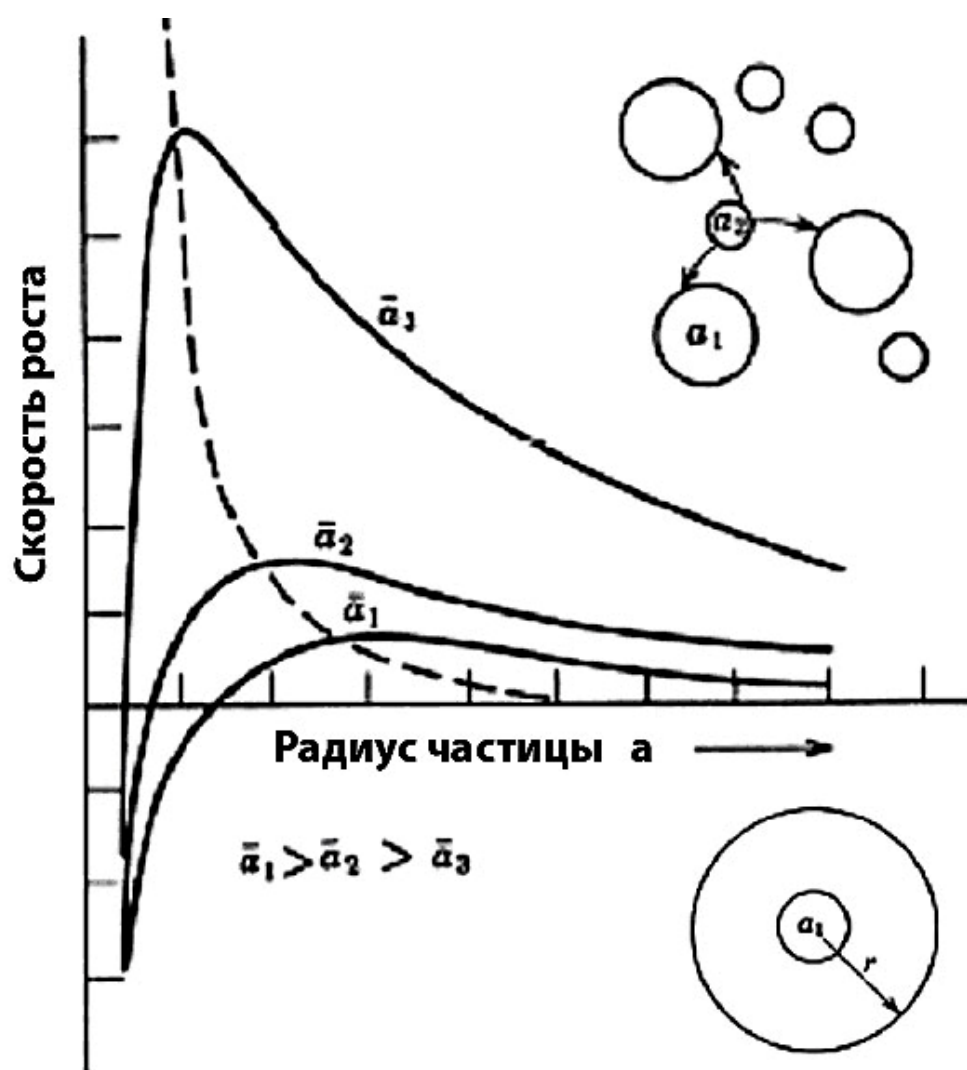


Рис.38. Процесс зародышеобразования и роста кристаллов в твердом теле. а. общая схема для зависимости скоростей зародышеобразования и кристаллизации в зависимости от температуры, б. сигмоидный тип кривой скорости возникновения новой фазы при зародышеобразовании как лимитирующей стадии процесса, c^* - равновесная концентрация, t_n - время образования зародышей, t_{ind} - индуктивный период, t_{lp} - латентный период.



a.



b.

Рис.39. Оствальдовское старение (созревание). а. давление паров над плоской и неплоской поверхностями, б. скорость роста частиц в зависимости от их радиуса.

Интуитивно ясно, что при 0 К скорости обоих процессов будут равны нулю, поскольку тепловое движение будет заморожено. Математическая функция, равная нулю на концах отрезка (при 0 К и $T_{пл.}$) и отличная от нуля между ними, должна иметь экстремум, который наблюдается и экспериментально (Рис.38, сравн. с Рис.33). Такой характер температурной зависимости, в частности, указывает на существование большого активационного барьера E_a при переходе молекулы из исходной фазы в кристаллическую. Для учета этого факта в выражение для скорости зародышеобразования вводят еще один множитель $J \sim e^{-\frac{E_a + \Delta F}{T}}$.

Близкие, с максимумом, зависимости наблюдаются как для скорости зародышеобразования, так и для скорости роста кристаллитов, однако они принципиально не совпадают (Рис.38). Причиной этого является тот очевидный факт, что зародышеобразование в данном случае носит гомогенный характер и поэтому требует достаточно большой энергии активации. Оно начинается при большой степени переохлаждения в системе, то есть при достаточно низких температурах. Напротив, рост кристаллитов происходит тогда, когда система уже гетерогенна, поскольку содержит образовавшиеся зародыши. В этом случае не требуется совершать работу по формированию новой поверхности, так как осаждение происходит на уже существующей поверхности зародышей. В силу этого рост кристаллитов требует меньших пересыщений и максимум скорости роста кристаллитов будет наблюдаться при более высоких температурах.

Таким образом, если при конденсации пересыщенного пара лимитирующим процессом, как правило, является появление первого устойчивого центра конденсации, вызывающего лавинообразный фазовый переход большого объема паровой фазы (как в камере Вильсона при визуализации треков частиц), то при кристаллизации переохлажденной вязкой жидкости центр кристаллизации инициирует фазовый переход в ограниченном объеме вещества. При этом в изотермическом процессе величина переохлаждения не изменяется, а зарождение и рост новой фазы не разделены во времени и идут параллельно. Кинетические закономерности такого процесса существенно отличаются, например, от рассмотренного выше процесса выпадения кристаллической фазы из пересыщенного раствора, в котором стадии зарождения и роста разделены во времени.

Рассмотрим кинетику кристаллизации переохлажденного расплава в изотермических условиях. Пусть V – объем переохлажденной жидкости, находящейся при постоянной температуре, а $V(t)$ – объем жидкости, перешедший в кристаллическое состояние к моменту времени t . Если бы фазовый переход происходил гомогенным образом, то вероятность превращения какого-либо малого объема за данный промежуток времени была бы одинакова

во всех частях непревращенного объема. Следовательно, объем dV , превращающийся за бесконечно малый промежуток времени dt , пропорционален объему непревращенной части системы, т.е. превращение протекает как реакция первого порядка $V(t) = V_0(1 - e^{-kt})$, где k - константа скорости.

При превращении типа зарождения и роста кинетика намного сложнее. Пусть в момент времени $t=0$ в объеме V_0 появился центр кристаллизации. Предположим, что рост новой фазы происходит изотропно с постоянной линейной скоростью u . Тогда к моменту времени $t=\tau$ объем, который будет занимать новая фаза, равен $v(t) = \frac{4\pi}{3} u^3 \tau^3$. Число центров, появляющихся в системе за время от τ до $\tau+d\tau$ при постоянстве скорости зарождения центров в единице объема, равно $J[V_0 - V(\tau)]d\tau$. К моменту времени $t>\tau$ общее приращение объема новой фазы только за счет центров, возникших в интервале времени от τ до $\tau+d\tau$, составит величину $dV = \frac{4\pi J}{3} [V_0 - V(\tau)] u^3 (t - \tau)^3 d\tau$. Решение этого уравнения имеет вид $\frac{V(t)}{V_0} = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3} J u t^4\right]$, чему соответствует характерная сигмоидальная кривая (Рис.38). При фазовых переходах в твердом теле важную роль играет фактор изменения объема и связанные с этим эффекты деформации, внутренних напряжений и дополнительной упругой энергии.

Всегда ли требуется образование зародышей при формировании новой фазы? Оказывается, нет, если возможно расслаивание – процесс разделения жидкости, твердого раствора или стекла на две фазы, когда при охлаждении однофазная система попадает в область несмешиваемости (Рис.40, Табл.9), то есть такой процесс становится выгоден с точки зрения изменения свободной энергии системы.

При смешивании компонентов А и В происходит увеличение энтропии системы. Однако в свободную энергию помимо энтропийного фактора вносит вклад и энтальпийный фактор, величина которого зависит от соотношения энергий гомоатомного взаимодействия А-А, В-В и гетероатомного взаимодействия А-В. Если суммарное изменение энтальпии смешения компонентов А и В отрицательно или равно нулю, то есть энергия гетероатомного больше или равна энергии гомоатомного взаимодействия, то суммарное изменение энергии Гиббса меньше нуля при любых температурах и компоненты всегда смешиваются друг с другом (Рис.40). Если суммарная энтальпия смешения положительна, то атомы А и В отталкиваются друг от друга и наблюдается тенденция к сегрегации атомов одного сорта. Положительное значение энтальпии смешения уравнивается отрицательным вкладом члена $-T\Delta S$, зависящим от температуры.

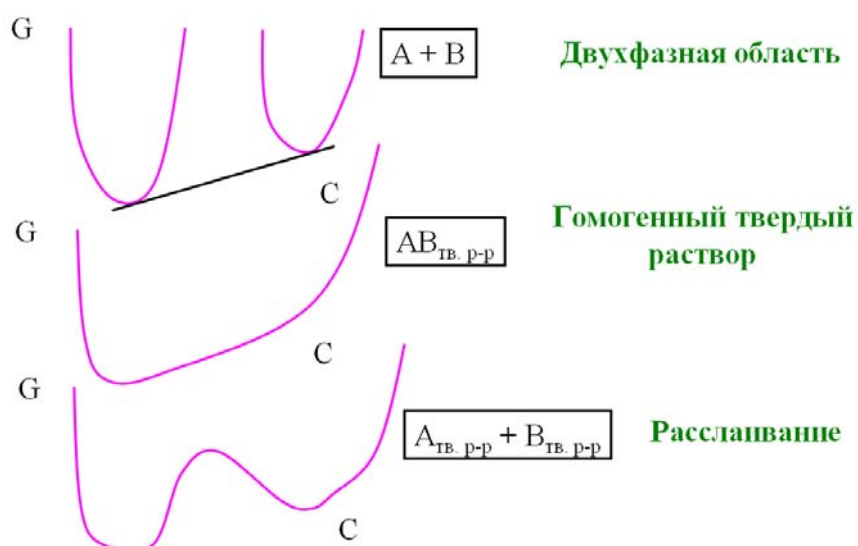


Рис.40. Кривые энергии Гиббса для равновесия двух фаз, твердого раствора и при его расслаивании.

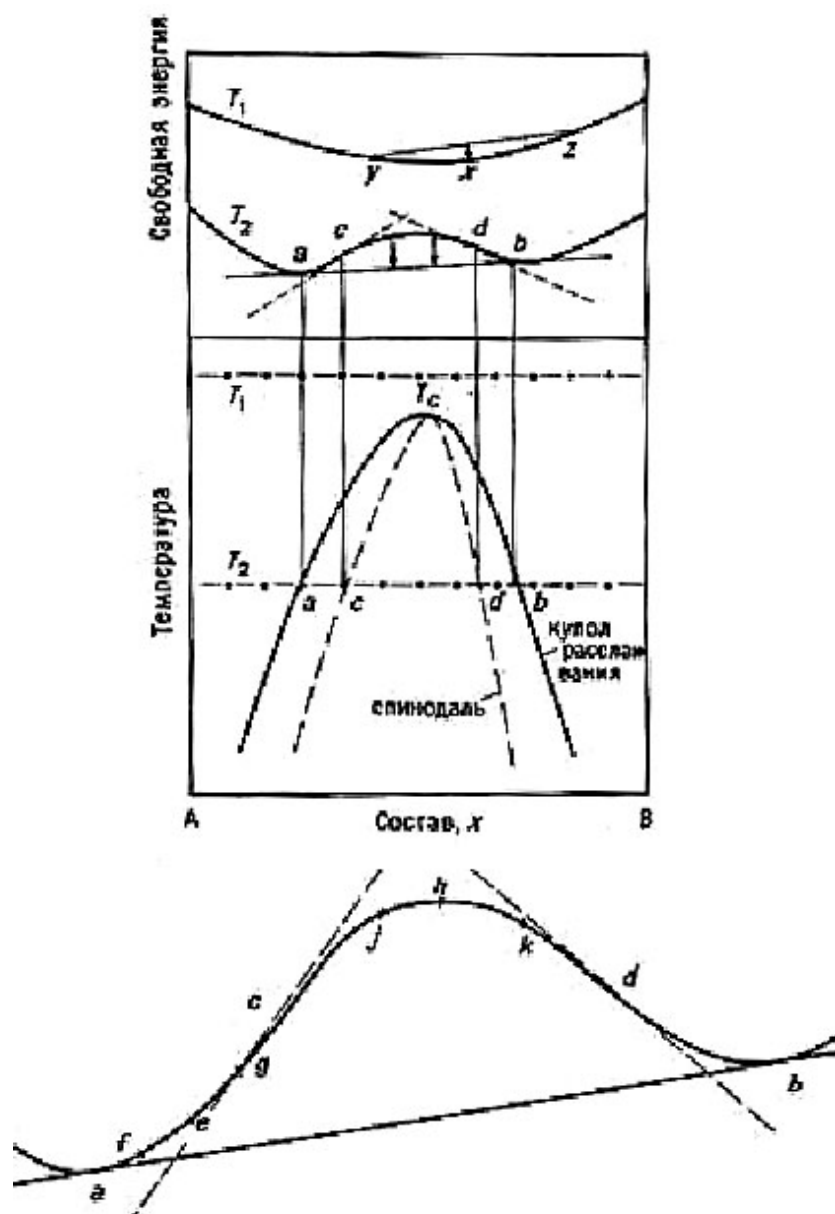


Рис.41. Различные участки кривой энергии Гиббса при расслаивании твердого раствора.

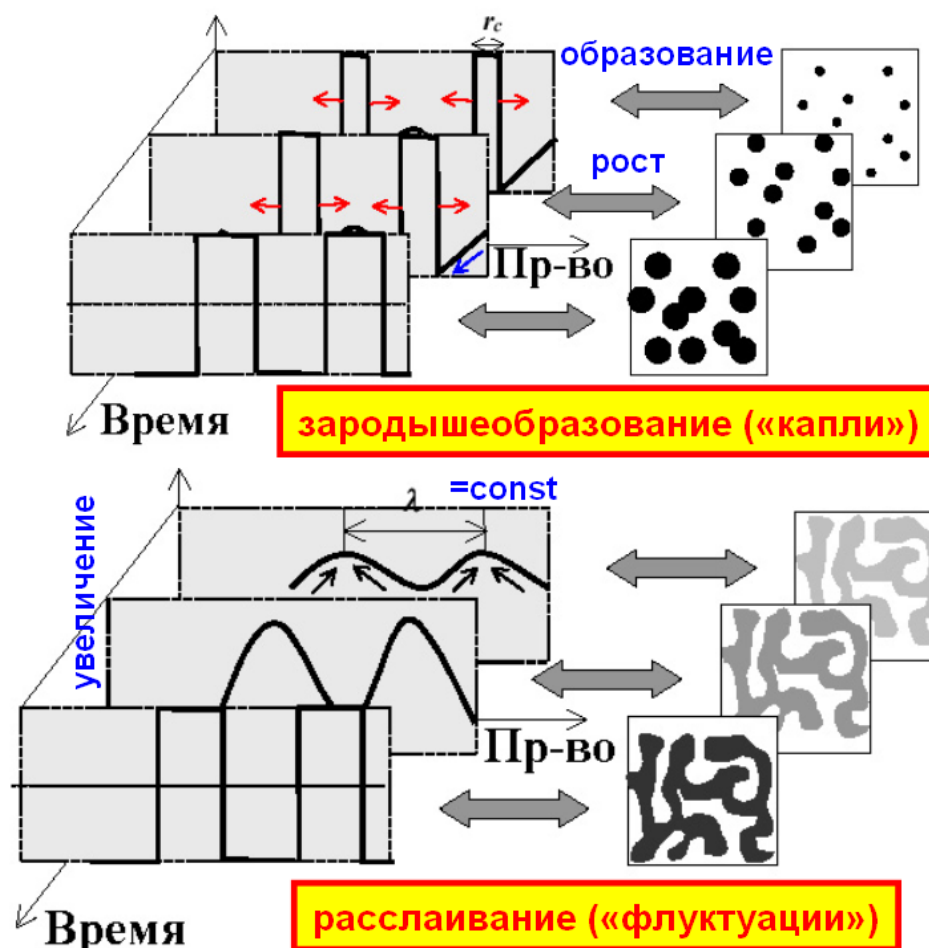


Рис.42. Эволюция микроструктуры твердого раствора при его расслаивании на две фазы и образовании второй фазы путем зародышеобразования.

Таблица 9. Сравнение различных механизмов образования новой фазы.

Параметр	Образование и рост зародышей	Спинодальный распад
Состав	Состав второй фазы при постоянной температуре не меняется со временем	Состав обеих фаз меняется со временем вплоть до достижения равновесия
Границы	Резкие границы между фазами, возрастание периода «колебаний» концентрации компонентов (рост размеров участков с разным составом)	Диффузные границы с «отрицательным» градиентом концентраций по отношению к направлению перемещения компонентов, которые становятся резкими только для больших степеней превращения, возрастание амплитуды флуктуаций концентрации компонентов (рост «контрастности» участков с разным составом)
Размеры	Частицы второй фазы обычно разных размеров и случайно распределены в пространстве	Вторая фаза характеризуется квазирегулярным расположением участков с различной концентрацией компонентов (твидовая структура и пр.)
Форма	Частицы зародышей – сферические «капли»	Вторая фаза, как правило, представляет собой соединенные друг с другом несферические области («вязкие пальцы»)

Очевидно, что при высоких температурах будет наблюдаться смешение компонентов, а при понижении температуры ниже критической – расслаивание (Рис.41-42).

По Кану и Хиларду, спинодальный распад отличается от зародышеобразования типом изменения свободной энергии гомогенной однофазной системы при флуктуации ее состава. Возможность спинодального распада, определяется на основе анализа кривых энергий Гиббса (Рис.41). При температурах выше точки вершины купола расслаивания (критическая температура расслаивания) система однофазна и гомогенна, а зависимость свободной энергии от состава описывается вогнутой вниз кривой (T_1 , Рис.41). При смешении компонентов в любом соотношении результирующая фигуративная точка состава оказывается в «углублении», то есть ниже точек чистых компонентов, в результате чего происходит уменьшение свободной энергии системы. Это означает, что при любых флуктуациях состава происходит повышение свободной энергии, то есть система не расслаивается, поскольку флуктуации гасятся и система вновь становится химически однородной.

При понижении температуры (T_2 , Рис.41) происходит расслаивание системы на две фазы, а и b, которым отвечают минимумы на кривой энергии Гиббса. При любых составах между а и b термодинамически устойчива гетерогенная смесь фаз этих крайних (терминальных) составов, которые зависят от температуры, а неустойчивой гомогенной фазе между а и b отвечает максимум свободной энергии. Рассмотрим теперь небольшие флуктуации состава, которые неизбежно присутствуют в системе из-за тепловых колебаний атомов. При этом рассмотрим отдельно участки между особыми точками с и d, критерии выбора которых определим позже, и «вне» отрезка cd (то есть между минимумами свободной энергии и этими особыми точками – участки ac и bd). Так, флуктуации состава в точке «е» (между а и с) приводят к распаду на составы f и g. Этот распад сопровождается ростом свободной энергии, поскольку точка е лежит ниже линии, соединяющей f и g (этот участок кривой изменения свободной энергии – вогнутый). Очевидно, что такая небольшая флуктуация состава неустойчива и снова образуется гомогенное состояние «е», хотя сильная флуктуация может привести к распаду системы на две фазы. Иными словами, распад не идет самопроизвольно, а требует преодоления некоторого энергетического барьера, связанного с необходимостью возникновения сильной флуктуации и, следовательно, с диффузией компонентов на достаточно большие расстояния. Это типичный случай зародышеобразования, когда процесс образования и роста зародышей кинетически весьма замедлен и необходима значительная энергия активации для образования эмбриокристаллов.

Система внутри области cd ведет себя совсем иначе. Поскольку этот участок кривой энергии Гиббса – выпуклый, распад любого состава (например, точки h на j и k)

сопровождается понижением свободной энергии системы. Такой процесс безактивационен и протекает самопроизвольно, то есть любая малая флуктуация, в том числе обычная термическая флуктуация, усиливается со временем. Поэтому состав в точке h неустойчив (лабилен) и быстро приводит к образованию смеси равновесных фаз a и b . Процесс такого спонтанного расслаивания и называется спиноподальным распадом, он обратен процессу смешения жидкостей или твердых компонентов (с образованием твердого раствора).

Геометрическое место точек при различных температурах (c и d), которые разделяют области составов, распадающихся по механизму гомогенного зародышеобразования и по механизму спиноподального распада, называется спиноподалью. Для нахождения таких точек служит известный математический критерий поиска точек перегиба кривой, то есть обращение в нуль второй частной производной энергии Гиббса по составу. Внешняя граница, то есть собственно купол расслаивания, называют биноподалью.

Интересно отметить, что при спиноподальном распаде процессы диффузии не ведут к выравниванию составов, как обычно, а напротив, усиливают концентрационные флуктуации, то есть идут против градиента концентраций. Противоречия в этом никакого нет, поскольку из-за стремления системы к сегрегации компонентов одного сорта, что оказывается выгодным по энергетическим причинам, градиент химического потенциала направлен против градиента концентрации, то есть именно в том направлении, в котором должна осуществляться и осуществляется «восходящая» диффузия. Формирующаяся при этом микроструктура весьма типична и в существеннейшей степени отличается от микроструктуры, получающейся при образовании новой фазы путем зародышеобразования и роста (Табл.9, Рис.42).

Вопросы

1. Каковы формы существования материалов? Чем они отличаются друг от друга по физическим свойствам и областям применения?
2. Может ли существовать «зародыш» аморфной фазы, геля, полимера? Если да, то что они собой представляют?
3. Почему в камере Вильсона образуется след (трек) летящей элементарной частицы?
4. Что является движущей силой процесса зародышеобразования?
5. Может ли зародыш быть равновесной «фазой» вещества? Почему?
6. Почему именно концентрация (пересыщение) обычно используется в выражениях, описывающих движущую силу процесса зародышеобразования? Как пересыщение может быть связано с переохлаждением? Приведите примеры систем, в которых растворимость

соли уменьшается с температурой. Можно ли в таких системах добиться выпадения осадка за счет обычной процедуры охлаждения насыщенного раствора?

7. Чем лабильные системы отличаются от метастабильных? Что такое стационарное состояние?

8. На чем основаны предположения о возникновении зародыша в теории Гиббса-Фольмера?

9. Почему возникает зародыш, если при его образовании должна уменьшаться энтропия системы и затрачиваться работа на образование новой поверхности?

10. Какие существуют типы зародышеобразования и в чем заключаются их особенности?

11. Что такое критический зародыш? Может ли критический зародыш растворяться или он только расет? Чему соответствует размер зародыша, образование которого сопровождается нулевым изменением свободной энергии?

12. Насколько справедливо предположение, что для описания свойств зародышей можно использовать характеристики объемной фазы?

13. Какие предположения лежат в основе теорий Фольмера-Вебера, Беккера-Деринга-Зельдовича, Лифшица – Слезова?

14. В каком случае кривая зародышеобразования имеет сигмоидный вид? Что такое индукционный период?

15. Каковы особенности гетерогенного зародышеобразования? За счет чего гетерогенное зародышеобразование может протекать при меньших величинах пересыщения?

16. Чем форма кристаллического зародыша должна отличаться от формы зародыша жидкой фазы?

17. Почему скорость зародышеобразования в твердой фазе понижается при понижении температуры и имеет максимум ниже температуры плавления? Почему максимум скорости роста кристаллитов лежит при более высокой температуре, чем максимум скорости зародышеобразования? К каким последствиям может это привести?

18. Что такое процесс спиnodального распада? Каковы термодинамические и микроструктурные критерии, позволяющие дифференцировать процесс зародышеобразования и спиnodального распада?

19. Почему при спиnodальном распаде диффузия компонентов идет не в соответствии с градиентом концентрации компонентов, как обычно, а против этого градиента?

20. В каких процессах и при получении каких материалов используют процессы зародышеобразования и спиnodального распада?

21. Что произойдет, если в насыщенный раствор NaCl поместить нанокристаллический NaCl?

22. Какая эмульсия будет быстрее изменяться со временем – с дельтообразным распределением очень мелких капель или с бимодальным распределением более крупных купаль?

23. Как сконденсировать пар на поверхности, если при данных условиях (равных температурах подложки и самого пара, а также при неизменном давлении) пар является ненасыщенным? Какими свойствами должна обладать поверхность?

Литература

1. А.Вест. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988, т.1,2.
2. У.Д.Кингери. Введение в керамику. М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1967, 494 с.
3. Ю.Д.Третьяков. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978.
4. А.А.Чернов, Е.И.Гиваргизов, Х.С.Багдасаров, В.А.Кузнецов, Л.Н.Демьянец, А.Н.Лобачев. Современная кристаллография. Т.1-4. М.: Наука, 1980.
5. Р.Лодиз, Р.Паркер, Рост монокристаллов, пер. с англ., М.: Мир, 1974, 540 с.
6. Химическая энциклопедия, изд. «Советская энциклопедия», т.2, 1990, с.162-164.
7. Д.Хирс, Г.Паунд, Испарение и конденсация, пер. с англ., М.: Мир, 1966
8. Я.И.Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Л., 1975
9. Е.М.Лифшиц, Л.П.Питаевский, Физическая кинетика, М., 1979
10. М.Фольмер, Кинетика образования новой фазы, пер. с нем., М., 1986
11. В.П.Скрипов, В.П.Коверда, Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей, М., 1984.
12. О.Г.Козлова, Рост и морфология кристаллов, под ред. Н.В.Белова, изд. МГУ, 1980, 357 с.

2.2. МЕХАНИЗМЫ РОСТА НОВОЙ ФАЗЫ

3.2.1. ЯВЛЕНИЕ РОСТА КРИСТАЛЛА

Кристалл представляет собой совокупность правильно расположенных атомов, образующих структуру, возникающую самопроизвольно из окружающей его неупорядоченной, хаотической среды. Очевидно, что такой процесс идет с уменьшением энтропии, поэтому он должен сопровождаться энергетическим выигрышем при образовании новых химических связей в кристаллической решетке. Увеличение размера кристаллов (кристаллитов) – важнейшая стадия формирования новой кристаллической фазы. Необходимым предварительным условием роста является успешное протекание процесса зародышеобразования.

Рост кристаллов – самопроизвольный гетерогенный процесс, происходящий тогда, когда в системе на стадии образования зародышей уже сформирована граница раздела между исходной и новой фазами. Непременным условием является наличие движущей силы, то есть отклонение системы от состояния термодинамического равновесия, что приводит к такому перераспределению компонентов между питающей средой и растущим кристаллом, которое ведет в конечном итоге к увеличению его размера или изменению его формы. Кристаллизация - фазовый переход 1 рода и сопровождается выделением тепла, которое должно отводиться от движущейся границы раздела кристалл - среда.

