

Морфологическая фазовая диаграмма неравновесно растущего сферического кристалла в случае квадратичной зависимости скорости роста от пересыщения

© Л.М. Мартюшев, И.Е. Кузнецова, А.С. Назарова

Институт промышленной экологии Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: mlm@esko.uran.ru

(Поступила в Редакцию 23 марта 2004 г.)

Впервые с помощью линейного анализа на морфологическую устойчивость и принципа максимума производства энтропии рассчитана полная морфологическая диаграмма для неравновесно растущего из раствора шарообразного зародыша при квадратичной зависимости локальной скорости роста от пересыщения. Проведено сравнение результатов с полученными ранее данными по росту сферической частицы при линейной зависимости скорости роста от пересыщения.

1. Введение

Вопросы, связанные с морфологической устойчивостью и явлением сосуществования различных кристаллических форм при неравновесной кристаллизации, относятся к числу важных как с теоретической, так и с технологической точки зрения [1–3]. Одной из интересных задач, возникших в последнее время, является разработка метода, с помощью которого можно было бы рассчитывать и предсказывать вид полной морфологической фазовой диаграммы (с границами метастабильных и лабильных областей). В работах [4,5] для решения этой задачи предложено использовать принцип максимальной производства энтропии совместно с линейным анализом на морфологическую устойчивость. Основной идеей этих работ является то, что использование принципа максимума производства энтропии [6–8] приводит к нахождению не спинодали (точки неустойчивости по отношению к бесконечно малым возмущениям), а бинодали неравновесного морфологического перехода (точки неустойчивости по отношению к малым, но конечным возмущениям).

С помощью данного подхода ранее была рассмотрена наиболее простая задача о росте сферического и цилиндрического кристалла в предположении бесконечно быстрых кинетических процессов на поверхности (диффузионный режим) [4,5]. В последующих работах этот подход был распространен на кристаллизующиеся системы с произвольной кинетикой поверхностных процессов при линейной зависимости локальной скорости роста от пересыщения для сферической [9] и цилиндрической геометрии [10,11]. Обнаружено, что режим роста кристалла оказывает существенное влияние на вид морфологической диаграммы; в частности, при росте сферической частицы в кинетическом и промежуточном режиме число фаз, существующих при одних и тех же условиях кристаллизации, может быть неограниченно большим, тогда как при диффузионном режиме оно оказывается ограниченным только двумя.

Однако помимо линейной зависимости скорости роста от пересыщения достаточно распространенным случаем при кристаллизации является также квадратичная зависимость (например, при дислокационном механизме роста при небольших пересыщениях) [12,13]. Поэтому отдельное исследование морфологической устойчивости в этом случае представляется достаточно важным и интересным.

Цель настоящей работы — рассмотрение задачи морфологического отбора при неравновесном изотропном росте шарообразного кристалла с произвольной скоростью кинетических процессов на границе кристалл–раствор при квадратичной зависимости локальной скорости роста от пересыщения.

Работа состоит из трех частей. В первой рассмотрен классический линейный анализ на морфологическую устойчивость, который, однако, ранее не проводился для рассматриваемой задачи роста кристалла из раствора. Во второй и третьей частях с использованием полученных в первой части результатов впервые проведен расчет производства энтропии при кристаллизации и построены морфологические фазовые диаграммы неравновесного роста кристалла.

2. Линейный анализ на морфологическую устойчивость

Линейный анализ на морфологическую устойчивость при квадратичной зависимости скорости роста от пересыщения был выполнен ранее лишь в случае роста сферической частицы из расплава [14]. В случае роста слабо искаженной сферической частицы из раствора решение задачи имеет математические особенности, поэтому кратко приведем его далее.

