

Структурно-физические закономерности в механизме и кинетике образования кристаллов пьезоэлектриков и сегнетоэлектриков из жидкой фазы

© Б.И. Кидяров

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

E-mail: kidyarov@isp.nsc.ru

Исследованы закономерности кинетики образования из растворов электролитов нецентросимметричных (НЦС) кристаллов около 50 солей $M-N$ -электролитов. Множество „произведение растворимости–предельное переохлаждение растворов“ $\{SP-\Delta T_m\}$ для НЦС-кристаллов разделено на девять характерных таксонов, для кристаллов которых выявлены и сопоставлены закономерности их роста и образования. Показано, что минимальные ΔT_m наблюдаются для растворов кристаллов, которые имеют незначительные „ацентричные“ свойства. Более высокие ΔT_m наблюдаются для растворов НЦС-кристаллов, относящихся одновременно к структурам потенциальных сегнетоэластиков и обладающих высокими „ацентричными“ свойствами. Предложенная таксономия электролитов позволяет прогнозировать условия выращивания совершенных кристаллов для фундаментальной и прикладной физики.

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

PACS: 64.70.D-, 64.60.Q-, 61.50.Ks

1. Введение

Образование и рост кристаллов из жидкой фазы предопределяются свойствами, структурой и физическим состоянием как жидкой, так и образующейся твердой фазы [1]. Тем не менее структурно-физический аспект спонтанной кристаллизации фактически выпал из фундаментальных анализов процесса кристаллогенезиса [1,2]. Кинетика гомогенного образования кристаллов из микрообъемов жидкой фазы вполне удовлетворительно описывается „капиллярной“ теорией нуклеации [2]. Хотя различные варианты сложного многостадийного механизма фазового перехода жидкость–твердая фаза уже частично изучались и обсуждались в отдельных работах, до сих пор наши экспериментальные знания о специфике воздействия структуры на кинетику и другие закономерности образования кристаллов ограничены как явно недостаточным числом объектов, так и методами их исследования [3]. Взаимосвязь структура–свойство более четко выявлена для кристаллического твердого тела, имеющего структуру дальнего порядка. В этом случае имеется однозначная взаимосвязь структуры и набора физических свойств кристаллов [4]. Однако важной характеристикой состояния твердого тела одновременно является величина его ключевых физических свойств. Ранее роль структурных и физических аспектов в процессах кристаллизации и роста кристаллов из растворов была частично изучена и обсуждена в наших работах [1,5–6]. Здесь мы рассмотрим эти вопросы на примере изучения кинетики нуклеации и закономерностей кристаллизации ~ 50 нецентросимметричных (НЦС) солей из раствора $M-N$ -электролитов.

2. Таксономия электролитов

Известно, что качество кристаллов, выращиваемых из растворов, существенно предопределяется величиной поверхностного энтропийного фактора α , зависящего от концентрации соли [7]. Соответственно первым параметром, определяющим механизм и результаты кристаллогенезиса из растворов, является растворимость соли, которая для роста совершенных кристаллов должна быть не менее 5 mass.%. Более точными характеристиками раствора являются величины произведения растворимости соли (SP) и коэффициента активности электролита ($\gamma_{\pm s}$) [8]. По концентрационной зависимости $\gamma_{\pm s}$, согласно расширенной теории Дебая–Хюккеля (ДХ), рассчитывается параметр q , который по нашему определению, фактически является степенью отклонения реального раствора от его идеальной электростатической модели [5,8]

$$\lg \gamma_{\pm s} = -A_d |z^+ z^-| \sqrt{I} / (1 + C \sqrt{I}) + |z^+ z^-| \lg [1 + B(1 + 0.1I)^q - B]. \quad (1)$$

Здесь A_d , B , C — константы, $B = 0.75 - 0.065q$, $C = 1 + 0.055q \exp(-0.023I^3)$, z^+ и z^- — заряд катиона и аниона, c_i , γ_i — концентрация и коэффициент активности, i — компонента, I — ионная сила раствора ($I = 0.5 \sum c_i \cdot z_i^2$), q — коэффициент Мейснера и Кустика.