Самопроизвольность процесса кристаллизации была известна и практически использовалась издревне, когда с помощью воды, замерзающей внутри специально пробуренных буром скважин, раскалывали огромные каменные глыбы для строительных целей. Больше, к сожалению, известен другой яркий пример – разрушение чугунных батарей отопления, если в них зимой замерзает вода. Этот процесс происходит потому, что при переходе в кристаллическое состояние вода, в отличие от многих других жидкостей, увеличивает свой объем (фазовый переход 1 рода) и тем самым может совершать работу против окружающих ее тел. Напротив, если увеличить давление, то есть совершить работу против самой системы, то она из твердого состояния может перейти в жидкое. Именно поэтому катание на коньках происходит так легко – под давлением конькобежца лед под остриями коньков переходит в воду, которая работает, как жидкая смазка.

Запас энергии, который выделяется при кристаллизации, как фазовом переходе 1 рода, можно связать формально с возникновением кристаллизационного давления – максимально возможным при данном пересыщении (или переохлаждении) давлением грани на препятствие. Подвергнем кристалл с удельным молекулярным объемом V_m воздействию

внешней силы, разместив на нем гирию с весом F в точке контакта площадью S . Пусть между гирей и кристаллом есть тонкая пленка жидкости, которая позволяет кристаллу растворяться или расти (обмениваться с внешней средой ростовым веществом). Переведем N молекул из пленки ростовой среды в кристалл. В результате изменения объема кристалла гирия поднимется на высоту $\Delta h = V_m N / S$. Из-за совершения работы по подъему гири в поле силы тяжести термодинамический потенциал системы среда – кристалл – гирия увеличится на $F \cdot h$. Кроме того, перевод части ростового вещества из среды в кристалл увеличит потенциал кристалла на $\mu_k \cdot N$, при этом потенциал среды уменьшится на $\mu_c \cdot N$. При фазовом равновесии $\mu_k \cdot N - \mu_c \cdot N + F \cdot h = 0$ или $\mu_c = \mu_k + F \cdot h / N = \mu_k + F \cdot V_m N / (N \cdot S) = \mu_k + \pi \cdot V_m$, где π – кристаллизационное давление. Для идеального раствора $\mu(T, c) = \mu_0 + RT \ln(c)$, поэтому $\pi = kT / V_m \cdot \ln(c / c_{eq})$, то же для расплава с переохлаждением ΔT : $\pi = \Delta T \cdot \Delta H / (T_m \cdot V_m)$. При большом пересыщении или переохлаждении давления π оказывается достаточно для разрушения металла и бетона.

Самопроизвольность процесса кристаллизации иллюстрируется также Рис.43. В классическом опыте из кристалла алюмокалиевых квасцов вытаскивали шар. От этого он терял свою внешнюю форму (огранку), но не переставал быть кристаллическим веществом. После этого шар помещали в насыщенный раствор тех же самых квасцов, находившийся в резиновом шаре, который герметически заклеивался и далее медленно вращался вокруг своей оси при постоянной температуре⁵. Через несколько месяцев шар приобрел октаэдрическую огранку, которая уже оставалась неизменной – этот процесс известен как регенерация кристаллов. Следует учесть, что в этом опыте система была гетерогенной, содержала разупорядоченную среду – раствор, из которой формировался кристалл, огранка у которого возникала самопроизвольно.

Типичный пример выращивания кристаллов – их рост из питательной (питающей) среды, которая должна представлять собой газообразную (газ, пар) или жидкую фазы (раствор, расплав, раствор в расплаве), реже – гель или стекло⁶. Обычно питающая среда

⁵ На самом деле, шар необходимо периодически подогревать на 2-3⁰С, но это нужно делать только для того, чтобы интенсифицировать процесс растворения одних и формирования других граней. Тепловая энергия способствует предварительному отрыву от кристалла «неправильно сидящих» частиц, которые затем самопроизвольно присоединяются к другим энергетически более выгодным участкам поверхности кристалла (при небольшом переохлаждении). После нагрева система теряла энергию и тем самым в целом температура шарика была постоянной.

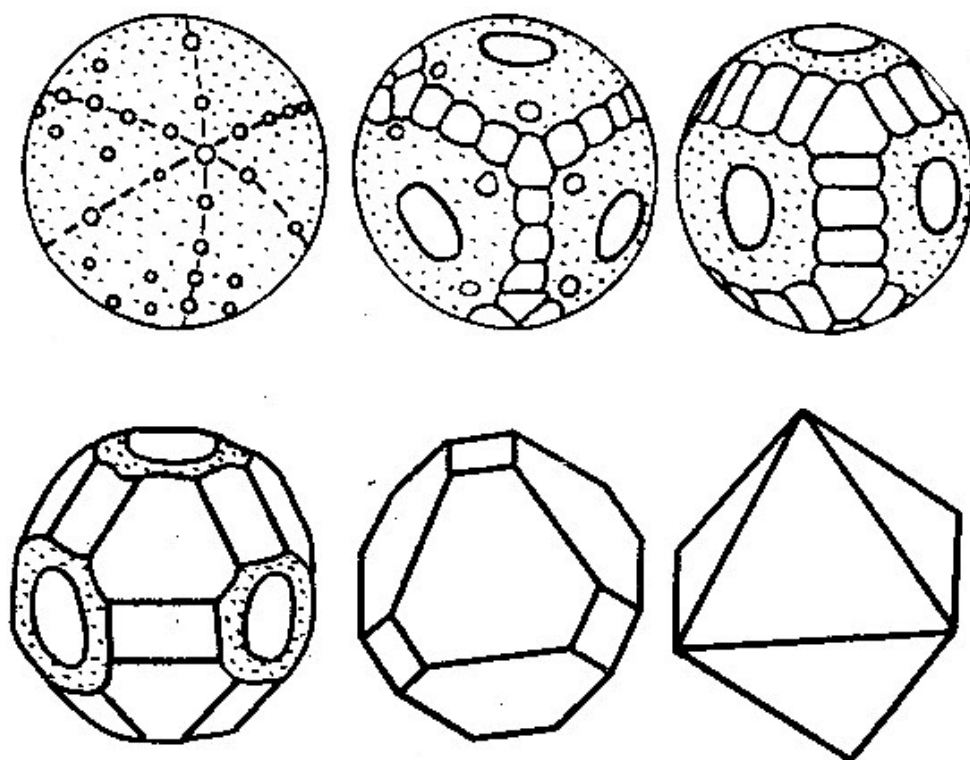
⁶ В ряде случаев рост кристаллов или формирование пленок происходит только при участии твердых фаз, например, при рекристаллизации металлических сплавов (в основе – Оствальдовское старение мелкозернистых материалов или залечивание дефектов в предварительно деформированном твердом теле), аномальном росте зерен при спекании, кристаллизации стекол и гелей (фазовый переход 1 рода), при фазовых переходах (мартенситное превращение, быстрый бездиффузионный процесс, фазовый переход 2 рода), при твердофазной эпитаксии (наслаивании одной твердой фазы на другую при их контакте за счет диффузии и адгезии).

находится или искусственно переведена в метастабильное (на самом деле, лабильное) состояние (Рис.44), то есть за счет тех или иных воздействий пересыщена - при некоторых заданных условиях - одним или несколькими компонентами, избыток которого (которых) постепенно выделяется из питающей среды в виде кристаллической фазы на присутствующие в системе центры кристаллизации. Ввиду того, что поверхность кристалла всегда обращена к питающей среде ненасыщенными связями, процесс роста кристалла, то есть образование порядка из беспорядка, должен происходить во всех тех случаях, когда в непосредственной близости к нему имеется вещество в таком состоянии, в котором оно способно эти связи насытить. Пересыщение, которое можно выразить и через переохлаждение, и через изменение давления пара и пр. (Рис.45), выражается разностью (скачком) химических потенциалов на границе раздела кристаллической фазы и метастабильной питающей среды (Рис.44). Действительно, $\Delta\mu = \mu_f - \mu_s$, $\Delta\mu / kT = \ln(p/p_{eq})$ (конденсация пара, p_{eq} – равновесное давление), $\Delta\mu = \Delta h - T\Delta s = \Delta h - T(\Delta h/T_m) = (\Delta h/T_m)(T_m - T) = \Delta h\Delta T/T_m$ (расплав-кристалл, T_m – температура плавления, Δh , Δs – энтальпия и энтропия плавления).

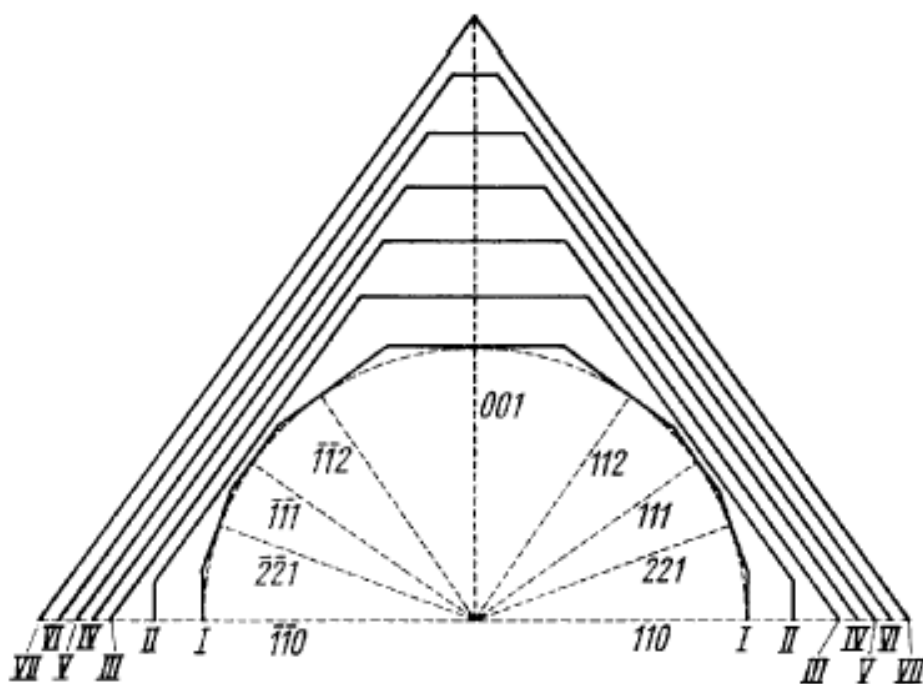
Наличие метастабильных фаз часто можно обнаружить непосредственно в эксперименте. Например, при конденсации пересыщенного пара на твердой поверхности вместо прямого осаждения V-S возможно образование метастабильных капель жидкости L^* , которые затем превращаются в твердую фазу, то есть превращение идет по схеме ступеней Оствальда с образованием промежуточных метастабильных фаз со свободной энергией, постепенно уменьшающейся по мере формирования все более термодинамически стабильных продуктов, V-(L^*)-S (Рис.45).

Если питающая среда равновесна с конечным продуктом кристаллизации (пересыщение макроскопически отсутствует), то для обеспечения процесса кристаллизации в метастабильном состоянии может находиться промежуточная твердая фаза.

Подобные процессы, по-видимому, нельзя с полным основанием классифицировать как «выращивание кристаллов», хотя иногда именно они используются для получения кристаллов различных фаз достаточно сложного состава, когда реализация более традиционных приемов по тем или иным причинам затруднена или невозможна.



а.



б.

Рис.43. Самопроизвольность процесса кристаллизации. а. самоогранка шарообразного кристалла в насыщенном растворе с образованием равновесной формы, б. формирование анизотропной формы за счет выклинивания быстро растущих граней при контакте с насыщенным раствором.

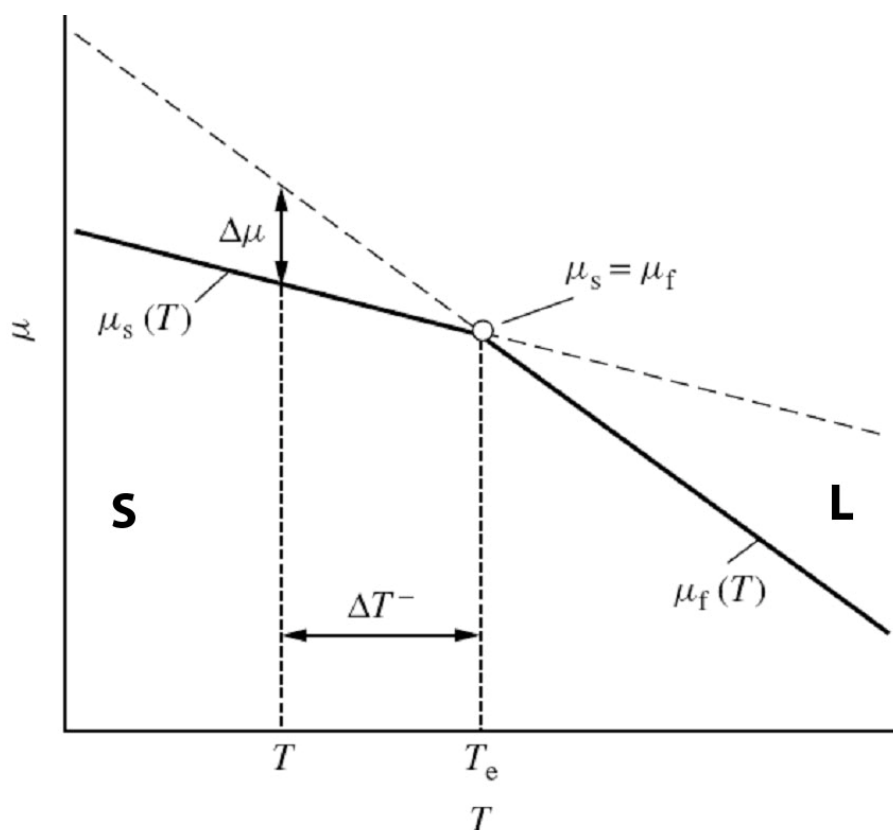


Рис.44. Кристаллизация как фазовый переход 1 рода: химический потенциал $\mu(T)$ как функция температуры около температуры двухфазного равновесия «S (кристалл) – L (расплав)», температуры плавления T_e . Стабильные фазы обозначены толстыми, а метастабильные фаз - штрих-пунктирными линиями. $\Delta\mu$ - движущая сила кристаллизации.

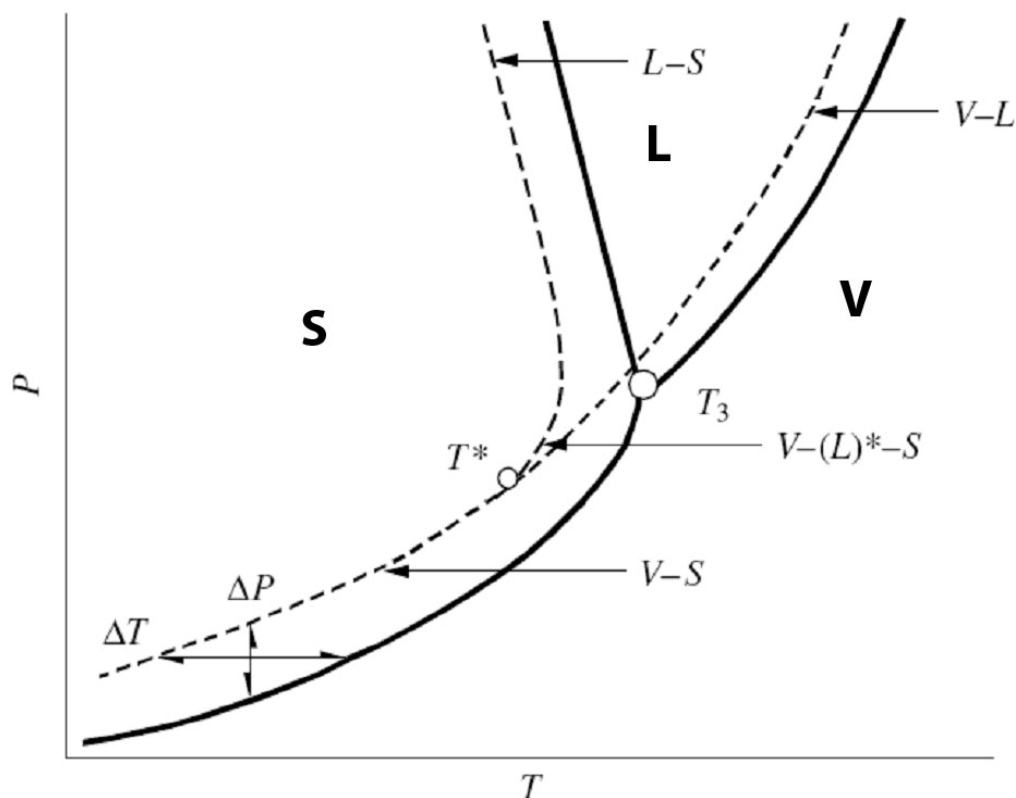


Рис.45. Схема диаграммы однокомпонентной системы с метастабильными областями пересыщения ΔP и переохлаждения ΔT (штрих-пунктирные линии). T_3 – равновесная и T^* - неравновесные тройные точки сосуществования трех стабильных или метастабильных фаз.

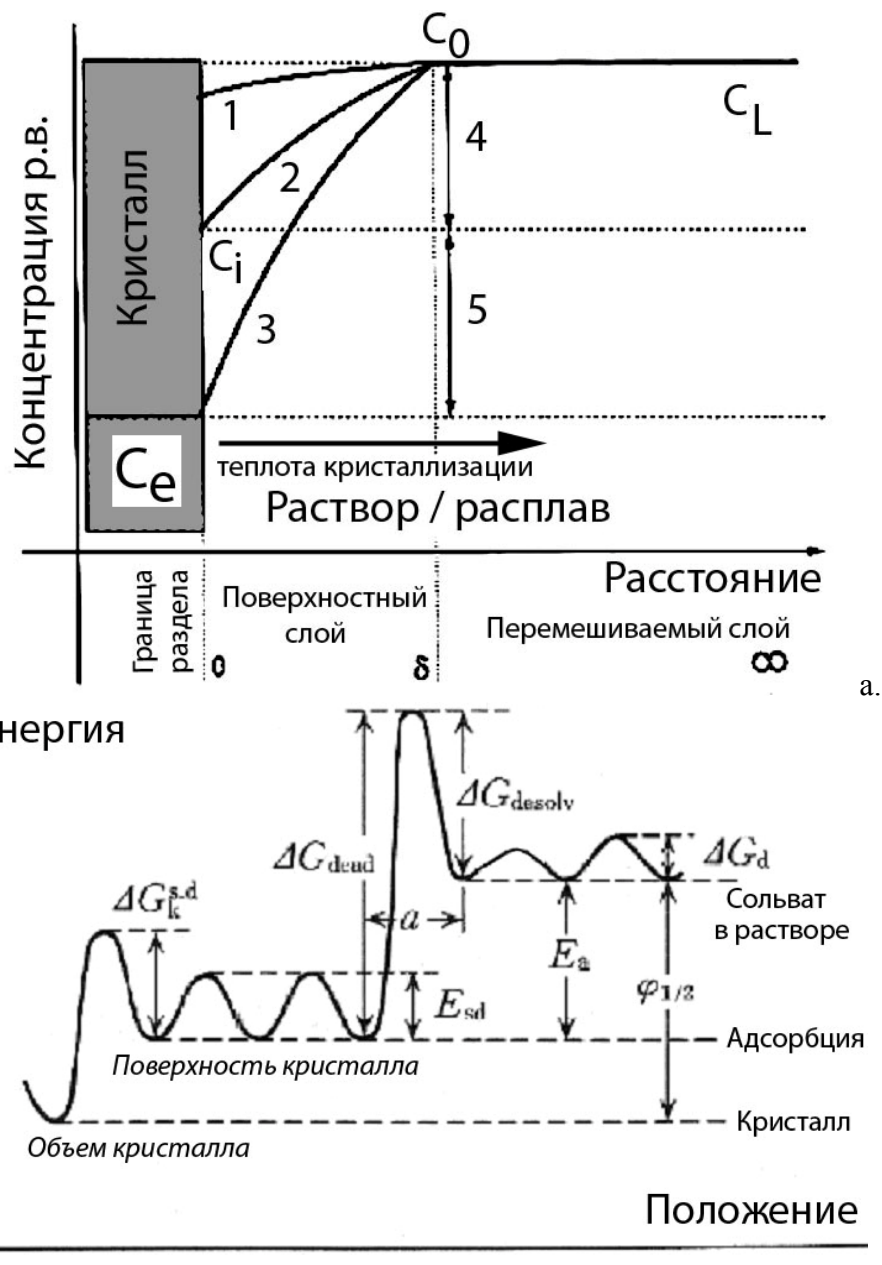


Рис.46. Молекулярно-кинетическая картина роста кристаллов. а. Лимитирующие стадии процесса кристаллизации.. $C_L > C_e$ – концентрация ростового вещества в объеме раствора, превышающая равновесную концентрацию C_e ростового вещества в кристалле (источник движущей силы). C_0 – концентрация ростового вещества непосредственно у воображаемой границы поверхностного слоя толщиной δ . C_i – концентрация ростового вещества непосредственно у поверхности кристалла. Цифрами обозначены: 1 – быстрая диффузия компонентов, медленная стадия поверхностной кинетики присоединения, приводящая к росту концентрации «невстроившегося» ростового вещества у поверхности кристалла, 3 – быстрое встраивание ростового вещества, поглощающее для строительства кристалла весь поток вещества, проникающий через поверхностный слой, лимитирующая стадия – диффузия компонентов через поверхностный слой, 2 – промежуточный вариант (скорости диффузии компонентов и встраивания сопоставимы), 4 – движущая сила для диффузии из объема расплава, 5 – движущая сила для встраивания ростового вещества в кристалл. б. Схематичное изображение потенциальной энергии адатома в различных позициях по отношению к поверхности кристалла. ΔG_d – энергия нерегулярных флуктуаций сольватированного комплекса в растворе, ΔG_{desolv} – потенциальный барьер процесса разрушения сольвата (десольватации), E_{sd} – потенциальная энергия перескоков адатома в результате поверхностной диффузии, ΔG_{dead} – потенциальный барьер десорбции адатома с поверхности кристалла, сопровождающейся изменением структуры поверхностного слоя жидкости в результате сольватации адатома, $\Delta G_k^{s.d.}$ – потенциальный барьер встраивания адатома, мигрирующего по поверхности кристалла, в объем кристалла. $\varphi_{1/2}$ – результирующая энергия выигрыша при встраивании адатома из сольвата в кристалл. «а» – толщина фазовой границы.

Эта фаза может представлять собой неравновесную кристаллическую модификацию, содержать дефекты, обладать неравновесной формой, присутствовать в высокодисперсном состоянии и т.д. Именно это было причиной самоограничения кристалла на Рис.43. По условию, шарообразный кристалл находился в насыщенном растворе. Насыщенный раствор – это равновесная фаза, но равновесная относительно какой твердой фазы? Очевидно, что относительно правильно ограненного крупного кристалла. А вот кристалл - шар был неравновесен относительно насыщенного раствора из-за того, что имел неправильную огранку, а значит – избыточную свободную энергию. Этот важный опыт (Рис. 43) показывает, что за счет эффектов локального изменения пересыщения над отдельными кристаллитами и даже над их отдельными частями может происходить процесс изменения формы и размера таких кристаллитов.

Как будет показано далее, конечный результат будет определяться либо стабильностью граней (термодинамический контроль), либо скоростью их роста (кинетический контроль). Кинетика кристаллизации определяется, с одной стороны, тепло- и массообменом с питающей средой, а с другой – молекулярно-кинетическими процессами на границе кристалл – среда. При этом могут существовать вполне определенные лимитирующие стадии (Рис.46). При кристаллизации огромную роль играют и процессы транспорта компонентов к растущему кристаллу, кинетика и термодинамика их встраивания в кристалл, а также характер диссипации теплоты кристаллизации.

Если скрытая теплота кристаллизации не отводилась бы из зоны кристаллизации, кристалл должен был бы просто расплавиться, по крайней мере, кристаллизация перестала бы иметь место. Иными словами, кристаллизация обычно проводится в системах, которые с термодинамической точки зрения не должны быть ни закрытыми, ни тем более – изолированными⁷. Очевидно, что идеальной для роста кристалла ситуацией является такая, при которой поток вещества направлен из питающей среды по направлению к растущему кристаллу, а поток энергии (теплоты) – в противоположную сторону.

Для упрощения многих теоретических выводов обычно предполагается, что между кристаллом и окружающей средой должен существовать переходный адсорбированный слой (иногда называемый «мезофазой») толщиной в несколько молекулярных слоев, который служит посредником при взаимодействии фаз (Рис.46). Адсорбция имеет место, когда энергия взаимодействия между частицами на поверхности кристалла и контактирующей с ним среды превышает энергию взаимодействия частиц среды друг с другом. Частицы ростового вещества, достигнув поверхности кристалла (Рис.46), выделяют только часть

⁷ Традиционное же использование равновесных диаграмм состояния в этом контексте является лишь попыткой предсказать направление процесса кристаллизации при очень небольших значениях движущей силы, то есть для квазиравновесной кристаллизации.

энергии (скрытой теплоты) и поэтому, несмотря на сильное взаимодействие с поверхностью, сохраняют значительную свободу в отношении миграции по поверхности. При кристаллизации все атомы или молекулы, переходящие из питательной среды в кристалл, некоторое время находятся в переходном слое. Иногда выделяют «кинетически спокойный» слой, который не перемещается относительно кристалла, даже, например, при его вращении в расплаве. Такой слой часто также отождествляют с переходным слоем.

Моменту встраивания частицы в кристалл предшествует объемная диффузия, собственно и обеспечивающая поток вещества к поверхности (Рис.46) и проникновение частицы в адсорбционный слой. Конденсация на подложку нового материала определяется скоростью столкновения атомов или молекул с подложкой (число частиц, поступающих за единицу времени на единицу площади). Частица, достигнув поверхности кристалла, либо закрепляется на месте падения навсегда, либо, в силу неистраченного остатка энергии, перемещается за счет поверхностной диффузии и закрепляется где-то в другой позиции. Некоторые частицы, проблуждав по поверхности, отрываются от нее, десорбируются и уходят обратно в питательную среду. Очевидно при этом, что концентрация встраивающихся частиц должна быть выше равновесной, а количество адсорбирующихся частиц должно преобладать над количеством десорбирующихся.

Микропроцессы, протекающие в переходном слое и в совокупности определяющие кинетику роста (растворения) кристалла, называют поверхностными или элементарными процессами.

Процесс поверхностной диффузии (Рис.47) может привести к адсорбции частицы на поверхности подложки или растущей пленки или к процессу поверхностной агрегации, сопровождающимся образованием на поверхности зародышей новой кристаллической фазы конденсируемого материала. Адсорбция отдельных атомов, как правило, происходит на ступеньках роста или других дефектах. Атомный процесс взаимодиффузии, при котором атомы пленки и подложки обмениваются местами, играют важную роль в процессе эпитаксиального роста. В результате этого процесса граница между подложкой и растущей пленкой становится более гладкой.

Таким образом, встраивание в кристалл ростового вещества может быть описано, например, следующей цепочкой превращений: диффузия ростового вещества из объема раствора / расплава, которая может быть улучшена перемешиванием раствора / расплава → изменение состояния комплекса и прилегающего к кристаллу поверхностного слоя (десольватация и пр.) → диффузия через поверхностный слой → адсорбция на поверхность кристалла → миграция по поверхности кристалла → достраивание кристаллической решетки

→ выделение теплоты кристаллизации → термодесорбция с поверхности кристалла, изменение свойств поверхностного слоя из-за изменения температуры → диссипация теплоты кристаллизации.