Рассматривается рост сферической частицы из раствора. Считается, что свободная поверхностная энергия и кинетический коэффициент изотропны. Перенос вещества описывается с помощью уравнения Лапласа,

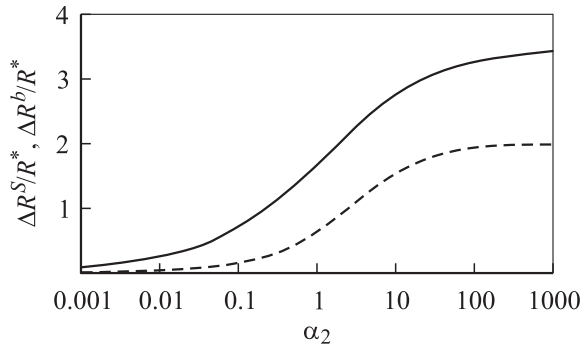


Рис. 1. Разница между радиусами спинодалей $\Delta R^S/R^*$ (сплошная линия) и бинадалей $\Delta R^b/R^*$ (штриховая линия) в зависимости от параметра α_2 . Разница рассчитана между радиусами, найденными в случае квадратичной и линейной зависимостей скорости роста от пересыщения. $l = 2$.

т. е. считается, что движущие силы малы [15]

$$\left| \frac{C_\infty - C_{\text{int}}}{C - C_{\text{int}}} \right| \leq \left| \frac{C_\infty - C_0}{C - C_0} \right| \ll 1, \quad (1)$$

где C — плотность кристалла; $C_\infty, C_{\text{int}}, C_0$ — концентрации растворенного вещества вдали от кристалла, у поверхности произвольного типа и равновесная концентрация вблизи плоской границы соответственно.

Предполагается, что произвольное малое искажение сферы можно разложить в ряд по сферическим гармоникам, и рассматривается поведение единственной сферической гармоники Y_{lm} .

Концентрация в растворе $c(r, \varphi, \theta)$ удовлетворяет следующим граничным условиям:

$$c(\infty) = C_\infty, \quad (2)$$

$$V \equiv \dot{R} + \delta Y_{lm} = \frac{D}{C} \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_\rho = \beta_2 \frac{(C_{\text{int}} - C_{\text{int eq}})^2}{C}, \quad (3)$$

где $\rho = R(t) + \delta(t)Y_{lm}(\varphi, \theta)$ — уравнение поверхности возмущенной сферы, R — радиус невозмущенной частицы, δ — амплитуда возмущения, V — локальная скорость роста, $\dot{R} \equiv dR/dt$, $\dot{\delta} \equiv d\delta/dt$, φ и θ — сферические координаты, D — коэффициент диффузии, β_2 — кинетический коэффициент кристаллизации, $C_{\text{int eq}} = C_0(1 + \Gamma K)$ — равновесная концентрация растворенного вещества вблизи поверхности произвольного типа (в линейном порядке теории возмущений равна $C_0(1 + 2\Gamma/R + (l-1)(l+2)\Gamma\delta Y_{lm}(\varphi, \theta)/R^2)$ [15]), Γ — капиллярная длина, пропорциональная поверхностному натяжению, K — кривизна поверхности, $C_{\text{int}} \equiv c|_\rho$.

Граничное условие (3) записано в предположении, что концентрация растворенного вещества пренебрежимо мала по сравнению с плотностью кристалла; данное предположение значительно упрощает решение задачи, при этом оно хорошо выполняется для многих реальных кристаллизующихся из растворов систем.

Решение сформулированной выше задачи приводит к следующему результату:

$$c(r, \Theta, \varphi) = C_\infty - \frac{R}{r}(C_\infty - C_0) \times \left(1 - \frac{R^*}{R} \left(1 + \frac{\chi\alpha_2}{2} \right) \right) - \frac{R^l}{r^{l+1}} \frac{(C_\infty - C_0)\delta Y_{lm}}{1 + \frac{l+1}{\chi}} \times \left[\left(1 - \frac{R^*}{R} \left(1 + \frac{\chi\alpha_2}{2} \right) \right) \left(1 + \frac{2}{\chi} \right) - \frac{1}{2} \frac{R^*}{R} (l-1)(l+2) \right], \quad (4)$$

где введены безразмерные параметры

$$\alpha_2 = \frac{D}{\beta_2} \frac{1}{R^*(C_\infty - C_0)},$$

$$\chi = -1 + \sqrt{1 + \frac{4}{\alpha_2} \frac{R}{R^*} \left(1 - \frac{R^*}{R} \right)},$$

$R^* = 2\Gamma/\Delta$ — критический зародыш новой фазы [15], $\Delta = (C_\infty - C_0)/C_0$ — относительное пересыщение.