Параметром электростатической идеальности электролита необходимо принять величину $e^{-|q|}$. При $q = 0$ $e^{-|q|} = 1$, и электролит является идеальным по ДХ. Если $q > 0$, то $e^{-|q|} < 1$, и электролит имеет положительные отклонения от идеальности. Аналогично если $q < 0$,

то $e^{-|q|} = < 1$, а электролит имеет отрицательные отклонения от идеальности. Используя данные работы [8], мы показали, что параметр q пропорционален $\lg SP$, так что для электролитов, имеющих общий катион или анион, функции $q = F(SP)$ образуют пучок прямых линий, пересекающихся в одном фокусе (узле) при одних и тех же малых положительных значениях $\lg SP$ (~ 1.8) и q ($\sim 0.5-1$) [5]. Относительное постоянство координат фокуса по параметрам SP , q для всех $M-N$ -электролитов позволило нам все соли и их растворы разделить на три крупных таксона A, B, C : 1) малорастворимые соли (A), растворы с отрицательным отклонением от идеальности ($\lg SP < -0.5$, $q < -0.5$); 2) среднерастворимые соли (B), идеальные по ДХ растворы ($-0.5 < \lg SP < 2.5$, $q \approx -0.45-0.95$); 3) сильнорастворимые соли (C), растворы с положительным отклонением от идеальности ($\lg SP > 2.5$, $q > 1$). Отметим также, что координаты фокуса $SP-q$ дают количественную оценку границы полной гидратации (сольватации) электролитов, т.е. концентрации электролита (SP), при которой все молекулы воды включены в гидратные оболочки ионов соли [9]. При этом растворы A имеют структуру, подобную структуре воды, а структура растворов C с высокой концентрацией соли подобна структуре расплава самой соли или ее кристаллогидрата [9].

3. Кинетика образования НЦС-кристаллов в растворах $M-N$ -электролитов

Из 150 электролитов, для которых нами проведены статистические исследования их кристаллизации из растворов, ~ 50 солей имеют НЦС-структуру [5]. Выявлено, что величины переохлаждения растворов (ΔT) имеют значительный разброс и существенно зависят от верхней температуры нагрева раствора (T^+), природы электролита и физического состояния (структуры) твердой фазы [1,5]. На рис. 1 для примера представлены зависимости наименьшей температуры начала кристаллизации T_c от температуры T^+ 11–40 проб растворов ацентричных кристаллических фаз солей NH_4F (C_{6v} , слабый ацентрик), NH_4ClO_4 (C_{2v} , слабый ацентрик) и KH_2PO_4 (D_{2d} , средний ацентрик). Видно, что предельные переохлаждения растворов перхлората аммония ($\Delta T_m = T_0 - T_c$) мало зависят от T^+ и являются наименьшими ($\Delta T \sim 11^\circ C$) среди НЦС-электролитов (рис. 1, кривая 1). Для большинства электролитов переохлаждения ΔT немонокотноно возрастают с увеличением T^+ , и ΔT_m достигает $72^\circ C$ для растворов дигидрофосфата калия (KDP) (рис. 1, кривая 3a). Однако ветвь линии 3b относится на рисунке к кристаллизации льда (H_2O). Для более высоких температур насыщения растворов KDP ($T_0 > 60^\circ C$) температура начала кристаллизации льда T_c опускается до $-25^\circ C$, а ΔT_m растворов KDP достигает $> 85^\circ C$.

С другой стороны, для некоторых солей с малым анионом (F^- , OH^-) наблюдается обратная зависимость

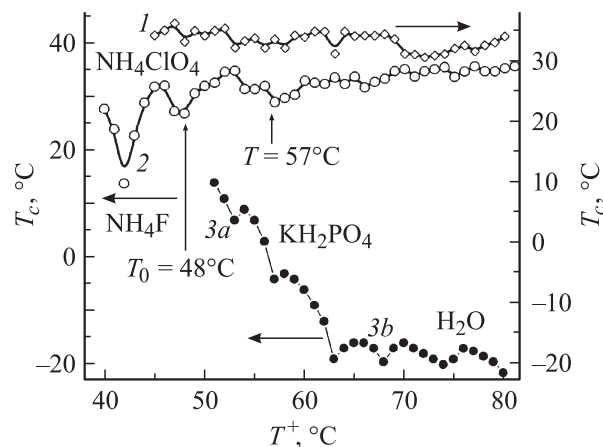


Рис. 1. Зависимость температуры начала кристаллизации T_c растворов солей от температуры T^+ . 1 — NH_4ClO_4 , 2 — NH_4F , 3 — KH_2PO_4 . T_0 — температура насыщения растворов, N — число проб. Кривые 1–3: $T_0 = 47, 48, 50^\circ C$ ($N = 12, 11, 40$).