Кинетика присоединения ростового вещества к граням кристалла определяется структурой его поверхности. Таким образом, для анализа процессов роста кристаллов необходимо рассмотреть по крайней мере три важнейшие аспекта

- свойства поверхности, на которую осаждается вещество из питающей среды,
- энергетику присоединения ростового вещества,
- особенности процессов тепло- и массопереноса в системе.

Последовательное протекание всех трех этих стадий необходимо для роста кристалла, пленки, кристаллита, зерна. Как правило, одна из этих последовательных стадий обладает скоростью, существенно меньшей, чем скорости остальных процессов. В этом случае, согласно известному принципу лимитирующих стадий сложных процессов, именно эта стадия будет предопределять кинетику всего процесса в целом, то есть будет лимитирующей. Дополнительным аспектом является поведение кристаллического индивида как целого, а также эволюция ансамбля кристаллитов, если кристаллических индивидов несколько и они подвержены взаимному влиянию через общую питающую среду.

2.2.2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПРИРОДА ПРОЦЕССОВ РОСТА КРИСТАЛЛА

Рассмотрим элементарные процессы, протекающие на растущей грани кристалла. Одна из простейших и, тем не менее, достаточно эффективных моделей была предложена Косселем и Странским (Рис.48). Эта модель рассматривает рост кристалла⁸ с позиций атомно-молекулярных качеств его поверхности, исходя из принципа энергии единичных ходов роста, то есть энергии присоединения ростового вещества (атомов, молекул, кластеров) в различные положения на поверхности кристалла.

⁸ Существенным ограничением модели является то, что она рассматривает рост идеальных кристаллов только на основе учета энергетики процесса и без учета энтропийного фактора, то есть в условиях, которые соответствуют небольшим пересыщениям в системе и температуре 0К (нулевая энтропия). Тем не менее, интуитивно понятный принцип, который лежит в основе модели, делает ее достаточно универсальной.

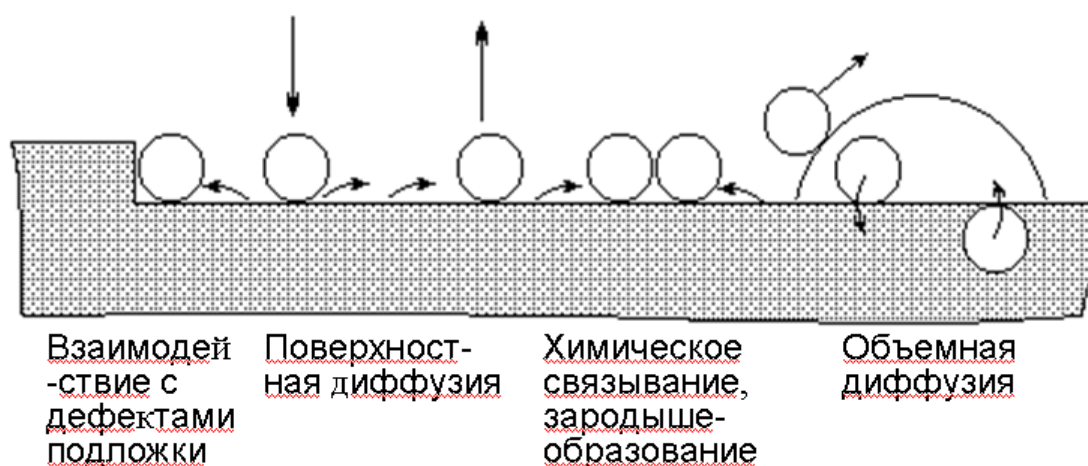


Рис.47. Элементарные процессы на поверхности подложки при формировании кристаллической пленки.

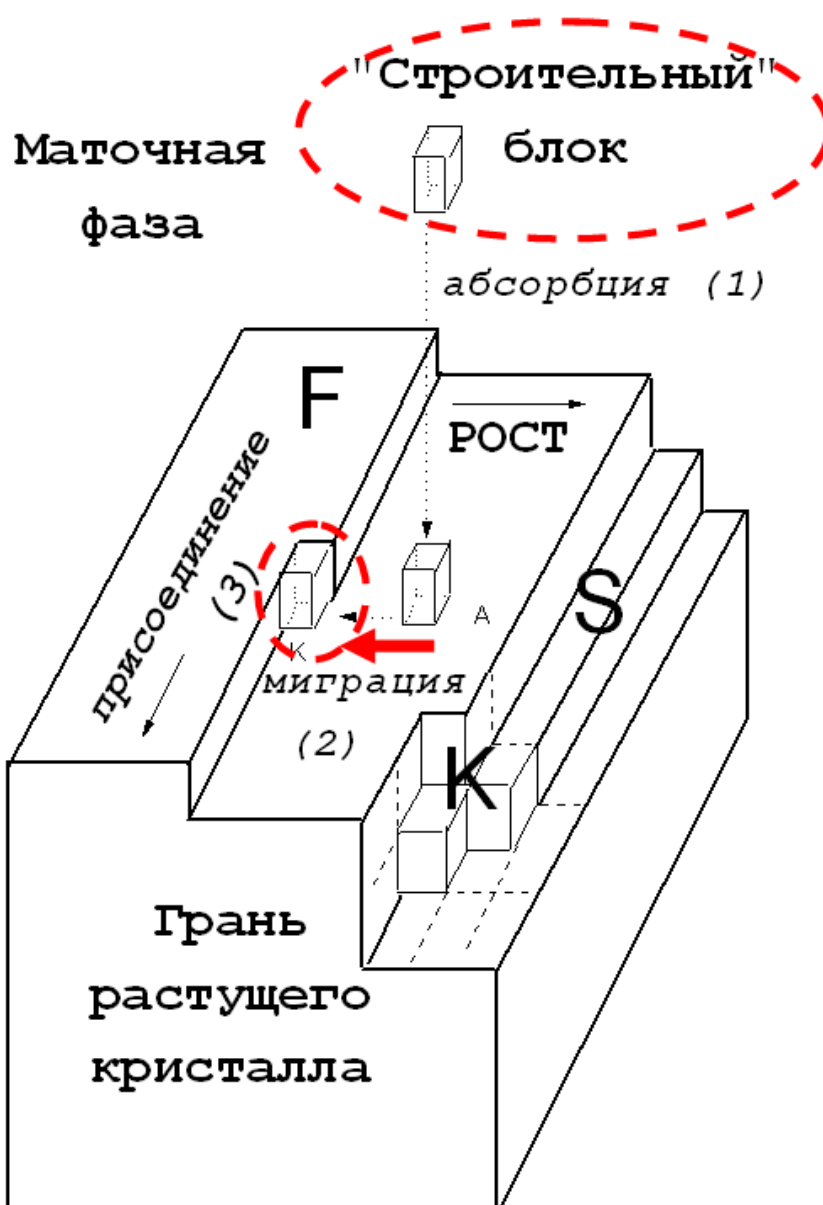


Рис.48. Модель Косселя-Странского-(Крастанова) растущего кристалла. Форма кристалла зависит от многих факторов, один из которых – форма элементарной ячейки. Если такой «кирпичик» повторить одинаковое число раз параллельно каждой из его сторон, то получится кристалл, форма и относительные размеры которого точно такие же, как у элементарной ячейки. Эта полезная, но, очевидно, весьма гипотетическая аналогия, используется на данном рисунке для изображения «ростового блока». В действительности, это может быть и молекула, и кластер, и кластер с сольватной оболочкой, и собственно микрокристалл.

Согласно модели, кристалл растет посредством повторимого хода путем встраивания частиц только в привилегированных местах роста, которыми служат изломы и дефекты идеально гладкой поверхности. Сопоставление энергий присоединения в различные позиции на поверхности кристалла раскрывает важные детали механизма роста кристаллов.

В основе теории лежит предположение, что потенциальная энергия системы из двух частиц является простой функцией расстояния, а работа присоединения частиц в структуре равна сумме энергий ее взаимодействия со всеми соседями. Обычно рассматривают лишь ближайших соседей, что составляет около 80-90% суммарной энергии взаимодействия. Таким образом, модель основана на естественном предположении, уже ранее использовавшемся, что на поверхности кристалла существуют ненасыщенные, оборванные связи, которые и отвечают за дестабилизирующий вклад поверхностной энергии в свободную энергию кристалла. Компенсация этих связей при достраивании кристалла ростовым веществом и определяет выигрыш в свободной энергии при формировании кристалла. Предполагается, что кристалл образуется в результате непрерывно происходящего повторения наиболее вероятных эквивалентных ступеней, изломов. Ростовое вещество, «строительный блок», присоединяющийся из питающей среды («маточной фазы») (Рис.48), аппроксимируется параллелипипедом, чтобы сложить, как из кирпичиков, весь кристалл.

Визуально зеркально-гладкая, блестящая поверхность кристалла на самом деле содержит значительное количество дефектов. В идеализированном случае кубической решетки можно различить атомно-гладкие грани с небольшими индексами Миллера, например, $\{100\}$ (F, “flat”, Рис.48). Это плотноупакованные (сингулярные) грани с наименьшим количеством дефектов упаковки, завершенным слоем ростового вещества. На гранях с другими индексами, $\{110\}$, образуются ступени (S, “step”, Рис.48). Часто эти грани называют вицинальными («близкими» к совершенным). Наконец, незавершенная ступень оканчивается изломом (K, “kink”, Рис.48), формируя диффузные или несингулярные грани $\{111\}$. Грани последнего типа являются атомно-шероховатыми.

Рост кристалла начинается на плоской грани F, ростовой блок присоединяется к ней одной гранью (Рис.48). При этом компенсируется только одна («вертикальная») ненасыщенная связь, ростовой блок непрочно держится, легко отрывается и мигрирует; это непрочное одиночное начальное приложение. Менее вероятно начало роста нового слоя на ребрах кристалла, и еще менее вероятно – на его вершинах. Рост слоя начинается только с образованием островка монослоя. К его краям, ступени S, в двугранный угол, строительный блок может присоединиться прочнее, двумя гранями.

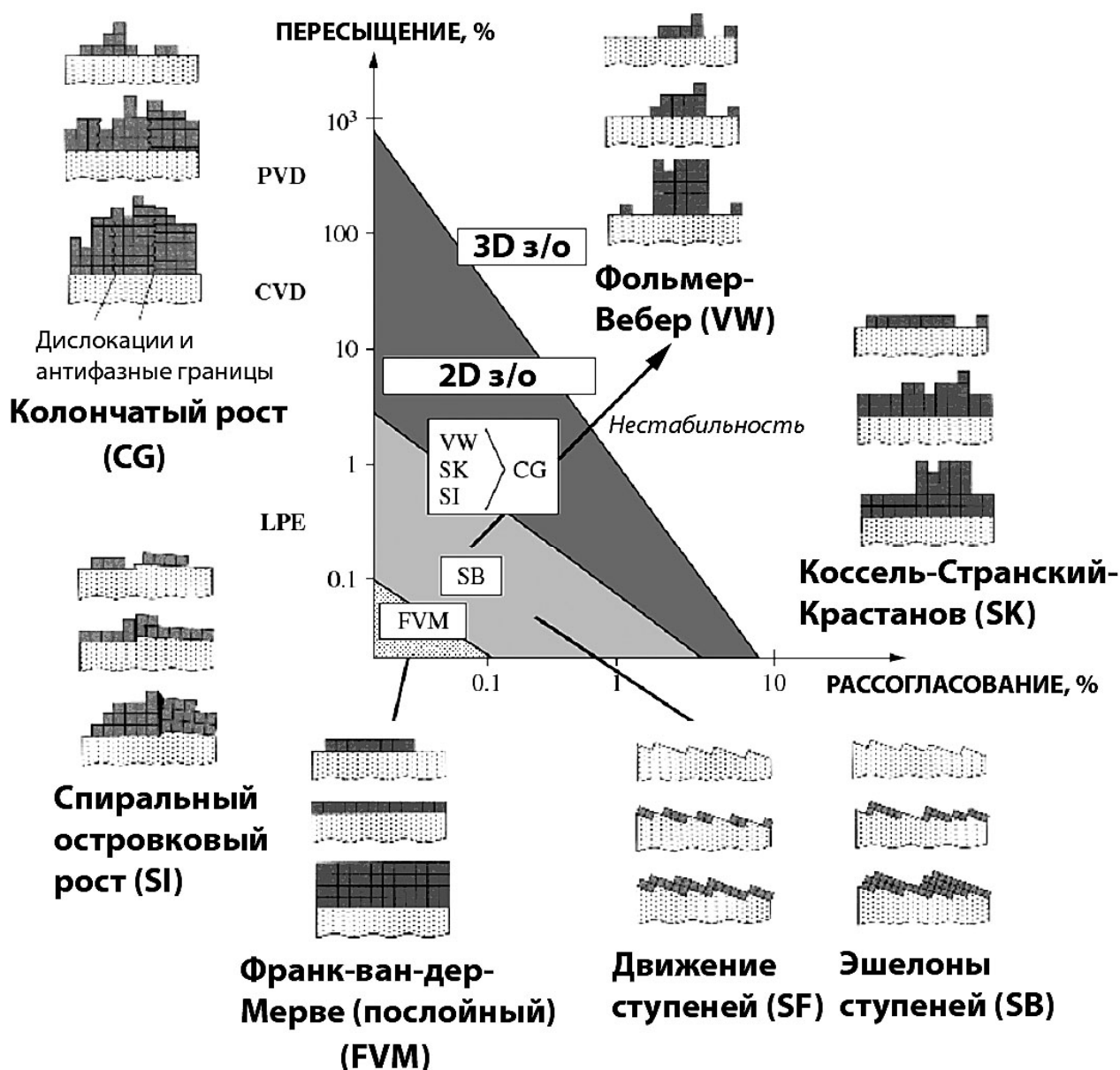


Рис.49. Элементарные режимы (модели) присоединения ростового вещества к граням кристалла и области их реализации в зависимости от пересыщения в системе и свойств подложки.

При этом получается двойной выигрыш за счет энергии некомпенсированных связей. Быстрое разрастание слоя начинается только с образования излома – трехгранного угла К, при этом акте компенсируется три пары разорванных связей (в изломе и у строительного блока). Таким образом, это – самое выгодное присоединение. Фактически адатом, осевший в изломе, может считаться уже частью кристалла. Сразу же, как только завершится один повторимый ход, для следующего адатома возникает место для нового повторимого хода – ряд достраивается. Затем начинает образовываться следующий ряд – слой движется вперед. Как только завершен слой, начинается все сначала, а лимитирующей стадией опять будет образование двумерного островка, который образовавшись, быстро превращается в новый слой.

Наиболее массовое приложение (присоединение) в места изломов К, при котором быстро заполняется ряд адатомов, называется повторимым ходом, которым практически строится весь кристалл, слой за слоем. Отложение слоев за счет перемещения ступеней перпендикулярно направлению повторимого хода называется тангенциальным или послойным ростом. Движение поверхности по нормали к самой себе называется нормальным ростом.

Наиболее выгодное присоединение получается также при заполнении вакансий (компенсация 5-6 связей), но этот процесс не может привести к росту кристалла, а ведет лишь к «залечиванию» поверхности и созданию идеальной атомно-гладкой грани. Все эти процессы возможны тогда, когда адатом имеет возможность мигрировать по поверхности и, «просканировав» ее, осесть в наиболее энергетическом выгодном месте присоединения. Это и обеспечивает наилучшим образом рост правильной, симметричной структуры кристалла.

Таким образом, несмотря на кажущуюся непрерывность процесса роста кристалла, этот механизм Косселя интерпретирует его, как дискретный, прерывистый по своей природе процесс, поскольку образование нового слоя происходит только после зарастания грани предыдущим слоем. Существование незавершенного слоя тормозит образование нового: при регенерации грани с дефектами рост новых слоев будет заморожен. Такая скачкообразность роста кристаллов с точки зрения теории и практики роста кристаллов связана с необходимостью формирования двумерных зародышей, которые возникают при достаточном большом пересыщении. Дальнейший рост зародыша, заканчивающийся образованием нового слоя, идет без преодоления каких-либо порогов, в условиях даже весьма слабого пересыщения.

Рассмотрение модели Косселя – Странского позволяет высказать предположение о дифференциации граней на основе степени их шероховатости, а также предположить, что кинетика присоединения ростового вещества вполне определенным образом будет зависеть от типа кристалла (грани) и его химической природы, которые определяют энергетику присоединения. Во всех случаях кристалл в первую очередь стремится расти, и лишь во вторую очередь – расти наиболее совершенным.

Механизм формирования кристалла по Косселю – один из многих возможных вариантов роста новой фазы (Рис.49). Условие, разграничивающее реализацию того или иного механизма роста, можно получить из анализа соотношений между коэффициентами поверхностного натяжения между подложкой и вакуумом σ_S , между пленкой и вакуумом σ_{FV} между подложкой и пленкой σ_{SF} (Рис.49). Действительно, коэффициент поверхностного натяжения поверхности равен свободной энергии единицы поверхности (энергии ее формирования в данной среде). Соответственно, эти коэффициенты определяют силы поверхностного натяжения, действующие на единицу элемента длины границы. На феноменологическом уровне различают три классических типа роста:

1. Послойный рост (*layer-by-layer growth*). При этом механизме роста каждый последующий слой пленки начинает формироваться только после полного завершения роста предыдущего слоя. Этот механизм роста называют также ростом Франка-ван дер Мерве (*Frank-van der Merve, FVM*). Послойный рост имеет место, когда взаимодействие между подложкой и слоем атомов значительно больше, чем между ближайшими атомами в слое. При этом краевой угол смачивания равен нулю, островок “растекается” тонким слоем по поверхности подложки, что и соответствует послойному механизму роста, а точки зрения получения пленок – идеальной эпитаксии. Это условие приводит к следующему соотношению между коэффициентами поверхностного натяжения: $\sigma_S \geq \sigma_F + \sigma_{SF}$. Реализуется этот механизм при очень малых пересыщениях в системе и лишь незначительных рассогласованиях параметров пленки и подложки.

2. Островковый рост или рост Вольмера-Вебера (*island growth, Vollmer-Weber, VW*). Этот механизм является полной противоположностью послойному росту. Условием его реализации является преобладание взаимодействия между ближайшими атомами над взаимодействием этих атомов с подложкой, то есть краевой угол смачивания >0 , $\sigma_S < \sigma_F + \sigma_{SF}$. При островковом механизме роста вещество с самого начала оседает на поверхности в виде многослойных конгломератов атомов.

3. Промежуточным между этими двумя механизмами является рост Странски-Крастанова (*Stransky-Krastanov, SK, layer-plus-island growth*), при котором первый слой

полностью покрывает поверхность подложки, а на нем происходит рост трехмерных островков пленки. К этому механизму могут приводить многие факторы, в частности достаточно большое несоответствие между параметрами кристаллических решеток пленки и подложки, а также увеличение степени пересыщения в системе.

Из Рис.49 можно сделать вывод, что наиболее совершенно построенный кристаллический материал может формироваться путем роста плотнейших граней по слоевому механизму. В то же время, какие-то из граней кристалла будут шероховатыми, в этом случае будет протекать движение ступеней или их эшелонов, а в результате будет реализован нормальный рост, который даст наименее совершенный кристалл. Различие такого механизма от послойного роста практически очевидно. Если нормальный рост происходит практически в любом месте поверхности, то при послойном росте изломы сосредоточены лишь на торцах ступеней. Элементарные ступени отделены друг от друга атомно-гладкими участками, для роста которых требуется образование зародышей новых ступеней. Именно поэтому рост поверхности кристалла со ступенями при пересыщениях, недостаточных для образования таких зародышей, осуществляется только путем движения уже имеющихся ступеней.

При достаточно больших пересыщениях может также наблюдаться колончатый рост. Наличие дефектов (выходов винтовых дислокаций) приводит к спиральному островковому росту. Часто рассматривают еще один очевидный (но обычно нежелательный) механизм роста – *статистическое осаждение*, приводящее к «намерзанию» аморфных слоев. При этом механизме роста пленки атомы осаждаемого вещества располагаются на поверхности согласно распределению Пуассона так, как если бы их бросали случайно и они просто прилипали бы на месте падения. Этот крайний случай реализуется при больших пересыщениях и низкой подвижности адатомов. Нестабильность процесса наслаивания может также приводить, как будет показано ниже, к образованию дендритов и других квазипорядоченных структур.

2.2.3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ РОСТА ГРАНИ КРИСТАЛЛА

В кинетической области равновесное состояние адсорбированного слоя и поверхности (границы) кристалла достигается за счет существования изломов ступеней, куда в конечном итоге идет встраивание ростового вещества (Рис.46). Характер ступени определяется характером упаковки кристаллической решетки кристалла в данном кристаллографическом направлении. В равновесном состоянии число изломов $n = e^{-w/kt}$, где w – энергия, необходимая для образования излома, соответствующая увеличению энергии боковой

поверхности ступени при образовании излома. Концентрация изломов или расстояние между соседними изломами x_0 связана с межатомным расстоянием «а» как $x_0 = 0.5a / n = 0.5a e^{w/kt} = 0.5a e^{\phi/2kt}$, ϕ_1 – энергия взаимодействия между ближайшими соседями. Для обычных веществ и температур излом образуется через каждые несколько молекул и эта концентрация изломов возрастает по мере отклонения ступени от плотноупакованного направления. Равновесная концентрация адатомов на поверхности равна $n_s = 1/a^2 * e^{-w_1/kt}$, где a^2 – площадь, занимаемая одним адатомом, w_1 – энергия «испарения» из излома на поверхность, то есть энергия перехода из положения абсорбции на изломе в положение адсорбции на поверхности. Время жизни τ_s адатома на поверхности до того момента, как он уйдет в пар или раствор, определяется выражением $1 / \tau_s = \nu e^{-w_2/kt}$, где w_2 – энергия адсорбции, ν - частота атомных колебаний. Сумма $W = w_1 + w_2$ представляет собой общую энергию перехода адатома в маточную фазу (без учета его взаимодействия уже с маточной фазой) (Рис.46).

При росте кристалла вероятность прямого попадания молекул в энергетически выгодные точки (места изломов) мала (несколько десятых или даже сотых %) по сравнению с вероятностью «непрямого» попаданию в эту же точку за счет миграции по поверхности уже просто потому, что мало соотношение атомов ступеней и изломов на них по сравнению с общим числом атомов поверхности. Согласно формуле Эйнштейна для броуновского движения, путь x_s , который проходит частица вследствие поверхностной диффузии, то есть длина ее свободного пробега, равна $x_s^2 = D_s \tau_s$. Коэффициент диффузии можно оценить из условия его постоянства для любого перескока, в том числе и для перескока из одной потенциальной ямы на поверхности в другую, что составляет величину порядка элементарной ячейки, $D_s = a^2 / \tau_k$. Для адсорбции в излом $1 / \tau_k = \nu e^{-U/kt}$, где U – энергия активации перескока частицы из одной потенциальной ямы в другую вдоль поверхности. Поэтому можно записать, что $D_s = a^2 \nu e^{-U/kt}$, а

$$x_s = a * e^{(w_2 - U)/2kt},$$

где a – параметр элементарной ячейки, $w_2 - U$ – разность в энергиях адсорбции на гладкой поверхности и в изломе. Оценочные величины x_s дают сотни и даже десятки тысяч элементарных ячеек – именно таков путь, который предстоит пройти частице ростового вещества по поверхности кристалла до момента встраивания в кристалл.

Поток адатомов j_v в адсорбционный слой из окружающей маточной фазы можно оценить как $j_v = \alpha_k(p-p_0) / (2\pi m k T)^{0.5}$, где $\alpha_k < 1$ – отношение числа частиц, «застывших» в адсорбционном слое, и общего числа частиц, столкнувшихся с ним; часть из них отражается обратно в маточную фазу. Учитывая большую скорость обмена адатомами с изломами, для

стационарного состояния можно записать, что $j_v = (n_s - n_{s0}) / \tau_s$, где n_s – концентрация адатомов на поверхности вдали от ступени при равновесии с маточной фазой. n_{s0} – равновесная поверхностная концентрация адатомов у ступени, τ_s – время жизни адатома на поверхности до ухода в маточную фазу. Величина n_s может быть оценена как $n_s = n_{s0} * (p/p_0)$ (p/p_0 – пересыщение, в данном случае выраженное через давление паров для процесса осаждения из газовой фазы). Одномерная диффузия по поверхности вдоль оси x , перпендикулярной ступени (Рис.50), согласно закону Фика может быть описана уравнением $j_s = D_s * \partial n_s / \partial x$. Заменяя $\partial n_s \sim (n_s - n_{s0})$, $\partial x \sim x_s$, получим выражение для скорости движения прямолинейной ступени $\Lambda_\infty = j_s * 2a^2$ (произведение потока адатомов к ступени с двух сторон на площадь a^2 одного адатома), то есть $\Lambda_\infty = 2a^2 * (D_s/x_s) * (n_s - n_{s0})$ или

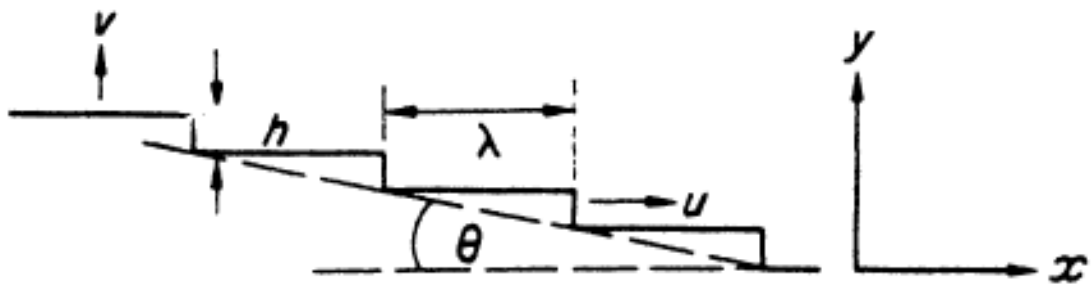
$$\Lambda_\infty = 2x_s * v * e^{-W/kt} * \beta,$$

где x_s – свободный пробег частицы, v – частота атомных колебаний, W – полная энергия перевода адатома в маточную фазу, β – относительное пересыщение. Молекулы, ударившись о поверхность кристалла в диффузионной зоне $2x_s$, будут адсорбироваться на движущейся ступени с большим числом изломов, при этом скорость будет выше при увеличении относительного пересыщения.