Из (3) и (4) можно получить

$$\dot{R} = \frac{D}{CR} (C_\infty - C_0) \left(1 - \frac{R^*}{R} \left(1 + \frac{\alpha_2 \chi}{2} \right) \right), \quad (5)$$

$$\delta = \frac{D}{C} \frac{(C_\infty - C_0)\delta}{R^2 \left(\frac{l+1}{\chi} + 1 \right)} \times (l-1) \left[1 - \frac{R^*}{R} \left(1 + \frac{\chi\alpha_2}{2} + \frac{(l+1)(l+2)}{2} \right) \right]. \quad (6)$$

Приравнявая δ нулю, видим, что, как следует из выражения (6), возмущение будет возрастать, если радиус кристалла будет больше критического размера

$$R^S = \left[\left(\frac{(l+1)(l+2)}{2} + 1 \right) + \sqrt{\alpha_2 \frac{(l+1)(l+2)}{2}} \right] R^*. \quad (7)$$

Выражение (7) с учетом метода определения является уравнением спинодали (точки потери устойчивости относительно возмущений формы с бесконечно малой амплитудой) морфологического перехода: устойчивый (шарообразный) рост — неустойчивый („дендритоподобный“, „скелетный“) рост.

На рис. 1 показано различие между критическим размером R^S и радиусом спинодали в случае линейной кинетики присоединения, найденным в работе [9]. Как видно, нелинейность в (3) приводит к увеличению радиуса потери устойчивости R^S . Такое поведение может быть объяснено тем, что при относительно небольших пересыщениях (как раз здесь и рассматриваемых) значение скорости роста в случае ее линейной зависимости от пересыщения будет больше, чем при квадратичной. Поскольку локальная скорость роста является основным дестабилизирующим фактором, ответственным за потерю морфологической устойчивости [14,15], при рассматриваемой квадратичной зависимости кристалл может дольше оставаться устойчивым.

3. Термодинамический анализ на морфологическую устойчивость

Применим термодинамический подход к анализу сформулированной выше задачи.

Локальное производство энтропии элемента объема $r^2 d\Omega dr$, непосредственно примыкающего к границе кристалла ρ и ограниченного телесным углом $d\Omega$, запишется в виде [5,9]

$$\Sigma \sim \frac{C^2 V^2}{C_{int} D} r^2 dr d\Omega. \quad (8)$$

Найдем разность ($\Delta\Sigma$) между производствами энтропии в случаях роста возмущенного и невозмущенного сферического кристалла. С использованием (8) выражение для $\Delta\Sigma$ может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \Delta\Sigma &\sim \frac{C^2}{D} \left\{ \frac{V^2 \rho^2}{C_{int}} - \frac{\dot{R}^2 R^2}{C_R} \right\} dr d\Omega \\ &= \frac{C^2 R \dot{R}}{C_R D} \left\{ 2Y_{lm}(R\delta + \dot{R}\delta) - R\dot{R} \left(1 - \frac{C_R}{C_{int}} \right) \right\} dr d\Omega, \quad (9) \end{aligned}$$

где C_R — концентрация раствора вблизи шарообразной частицы, исходя из (4) равная $C_0 + (C_\infty - C_0)(1 + 0.5\alpha_2\chi)R^*/R$.