$T_c = f(T^+)$. Например, T_c растворов NH_4F возрастает с увеличением T^+ (рис. 1, кривая 2). В этом случае после растворения и выдержки растворов в перегретом состоянии T^+ их дополнительное выдерживание в переохлажденном состоянии T^- в течение 10 h позволяет построить продолжение кривой 2 (рис. 1) в область метастабильного состояния (от $T_0 = 48$ до $T^- = 40^\circ C$). Эта граница метастабильности является также немонотонной, а максимальное переохлаждение раствора NH_4F достигает $48 - 13.8 = 34.2^\circ C$.

Таким образом, все зависимости $T_c = F(T^+)$ являются немонотонными, имеющими три вида этой функции: 1) в среднем постоянную, 2) возрастающую или 3) убывающую. Определяемое в каждой серии экспериментов ΔT_m^- является вторым информативным параметром в последующем обобщении результатов исследований кинетики кристаллизации растворов электролитов. По достигаемой величине ΔT_m^- все растворы также могут быть разделены на три группы: I — величина $\Delta T^- = F(T^+)$ возрастает и достигает $\Delta T_m^- = 80-100^\circ C$; II — величина $\Delta T^- = F(T^+)$ возрастает и достигает $\Delta T_m^- = 30-80^\circ C$; III — величина $\Delta T^- = F(T^+)$ колеблется с разбросом $3-8^\circ C$, оставаясь в среднем постоянной, а максимальное значение ΔT_m^- составляет $6-28^\circ C$ [1,5]. При этом чем ниже уровень ΔT_m^- , тем меньше влияние перегрева на достигаемые переохлаждения. Более высокие величины ΔT_m^- достигаются обычно в растворах солей с поливалентными ионами $M-N$ -электролитов. Однако и среди электролитов 3–1 часто встречаются невысокие и средние значения ΔT_m их растворов $\sim 20-50^\circ C$ [1,5]. Отметим также, что в каждой группе (I–III) встречаются соли, содержащие различные катионы. В то же время соединения иодидов, перхлоратов, перренатов, оксалатов, как правило, относятся к солям группы III.

4. Структурно-физический фактор в образовании и росте НЦС-кристаллов

На основе совокупности предельных ΔT_m и известных данных по SP [8] для > 50 НЦС-солей проведена таксономия множества $\{SP - \Delta T_m\}$ на $3 \cdot 3 = 9$ областей и дано сопоставление кристаллизационных свойств растворов этих таксонов со структурой кристаллов, образующихся в них (рис. 2). Здесь линия 1–1 является фокусом пучка линий $\{q - SP\}$ для электролитов с общими ионами. Полосы *A*, *C* содержат точки с широким интервалом отрицательных или положительных отклонений q , а полоса *B* — идеальные по ДХ электролиты. Таким образом, в отличие от полос *A*, *C* любые электролиты групп I–III, относящиеся к *B*-типу, имеют узкий интервал величин SP и q . Все девять таксонов содержат неодинаковое число солей, кристаллы которых относятся к различным точечным группам симметрии. Однако в настоящее время в большей мере изучена кристаллизация растворов в полосах *A* и *B*.

Распределение кристаллов, имеющих различные по величине „ацентричные“ свойства, также неоднородно внутри девяти таксонов. Кристаллы ромбической симметрии, $2mm$, 222 , тетрагональной сингонии, 42^-m , $P422$ — сильные ацентрики; кристаллы кубической сингонии, 43^-m , 23 — средние ацентрики, они расположены в группах I, II электролитов, а их $\Delta T_m > 50^\circ\text{C}$. Сильные ацентрики кристаллов гексагональной сингонии $6mm$ расположены в группах I, II солей, в то время как их слабые ацентрики — в группе III. Тригональные и