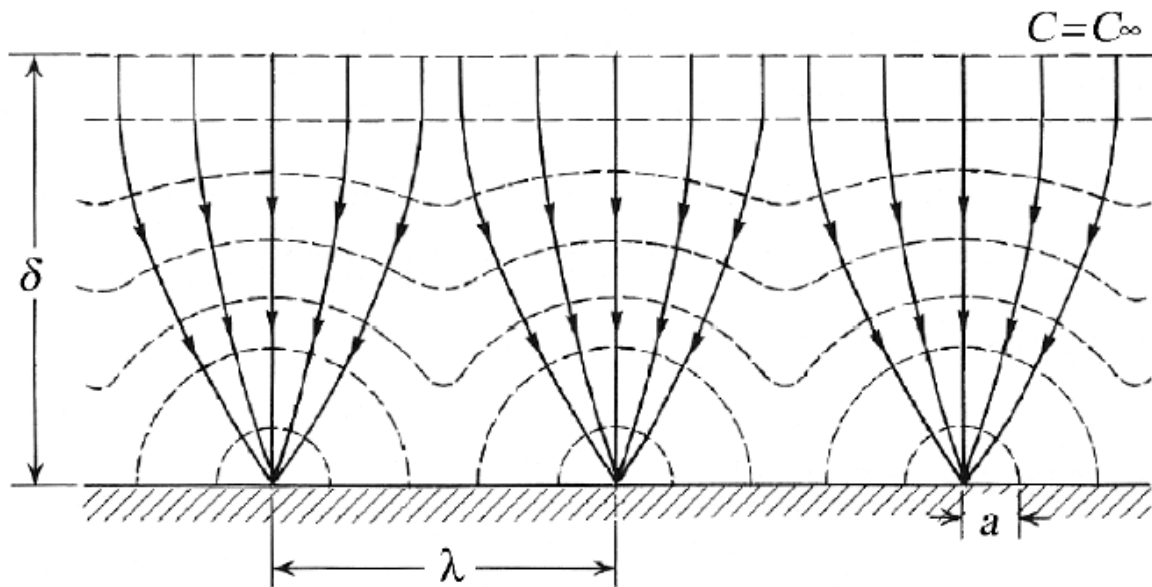
Вокруг каждой ступени создается область пониженного пересыщения, в которой образование зародышей маловероятно (Рис.50), поскольку именно в области ступени идет присоединение ростового веществ и поэтому снимается пересыщение. Если передвигается эшелон параллельных ступеней, расстояние между которыми λ , то скорость движения одиночной ступени будет составлять $\Lambda_\infty' = 2x_s * v * e^{-W/kt} * \beta * \text{th}(\lambda/2x_s)$, $\lambda/2x_s$ представляет собой отклонение поглощающей поверхности от вертикали. Скорость движения ступеней уменьшается с уменьшением параметра λ . Нормальная скорость роста грани связана со скоростью движения ступени как

$$v = \Lambda_\infty' * a / \lambda,$$

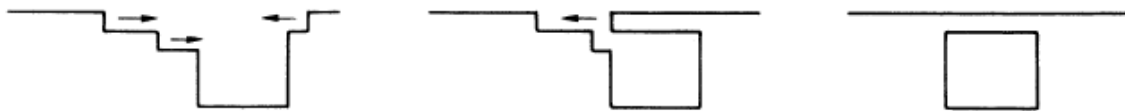
где $a / \lambda = \text{tg}\Theta$, Θ – угол отклонения вицинального холмика от ориентации плотноупакованной грани. При $a = \lambda$ грань приобретает округлую форму, становится атомно-шероховатой и растет не послойным, а нормальным механизмом, при котором $v \sim \beta$.



а.



б.



в.

Рис.50. Элементарные процессы движения ступеней на поверхности растущего кристалла. а. геометрические характеристики эшелона («пачки») ступеней роста, б. концентрация ростового вещества над невзаимодействующими ступенями, расположенными на равном расстоянии λ друг от друга (сами ступени не показаны, они перпендикулярны плоскости рисунка). Ступень представляет собой для ростового вещества линейный сток, на расстоянии δ от поверхности кристалла концентрация ростового вещества приобретает значение, характерное для средней концентрации в объеме маточной фазы (C_∞). В слое δ концентрация ростового вещества закономерно изменяется (пунктирами изображены изоконцентраты), так что линии стока (сплошные линии со стрелками) ростового вещества сходятся на источниках поглощения ростового вещества - ступенях. в. потеря стабильности фронта эшелона ступеней и захват ростовой среды.

Итак, присоединение ростового вещества для роста достаточно совершенных кристаллов в обычных условиях становится возможным при наличии изломов. В противном случае блуждание адатома может быть практически бесконечным, если только при больших пересыщениях кристалл не начнет расти за счет присоединения трехмерных агрегатов частиц («дозародышей», «ассоциатов»), путем образования дендритов и других неравновесных, несовершенных форм кристаллов. Источниками же изломов на плотноупакованной (сингулярной) грани служат ступени, которые тем самым представляют собой своего рода стоки, поглотители блуждающих по поверхности адсорбированных адатомов. В условиях роста ступенчатые участки на вицинальных гранях выклиниваются (Рис.43), оставляя после себя гладкую поверхность, поэтому ее дальнейший рост возможен лишь при появлении новых источников ступеней. Кроме двумерных зародышей источниками ступеней служат также дислокации, двойники, места соприкосновения между кристаллом и контейнером, границы зерен, инородные частицы и включения и пр. (Табл.10).

Таблица 10. Краткое описание основных механизмов роста грани кристалла

Механизм	Особенности
Рост двумерных зародышей (островковый рост)	Образование на поверхности кристалла двумерного зародыша и его рост (распространение) по поверхности независимо или одновременно с другими растущими двумерными зародышами. Энергия активации процесса достаточно высока и обычно этот процесс не является доминирующим в росте монокристаллов при небольших пересыщениях.
Спиральный рост (винтовые дислокации, Бартон, Франк, Кабрера, 1949)	Является одним из наиболее распространенных механизмов роста при умеренных пересыщениях. Спирали – непрерывный источник (генератор) новых слоев. Поведение системы взаимодействующих спиралей зависит от их взаимного расположения, энергии, вектора Бюргерса, пересыщения в системе.
Послойный рост	Движение фронта кристаллизации в виде «террас», параллельных поверхности кристалла (обычно не на сингулярных гранях). Не реализуется в ряде случаев, особенно при наличии выходов на поверхность винтовых дислокаций. Часто происходит образование визуально наблюдаемых макротеррас из-за взаимодействия элементарных ростовых слоев.
Ренуклеация на дефектах типа двойниковой плоскости («двумерного угла»)	Двумерное зародышеобразование или более интенсивное движение фронта кристаллизации в районе протяженного дефекта наблюдается из-за снижения энергии активации процесса. Редко встречающийся механизм. Ренуклеация не может происходить в системах, где невозможно двойникование, ренуклеация иногда наблюдается при определенном типе взаимодействия близко расположенных взаимодействующих дислокаций

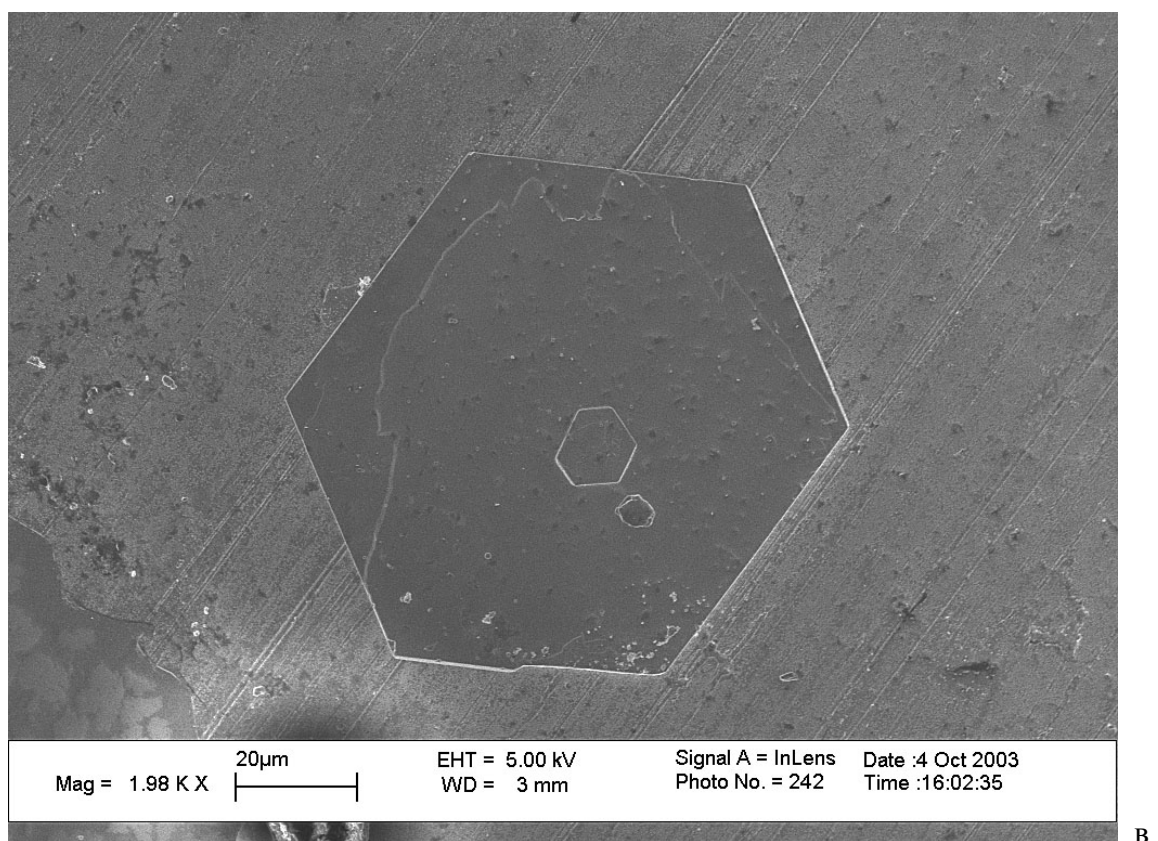
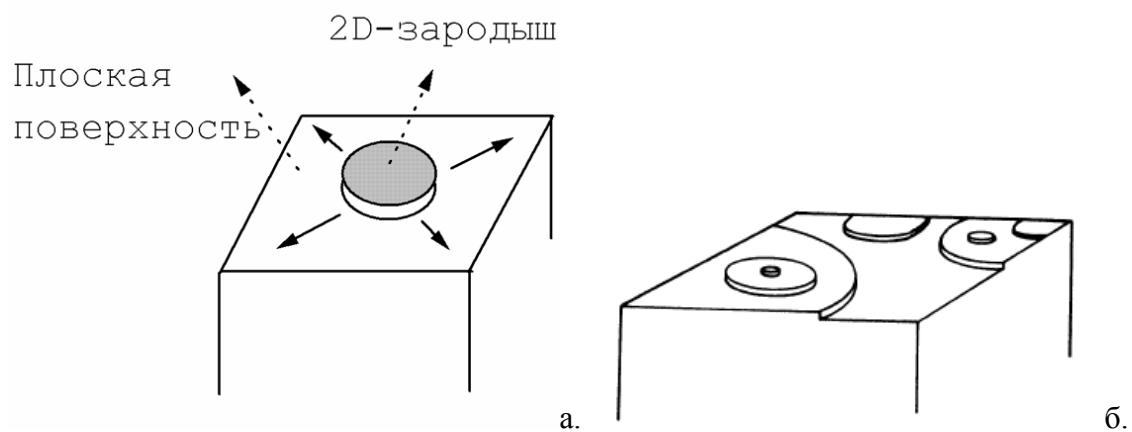


Рис.51. Рост грани кристаллов по механизму возникновения двумерных зародышей. а. образование и развитие двумерного зародыша (островка), б. развитие нескольких островков (центров роста) и образование островков на уже растущих двумерных зародышах, в. Кристалл иодида свинца с кристаллитом, образовавшимся на его поверхности.

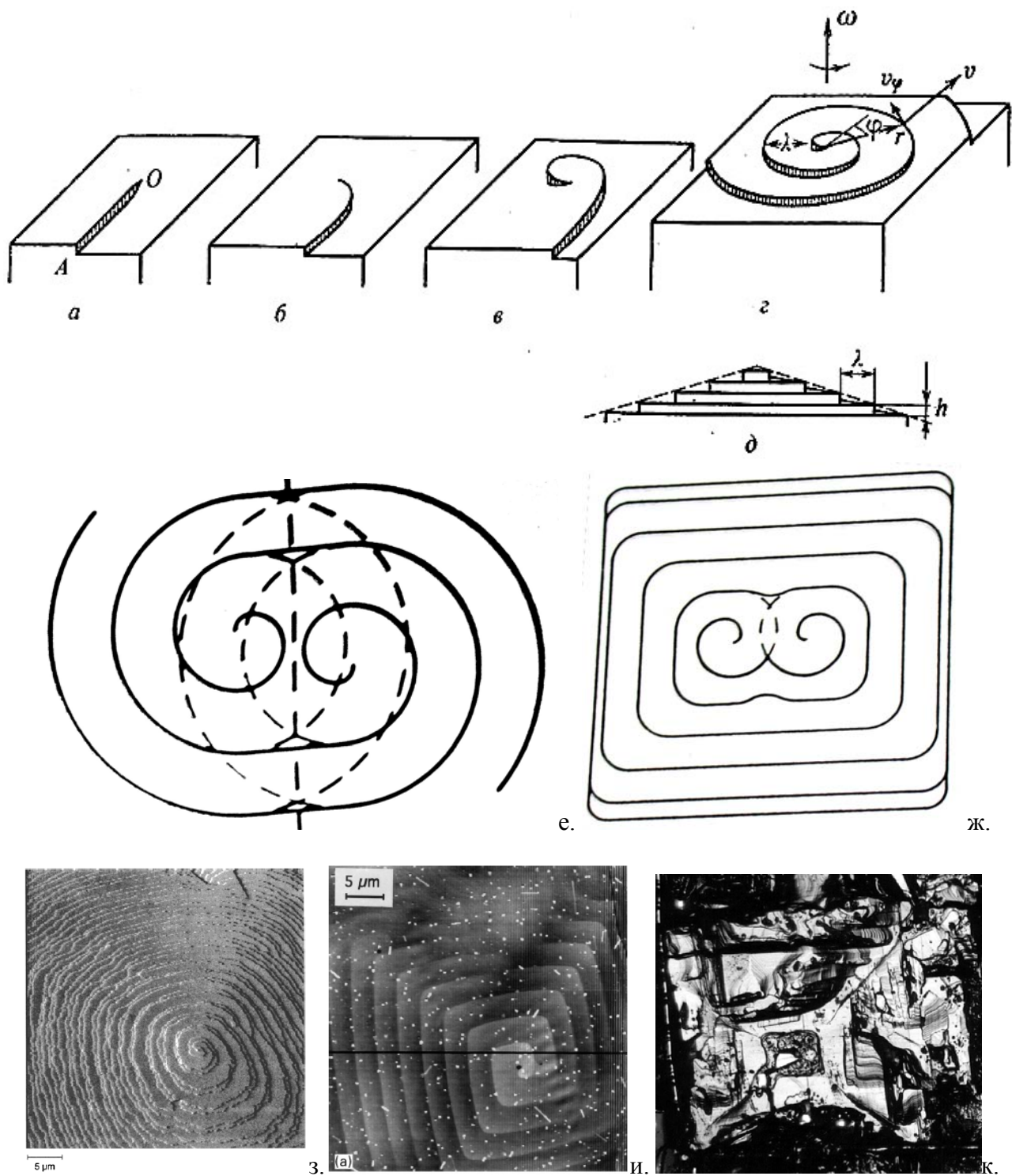
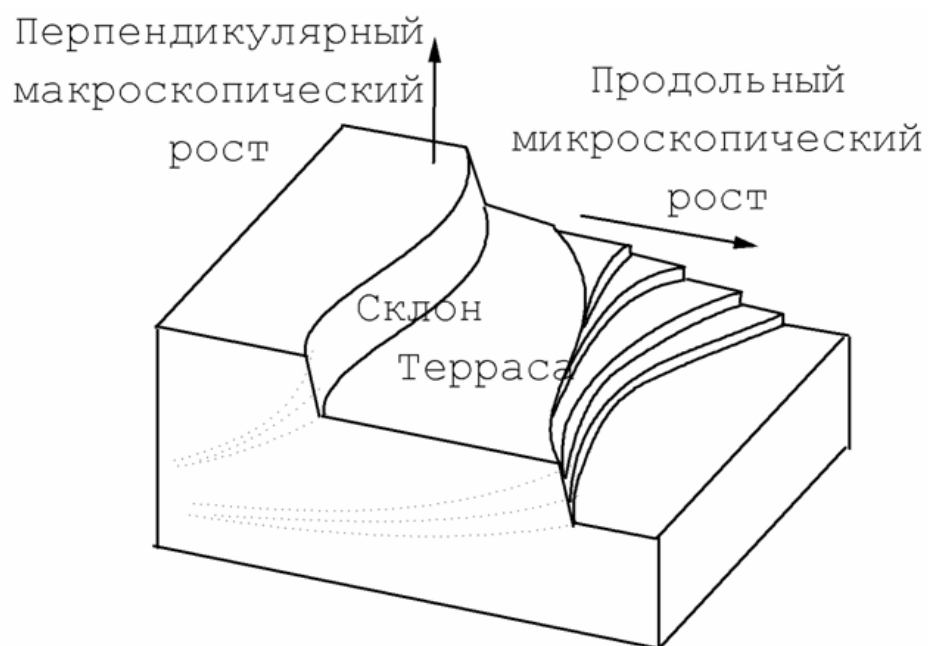
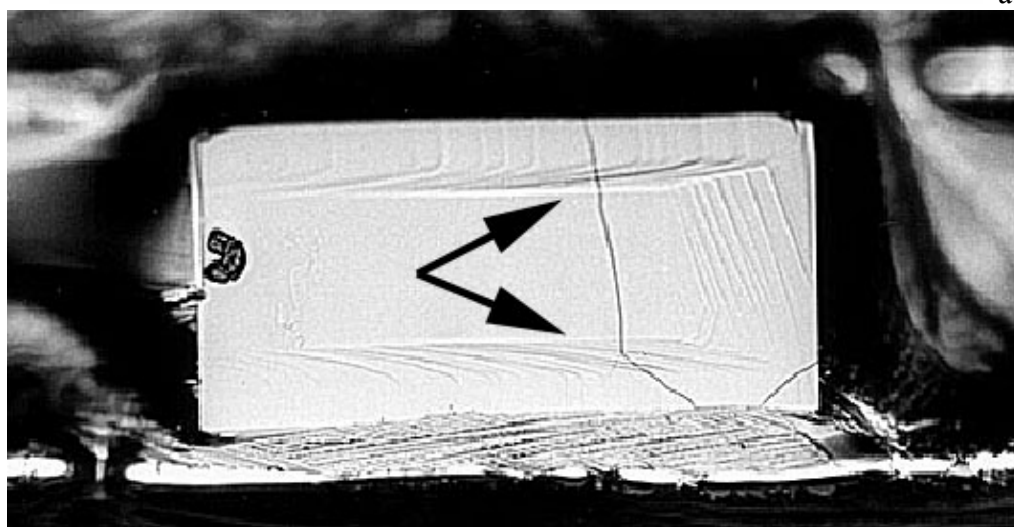


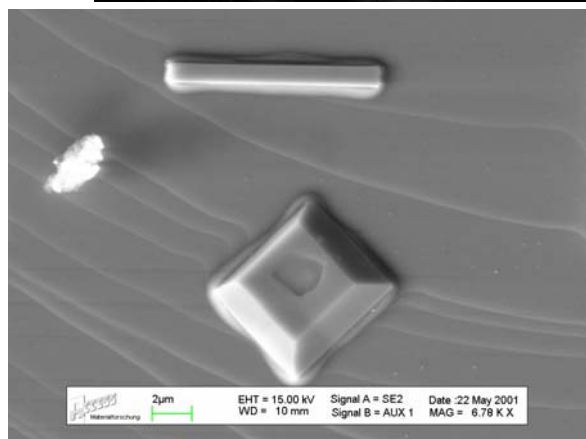
Рис.52. Винтовые дислокации как источник ростовых слоев. а-в. стадии образования ростовой спирали, г. характеристики ростовой спирали, λ и h - шаг и высота спирали, д. вид грани кристалла с ростовой спиралью сбоку, е. взаимодействие двух спиралей одного знака с формированием двухзаходной спирали, ж. взаимодействие двух спиралей противоположного знака с формированием двумерной площадки роста, з. ростовая двухзаходная (правая) спираль, белок канавалин, и. ростовая полигональная двухзаходная (левая) спираль сверхпроводящего иттрий-бариевого купрата (атомно-силовая микроскопия), к. растворение материала кристалла в области ядра винтовых дислокаций с большим вектором Бюргерса, где сосредоточено поле механических напряжений.



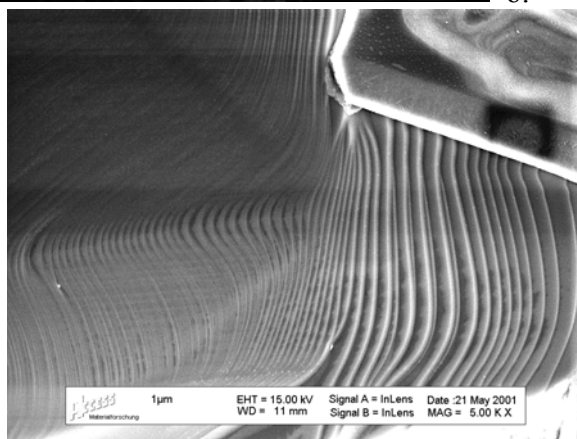
а.



б.

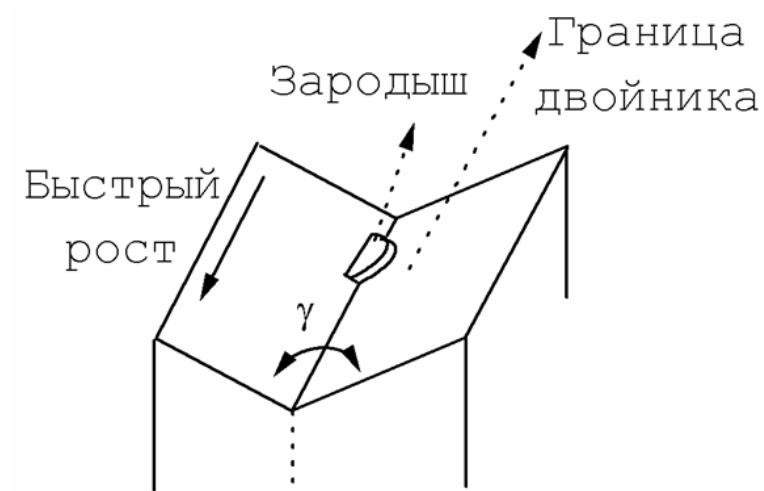


в.

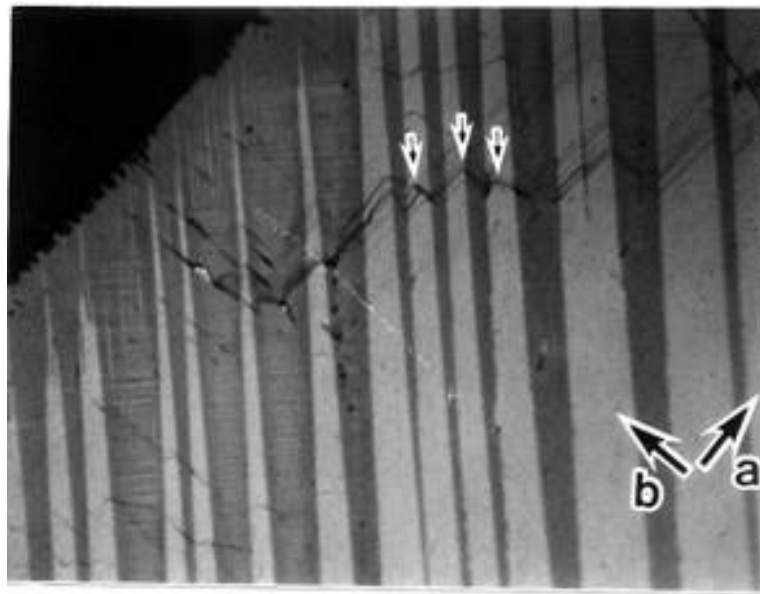


г.

Рис.53. Послойный рост. а. схема движения эшелона элементарных ростовых слоев, образующих макроступень, б. кристалл иттрий-бариевого сверхпроводящего купрата, растущий за счет слоевого роста от краев (обозначено стрелками), где существует поток маточной фазы, к центру, где такого потока нет. в. элементарные ростовые слои, огибающие частицы, осевшие на растущей грани. г. кинематические волны.



а.



б.

Рис.54. Рост в районе двойникового дефекта (двугранного угла). а. схема роста, б. зигзагообразный фронт роста, декорирующий направление двойникового (границы темных и светлых полос).

Несингулярная грань растет нормальным механизмом, который связан с непрерывным присоединением ростового вещества по всей шероховатой поверхности (Рис.49). Такая поверхность равномерно покрыта изломами, которые (из геометрических соображений) не могут исчезнуть, поэтому их количество не лимитирует скорость кристаллизации. В случае же сингулярных граней выделяют несколько механизмов роста (Рис.51-54), в каждом из которых генератором ступеней, как правило, служат различного рода типичные дефекты, обычно присутствующие в кристаллических материалах. Смысл такой дифференциации (Табл.10) заключается в том, что энергии ступеней, частоты присоединения к ним и их эволюция неодинаковы, поэтому фактически каждый такой дефект предопределяет макроскопическую скорость роста кристаллов в зависимости от пересыщения и, в конечном итоге, их микроморфологию и дефектность.

Скорость образования двумерных (квадратных) зародышей на гладкой подложке I_n равна произведению множителя $\exp(-4V_m a \sigma^2 / kT \Delta \mu)$, описывающего влияние работы по формированию зародыша, и скорости $a \cdot v \cdot \exp(-U/kt)$ присоединения ростового вещества к периметру двумерного зародыша, $I_n = a \cdot v \cdot \exp(-U/kt) \cdot \exp(-4V_m a \sigma^2 / kT \Delta \mu)$. Для возникновения двумерных зародышей на сингулярной грани требуется теоретически громадное пересыщение в 25-30%. Скорость роста грани в целом можно полуэмпирически выразить формулой

$$v = (k_0 / \Delta T) \cdot \exp(-U/kt) \cdot \exp(-k_1 / T \Delta T),$$

где k_0 слабо зависит от температуры, U – энергия активации, требуемая для присоединения новых атомных рядов к периферии двумерного зародыша, k_1 – константа, связанная с существованием энергетического порога для образования двумерного зародыша на плоской грани растущего кристалла. Данное уравнение хорошо описывает ситуацию, при которой лишь при некотором критическом пересыщении (Рис.55) формирование двумерных зародышей становится возможным на гладких гранях кристалла (Рис.51).

При незначительных, ~1%, пересыщениях рост кристалла возможен и действительно происходит для большинства систем при наличии выходов на поверхность винтовых дислокаций (Рис.52). Этот механизм часто связывают с именами В.Бартона, Н.Кабреры и Ф.Франка. Дислокация, как отмечалось выше, является неравновесным типом дефектов и характеризуется избыточной энергией механических напряжений и оборванных связей, сконцентрированной в ядре дислокации, а также более слабым полем затухающих упругих напряжений вдали от ядра дислокации. Энергия дислокации зависит от природы кристалла и

пропорциональна квадрату вектора Бюргерса, который направлен вдоль винтовой оси дислокации. Выходя на поверхность кристалла, винтовая дислокация создает незарастающую ступень, связанную со смещением атомных рядов при формировании дислокации (Рис.52, а-г), причем высота этой ступени равна проекции вектора Бюргерса на нормаль к поверхности⁹ (Рис. 52, д).