Подставив (5), (6) в (9), получим

$$\begin{aligned} \Delta\Sigma &\sim \frac{(l+1)\chi}{(l+1+\chi)} \left[1 - \frac{R^*}{R} \left(1 + \frac{\chi\alpha_2}{2} + \frac{(l+1)(l+2)}{2} \right) \right] \\ &+ \left[1 - \frac{R^*}{R} \left(1 + \frac{\chi\alpha_2}{2} \right) \right] - \frac{(l-1)\chi\Delta \left[1 - \frac{R^*}{R} \left(1 + \frac{\chi\alpha_2}{2} \right) \right]}{4(l+1+\chi) \left[1 + \frac{\Delta R^*}{R} \left(1 + \frac{\chi\alpha_2}{2} \right) \right]} \\ &\times \left\{ l+2 + \frac{2}{\chi} \left(\frac{R}{R^*} - 1 - \frac{\chi\alpha_2}{2} \right) \right\}. \quad (10) \end{aligned}$$

Численный анализ соотношения (10) показал, что функция $\Delta\Sigma$ в области определения $[R^*, R^S]$ является возрастающей и пересекает нуль при размере сферического кристалла, равном R^b . Таким образом, при размере кристалла, большем R^b , локальное производство энтропии вблизи возмущенной поверхности оказывается больше производства энтропии вблизи невозмущенной поверхности кристалла. Следуя работам [4,5,9–11], данную точку будем считать бинодалию изучаемого морфологического перехода.

График зависимости R^b от параметра α_2 приведен на рис. 2. Он построен с помощью численного решения уравнения $\Delta\Sigma = 0$ в пакете MathCAD. Из рис. 2 следует, что с ростом α_2 радиус бинодали R^b изменяется в относительно небольшом диапазоне, и это изменение наиболее значительно для α_2 вблизи 1.

В приближении $\Delta \ll 1$ можно пренебречь третьим слагаемым в выражении (10); тогда на интервале возможного изменения радиуса шара $[R^*, R^S]$ значение R^b

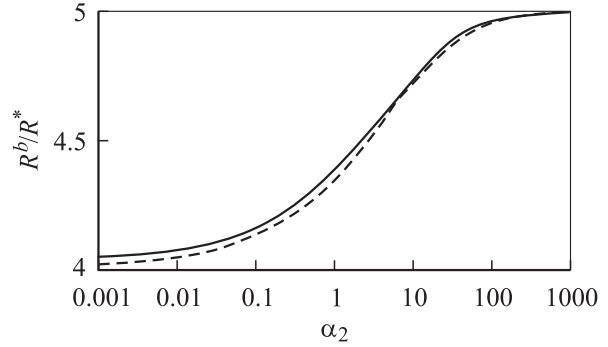


Рис. 2. График зависимости R^b (в единицах R^*) от параметра α_2 . Сплошная линия — численное решение уравнения $\Delta\Sigma = 0$, где $\Delta\Sigma$ определена в (10). Штриховая линия построена с использованием аналитического выражения для радиуса бинодали (11). Графики построены для $\Delta = 0.02$, $l = 2$.

удается найти явно

$$\begin{aligned} R^b &= R^* \left\{ 1 + \frac{l-1}{8l^2} \left[4l(l+1)(l+2) - \alpha_2(l+1) \right. \right. \\ &\left. \left. + \sqrt{\alpha_2^2(l+1)^2 + 8\alpha_2 l(l^2-1)(l+2)} \right] \right\}. \quad (11) \end{aligned}$$

Из рис. 2 видно, что приближение (11) позволяет описать точное численное решение уравнения $\Delta\Sigma = 0$ для малых пересыщений с хорошей точностью. Действительно, для $\Delta \leq 0.1$ отличие R^b , определенного выражением (11), от численного решения уравнения $\Delta\Sigma = 0$ составляет не более 4%, причем наибольшее расхождение наблюдается для больших номеров возмущающих гармоник при диффузионном режиме роста.