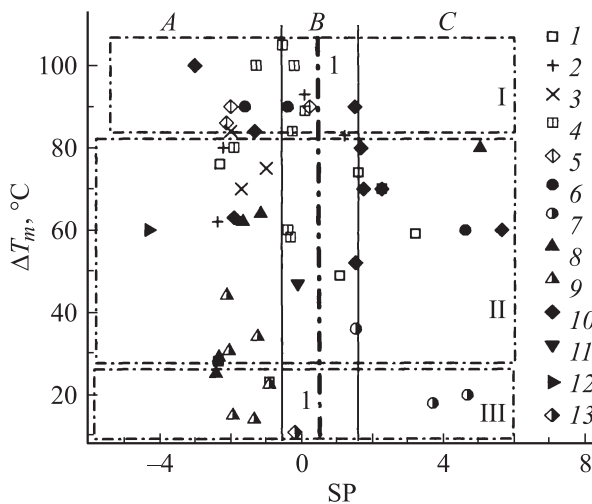


Рис. 2. Нечетное множество парных значений $\{lg SP - \Delta T_m\}$ для НЦС-кристаллов 1–1, 2–1, 1–2, 3–1 электролитов и его таксономия. Точки 1–5 соответствуют неполярным, точки 6–13 полярным структурам: 1 — 43^-m , 2 — 23 , 3 — 42^-m , 4 — $P422$, 5 — 222 , 6 — $6mm$ (сильный ацентрик), 7 — $6mm$ (слабый ацентрик), 8 — $3m$ (сильный ацентрик), 9 — $3m$ (слабый ацентрик), 10 — $2mm$, 11 — $3, C_3$, 12 — $1, C_1$, 13 — $2mm$ (слабый ацентрик).

триклинные кристаллы $3m$, $3, I$ — сильные ацентрики, они расположены в группе II, а их слабые ацентрики — снова в группе III солей. При этом кристаллы симметрии $2mm$, 222 , $3m$, $3, I$ — являются одновременно сегнетоэластиками, а кристаллы симметрии $6mm$, 43^-m , 23 — параэластиками.

Таким образом, можно отметить следующее.

1) На рис. 2 кристаллы располагаются преимущественно в одной либо в двух областях (I–III) или в одной либо в двух полосах *A*–*C*.

2) Минимальные ΔT_m^- наблюдаются для растворов солей группы III, из которых в основном образуются кристаллы $6mm$, $3m$, $2mm$, имеющие слабые ацентричные свойства и не претерпевающие структурных либо перитектических фазовых превращений, а также разложения кристаллогидратов.

3) Наиболее глубокие переохлаждения растворов наблюдаются для солей НЦС-кристаллов, являющихся преимущественно сильными „ацентриками“ либо относящихся к электролитам 2–2 и имеющих НЦС-структуру D_2, D_4 .

4) В таксоне II располагаются кристаллы солей со всеми выделенными НЦС-структурами, в том числе обладающие высокими „ацентричными“ свойствами. Скорость нуклеации и скорость роста кристаллов повышены для солей группы III-C и наиболее понижены для солей группы I-A.

Условия выращивания совершенных centrosymmetричных и НЦС-кристаллов, расположенных в девяти таксонах, примерно идентичны [1,5]. Дополнительной спецификой для НЦС-полярных кристаллов является образование полярных, в том числе синтетических полидвойников, сегнетоэлектрических доменов с резко различной зависимостью скоростей роста в том или ином полярном направлении. Сегнетоэластичные НЦС-кристаллы обладают также большей склонностью к почкованию и образованию сростков. Показано, что дефектообразование в кристаллах, образующихся из чистых растворов солей выделенных девяти групп, весьма различно и обусловлено спецификой поверхностной шероховатости на фронте кристаллизации (гранях кристалла) для этих солей [5,7]. Качеством (совершенством) выращиваемых кристаллов можно управлять путем изменения (подбора) определенного состава исходного раствора и скорости его охлаждения-нагрева [5]. Значение структурно-физической группы и набора свойств кристалла позволяет дополнительно заранее предвидеть его расположение на графике $\{SP - \Delta T_m\}$ и, следовательно, ограничить область поиска оптимальной технологии роста из растворов образцов приемлемого качества.

В итоге для кристаллов из множества $\{(A-B-C) \times (I-II-III)\}$ нами впервые показано следующее.

1) Вследствие высокой устойчивости пересыщенных растворов солей группы I-B ($\Delta T_m \approx 81-100^\circ\text{C}$), средней растворимости и близости к идеальным растворам их

совершенные кристаллы легко выращиваются разнообразными методами, в том числе даже ускоренными методами при интенсивном перемешивании раствора [5].

2) Кристаллы группы II солей могут быть выращены только из многокомпонентных растворов, содержащих один или два добавочных макро- и микрокомпонента.