За счет избыточной энергии в ядре дислокации вещество обладает повышенной химической активностью, поэтому рост, плавление, растворение и т.д. начинается именно в этой области. Вблизи оси дислокации будет сказываться зависимость пересыщения от радиуса кривизны ступеньки. Ступенька будет закручиваться до тех пор, пока радиус ее у выхода дислокации не достигнет радиуса критического зародыша ρ_k . После этого спираль будет стационарно вращаться, выступая в роль непрерывного генератора ростовых слоев, обеспечивающих рост кристалла. Данное состояние соответствует такой форме спирали, при которой все ее части движутся с одинаковой угловой скоростью ω ,

$$\omega = \Lambda_{\infty} / 2\rho_k,$$

где Λ_{∞} - тангенциальная скорость перемещения «плоской» ступени. Для спирали с радиусом кривизны ρ при небольших пересыщениях тангенциальная скорость $\Lambda = \Lambda_{\infty} (1 - \rho_k / \rho)$. Если кривизна у точки выхода спиральной дислокации велика, $\rho_k > \rho$, то рост в этой точке не происходит и образуется полый канал, что обычно наблюдается (Рис.52, к) для винтовых дислокаций с большими векторами Бюргерса.

В принципе, даже одной спирали на грани кристалла достаточно, чтобы привести к непрерывному росту этой грани, поскольку ступень, исходящая из точки выхода на поверхность винтовой дислокации, не может исчезнуть в процессе роста, так как кристалл с винтовой дислокацией фактически состоит из атомной плоскости, свернутой в геликоид. Дислокация является непрерывным источником слоев и снимает необходимость для сингулярной грани ждать образования двумерных зародышей. Краевая дислокация, выходящая на поверхность, не дает ступени. Однако в точке ее выхода на поверхность возможна адсорбция примесей или макрочастиц, что может облегчить образование двумерных зародышей и приводить к генерации концентрических замкнутых ступеней.

Ростовые спирали могут быть круговыми, даже правильной Архимедовой формы (Рис.52, д,е,з), и полигональными (Рис.52, ж,з). Круговые спирали возникают в случае независимости скорости роста от кристаллографического направления, что происходит

⁹ Образование винтовых дислокаций возможно и в процессе роста кристалла – при контакте («перехлестывании») встретившихся ростовых слоев (эшелона ступеней), захвате примесей и т.д.

обычно в случае, если длина свободного пробега адатома по поверхности больше среднего расстояния между изломами в торце спирали. Такая частица, будучи адсорбированной вблизи ступеньки, «прилипнет» к ней независимо от ориентации. Круговые спирали обычно содержат достаточно много изломов на единицу длины и соответствуют кристаллизации в условиях достаточно большого пересыщения. Полигональные спирали роста отражают анизотропию (симметрию) грани кристалл, на которой они растут. При этом грани спирали (полигона) обычно располагаются вдоль плотноупакованных направлений на грани кристалла. Полигональные спирали возникают, если изломы немногочисленны, а расстояния, на которые перемещаются адатомы, малы. Полигональные спирали растут обычно на малоиндексных гранях в условиях термодинамического контроля, поскольку такие спирали наиболее энергетически выгодны и их форма близка к равновесной.

Активность спирали роста – число ступеней, проходящих через данную точку за определенный промежуток времени, эта величина характеризует мощность дислокации как непрерывного генератора ступеней, выпускающего витки с той или иной частотой. Согласно предложению Н.Кабреры, расстояние Δr между витками спирали роста, имеющей идеальную Архимедову формы, равно

$$\Delta r = 19\rho_k = 2 x_s * \beta_k / \beta,$$

где β_k / β - отношение критического и текущего пересыщения в системе, x_s – длина свободного пробега адатома. При малых пересыщениях Δr велико, диффузионные поля между ступенями не перекрываются (Рис.50), нормальная скорость роста характеризуется квадратичной зависимостью от пересыщения (Рис.55). Если же пересыщение увеличивается, то расстояние между ступенями уменьшается, перекрывая диффузионные поля, питание ступеней ухудшается и скорость роста становится прямо пропорциональной пересыщению (Рис.55). Поэтому при определенных условиях возможна замена спирального механизма нормальным.

В большинстве случаев на растущей грани находится не одна, а несколько выходов винтовых дислокаций, производящих ростовые спирали. В этом случае может наблюдаться взаимодействие ростовых фронтов (ступеней). Две дислокации противоположного знака, но с равными векторами Бюргерса, будут образовывать замкнутые петли (Рис.52, ж), при этом рост происходит, если расстояние между дислокациями больше удвоенного критического радиуса кривизны двумерного зародыша. Если это же условие выполнено для дислокаций одного знака, скорость роста будет такой же, как и при наличии лишь одной дислокации. Если же расстояние между центрами спиралей меньше удвоенного критического радиуса, а

дислокации имеют один знак, то скорость вращения композитной спирали может достигать удвоенного значения, характерного для одиночной, при наиболее близком расположении центров дислокаций (Рис.52, е). В общем случае активность группы спиралей одного знака будет тем выше, чем больше дислокаций содержится в композитной спирали. Очевидно, однако, что абсолютное значение активности не может превзойти некоторого максимума, потому что скорость перемещения ряда ступеней убывает с уменьшением расстояния между ними. Как при наличии одной, так и нескольких дислокаций на грани кристалла возникают холмики роста – вихральные пирамиды.

При послойном росте кристаллов не всегда является необходимым наличие спиралей или двумерных зародышей. В ряде случаев (Рис.53) движение ступеней становится возможным из-за того, что грань не является сингулярной и обладает достаточно большой шероховатостью. Источниками ступеней при определенных условиях могут также служить ребра кристалла, точки его контакта с другими кристаллами или стенкой сосуда, посторонние частицы, попавшие на грань кристалла, ростовые двойники (Рис.54) и т.д. В кинетической области, то есть при быстрой диффузии через адсорбционный слой, процессы кристаллизации лимитируются движением ступеней, их формой, взаимным расположением, высотой и коллективным взаимодействием друг с другом. Чаще всего при послойном росте происходит не просто движение отдельных ступеней. Элементарные ступени объединяются в макроступени, иногда видимые даже визуально на гранях кристалла, которые состоят из эшелона ступеней, обеспечивающих продольный микроскопический рост, склона (края ступеней), гладкой террасы; разрастание ступеней приводит к перпендикулярному макроскопическому росту (Рис.53). Скорость роста макроступени должна определяться количеством вещества, поступающего из маточной фазы j_v и количеством вещества j_s , поставляемого из адсорбционного слоя путем поверхностной диффузии:

$$\Lambda_h = j_v a^3 + j_s a^2 / h,$$

где a – параметр решетки, h – высота ступени.

При малых пересыщениях торец ступени обычно размыт изломами, имеет криволинейную форму (Рис.53, а.) и движение ступени лимитируется питанием ее торца. Если торец макроступени представляет собой плотную грань кристалла, то ее перемещение возможно за счет образования двумерных зародышей или путем развития ростовых спиралей на выходе винтовых дислокаций на поверхность. Наиболее вероятно появление зародыша на стыке макроступени и плоской грани кристалла. Если размер зародыша меньше толщины ступени (при больших пересыщениях) или если питание торца неравномерно (при небольших пересыщениях), можно наблюдать так называемый распад ступени в процессе

роста – прогибание торца с выделением менее высокой ступени или образование нависшего слоя (Рис.50, в.). Интенсивность распада макроступени растет с увеличением степени пересыщения в системе. Когда же распад и уменьшение расстояния между ступенями приведут к большой средней плотности изломов на поверхности, последняя станет атомно-шероховатой и послойный рост заменится на нормальный механизм с непрерывным присоединением ростового вещества по всей шероховатой поверхности.

Ступенчатая структура поверхности кристалла существеннейшим образом зависит от условий роста. При этом существуют различные проявления коллективных эффектов, например, кинематических (ударных) волн.

Кинематическая волна плотности ступеней представляет собой сгущение или разрежение в эшелоне элементарных ступеней, она движется вдоль поверхности кристалла со скоростью, зависящей от плотности ступеней в этом сгущении или разрежении.

Скорость перемещения эшелона («пачки») ступеней и его угол наклона будут зависеть от плотности ступеней и расстояния между ними. При неизменном расстоянии наклон и скорость движения остаются постоянными. Однако, если локально (или временно во всем растворе) изменяется пересыщение, распадается макроступень и пр., то элементарные ростовые ступени в такой области пространства могут начать влиять друг на друга, и появится разрыв плотности ступеней (Рис.53, г.), при этом возникают участки, где плотность ступеней по абсолютной величине возрастает. Участок наибольшей плотности ступеней должен двигаться с наименьшей скоростью. Ступени, расположенные до этого участка, догоняют сгущение и присоединяются к нему, образуя ребро. Сгущение со скачком плотности ступени (ребром на поверхности) называется ударной волной плотности. Морфология такой поверхности кристалла может быть весьма разнообразна.

Итак, образование плоских граней происходит при послойном росте кристаллов. Можно ожидать, что при нормальном росте будут формироваться не только атомно-шероховатые, но и макроскопически (визуально) округлые поверхности. Именно для нормального роста округлая форма кристалла обычно предопределяется распределением температур и концентраций в матричной фазе.

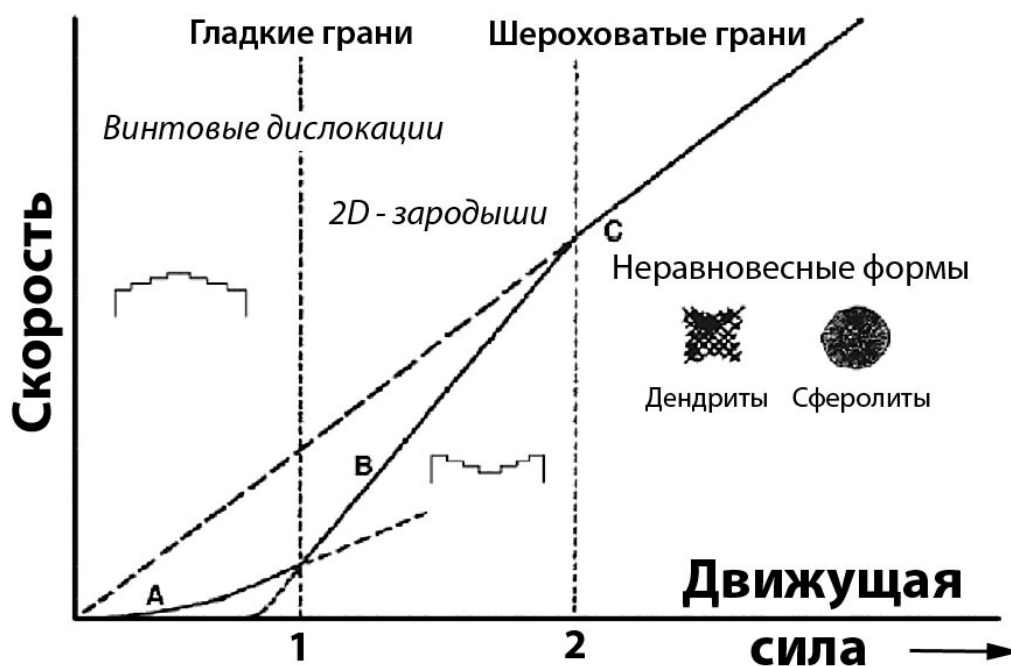


Рис.55. Скорость, механизмы роста и морфология кристаллов – равновесная полиэдрическая, неравновесная дендритная, сферолитная - в зависимости от величины движущей силы (пересыщения, переохлаждения). Участок А – спиральный рост при небольших пересыщениях, В – рост за счет двумерных зародышей, С – непрерывное осаждение. 1 – точка критического пересыщения, в которой начинает преобладать образование двумерных зародышей, 2 – начало образования шероховатой поверхности и формирования неравновесных форм кристаллов.

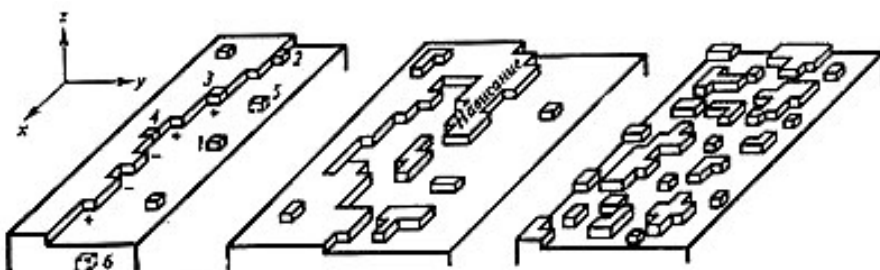


Рис.56. Увеличение шероховатости грани по мере приближения к критической температуре.

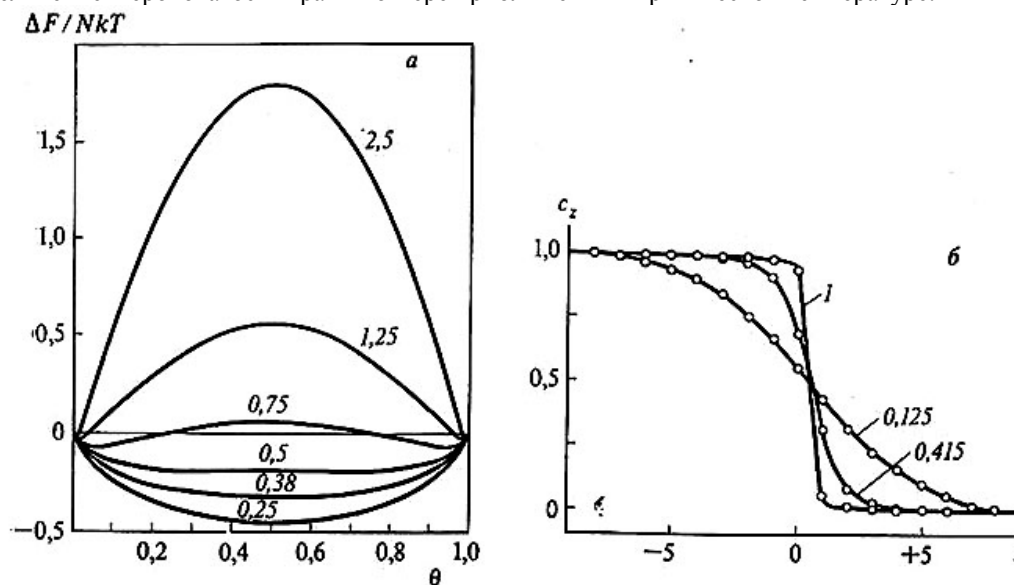


Рис.57. Присоединение ростового вещества к шероховатой поверхности. а. Зависимость удельной свободной энергии грани от степени заполнения адсорбционного слоя (свободных поверхностных мест), б. вероятность принадлежности к кристаллу атома, имеющего координату z , перпендикулярную границе раздела фаз кристалл-среда ($z=0$). Числа на графике соответствуют различным значениям параметра w/kT .

Смысл этой зависимости заключается в том, что рост не лимитирован кинетической присоединения, поскольку поверхность все время остается шероховатой, но зависит от диссипации теплоты кристаллизации. Действительно, при постоянстве скорости нормального роста λ на сегменте кристалла площадью dS за время dt фронт роста переместится по нормали к сегменту на расстояние λdt . Если q – удельная теплота кристаллизации, то при этом выделится теплота $dQ_1 = \rho q \lambda dt dS$ (ρ – плотность кристалла). Выделившаяся теплота отводится от растущей поверхности и через кристалл, и через расплав, если температура в зоне кристаллизации выше температуры расплава: $dQ_2 = K_1(dT_1/dh_1)dt dS - K_2(dT_2/dh_2)dt dS$, где K_1 , K_2 и dT_1/dh_1 , dT_2/dh_2 – коэффициенты теплопроводности кристалла и расплава, соответственно, и температурные градиенты, направленные в кристалле по внутренней, а в расплаве – по внешней нормали к сегменту dS (что обуславливает различные знаки градиентов). Предельным условием роста является тепловой баланс $dQ_1 = dQ_2$, то есть:

$$\lambda = (K_1(dT_1/dh_1) - K_2(dT_2/dh_2))/(\rho q).$$

Если расплав переохлажден незначительно и не перемешивается, то основная часть тепла отводится из зоны роста через кристалл, то есть $\lambda \approx (K(dT/dh))/(\rho q)$. Количество вещества dm , перешедшего из маточной фазы в кристаллическую фазу за время dt , для сферического кристалла $dm = 4\pi r h^2 dh = 4\pi r h^2 \lambda dt$, поэтому скорость перехода в кристаллическую фазу $dm/dt = 4\pi r h^2 \lambda = KS\lambda$ или

$$dm/dt = KS(dT/dh).$$

S – площадь кристалла. Рост кристалла будет продолжаться до тех пор, пока фронт роста не подойдет к изотермической поверхности температур, соответствующих температуре плавления. При достаточно большом охлаждении изотерма температуры плавления отстает от кристалла, окруженного областью переохлажденного расплава, в котором происходит полиэдрический рост (Рис.43). При уменьшении охлаждения (при росте вблизи температуры плавления) или увеличении размеров кристаллов в процессе роста изотерма плавления приближается к поверхности кристалла. В месте, где кристалл касается этой изотермы, скорость роста замедляется и поверхность кристалла приобретает форму изотермической поверхности. Там же, где изотерма не соприкасается с кристаллом, сохраняется фасетка простой формы кристалла.

Таким образом, изменяя степень охлаждения расплава¹⁰ можно получить кристалл с закругленными гранями и даже – в виде шара. Так, кристалл органического вещества салола растет в виде шара при переохлаждении $\Delta T < 0.5^\circ\text{C}$, но в виде многогранника – при $\Delta T > 1.5^\circ\text{C}$. Свободная поверхность всех кристаллов способна, соответственно, принимать форму выпуклой, плоской или вогнутой изотермы кристаллизации.

Нормальный и послойный механизмы роста определяются структурой поверхности в условиях, близких равновесным. По мере приближения к состоянию равновесия исчезает различие между положением адатома в маточной фазе и на грани кристалла. Поэтому при температуре «термодинамического огрубления» возрастает концентрация отдельных адатомов на поверхности, вакансий в слое, количество изломов ступеней, структур типа нависания, которые могут превратиться в отдельные островки перед фронтом ступени, и т.д. (Рис.56). Шероховатость такой поверхности можно определить, как отношение $(U - U_0)/U_0$, где U – полная энергия поверхности при данной температуре, U_0 – энергия идеально гладкой поверхности (при 0K). Это соответствует фактически отношению числа ненасыщенных связей, параллельных грани, к полному числу связей, нормальных грани. Параллельные грани некомпенсированные связи возникают, если соседние поверхностные атомы расположены на разных высотах (уровнях).

Рассмотрим плотноупакованную атомно-гладкую грань, имеющую N мест, к которым могут присоединяться адатомы следующего слоя. Пусть, однако, осело всего N_1 атомов этого нового слоя. Очевидно, что величина $\Theta = N_1/N$ представляет собой степень заполнения поверхности. Обозначим полное число возможных связей с первыми ближайшими соседями в плоскости, параллельной рассматриваемой поверхности, через Z_1 . Свободная энергия, обусловленная горизонтальными связями, то есть связями, параллельными рассматриваемой грани: $\Delta F = U - TS$, где U – суммарная энергия некомпенсированных связей, T – температура, а S – конфигурационная энтропия хаотичного распределения N_1 адатомов по N местам поверхности. В этом приближении атом нового слоя будет иметь в слое $Z_1\Theta$ соседей, а $Z_1(1-\Theta)$ горизонтальных связей останутся ненасыщенными. Поэтому $U = N_1Z_1(1-\Theta)w$, где w – половина энергии связи между соседями. Очевидно, что $S = k \ln(N!/(N_1!(N-N_1)!)) = -kN_1 \ln \Theta - k(N-N_1) \ln(1-\Theta)$. В результате получим

¹⁰ В общем случае потоки естественной и вынужденной конвекции и градиент температур в расплаве могут существенно изменять положение стационарных изотерм, что сказывается на форме растущего кристалла, который может быть, соответственно, выпуклым, вогнутым, волнистым и пр.

$$\Delta F / NkT = (Z_1 w/kT)\Theta(1-\Theta) + \Theta \ln \Theta + (1-\Theta) \ln(1-\Theta)$$

Зависимости соотношения свободной энергии и тепловой энергии колебаний $\Delta F / NkT$ в зависимости от степени заполнения поверхности Θ даны на Рис.57,а. Эти зависимости симметричны относительно Θ и $(1-\Theta)$ и, как легко показать, достигают экстремума при $\Theta = 0.5$. Адсорбционный слой будет иметь такое заполнение Θ , которое отвечает минимуму функции $\Delta F(\Theta)$. Большим значениям $Z_1 w/kT$ отвечают кривые с двумя минимумами, при этом экстремум при $\Theta = 0.5$ является максимумом. Следовательно, свободная энергия адатомов имеет два минимума, если энергия, приходящаяся на одну поверхностную связь, достаточно велика, $w/kT > 2/Z_1$. Два симметричных минимума при этом означают, что коллективу адатомов одинаково выгодно находиться в обоих состояниях. Первое из них ($\Theta \ll 0.5$, если $w/kT > 2/Z_1$) соответствует отдельным адатомам на незаполненной грани. Второй минимум ($\Theta \gg 0.5$, если $w/kT > 2/Z_1$) – это, очевидно, практически полностью заполненная грань с некоторым количеством вакансий. В обоих случаях грань является атомно-гладкой. Если же $w/kT < 2/Z_1$, то при $\Theta = 0.5$ наблюдается минимум, то есть поверхность будет шероховатой. Таким образом,

величина $Z_1 w/kT$, называемая, согласно теории Джексона (1958), α - фактором (фактором энтропии поверхности), является критерием перехода между гладкой и шероховатой поверхностью. Если $\alpha > 2$, то поверхность является атомно-гладкой, для нее реализуется механизм послойного роста и кристаллы растут в виде многогранников, если же $\alpha < 2$, то поверхность должна быть шероховатой, развиваться путем нормального роста и в результате кристаллы приобретают округлую форму, соответствующую форме поверхности изотерм кристаллизации

При полном смачивании поверхности кристалл маточной фазой $\alpha \sim \xi \Delta H / kT$, где ΔH – скрытая теплота плавления, ξ - коэффициент кристаллографической анизотропии (для поверхности Косселя (011) $\xi=2/3$, для кристалла NaCl $\xi=1/2$ и т.д.). Влияние увеличения переохлаждения (пересыщения) заключается в том, что кривые (Рис.57,а) смещаются вниз и вправо, поэтому поверхности с $\alpha \sim 2$ при увеличении пересыщения могут становиться шероховатыми. Обычно при $\alpha > 3$ возможен рост путем двумерных зародышей при отсутствии других источников ступеней, при $\alpha > 4$ требуется наличие дислокаций.

Непосредственно рассчитать α - фактор достаточно сложно, однако его можно оценить исходя из теплот, соответственно, растворения, сублимации, растворимости, или

кинетики зародышеобразования, а также микроморфологии кристаллов - наклону спирали роста, по толщине и по расстоянию между отдельными ступенями роста и пр. Поверхность раздела кристалл – маточная фаза может быть также охарактеризована некоторой критической температурой термодинамического огрубления («температурой шероховатости») T_R , выше которой поверхность раздела является шероховатой, а ниже – гладкой.

Рассмотрение атомной структуры поверхности с учетом только одного слоя (ограниченным числом уровней расположения поверхностных атомов) упрощает анализ, но вводит ограничения, отсутствующие для поверхностей реальных кристаллов. Эти ограничения наиболее неправомерны при высоких температурах. Снятие ограничений на ширину размытия границы важно и для анализа кинетики роста, поскольку только в этом случае становится возможным последовательное рассмотрение не только равновесной структуры, но и динамики перемещения границы раздела¹¹. Размытость грани (100) около ее среднего положения $z=0$ для простой кубической решетки показана на Рис.57,б; размытость тем больше, чем меньше величина w/kT .

Кристаллографически различные грани имеют различную структуру, поэтому им соответствуют различные критические значения w/kT . Теплоты испарения кристаллов достаточно высоки, так что для границы пар-кристалл $\Delta H / kT \sim 20$. Это хорошо согласуется с эмпирическим наблюдением, что кристаллы из паров растут обычно в виде ограниченных многогранников. Напротив, у большинства металлов при кристаллизации из расплава $0.8 < \Delta H / kT < 1.5$, и их кристаллы растут округлыми. Кристаллы кремния, для которых $\Delta H / kT \sim 3.5$, имеют на границе с расплавом как шероховатые, так и гладкие участки. Кристаллы многих органических веществ плавятся при низкой температуре и поэтому в случае высоких энтальпий плавления растут в виде многогранников даже из расплавов.

¹¹ Дж. Кан связывает возможность роста (послойного или нормального) связываются с диффузностью границы раздела, под которой понимается постепенное изменение свойств вещества при переходе из одной фазы в другую. Согласно теории Темкина (1964), такое строение границы становится возможным лишь при отклонениях от равновесия, превышающих критическое значение. Подобный же подход (диффузное строение границы раздела) используется для моделирования процессов кристаллизации в современной модели фазового поля (phase field concept). Известный пример образования диффузных границ - спинодальный распад. В критической точке для двухфазной системы пар-жидкость происходит взаимное растворение жидкости и газа, так как поверхностная энергия на границе раздела фаз становится равным нулю.

2.2.4. ГАБИТУС КРИСТАЛЛОВ

Любому веществу, находящемуся при данных условиях в кристаллическом состоянии, соответствует определенная кристаллическая структура и определяемая ее внешняя огранка (габитус) кристалла. Наличие граней у кристалла – наиболее яркий внешний признак кристалличности¹², являющийся макроскопическим проявлением специфической (упорядоченной) атомной структуры. Рассматривая это свойство кристаллов, мы фактически делаем переход от кристаллического вещества, как непрерывной среды, к кристаллическому индивидууму, конечному телу, построенному из такой среды, и находящемуся в другой среде (в частном, но достаточно распространенном случае – некристаллической среде), в которой кристалл вырос или был помещен, и с которой тем или иным способом взаимодействует его поверхность (граница раздела фаз).

Наиболее важными и практически значимыми макроскопическими признаками вещества в кристаллическом состоянии являются однородность, анизотропия и симметрия.

Именно эти свойства являются и наиболее привлекательными с точки зрения практического использования монокристаллов. Понятие макроскопической однородности означает, что для любых участков кристаллического вещества (превышающих, разумеется, по размерам масштаб элементарной ячейки) все свойства тождественны, кристалл химически однороден и находится в едином фазовом состоянии. В силу этого кристаллическое вещество можно рассматривать как однородную непрерывную среду. Аморфные и стеклообразные вещества тоже могут быть достаточно однородны, однако, в отличие от кристалла, они изотропны. Анизотропия кристаллов означает, что многие («векторные», «тензорные») свойства (теплопроводность, электропроводность, диэлектрическая и магнитная восприимчивости, показатель преломления света и пр.) существенно зависят от направления, по отношению к которому они определены. Наиболее известным примером такой анизотропии является анизотропия механических свойств, например, наличие спайности у кристаллов – при достаточно сильном ударе монокристалл может расколоться на одинаковые части (например, параллелепипеды у MgO , пластинки у слюды и пр.).

¹² В то же время, следует понимать, что этот признак не является ни необходимым, ни достаточным для установления кристалличности вещества: шар с «внутренней» кристаллической структурой является кристаллом, в то же время так называемые фотонные кристаллы, которые могут иметь огранку, состоят из аморфных микросфер. Кроме того, очевидно, что реальные грани кристалла (поверхность кристалла) – не идеально гладкие. На них можно увидеть всю историю роста кристалла – штриховку, спирали роста или растворения, макроступени, фигуры травления, вихри, двойниковые и мозаичные границы и т.д.