Необходимо отметить (рис. 1), что, как и в случае потери устойчивости по отношению к бесконечно малому возмущению, нелинейность в кинетике присоединения приводит к увеличению радиуса бинодали (в расчете использованы результаты [9]).

В приближении бесконечно быстрой поверхностной кинетики ($\alpha_2 \rightarrow 0$) уравнение (11) преобразуется к виду

$$R^{b \text{ diff}} = (2l)^{-1} R^* [l^3 + 2l^2 + l - 2].$$

Данный радиус бинодали $R^{b \text{ diff}}$ совпадает с полученным ранее в работе [5].

При кинетическом режиме роста ($\alpha_2 \rightarrow \infty$) радиус бинодали R^b выходит на асимптотическое значение $R^{b \text{ kin}}$

$$R^{b \text{ kin}} = R^* (l^2 + l - 1).$$

4. Морфологические диаграммы неравновесно растущего сферического кристалла

Полученные уравнения для спинодали (7) и для бинодали (11) можно использовать для построения полных морфологических диаграмм (см., например, рис. 3). Вид-

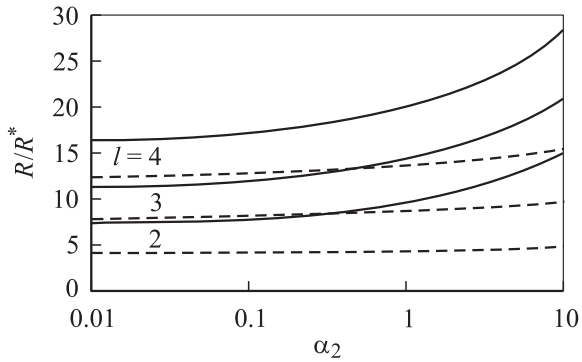


Рис. 3. Зависимость радиусов бинадали и спинодали в единицах R^* от параметра α_2 для различных l . Штриховые линии — бинадали, сплошные линии — спинодали.

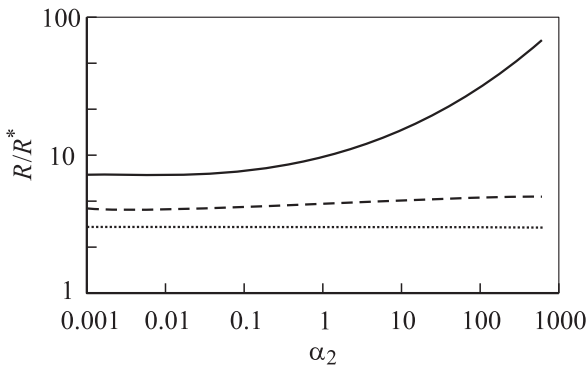


Рис. 4. Зависимости радиусов R^S , R^b и R^l от параметра α_2 . Радиус R^S — сплошная линия, R^b — штриховая линия, R^l — пунктирная линия. Графики построены для $l = 2$.

но, что в диффузионной области ($\alpha_2 < 0.1$) метастабильные области, соответствующие различным гармоникам, не пересекаются. В переходной области ($0.1 < \alpha_2 < 1$) бинадаль гармоники $(l+1)$ и спинадаль гармоники l пересекаются, в результате чего метастабильные области соседних гармоник перекрываются. При дальнейшем увеличении α_2 возможно перекрытие трех и более метастабильных областей. Как следствие в промежуточном и кинетическом режиме в случае роста шара возможны одновременное существование и развитие из шарового зародыша большого числа кристаллов разной формы — морфологических фаз (так, например, для $\alpha_2 = 150$ возможно сосуществование шести морфологических фаз, а для $\alpha_2 = 1000$ — девяти).

Исследуем, как изменяется масса кристалла вблизи морфологического перехода сферическая частица — частица с развивающимися возмущениями. Для этого рассмотрим разность между приростом массы кристалла (или, другими словами, потоком вещества, поступающим из раствора к кристаллической поверхности) в возмущенном $(dN/dt)_p$ и невозмущенном $(dN/dt)_n$ случаях. Как и в предыдущем случае, данное изменение будем рассчитывать за единицу времени для элемента объема $r^2 d\Omega dr$ вблизи кристаллической поверхности.