В чистых растворах этих солей наблюдается рост несовершенных кристаллов, имеющих многочисленные микровключения раствора, нерегулярные грани, двойники и дефекты упаковки. Вводимый в раствор макрокомпонент должен увеличивать растворимость целевой соли из группы A и менять структуру электролита от структуры, характерной для воды, к кристаллической. С другой стороны, для растворов группы C такая добавка должна несколько понижать растворимость целевой соли. Введение добавочного микрокомпонента должно способствовать росту совершенных кристаллов с гладкими гранями, а также образованию требуемой кристаллической модификации целевой соли. Принципы подбора этих компонентов индивидуальны для каждой соли и ранее отмечены нами на конкретных примерах [5].

3) Для выращивания совершенных кристаллов солей группы III с пониженной устойчивостью пересыщенных растворов ($\Delta T_m \approx 11-28^\circ\text{C}$) необходима особо прецизионная регулировка температуры с точностью до $0.01-0.001^\circ\text{C}$ либо использование многокомпонентных растворов из реактивов особой степени чистоты. Это обусловлено низкой стабильностью их пересыщенных растворов, вторичной нуклеацией паразитных кристаллов, повышенной скоростью роста высокоиндексных граней, почкованием, образованием различных несовершенных кристаллов: двойников, дендритов, нерегулярных сростков, содержащих микровключения растворителя на межкристаллитных границах.

Устойчивость пересыщенных растворов групп I и II солей существенно повышается путем термообработки и перекристаллизации при заданных температурах [5]. Кроме того, для растворов группы II солей наиболее часто необходимо введение в раствор добавочного микрокомпонента, частично адсорбирующегося на гранях кристаллов, способствующего структурированию переходного поверхностного межфазного слоя жидкость–кристалл и послойному росту грани без включений растворителя.

5. Обсуждение результатов

Чрезвычайно большой разброс ширины области метастабильного состояния переохлажденных $M-N$ -электролитов ($\Delta T_m = 11-100^\circ\text{C}$) для НЦС-кристаллов обусловлен в том числе образованием их зародышей с различной кристаллической структурой, а также возможными их фазовыми превращениями в течение нано- и микроразмерного этапа кристаллогенезиса [3]. Следует признать также, что теоретические аспекты воздействия структурно-физических факторов на процессы

образования и роста кристаллов из растворов пока в должной мере не разработаны. Учитывая дополнительно большой интервал растворимости различных солей, мы наблюдаем разнообразные условия роста несовершенных и совершенных кристаллов из множества $\{(A-B-C) \times (I-II-III)\}$. Поэтому априорный прогноз условий роста совершенных НЦС-кристаллов солей из многокомпонентных растворов возможен только при учете наличия девяти специфических таксонов этого множества и обязательном знании трех-четырёх информативных кристаллизационных параметров: SP , ΔT_m , структуры, а также величины „ацентричных“ свойств кристаллов. На основе предложенной методологии и с учетом индивидуальных свойств конкретных солей нами разработаны технологии роста ряда совершенных НЦС-кристаллов из растворов электролитов для целей фундаментальной и прикладной физики, нелинейной оптики, акустоэлектроники и оптоэлектроники [5].

Список литературы

- [1] Б.И. Кидяров. Изв. РАН. Сер. физ. **71**, 1414 (2007).
- [2] В.П. Скрипов, В.П. Коверда. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. Наука, М. (1984). 230 с.
- [3] Е.Г. Цветков, Б.И. Кидяров. Зап. Рос. минерал. о-ва. **136**, 7, 66 (2007).
- [4] Б.И. Кидяров, В.В. Агучин. Изв. вузов. Материалы электрон. техн. **2**, 72 (2007).
- [5] V.I. Kidyarov, J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. **13**, 51 (2003).
- [6] Б.И. Кидяров. Первый Междунар. симп. „Плавление-кристаллизация металлов и оксидов“ (МСМО-2007). Тр. симп. ИПО ПИ ЮФУ, Ростов н/Д (2007). С. 94.
- [7] K. Sangwal. Prog. Cryst. Growth Charact. **19**, 189 (1989).
- [8] В.Н. Кумок, О.М. Кулешова, Л.А. Карабин. Произведения растворимости. Наука, Новосибирск (1983). 267 с.
- [9] К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Химия. Л. (1976). С. 122.