Наличие только однородности и анизотропии еще не определяют однозначно, что мы имеем дело с кристаллом. Так, жидкие кристаллы и полимеры также являются анизотропными средами. Наиболее обобщающей и фундаментальной закономерностью строения кристаллов является симметрия – совмещение объекта с собой при смещении, поворотах и (или) отражениях. Поскольку строение определяет свойства, то симметрия является свойством свойств кристалла. С точки зрения симметрии можно переформулировать и понятие кристаллической однородности и анизотропии. Однородность с позиции симметрии означает инвариантность по отношению к параллельному переносу. Анизотропия же свидетельствует о том, что функции, описывающие свойства, обладают вполне определенной («не шаровой») симметрией. Таким образом, кристаллическое вещество – однородная анизотропная симметричная среда.

Выращенные в равновесных условиях кристаллы самопроизвольно приобретают форму правильных многогранников, обладающих той или иной симметрией. Еще М.В.Ломоносов считал (1749 г.), что «если мы предположим, что так составленные частицы серу имеют сферическую форму, к каковой по большей части стремятся мелчайшие природные тела, собирающиеся в кучу, то будет очень легко объяснить, почему селитра вырастает в виде шестигранных кристаллов» (Рис.58). Классическая концепция ПШУ-ПШК строения кристаллов находится в полном соответствии с данным предположением (Рис.59). В силу существования симметрии у кристаллов как геометрических многогранников, при определенных операциях симметрии кристалл можно совместить сам с собой. Совокупность кристаллографически одинаковых граней образует простую форму кристалла (Рис.60). Кристалл может быть огранен гранями одной простой формы, но чаще – комбинацией этих форм.

Требование того, чтобы каждый узел решетки имел одинаковое атомное окружение, применительно к кристаллам налагает ограничения на сам основной элемент кристалла – его элементарную ячейку. При повторении ячейки она должна заполнять все пространство, не оставляя пустых узлов. Было установлено, что существует лишь 32 варианта расположения объектов вокруг некоторой точки (например, атомов вокруг узла решетки), удовлетворяющих этому требованию. Это так называемые 32 точечные группы. Начало развитию современных представлений о симметрии пространственной структуры кристаллов было положено работами французского кристаллографа А.Бравэ, который установил наличие 14 типов трехмерно-периодических решеток (1848 г.), эти группы объединяются по симметрии элементарной ячейки в 7 сингоний (Рис.61). Эти решетки являются общими для всех кристаллов и представляют собой наименьшие формообразующие ячейки. Элементарная ячейка в виде параллелепипеда, вообще говоря, аналогична «кирпичику»

Гаюи, т.е. базисному элементу, при повторении которого образуется кристалл как таковой. В сочетании с 14 решетками точечные группы дают 230 возможных вариантов расположения объектов в пространстве, называемых пространственными группами. Полный вывод пространственных групп был сделан Е.С.Федоровым (1890 г.) и А.Шенфлисом: расположение атомов в кристаллах описывается 230 федоровскими пространственными группами симметрии. Следует отметить существование зеркальных антиподов – хиральных кристаллов (Рис.63). В ряде случаев для анализа кристаллической структуры (например, несоизмеримых модуляций, композитных структур, квазикристаллов) требуются подходы четырехмерной кристаллографии.

Ограничение кристаллов характеризуется наличием плоских граней и ребер между ними, законы взаимного расположения которых являются макроскопическими проявлениями существования кристаллической решетки – мельчайшей строительной единицы кристалла. Поскольку молекулярные механизмы образования граней различны в зависимости от условий роста, огранка кристалла является своеобразной суперпозицией кристаллической структуры и предыстории выращивания кристалла. Наличие небольшого числа граней и почти постоянное присутствие некоторых из них на кристаллах привели к формулировке первого основного закона геометрической кристаллографии – закона постоянства углов. Если взять *несколько* кристаллов некоторого вещества, то можно расположить их так, что определенные грани окажутся параллельными, такие грани называются соответственными.

Углы между соответственными гранями кристалла одного и того же вещества постоянны, грани кристалла при его росте перемещаются параллельно самим себе (закон постоянства углов, Н.Стенон, 1669, Ж.Б. Роме де Лиль, 1783).

Второй основной закон кристаллографии устанавливает, что расположение всех наблюдающихся на совокупности кристаллов данного вещества граней можно охарактеризовать некоторыми целыми числами, находящимися между собой в рациональных отношениях. Из второго закона однозначно следует существование решетки с определенными параметрами, причем в настоящее время закон рациональных параметров целиком заменяется формализмом обозначения граней и плоскостей кристаллической решетки, предложенным Миллером (индексы Миллера, 1839 г.).

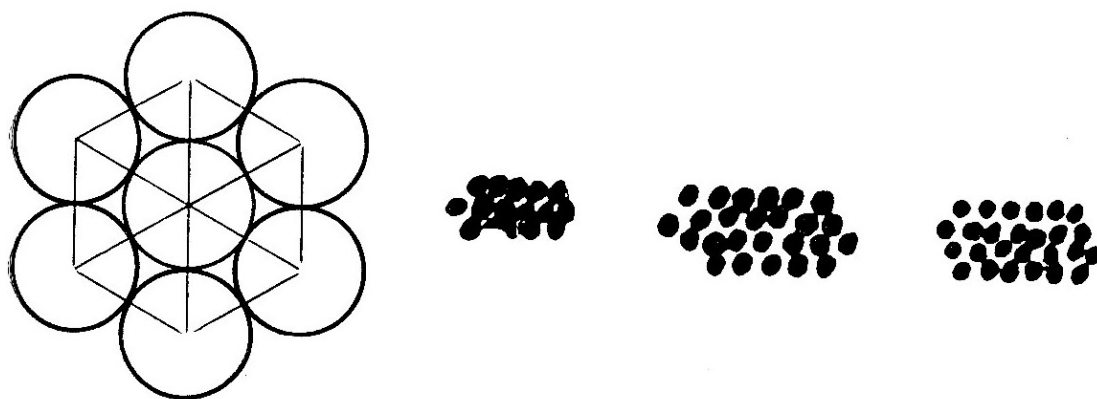


Рис.58. Строение кристаллов селитры из упорядоченно упакованных корпускул (М.В.Ломоносов, 1749)

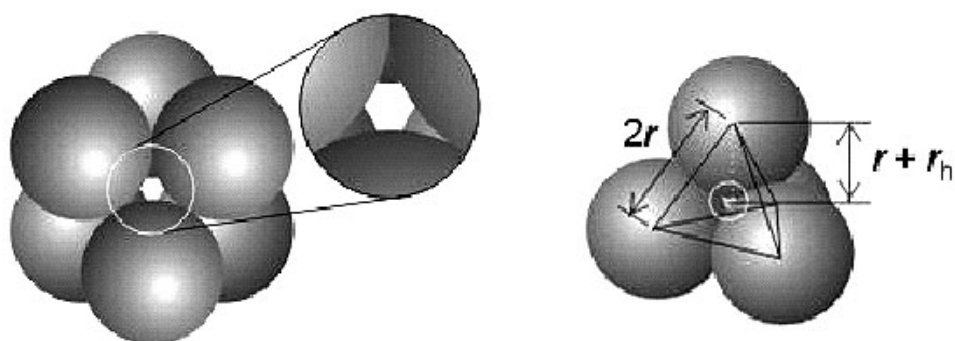


Рис.59. Современная модель плотнейшей шаровой упаковки кристаллов с образованием октаэдрических и тетраэдрических пустот., заполненных катионами или вакантных.

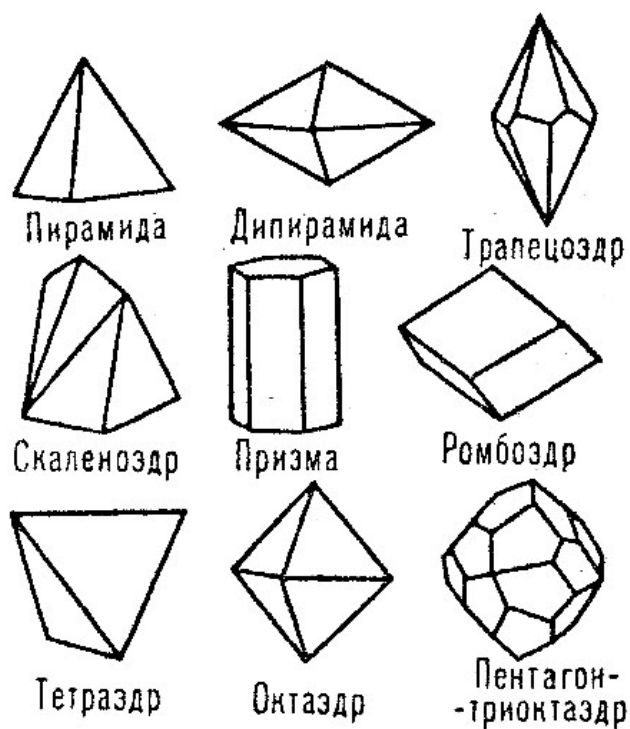
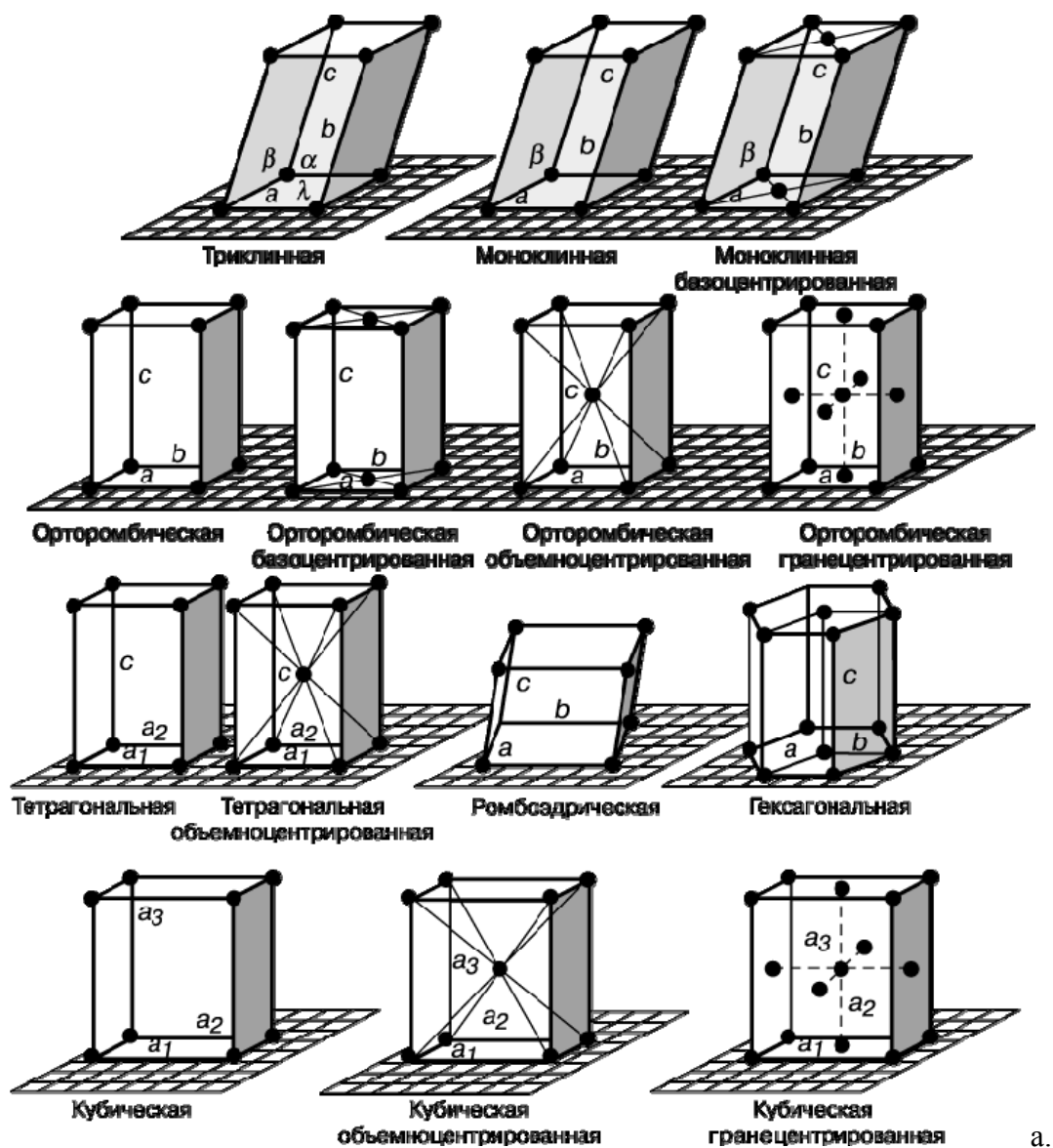


Рис.60. Примеры простых форм.



а.



б.

Рис.61. Симметрия кристаллов. а. решетки Бравэ: триклинная: $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$, моноклинная: $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta > 90^\circ$, ромбическая: $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, тетрагональная: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, гексагональная: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, кубическая: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. б. Схема подчинения сингоний

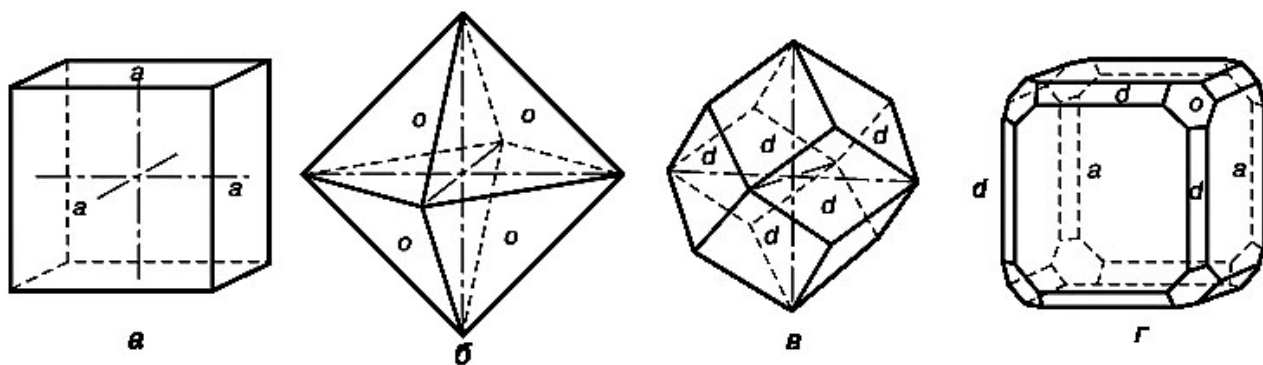


Рис.62. Возможные формы кристаллов кубической системы. а – куб; б – октаэдр; в – додекаэдр; г – комбинация куба, октаэдра и додекаэдра.

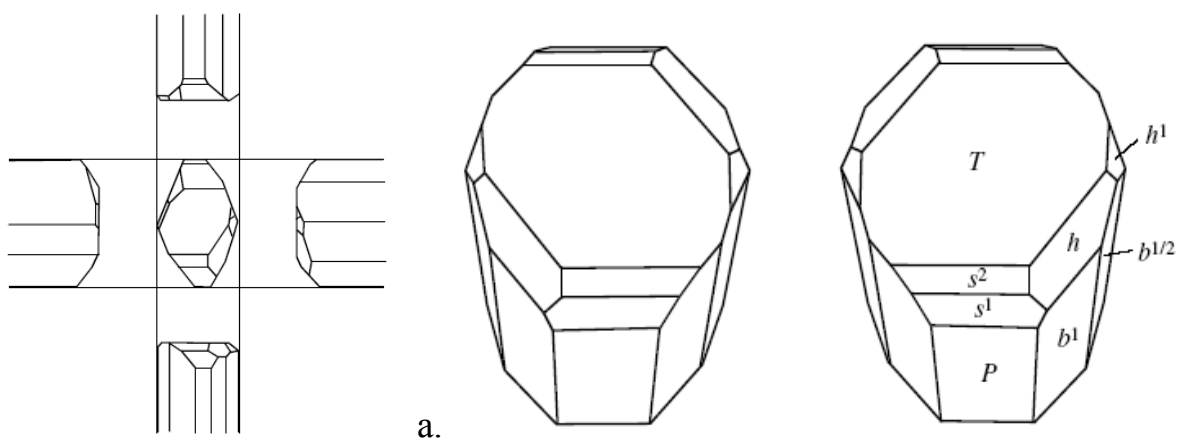


Рис.63. Кристаллы натрия – аммония, использовавшиеся Пастером для разделения энантимеров (оптических антиподов). а. вид разных граней, б. левый и правый кристаллы.

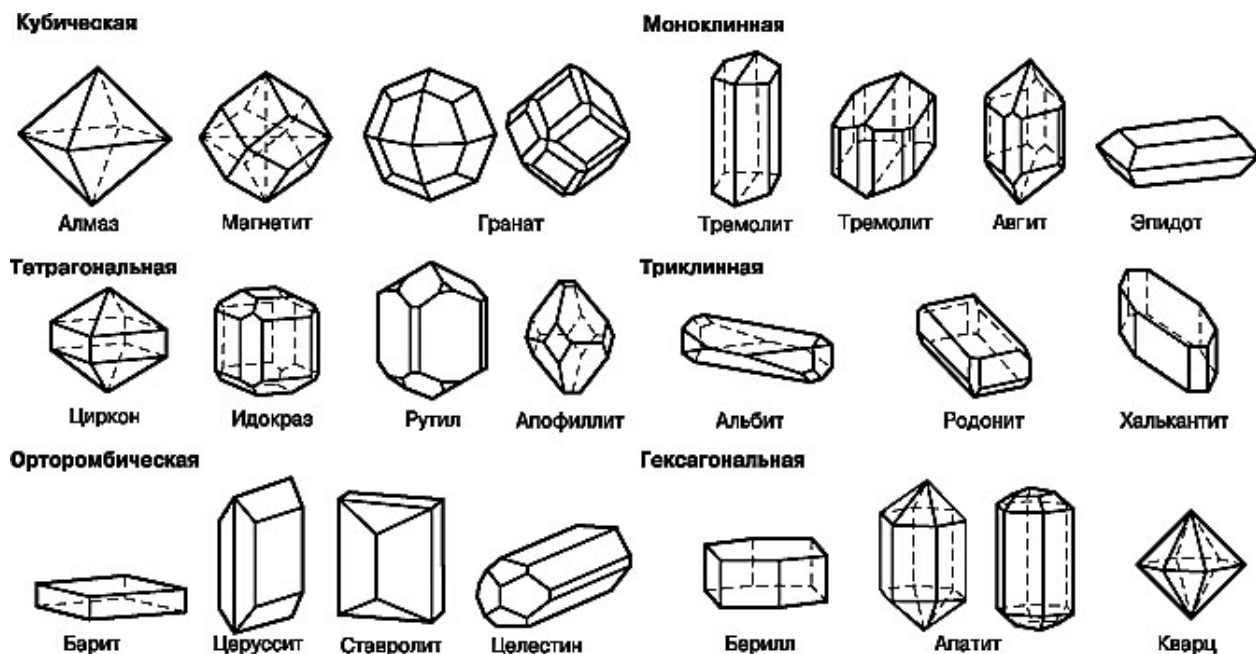


Рис.64. Формы кристаллов различных минералов

Если принять за оси координат три непараллельных ребра кристалла, то расположение любой грани кристалла можно задать целыми числами (закон рациональных параметров, Р.Ж.Гаюи, 1784).

Огранка кристалла подчиняется описывающей его точечной группе симметрии при равномерном развитии кристаллического многогранника, имеющего тем самым идеальную форму. В то же время, наличие огранки совершенно не означает, что именно эта форма является равновесной. Например, кристаллы кубической сингонии могут иметь в зависимости от условий получения (например, наличия примесей) совершенно различную форму (Рис.62). Многообразие форм кристаллов иллюстрируется примерами кристаллов распространенных минералов (Рис.64).

Энергия связи пары атомов, молекул, ионов убывает с увеличением расстояния между ними. Связь в такой паре можно представить в виде отрезка, соединяющего участников пары, причем принять, что длина отрезка пропорциональна энергии связи – чем короче отрезок, тем прочнее связь. Этот обычный химический подход приводит к тому, что все связи в кристалле разобьются на группы, представленные отрезками одинаковой длины, причем отрезки эти будут, очевидно, располагаться в виде цепочек вдоль прямых с определенными кристаллографическими индексами (Рис.62).

Цепи, состоящие из отрезков данной длины и направления, символизирующие химические связи в кристалле и расположенные закономерно-периодически, называются периодическими цепями связей (ПЦС) (periodic bond chain, PBC, Хартман-Хонигман).

Важно отметить, что поверхностная энергия складывается из энергии тех связей, которые принадлежат с ПЦС, пересекающим данную поверхность. При грубых оценках, особенно в случае неионных кристаллов, можно считать, что основной вклад в поверхностную энергию вносят лишь ПЦС, находящиеся непосредственно на поверхности. Энергию связей можно оценить по теплоте испарения кристалла, считая, что число связей, разрываемых при испарении каждого строительного «блока» (атома, молекулы, агрегата), вдвое меньше числа связей этого блока с соседями в объеме кристалла (концепция «полукристалла»). Так, у молекулярных кристаллов теплоты испарения \sim в 5 раз меньше, чем у металлов, а межмолекулярные расстояния в 2- 3 раза больше, поэтому поверхностные энергии меньше на один – два порядка. На границе кристалла с жидкостью или твердым телом связи поверхностных атомов частично насыщены, и поэтому поверхностные энергии значительно меньше, чем на границе с вакуумом.

Поверхностная энергия границы кристалла с любой средой анизотропна, то есть зависит от кристаллографической ориентации этой границы. Поскольку главный вклад в поверхностную энергию вносят цепи наиболее сильных связей, то значения поверхностной энергии минимальны для тех поверхностей, в которых лежит наибольшее число ПЦС сильных связей, поскольку в этом случае поверхности пересекаются наименьшим числом таких цепей (так, для простой кубической решетки это грани куба (100)). Рассмотренные ранее гладкие F- грани (сингулярные) параллельны по крайней мере двум системам цепей наиболее сильных связей. S – грани параллельны одной такой системе, а K – грани не содержат ни одной из них. Поверхностная плотность атомов обычно наибольшая для F-граней, поэтому их считают обычно наиболее плотноупакованными. K – грани, соответственно, наименее плотноупакованы. Часто оказывается выгодным образование вицинальных холмиков, и повышение шероховатости таких граней. Очевидно, что поверхностная энергия таких граней будут различны, в чем будет проявляться анизотропия кристалла и его свойств.

При анализе граней равновесной формы кристаллов при низких температурах ($T = 0\text{K}$) удобно пользоваться методом средних работ отрыва (Странский, Каишев), который по своей сути противоположен рассмотренному выше процессу роста косселева кристалла и представляет собой фактически процесс его искусственной, виртуальной разборки (Рис.65).

В равновесии химические потенциалы среды над всеми гранями кристалла должны быть одинаковы, поэтому должны быть одинаковы и работы отрыва от различных положений на гранях равновесной формы.

Предположим, стоит задача найти грани равновесной формы простой кубической решетки, что достаточно корректно можно сделать с учетом взаимодействия с первыми и вторыми ближайшими соседями. Для формы, содержащей только грани куба, частицы на вершинах куба взаимодействует с тремя первыми и с тремя вторыми соседями (на Рис.65 обозначено как «33»), что меньше на три связи со вторыми ближайшими соседями, чем энергия связи в изломе (на Рис.65 обозначено как «36»). Такие вершины, разумеется, не должны присутствовать на равновесной форме кристалла, поскольку повышают энергию грани относительно ожидаемого среднего значения. Остающиеся после удаления вершинных атомов (блоков) угловые частицы связаны с тремя первыми и лишь с пятью вторыми соседями, то есть также должны удерживаться слабее, чем атомы в изломе. Удаляя подобным образом все «лишние» частицы, приходим к равновесной форме, ограниченной для примитивной кубической решетки гранями (100), (110) и (111). Это и будет набор граней равновесной формы в приближении до вторых ближайших соседей включительно (в

приближении только первых соседей равновесная форма ограничена только гранями куба). Размер граней можно определить, отделяя целые плоские сетки с граней, пока не будет достигнута равенство средних работ отрыва для всех граней (работ отрыва всех частиц грани, деленное на число частиц, размер, выбранной грани).

Альтернативный подход связан с анализом полярных диаграмм анизотропной поверхностной энергии кристалла. Так, рассмотрим энергии поверхностей, слабо отклоненных от F-граней (вицинальных поверхностей, от vicinus – «близкий») на угол Θ (Рис.50, а). Ступенчатая структура такой грани вызвана, очевидно, геометрическими причинами, поэтому вициналь состоит из плоских террас (размера λ , Рис.50,а) – участков плотноупакованной F-грани – и торцов оборванных плоских сеток, параллельных этой грани (высотой h), то есть собственно ступеней. Работа σ_1 , необходимая для создания единицы длины ступени при постоянных объеме и температуре, равна свободной энергии ступени. При 0К эта энергия обусловлена числом ПЦС, пересекающих торец ступени. В простейшем случае, когда вициналь образована равноотстоящими ступенями, не взаимодействующими друг с другом, ее удельная свободная поверхностная энергия $\sigma(\Theta)$ равна сумме энергии торцов и террас: $\sigma(\Theta) = (\sigma_1 / h) \sin \Theta + \sigma(\Theta=0) \cos \Theta$.

При отклонении вицинали в противоположную сторону на тот же угол, Θ , энергия будет равна $\sigma(-\Theta) = (\sigma_1^* / h) \sin \Theta + \sigma(\Theta=0) \cos \Theta$, где σ_1^* – энергия ступеней, обращенных в противоположную сторону. Если отклонения на углы Θ и $-\Theta$ соответствует операциям симметрии кристалла, то $\sigma_1^* = \sigma_1$. Функция $\sigma(\Theta)$ непрерывна при всех значениях Θ , однако ее производные в левой и правой окрестности точки $\Theta = 0$ различны ($\partial\sigma / \partial\Theta \sim \sigma_1 / h$ при $\Theta > 0$ и $\partial\sigma / \partial\Theta \sim -\sigma_1^* / h$ при $\Theta < 0$), то есть функция терпит в этой точке скачок. Графическая интерпретация этого факта приводит к выводу, что для всех периодических значений Θ (например, $\Theta = 0, \pm\pi/2, \pi, \dots$ для кубической и тетрагональной решеток), отвечающих F-граням, поверхностная энергия имеет острые минимумы, которые тем самым отвечают особым, сингулярным ориентациям (граням) (Рис.63, а).