В результате получим

$$\begin{aligned} & (dN/dt)_p - (dN/dt)_n \\ &= (CV\rho^2 - CR\dot{R}^2)drd\Omega \sim (2R\delta + R\delta)Y_{lm}drd\Omega \\ &\sim (l-1)\chi\left(\frac{R}{R^*} - 1 - \frac{\alpha_2\chi}{2} - \frac{(l+1)(l+2)}{2}\right) \\ &+ 2(l+1+\chi)\left(\frac{R}{R^*} - 1 - \frac{\alpha_2\chi}{2}\right). \end{aligned} \quad (12)$$

Данная разность является возрастающей функцией радиуса кристалла R и обращается в нуль в точке

$$R^l = 0.5R^*(l+1). \quad (13)$$

Интересно отметить, что в отличие от случая, рассмотренного в [9], R^l не зависит от режима роста и является функцией только возмущающей гармоники.

График зависимостей радиусов R^S , R^b и R^l от α_2 приведен на рис. 4. Из него видно, что при любом режиме роста размер, начиная с которого кристалл с возмущенной поверхностью увеличивает массу с большей скоростью, чем с возмущенной, всегда меньше радиуса бинадали. Как следствие в точке морфологического

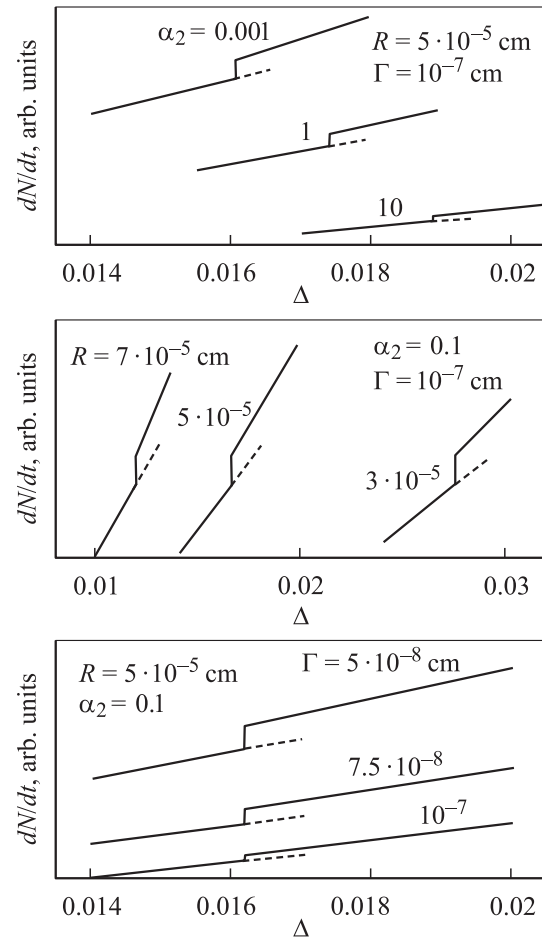


Рис. 5. Зависимости скорости наращивания массы dN/dt от пересыщения Δ вблизи точки морфологического перехода. $l = 2$.

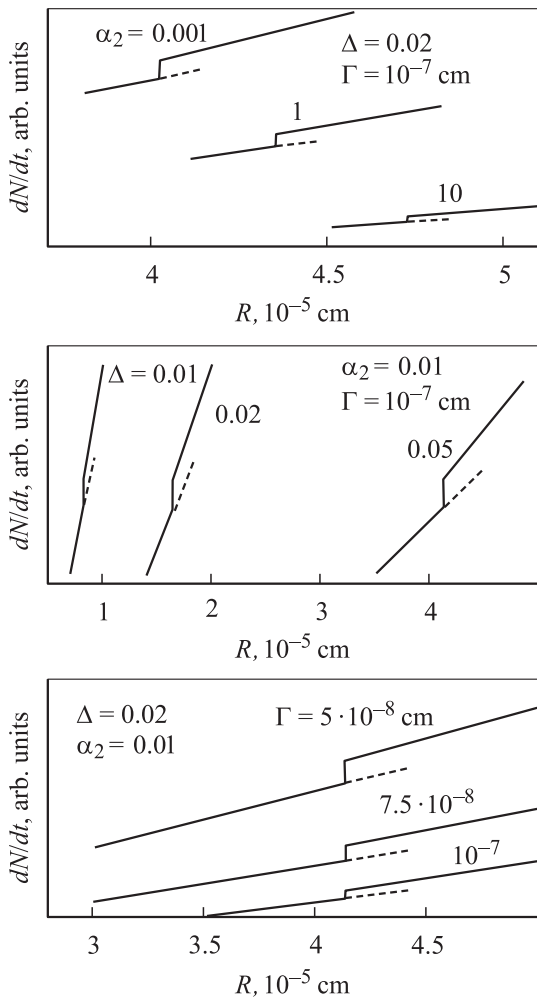


Рис. 6. Зависимости скорости наращивания массы dN/dt от размера кристалла R вблизи точки морфологического перехода. $l = 2$.

перехода, расположенной в зависимости от амплитуды возмущения в интервале от R^b до R^s , скорость наращивания массы кристалла может лишь скачкообразно увеличиваться.

На рис. 5 и 6 приведены некоторые примеры зависимостей скорости наращивания массы от размера кристалла и пересыщения вблизи точки морфологического перехода (точки биодали), построенные с использованием формул (11) и (12) при фиксированной величине амплитуды δ . Используя такого рода диаграммы, можно сделать вывод как о поведении величины скачка изменения скорости роста кристалла при изменении основных параметров раствора, так и о месте самого перехода. Прямое сравнение (даже качественное) этих зависимостей с подобными зависимостями, полученными в [9] для линейной кинетики присоединения, затруднено тем, что безразмерные параметры, характеризующие режим роста, различаются. Параметр α , использованный в работе [9], связан с α_2 как $\alpha = \alpha_2 \beta_2 (C_\infty - C_0) / \beta$, где β — кинетический коэффициент кристаллизации, введенный

в [9] и имеющий иную размерность по сравнению с β_2 . Используя приведенную выше связь, можно сравнивать поведение зависимостей типа зависимостей, представленных на рис. 5 и 6. На рис. 7 и 8 приведены величины скачков изменения массы в точке биодали при линейной и квадратичной поверхностной кинетике в случае, если безразмерный коэффициент $\beta_2(C_\infty - C_0) / \beta$ равен 1 (при построении рис. 1 было использовано то же значение). Видно, что величина скачков при морфологическом переходе существенно зависит от механизма присоединения на поверхности.

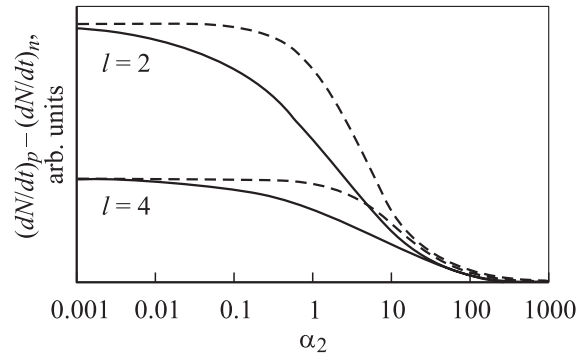


Рис. 7. Зависимость величины скачка скорости наращивания массы $(dN/dt)_p - (dN/dt)_n$ от параметра α_2 при морфологическом переходе в точке R^b для квадратичной (сплошная линия) и линейной (штриховая линия) зависимостей скорости роста от пересыщения.