При повороте на произвольный угол Θ вне сингулярных точек для простой ромбической решетки с наиболее сильными связями вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений ступени будут располагаться параллельно направлению $[100]$ и уравнение для поверхностной энергии упростится до следующего выражения: $\sigma(\Theta) = \sigma_{010} |\sin \Theta| + \sigma_{001} |\cos \Theta|$ (знаки модуля взяты потому, что вклады в поверхностную энергию от террас и торцов ступеней всегда положительны). В области Θ от 0 до 90° синус и косинус положительны, а выражение можно привести к виду $\sigma(\Theta) = (\sigma_{010}^2 + \sigma_{001}^2)^{1/2} \cos(\varphi - \Theta)$, где $\operatorname{tg}\varphi = \sigma_{010} / \sigma_{001}$. Если в полярных координатах рассматривать Θ как угол, составленный

радиус – вектором, а σ - как расстояние от начала координат, то полученная формула представляет собой уравнение окружности с диаметром $(\sigma_{010}^2 + \sigma_{001}^2)^{1/2}$ и центром в точке O' ($\sigma = (\sigma_{010}^2 + \sigma_{001}^2)^{1/2} / 2$, $\Theta = \varphi$). Физический смысл представляет собой лишь часть окружности, заключенная между $0 < \Theta < 90^\circ$. Поскольку математически функция $\sigma(\Theta)$ инвариантна относительно замен $\Theta \rightarrow -\Theta$, $\Theta \rightarrow 90^\circ \pm \Theta$, то эта функция с геометрической точки зрения симметрична относительно отражений в горизонтальной и вертикальной плоскостях.

Размножая с помощью этих операций ту часть окружности на Рис.66,б, которая имеет физический смысл, получим полную фигуру, которая дает анизотропию поверхностной энергии, обусловленную избранными ПЦС. Аналогично получается форма для поверхности свободной энергии в трехмерном случае (Рис. 66, в). Чтобы найти долю поверхностной энергии, обусловленной вторыми (третьими и т.д.) ближайшими соседями, необходимо включить в рассмотрение новые ПЦС. Например, в примитивной кубической решетке вторыми по расстояниям и силе связей соседями являются атомы, расположенные на концах диагоналей грани элементарной ячейки. В этом случае грани $\{111\}$ содержат три системы ПЦС вторых соседей, грани $\{100\}$ – две системы, а грани $\{110\}$ – одну систему. Именно этим граням и отвечают новые острые минимумы на сечении объемной полярной диаграммы (Рис.66, г), возникшие из суперпозиции функции, отвечающей только первым соседям, и функции только для вторых ближайших соседей. Абсолютная глубина минимумов для сингулярных граней на диаграмме вторых соседей меньше, чем на диаграмме первых. В общем случае острота и глубина минимумов резко убывает с усложнением индексов граней.

Таким образом, из изложенного выше становится понятным, что равновесная форма лучше всего отражает особенности и симметрию внутреннего строения кристалла. Кристалл сам регулирует способ своего роста, который запрограммирован его внутренним строением. Как уже отмечалось, реальный кристалл представляет собой не абстрактную бесконечную трехмерно-размноженную элементарную ячейку, а индивид, который имеет грани, которые фактически представляют собой границу раздела между кристаллическим веществом кристалла и окружающей средой. Поэтому для того, чтобы свободная энергия такой системы была минимальна, требуется, чтобы

Форма кристалла, находящегося в равновесии с окружающей средой (маточной фазой) должна отвечать условию минимума его суммарной поверхностной энергии (Дж.Гиббс) при постоянном объеме, $\sum_{(hkl)} \sigma_{hkl} S_{hkl} \rightarrow \min$, $V = \text{const}$ (Дж. Гиббс), (σ - удельная межфазная

поверхностная энергия («капиллярная постоянная», «поверхностное натяжение»), S – площадь грани с индексами hkl)

Иными словами, из всех кристаллов заданного объема равновесным будет тот, грани которого обладают минимальной энергией. Следует также отметить, что получить равновесную форму кристалла с равновесными гранями можно, как правило, лишь на небольших кристаллах, поскольку существенное изменение формы большого кристалла может произойти только при перемещении значительных масс вещества на достаточно заметное расстояние. Необходимая для этого энергия будет значительно превышать выигрыш, достигаемый за счет уменьшения поверхностной энергии. Таким образом, регенерация больших кристаллов – весьма затруднительный процесс, однако если они росли в квазиравновесных условиях изначально, то будут обладать равновесной формой.

Согласно представлениям Кюри и Бравэ скорость роста грани кристалла, как и ее поверхностная энергия, находятся в обратной зависимости от ретикулярной плотности (плотности пересечения данной грани ПЦС), что формально следует из того, что чем длиннее связь в кристаллической решетке, тем она менее прочная. Так, в кубических кристаллах самые частые грани с наибольшими ретикулярными плотностями – куб, октаэдр, ромбододекаэдр (Рис.62). Представим себе, что маленький сферический зародыш разрастается достаточно долго, пока не образуется равновесная форма. Если же образуется частная форма с «неравновесными» гранями, то такие грани, обладая повышенной поверхностной энергией, будут расти быстрее (Рис.43). В результате они будут стремиться удалиться на большее расстояние от исходного зародыша, чем «более равновесные» и более медленно растущие грани. Это приведет к тому, что площадь медленно растущей грани будет увеличиваться, а площадь быстро растущей грани – уменьшаться. Последнее может привести к даже «выклиниванию» быстро растущей грани (Рис.43). Таким образом, при выращивании кристалла в близких к равновесным условиям расстояние от центра зародыша до получившихся граней будет пропорционально как натяжению, так и скорости роста, причем скорее всего в конечной форме кристалла останутся в основном медленно растущие грани, а быстро растущие грани будут иметь наименьшую площадь или не будут существовать вообще.

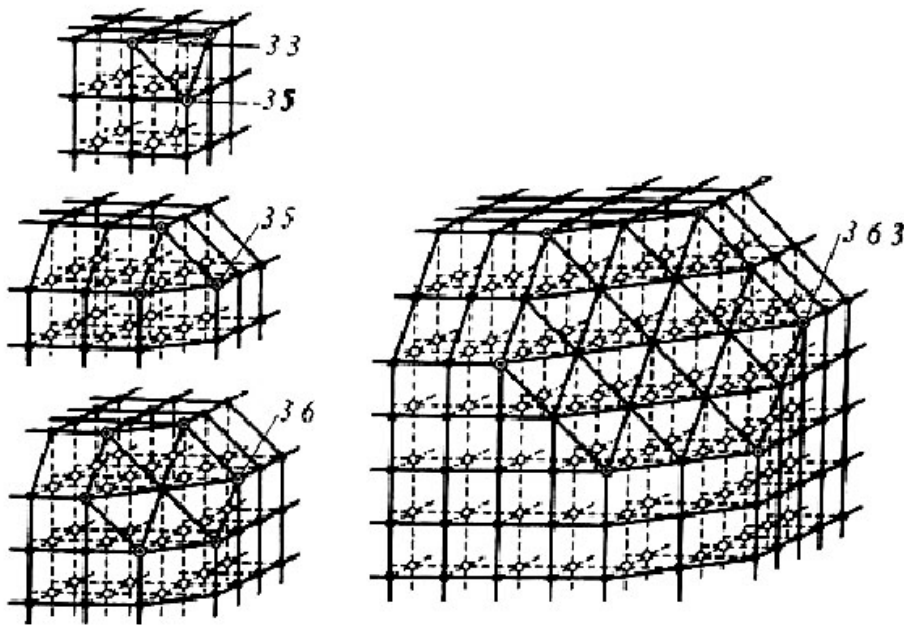


Рис.65. Концепция периодических цепочек связей и определение равновесной формы кристалла по методу работ отрыва. Отрыв частиц и оценку нужных для этого энергий начинают с вершинной частицы простейшей формы, затем приходят к более сложным формам, для каждой вершинной частицы которых работа отрыва равна работе отделения частицы из излома. Цифрами указаны формулы оценки энергии связи указанных атомов, исходя из количества ближайших соседей.

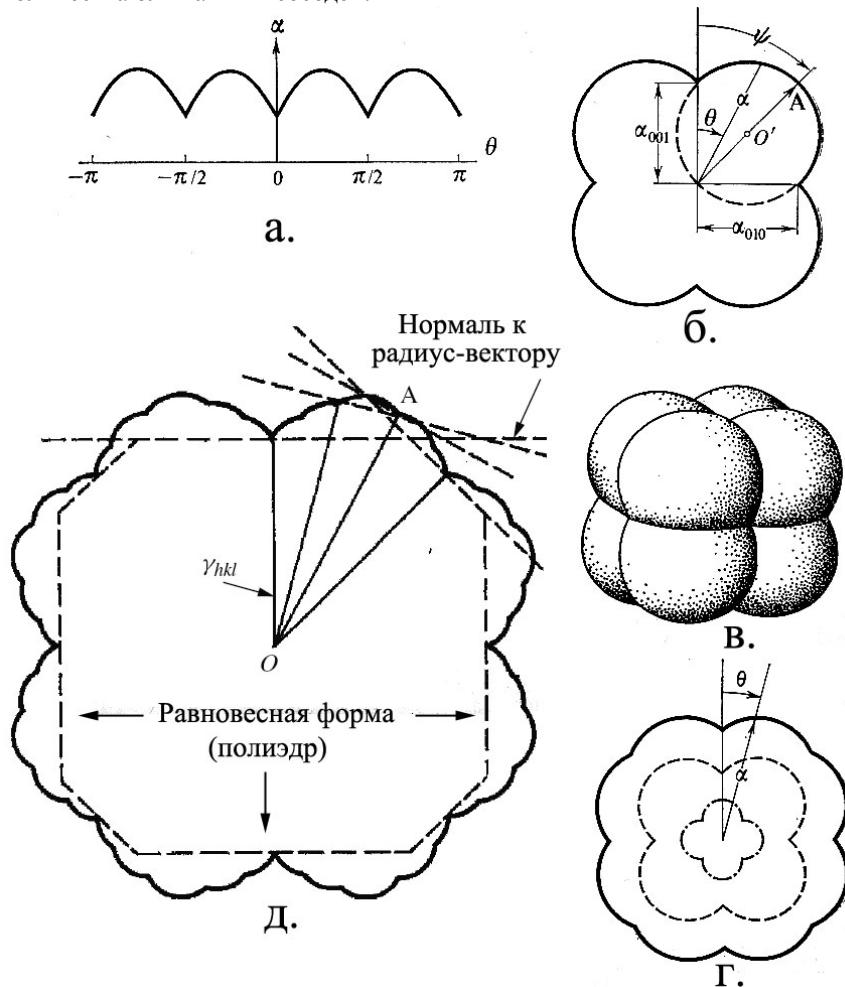


Рис.66. Анизотропия поверхностной энергии и формирование равновесной формы кристалла (кубический кристалл, 0К). а. прямоугольные координаты, б. полярные координаты, двумерное сечение, в. пространственная полярная диаграмма с учетом только первых ближайших соседей, г. двумерная диаграмма с учетом первых и вторых ближайших соседей, д. формирование равновесной формы кристалла по Вульфу.

В то же время, это важное и интуитивно понятное условие Гиббса формирования равновесной формы кристаллов не дает четкого алгоритма, как можно «на кончике пера» найти те грани, которые должны быть равновесными – именно этот вопрос часто является наиболее практически интересным для анализа формы кристалла и определения механизмов его роста в конкретных условиях эксперимента. Алгоритм нахождения «равновесных граней» был предложен Г.В.Вульфом. Действительно, кристалл локально не будет расти или растворяться, то есть примет равновесную форму, если разность химических потенциалов маточной фазы ($\mu_{\text{мф}}$) и любого локального участка грани ($\mu_{\text{гр}}$) будут постоянны для любой грани кристалла. Для сферической поверхности раздела при небольших пересыщениях согласно формуле Томсона $\mu_{\text{мф}} - \mu_{\text{гр}} = 2\sigma V_m / (RT) \cdot (1/r)$. Эта разность становится равной нулю, то есть соответствует обычно подразумеваемому равенству химических потенциалов твердой и жидкой фазы при термодинамическом равновесии, если только $r \rightarrow \infty$, то есть на идеально плоской границе раздела с кристаллом бесконечно большого размера. Грани с различными индексами имеют различную поверхностную энергию, например, из-за различного количества ПЦС, выходящих на поверхность, различной шероховатости и пр., поэтому такие грани должны для обеспечения равновесия иметь различную кривизну. Из этого следует, что при $\mu_{\text{мф}} - \mu_{\text{гр}} = \text{const}$ и $T = \text{const}$ для i – той грани должно выполняться условие $\sigma_i / r_i = \text{const}$. В принципе, величина радиуса кривизны r тождественна величине перпендикуляра, опущенного на бесконечно малый инкремент площади плоской грани кристалла с поверхностной энергией σ_i . Если выбрать внутри кристалла нулевую точку, которая в идеале совпадает с исходным зародышем кристалла, и опустить перпендикуляры h на грани кристалла или на их продолжения, то для равновесной формы должно выполняться условие $h_1 : h_2 : h_3 \dots = \sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 \dots$

Кристалл равновесной формы образован такими гранями, расстояние которых до центра кристалла пропорционально поверхностным энергиям этих граней (правило Кюри-Вульфа)¹³.

Такой многогранник удовлетворяет условию минимума поверхностной энергии при заданном объеме. Все другие подобные многогранники с отличающимися объемами будут гомотетичны ему и представлять фактически один и тот же кристалла на разных стадиях его роста. Для построения равновесной полиэдрической формы кристалла выбирается некоторая

¹³ Это правило также называется теоремой Гиббса-Вульфа. В одном из возможных формальных доказательств этого положения используются следующие рассуждения. Суммарная площадь S всех граней многогранника $S = \text{const} (h_1^2 + h_2^2 + \dots)$, где const определяется формой многогранника; поверхностная энергия $U = \text{const} (\sigma_1 h_1^2 + \sigma_2 h_2^2 + \dots)$, объем $V = \text{const}_1 (h_1^3 + h_2^3 + \dots)$. При постоянном объеме минимум поверхностной энергии можно найти из условия $dU = 2\text{const} (\sigma_1 h_1 dh_1 + \sigma_2 h_2 dh_2 + \dots) = 0$ и $dV = 3\text{const}_1 (h_1^2 dh_1 + h_2^2 dh_2 + \dots) = 0$, что и приводит к условию $h_1 : h_2 : h_3 \dots = \sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3$.

центральная точка и из нее проводятся отрезки, перпендикулярные к возможным граням кристалла и пропорциональные удельным поверхностным энергиям этих граней. Затем через концы отрезков перпендикулярно отрезкам проводятся плоскости, которые, очевидно, пересекаются, формируя ребра кристалла. Плоскости, расположенные ближе к центру, и формируют при данных условиях равновесную форму. Более удаленные грани, не пересекающиеся с ближайшими, остаются только «физически возможными», но реально не существуют. При низких температурах и малых пересыщениях равновесная форма отвечает таким граням, которым соответствуют сингулярные минимумы на полярной диаграмме Вульфа (Рис. 66, д). В связи с этим следует отметить, что равновесная форма кристалла представляет собой внутреннюю огибающую семейства плоскостей полярной диаграммы Вульфа.

Часто наблюдаемые отклонения от предсказываемой формы, как правило, связаны с изменением анизотропии роста кристаллов в неравновесных условиях, то есть с проявлением различных механизмов и скоростей роста различных граней кристалла, а также их различной зависимостью от пересыщения над различными гранями. Последнее также означает, что питание кристалла является важнейшим фактором, определяющим его рост. Большую роль при формировании кристаллов могут иметь примеси («модификаторы»), а также рост других, конкурирующих кристаллов, например, при массовой кристаллизации (Табл.11).

Таблица 11. Основные факторы, влияющие на морфологию кристаллов

Фактор	Морфология кристалла	Причины влияния
Равновесные условия	Равновесная полиэдрическая форма	Минимум поверхностной энергии, термодинамический контроль, рост наиболее стабильных, плотноупакованных, медленно растущих граней
Средние пересыщения	Анизотропная форма, уменьшение степени однородности кристалла из-за захвата матричной фазы и пр.	Кинетический контроль, рост наиболее быстро развивающихся граней
Большие пересыщения	Дендриты и сферолиты	Потеря морфологической устойчивости, конкуренция отдельных участков кристалла или кристаллитов «составного кристалла» за питательную среду, особенности теплопереноса от поверхности растущего кристалла, «концентрационное переохлаждение – пересыщение» (КПП)
Примеси в сильно неравновесных условиях	Образование квазиупорядоченных структур типа «булыжной мостовой», ячеистого и «карандашного» роста	
Примеси-модификаторы	Изменение габитуса кристалла	Сорбция на гранях, подавление роста отдельных типов граней
Сегрегация примесей	Изменение микроморфологии	Захват примесей, определяемый термодинамическими и кинетическими

	растущих граней, пирамиды роста, секториальное и зонарное строение кристаллов, полосчатость	факторами
Другие кристаллы при массовой кристаллизации	Текстурирование ансамбля растущих кристаллитов	Геометрический отбор, выживание наиболее быстро растущих направлений
Одновременное участие в росте жидкой, газовой и твердой фаз	Рост нитевидных кристаллов	Механизм ПЖК – геометрически ограниченный рост через каплю жидкой фазы с участием двухфазных границ жидкость–газ, жидкость–кристалл, а также (в меньшей степени) кристалл –газ
Температура	Комплексное влияние: обычно увеличение размера кристалла и изменение его габитуса	Уменьшение вязкости и увеличение коэффициентов диффузии в маточной фазе и в адсорбционном слое, рост вероятности увеличения шероховатости граней кристалла, смещение термодинамического равновесия кристалл-маточная фаза
Давление	Комплексное влияние: изменение размера кристалла, морфологии и часто - кристаллической модификации	Изменение вязкости, растворимости в маточной фазе (гидротермальный рост), стабилизация необычных кристаллических форм
Перемещивание (естественная и искусственная конвекция, эффекты Марангони)	Обычно увеличение размера и улучшение формы кристалла, при изменении положения стационарных изотерм – получение округлых кристаллов	Создание направленных или хаотических концентрационных потоков, улучшение питания всех или отдельных граней кристалла с одновременным смещением профиля температур в маточной фазе, флуктуации плотности и энергии
Магнитное поле	Уменьшение плосчатости, создание текстуры в ансамбле кристаллитов	Подавление флуктуаций плотности и концентрации ростового вещества в маточной фазе, ориентация в магнитном поле парамагнитных и магнитных частиц и кристаллитов
Ультразвуковое поле	Увеличение скорости роста, получение дендритов	Существенное увеличение скорости диффузии, отщепление новых трехмерных зародышей от грани кристалла (при превышении порога кавитации)
«Геометрическое поле» (искусственный рельеф, фильера)	Текстурирование ансамбля растущих кристаллитов (графоэпитаксия) или придание кристаллу определенной формы (метод Степанова)	Геометрически ограниченный рост, участие мениска, анизотропное смачивание

Примеры влияния ряда «обычных» факторов на рост кристаллов в классических (модельных) системах показаны на Рис.66-70. Так, для кристаллов алюмокалиевых квасцов при понижении пересыщения происходит ожидаемый эффект «проявление» граней, которые

ограничивают равновесную форму, а при повышении пересыщения форма кристаллов ограничена «выжившими» гранями (Рис.66). С повышением интенсивности перемешивания раствора уменьшается агрегативный рост кристаллов, которые постепенно приобретают все более правильную форму (Рис.67), при этом важно, чтобы питание подводилось ко всем граням кристалла. С повышением температуры часто происходит увеличение скорости роста кристаллов. Так, например, повышение температуры кристаллизации на 10 К увеличивает линейную скорость роста в направлении (110) призматических кристалла $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в два раза (Рис.68). В то же время для некоторых веществ температура кристаллизации может оказывать существенное влияние и на габитус кристаллов. При этом в случае высоких температур чаще наблюдаются игольчатые и другие неравномерно развитые формы, в то время как при пониженных температурах уменьшение различия в скоростях роста отдельных граней приводит к росту кристаллов с большим количеством различных типов граней.

Наконец, наличие в растворе даже очень малого количества примесей может оказывать значительное влияние на скорость роста отдельных граней кристалла, его форму, окраску, однородность и т.д. Если одни примеси могут полностью приостановить рост кристалла даже при незначительном пересыщении, то другие, наоборот, могут вызвать укрупнение кристаллов. Экспериментально установлено, что существенное влияние на форму кристаллов, растущих из водных растворов, оказывают органические соединения, являющиеся поверхностно-активными веществами. В качестве примера действия примесей на Рис.69-70 показано действие мочевины на форму кристаллов NaCl и буры. Из чистого раствора NaCl растёт в виде кубов, а в присутствии мочевины – в виде кубооктаэдров и октаэдров; более сложно изменяется габитус кристаллов буры в присутствии различных органических красителей.

Приведенные примеры просты и широко известны. Тем не менее, и в случае процессов кристаллизации многокомпонентных материалов также существуют многочисленные наблюдения (Главы ...), которые убеждают, что влияние различных экспериментальных факторов на реально происходящие явления достаточно адекватно описывается рассмотренными теоретическими моделями роста кристаллов. Тем самым, эти закономерности могут быть эффективно использованы для разработки новых методов получения материалов.

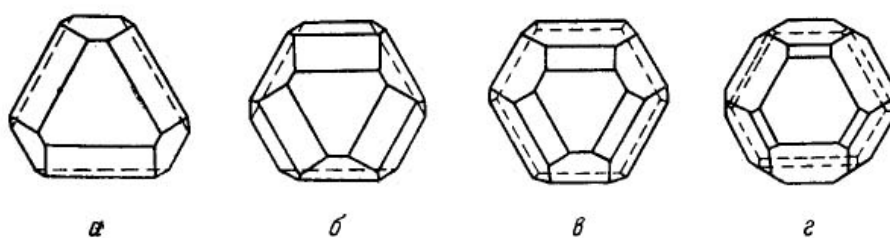


Рис.66. Влияние пересыщения раствора P (в г/100 см³ раствора) на форму кристаллов алюмокалиевых квасцов: а – $P = 5,1$; б – $P = 4,1$; в – $P = 2,7$; г – $P = 1,2$.

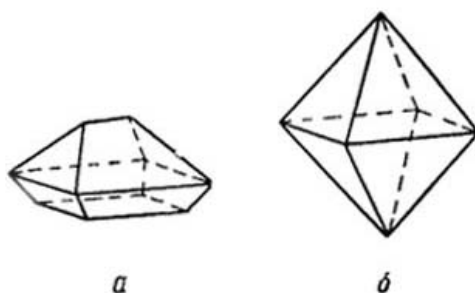


Рис.67. Кристаллы квасцов, выросшие на дне сосуда в спокойном растворе (а) и при перемешивании (б)

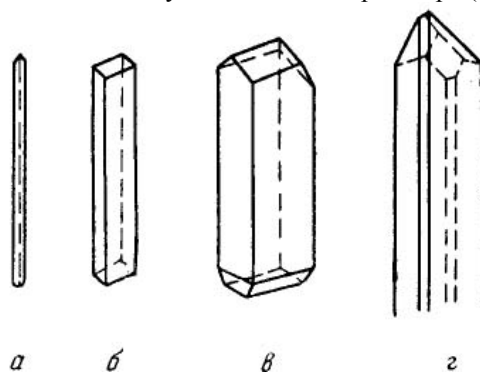


Рис.68. Влияние температуры раствора на форму растущих кристаллов $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: а – $T = 348 \text{ K}$; б – $T = 333 \text{ K}$; в – $T = 318 \text{ K}$; г – $T = 293 \text{ K}$.

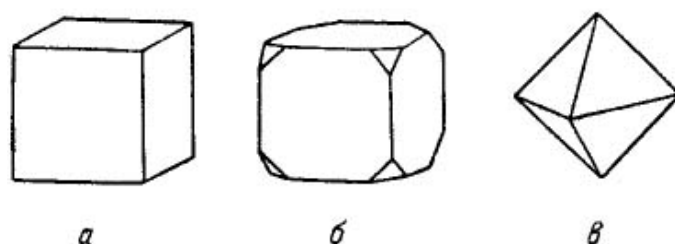


Рис.69. Форма кристаллов NaCl , полученных из чистого раствора (а) и в присутствии мочевины (б, в)

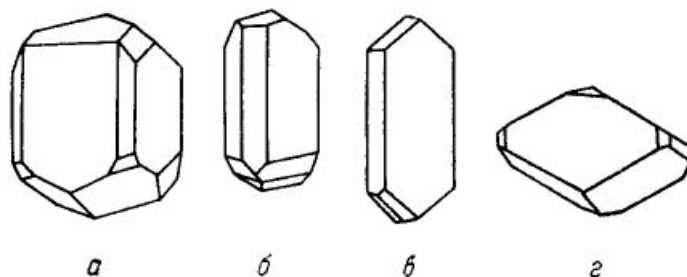


Рис.70. Форма кристаллов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, полученных из чистого раствора (а) и в присутствии различных органических красителей (б, в, г)

Одним из перспективных кристаллических материалов являются нитевидные кристаллы (Рис.71), которые иногда называют также «усами», неорганическими волокнами, вискерами (от англ whisker – волос, шерсть). Это одна из форм кристаллов, для отнесения к которой кристалл должен иметь диаметр до 10-20 мкм, а отношение длины к диаметру должно быть не менее 1000. Многочисленные исследования показывают, что подобная необычная форма кристаллов интересна не только с точки зрения исследования механизма ее образования, но и из-за своих уникальных физико-химических характеристик. В частности, вискеры, как правило, имеют совершенное, почти идеальное строение. Нитевидные кристаллы обычно не содержат винтовых дислокаций (по крайней мере, в той концентрации, в которой они присутствуют в обычных кристаллах и металлах), что исключает обычные дислокационные механизмы пластической деформации и приближает прочность вискеро́в к теоретическому для данного вещества порогу. Это означает, что вискеры в десятки и даже сотни раз прочнее обычных кристаллов (и это обуславливает их коммерческое использование в качестве армирующих волокон в композитных материалах). Вискеры обычно имеют достаточно гладкую поверхность граней, что обусловлено их специфическим механизмом роста. Все это обуславливает также удивительную гибкость вискеро́в, коррозионную стойкость, высокую электропроводность и многократное усиление кристаллографически вызванной анизотропии свойств. Нитевидные кристаллы выращиваются из расплавов, растворов, гелей, при конденсации паров и из твердой фазы. Наиболее широко используются метод химического осаждения из газовой фазы и гидротермальный метод, в последнее время распространение получает метод получения нановискеро́в из микроэмульсий.

Рост вискера на подложке (поверхности) легко объясняется действием кристаллизационного давления, «кристаллизационной силы», которая достаточна для «выталкивания» собственного веса вискера. При этом вискер может расти и от основания, и от вершины. Для объяснения механизмов роста вискеро́в предлагались различные варианты. Например, известный факт инициирования роста вискеро́в примесями объясняли тем, что последние, осаждаясь на боковых, медленно растущих гранях вискера, блокируют их рост, а на быстро растущей торцевой грани примеси встраиваются в кристалл, не препятствуя его росту. Устаревшие теории роста нитевидных кристаллов (Г.Сирс и др.) предполагали также, что каждый вискер содержит осевую винтовую дислокацию и тем самым для роста торца реализуется обычный механизм по спиральному механизму. Против этого предположения свидетельствует то, что вискеры растут со скоростью, на несколько (до трех) порядков превышающих рассчитанную в рамках этого предположения, а также банальное отсутствие винтовых дислокаций в теле вискеро́в. Обычные теории не объясняют эффекта

неожиданного, резкого прекращения роста нитевидных кристаллов (как будет ясно из дальнейшего, это может быть, например, связано с потерей жидкой капли на торце растущей иглы), неправильно трактуют роль примеси, активирующей рост вискеро́в, не объясняют ветвления, изгибания, периодического изменения направления роста и поперечного сечения нитевидных кристаллов (с точки зрения современных теорий это легко объясняется дроблением вершинной капли, перепозанием ее на другие грани или изменением контактного угла).