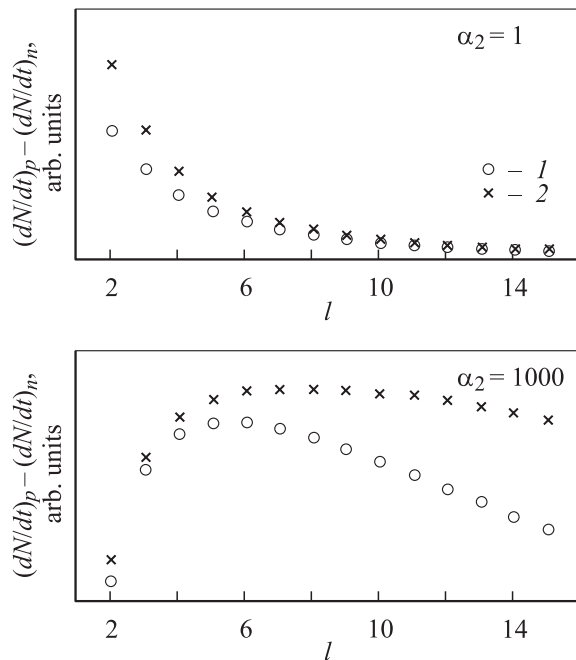


Рис. 8. Зависимость величины скачка скорости наращивания массы $(dN/dt)_p - (dN/dt)_n$ от номера возмущающей гармоники l при морфологическом переходе в точке R^b для квадратичной (1) и линейной (2) зависимостей скорости роста от пересыщения.

Таким образом, по результатам настоящей работы можно сделать вывод, что нелинейность (квадратичность) зависимости локальной скорости роста кристалла от пересыщения приводит к значительным количественным поправкам к результатам линейного случая — как для точки (радиуса) морфологического перехода, так и для значения скачков в скорости роста кристалла.

Список литературы

- [1] M.C. Cross, P.C. Hohenberg. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 1, 851 (1993).
- [2] E. Ben-Jacob, P. Garik. *Nature* **343**, 523 (1990).
- [3] W. Kurz, D.J. Fisher. *Fundamentals of Solidification*. Trans Tech Publ., Zurich (1992).
- [4] Л.М. Мартюшев, В.Д. Селезнев. *ДАН* **371**, 4, 466 (2000).
- [5] Л.М. Мартюшев, В.Д. Селезнев, И.Е. Кузнецова. *ЖЭТФ* **118**, 1, 149 (2000).
- [6] Г. Циглер. *Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды*. Мир, М. (1966). [H. Ziegler. *Progress in Solid Mechanics* / Ed. by I.N. Sneddon, R. Hill. North-Holland, Amsterdam (1963). Vol. 4].
- [7] H. Ziegler. *An Introduction to Thermomechanics*. North-Holland, Amsterdam (1983).
- [8] Y. Sawada. *J. Stat. Phys.* **34**, 1039 (1984).
- [9] Л.М. Мартюшев, И.Е. Кузнецова, В.Д. Селезнев. *ЖЭТФ* **121**, 2, 363 (2002).
- [10] Л.М. Мартюшев, Е.М. Сальникова. *Письма в ЖТФ* **28**, 6, 57 (2002).
- [11] L.M. Martyushev, E.M. Sal'nikova. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 1137 (2003).
- [12] Д. Кан, У. Хиллиг, Д. Сирс. *УФН* **91**, 4, 691 (1967); J.W. Cahn, W.B. Hillig, G.W. Seers. *Acta Metal.* **12**, 1421 (1964).
- [13] А.А. Чернов. *Кристаллография* **16**, 4, 842 (1971).
- [14] С. Корилл, Р. Паркер. *Проблемы роста кристаллов*. Мир, М. 146 (1968).
- [15] W.W. Mullins, R.F. Sekerka. *J. Appl. Phys.* **34**, 323 (1963).