Как оказалось, вискер действительно может утолщаться за счет медленного слоевого разрастания боковых граней, причем слои обычно зарождаются в месте контакта с подложкой и постепенно выклиниваются. Однако этот процесс является второй и самой медленной, а поэтому – не определяющей – стадий формирования нитевидного кристалла. Механизм первоначальной стадии роста вискеро́в (быстрого удлинения) был предложен в 1964 г. Р.Вагнером и У.Эллисом («Bell Telephone») и назван механизмом ПЖК, «Пар-Жидкость-Кристалл» (VLS, Vapour-Liquid-Solid) ¹⁴. Типичная система, для которой реализуется рост вискеро́в – «кремний-золото». На монокристаллическую подложку кремния с определенной ориентацией (например, (111)) наносятся капли золота. При нагреве частица этой специальной «примеси» (золота, «катализатора» роста вискера) сплавляется с подложкой, образуя микрокаплю низкоплакой эвтектики Si-Au. Если в газовое пространство над этой системой ввести реакционную смесь, например $H_2 + SiCl_4$, то на поверхности капли начнется выделение кремния, раствор кремния в золоте окажется пересыщенным и уже на границе эвтектической капли с кристаллом (подложкой - в начальный момент) будет осаждаться кремний.

Таким образом, через каплю в растущий кристалл «перекачивается» кремний из реагирующей (пересыщенной относительно кремния) газовой фазы. В результате этого капля будет отодвигаться от подложки, а под ней будет расти призматический ус кремния, эпитаксиально продолжая положку, причем диаметр столбика будет определяться диаметром капли. Выбрав подходящую кристаллографическую ориентацию подложки - наиболее плотно упакованную грань для данного типа материала, - можно обеспечить рост вискера в направлении, ей перпендикулярном. Это объясняется исключительно активной ролью жидкой фазы при осаждении вещества из паровой фазы: если в первый момент капля «обнимает» несколько граней, гладкую торцевую и ступенчатые, то ступенчатые - в принципе всегда растущие быстрее гладких - под действием жидкой фазы растут еще скорее, а потому исчезают. В итоге остается лишь гладкая (т.е. плотно упакованная) грань на вершине, и вискеро́в ориентируются по отношению к подложке перпендикулярно.

¹⁴ В ряде случаев наблюдается рост пластинчатых и даже объемных кристаллов по механизму ПЖК.

При тщательном микроскопическом обследовании большого количества вискероов на их вершинах действительно часто обнаруживают полусферические образования (называемые глобулами). Скорость роста вискероов зависит от диаметра инициирующей капельки - скорость тем меньше, чем меньше диаметр капельки, а самые маленькие капельки вообще не поднимаются над подложкой: они лишь образуют холмики и быстро испаряются (эффект Гиббса-Томсона). При очень малом радиусе капельки пересыщение практически исчезает, и скорость роста обращается в нуль, т.е. существует критический диаметр, ниже которого - при данном общем пересыщении среды - нитевидные кристаллы вообще не растут. Кроме соблюдения этого условия, ПЖК механизм реализуется, если жидкий слой остается устойчивым в процессе роста - не исчезает, реагируя с вискером или испаряясь, не разбивается на капли, не смачивает весь вискер тонкой пленкой и т.д. Таким образом, «примесь», способствующая росту вискероов, (1) должна образовывать с кристаллизующимся веществом жидкий раствор при температуре кристаллизации, (2) иметь коэффициент распределения примеси при температуре кристаллизации значительно меньше 1, поскольку вещество капли не должно в больших концентрациях захватываться кристаллом, (3) должна быть химически инертна к продуктам химической реакции и не должна испаряться (иметь малое давление собственных паров), (4) соответствовать определенным соотношениям между поверхностными энергиями на различных двухфазных границах (Рис.71), кроме того, контактный угол капли с подложкой / кристаллом не должен быть мал, оптимально $95-120^{\circ}$.

Сущность механизма ПЖК связана именно со строением и свойствами межфазных границ «пар - жидкость» и «жидкость - кристалл». Поверхность жидкой фазы можно считать существенно шероховатой, в том смысле, что она характеризуется высоким коэффициентом кристаллизации и частицы ростового вещества из газовой фазы легко оседают на ней. Напротив, у плотноупакованных граней вискера коэффициент конденсации из собственного пара в десятки и даже сотни раз меньше. Другой существенный фактор, определяющий скорость роста по механизму ПЖК, относится к зарождению новых кристаллических слоев. Стадии роста вискера связаны со следующими процессами:

перенос вещества в газовой фазе → конденсация и химическая реакция на границе «пар-жидкость» → диффузия в жидкой фазе → встраивание частиц в решетку растущего вискера.

Именно последняя стадия – самая медленная, лимитирующая, определяющая общую скорость всего процесса. В большинстве случаев межфазная энергия границы кристалл-расплав в 5-10 раз меньше соответствующей энергии границы пар – кристалл. Следовательно, возможность образования двумерных зародышей на границе жидкость –

кристалл во много раз больше, чем на гранях, контактирующих с газовой фазой. В сочетании с повышенным коэффициентом конденсации на поверхности капли, с малым диффузионным сопротивлением в каплях микронных размеров, а также с защитным против нежелательных примесей действием жидкой фазы улучшение зародышеобразования и, следовательно, присоединения ростового вещества, обеспечивает резкое увеличение скоростей роста по механизму ПЖК в сравнении с ростом по механизму «пар-кристалл». Различие скоростей тем заметнее, чем ниже температура, поэтому нитевидные кристаллы часто образуются при температурах на 100-200⁰С ниже температур роста объемных кристаллов. Таким образом, механизм ПЖК является основным и наиболее распространенным механизмом роста нитевидных кристаллов, поскольку сама по себе вершинная жидкая капля способна обеспечить одномерный рост. Другие факторы (осевая дислокация, двойниковые плоскости, сильно адсорбирующиеся примеси, механические напряжения и пр.) играют второстепенную роль, то есть могут способствовать одномерному росту в совместном действии с жидкой фазой.

Еще одной важной проблемой, связанной с кристаллизацией, является образование в одном объеме не одного, а множества (обычно мелких) кристаллов, так называемая массовая кристаллизация. В частности, в металлургии затвердевание металла в изложнице начинается на более холодных стенках, где появляются и начинают расти первые кристаллы (Рис.72). Образующийся затем сплошной фронт, составленный из торцевых граней соседних, физически взаимодействующих кристаллов, продвигается внутрь. При этом число кристаллов во фронте постепенно становится меньше, но одновременно увеличивается площадь, занимаемая каждым из кристаллов (и поэтому доля площади фронта на один кристалл тоже увеличивается). Кроме того, на расстояниях от стенки, которые заметно превышают среднее расстояние между исходными зародышами, все кристаллы в слитке самопроизвольно приобретают продолговатую форму и становятся практически параллельны друг другу – возникает так называемая столбчатая структура.

В конкурентной борьбе «выживают» кристаллы, у которых направление наибыстрейшего роста близко к нормали к подложке (Лемлейн, 1945).

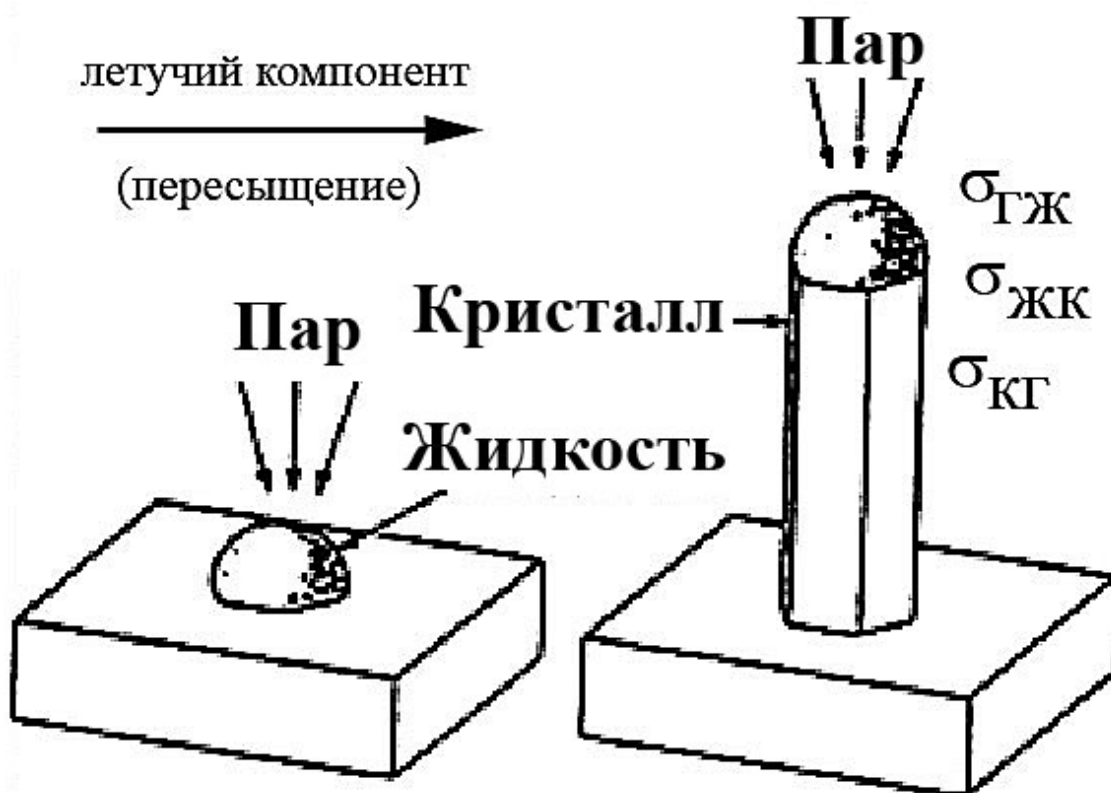


Рис.71. Роста нитевидных кристаллов по механизму «пар-жидкость-кристалл» (ПЖК), σ - поверхностные энергии межфазных границ (гж - «газовая фаза - жидкость», жк - «жидкость - кристалл», кг - «кристалл-газовая фаза»)

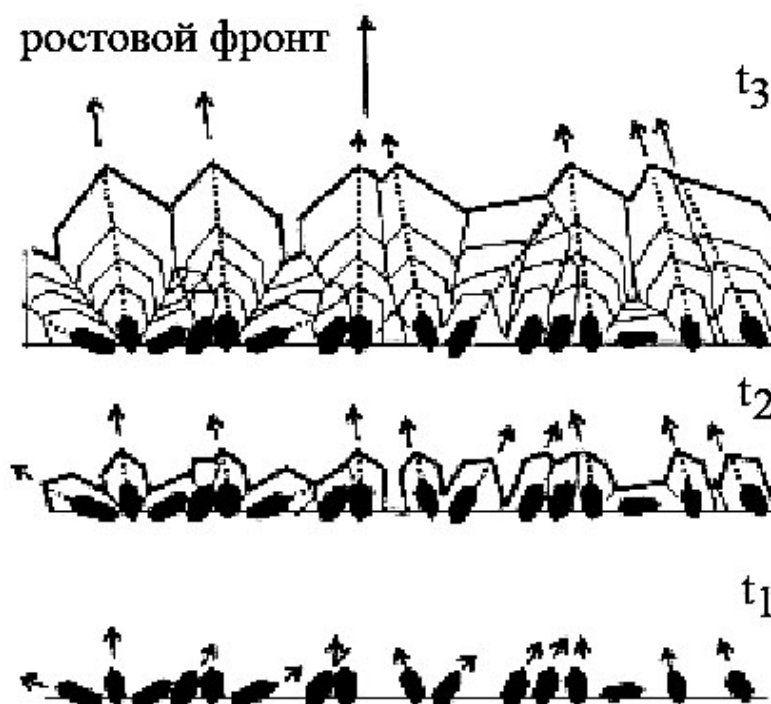


Рис.72. Закон геометрического отбора в ансамбле кристаллитов, растущих от случайно ориентированных зародышей (обозначены условно черным цветом). $t_1 < t_2 < t_3$ - различные моменты времени в процессе роста кристаллов. «Ростовой фронт» - преобладающее («выжившее») направление наибоьстрейшего роста ансамбля кристаллитов после определенного момента времени.

Это явление называют геометрическим отбором или законом геометрического отбора. Очевидно, что кристаллы, скорость роста которых по нормали к подложке является наибо́льшей в силу их исходной ориентации, раньше достигнут любой заданной высоты над подложкой. В результате именно эти кристаллы перекроют направления роста другим кристаллам, которые пытались распространяться в направлениях, отклоненных от нормали к подложке. В двумерном случае линейная плотность выживших $n(h)$ кристаллов обратно-пропорционально уменьшается с высотой h , $n(h) \sim 1/h$, для трехмерного случая $n(h) \sim 1/h^{0.5}$.

Кристалл при росте приобретает ту или иную форму в результате взаимодействия между процессами тепло- и массопереноса, а также кинетическими явлениями на поверхности раздела фаз. При больших пересыщениях, при наличии температурных градиентов, примесей или при определенном сочетании данных параметров равновесная форма кристалла теряет смысл и возникают другие, неравновесные формы кристаллов, к которым относятся, в частности, дендриты и сферолиты. Так, увеличение пересыщения, повышение вязкости среды кристаллизации, накопление примесей на фронте роста, а также ряд других внешних факторов может привести к тому, что часть форм роста на кристаллах будет развиваться как отрицательные – там, где должны быть пирамиды роста наблюдаются пирамидальные полости, а там где должны быть ребра и вершины – полости в виде каналов и желобков. Такие кристаллы относят к скелетным и антискелетным типам (Рис.73). Различают вершинные и реберные скелеты, имеющие ветвистое или лучистое строение и получаемые трансляцией положительных вершинных и реберных форм.

Под скелетами предложено понимать кристаллы, имеющие закономерную форму, а под дендритами – незакономерные древовидные сrostки кристаллов. Различают основные ветви скелета или ветви первого порядка и, отходящие от них ветви второго порядка и так далее. Следует иметь ввиду, что разнопорядковые ветви могут отвечать как вершинным, так и реберным формам. Таким образом, сложные скелетные образования являются комбинацией вершинных и реберных форм. В целом же, любой скелетный кристалл является комбинацией динамических вершинных и реберных простых форм. Скелетные кристаллы возникают при послойном росте в условиях, когда генерирующие точки локализуются вдоль ребер или вблизи вершин кристалла. Известны случаи избирательного растворения центральных частей граней кристаллов. Следствием этого являются скелеты растворения. При росте, зарождающиеся вблизи вершин и ребер слои не доходят до центра грани. Более поздний слой может тем не менее обогнать более ранний, в результате чего возникают нависающие слои. Нависающие слои направлены от ребер и вершин к центрам граней и являются проявлением гранных форм роста.

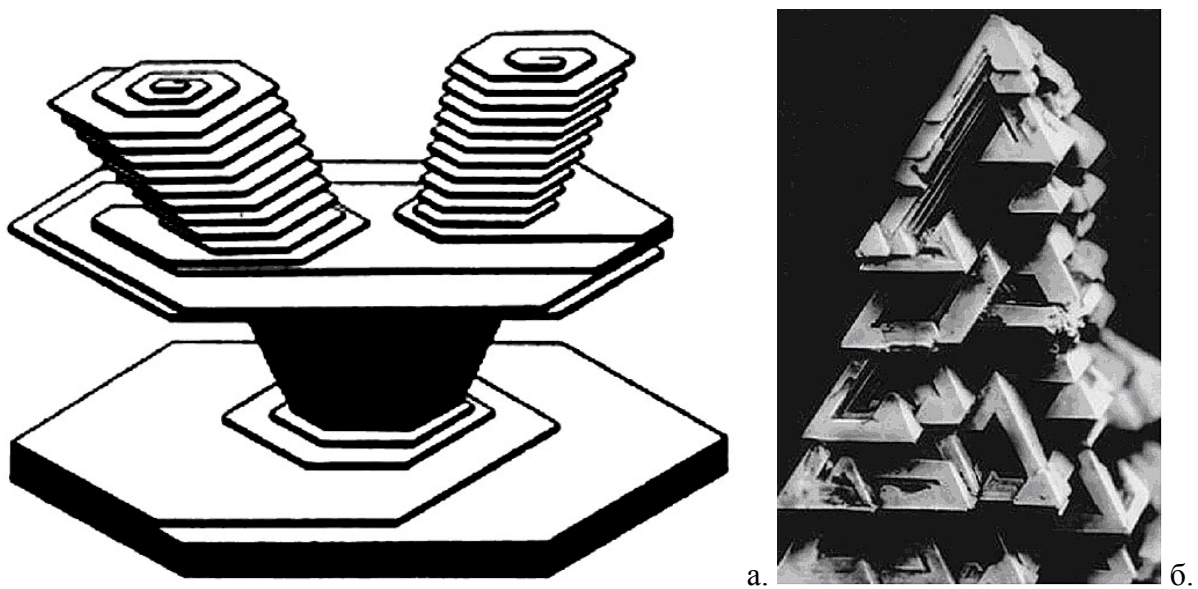


Рис.73. Развитие скелетной формы кристаллов. а. схема, б. кристалл шпинели.

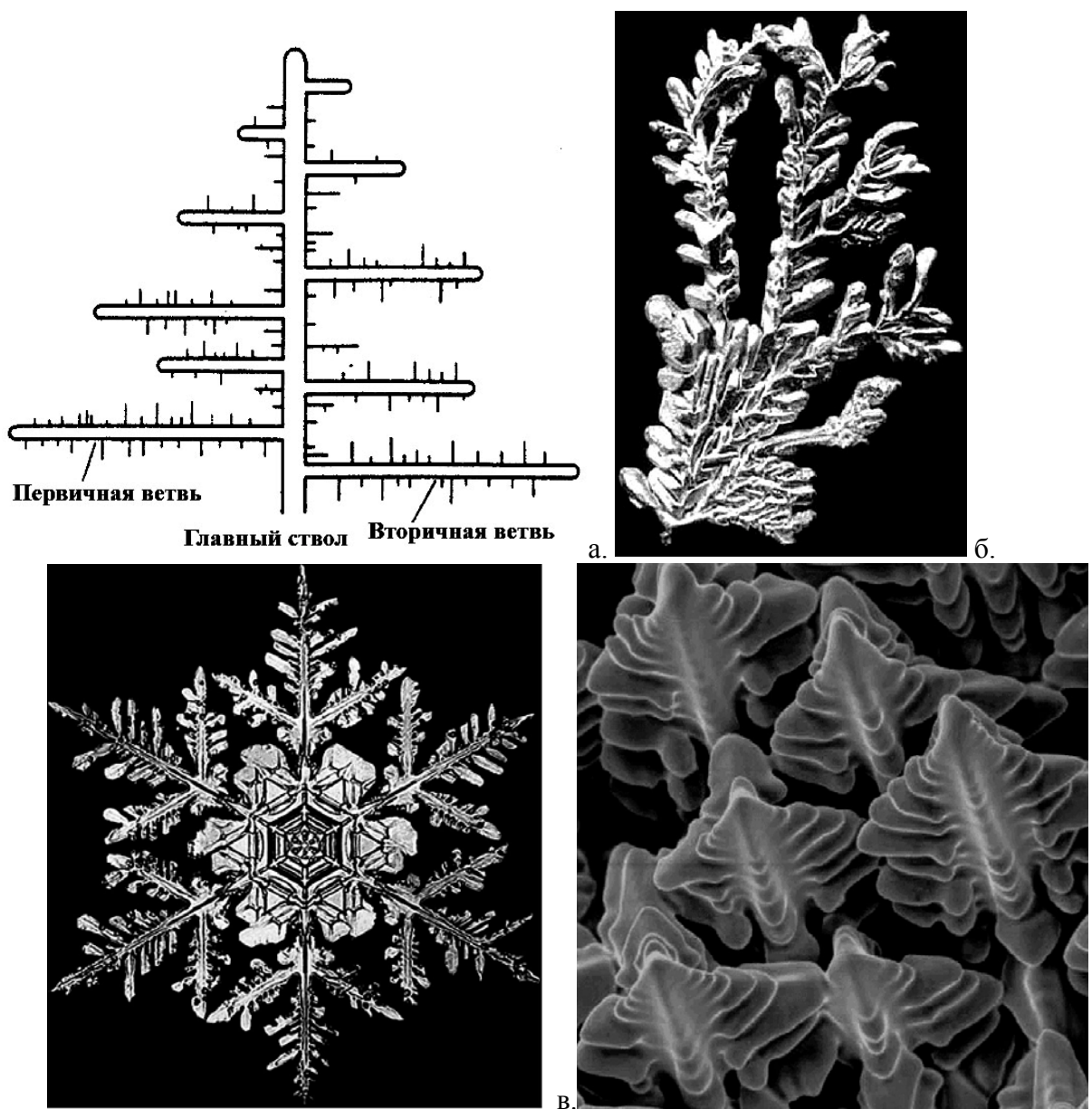


Рис.74. Дендритные кристаллы. а. схема строения, б. дендрит золота, в. снежинка, г. дендриты в сплавах.

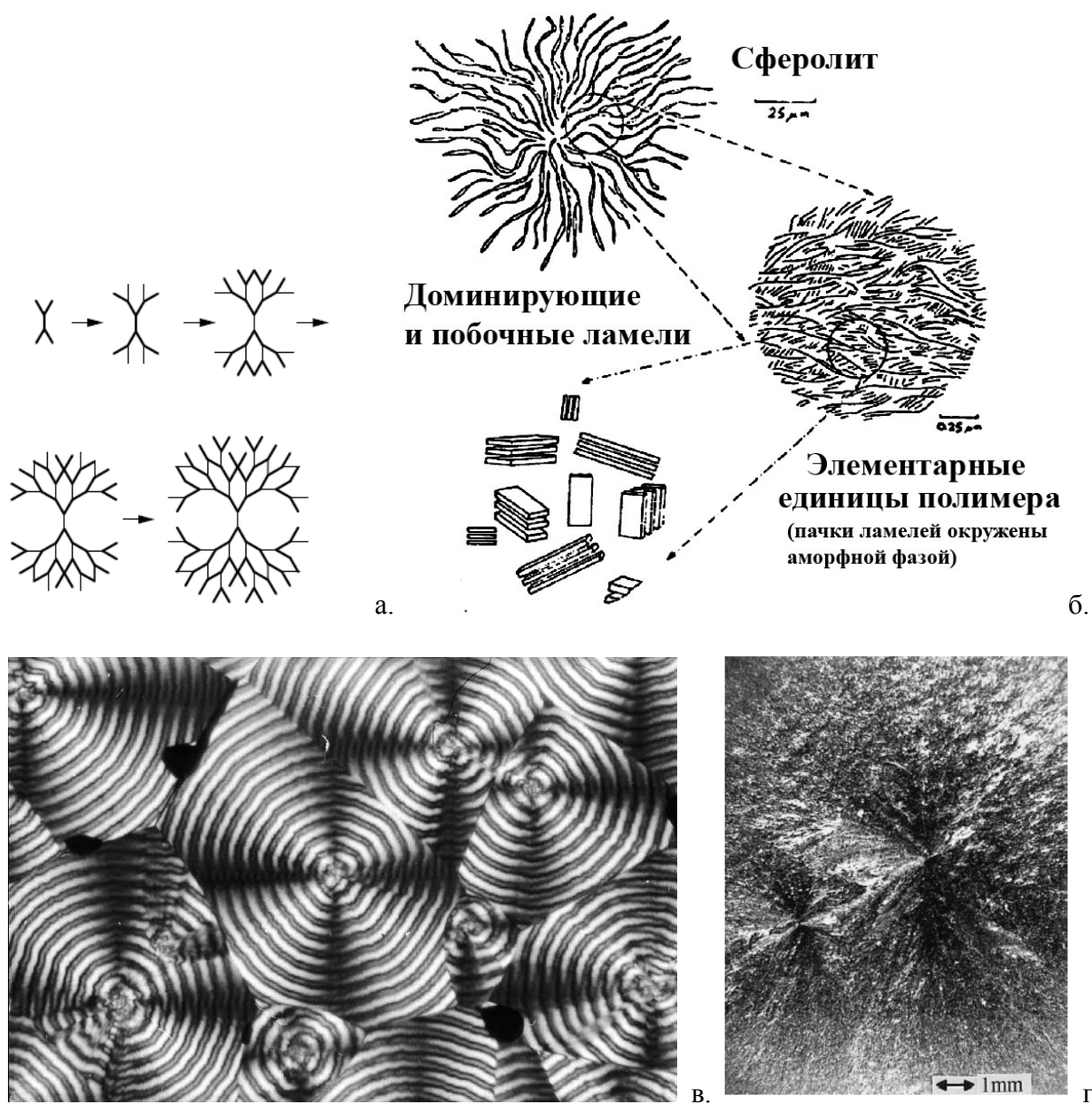


Рис.75. Сферолитные кристаллы. а. схема образования путем «ращепления» исходного эмбриокристалла, б. схема строения одного из типов сферолитов (полиэтилен), в. сферолит полимера, г. сферолит сверхпроводящего иттрий-бариевого купрата на подложки из стабилизированного диоксида циркония.

По мере увеличения пересыщения дислокационный механизм роста граней сменяется механизмом образования двумерных зародышей, которые в силу диффузионной неоднородности окружающего кристалл расплава будут более легко образовываться на ребрах и вершинах, что приведет в конечном счете к дендритному кристаллу (Рис.74). Таким образом, скелетные формы можно рассматривать как промежуточные формы при переходе к дендритному росту. Дендритному росту способствует анизотропная форма кристалла (многие органические вещества), его низкая теплопроводность, высокое значение скрытой теплоты кристаллизации, большая скорость отложения вещества, легкость зародышеобразования, вязкость маточной фазы и наличие в ней примесей. Скорость роста дендрита определяется степенью переохлаждения у верхушки дендрита и направленностью градиента переохлаждения. Если основная ветвь (стержень, ствол) дендрита ориентирован параллельно направлению теплового потока, такой дендрит растет быстрее и подавляет рост конкурентных дендритов. При определенных условиях можно получить ленточные дендриты, ветви которых состоят из тонких пластинок, ограниченных определенными кристаллографическими плоскостями.

В ряде случаев на низкоиндексных гранях кристалла могут образовываться и последовательно отклоняться от исходного кристалла субиндивиды - выросты или углубления, покрытые теми же гранями, что и основной кристалл. Расщепление, начавшееся с двух противоположных концов эмбриокристалла, может привести к образованию сферолита в форме, напоминающий двулистник (Рис.75). Другой тип сферолитов – сферокристаллы – образуется из молекулярно-тонких волокон, радиально распространяющихся из одного центра (Рис.75). Подобная ситуация возникает, когда при большом пересыщении маточной фазы локально возник зародыш, который «разветвился» на быстро растущие нити в условиях, когда развитие плоских граней нестабильно именно из-за большого пересыщения. Поскольку каждая нить кинетически находится в одних и тех же условиях, образуется наиболее изотропная и симметричная форма – окружность или шар (трехмерный сферолит). Обычно рост сферолита происходит практически моментально, что подтверждает неравновесность этого кристаллического образования. Третий тип сферолитов – обыкновенный сферолит – возникает в вязкой переохлажденной жидкости из сгруппировавшихся обломков кристаллов. По внешней форме этот кристаллический агрегат приближается к шару, но поверхность его является неровной и покрыта множеством граней составляющих его кристаллов. В силу этого сферолиты оказываются близки как к кристаллу (растут из одного зародыша), так и к кристаллическим агрегатам (из-за своей неоднородной структуры).