

01;05

Роль нанокластеров кристаллизующегося компонента в процессах объемной кристаллизации

© Ф. Мирзоев, Л.А. Шелепин

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва
Институт проблем лазерных и информационных технологий, Шатура,
Московская область
E-mail: mirzo@lazer.nictl.msk.su

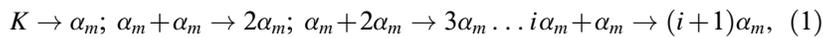
*Поступило в Редакцию 9 июня 2001 г.
В окончательной редакции 2 августа 2001 г.*

Предложена аналитическая модель кристаллизации веществ с учетом образования в пересыщенной фазе нанокластеров, возникновения и роста зародышей кристаллов за счет присоединения нанокластеров. Показано, что в таких системах возможно появление самоподдерживающихся связанных колебаний пересыщения кристаллизующегося вещества, плотности нанокластеров и функций распределения частиц твердой фазы. Определены условия появления и характеристики таких автоколебательных структур.

Моделирование процессов фазовых превращений в метастабильных (переохлажденных или пересыщенных) средах и возникающих при этом автоколебательных неустойчивостей обычно проводится в приближении мономерного роста частиц новой фазы [1–4]. При этом не учитывается структура исходной метастабильной фазы. Вместе с тем благодаря развитию градиентов концентрации под действием различных сил (в частности, сил тяжести) в сильно пересыщенных системах перед появлением устойчиво растущей новой фазы, могут происходить интенсивная генерация и накопление кластеров кристаллизующегося вещества [5]. На наличие кластеров атомов (или молекул) растворенного вещества непосредственно перед процессом объемной кристаллизации указывают многочисленные данные электронной микроскопии и спектры пересыщенных расплавов и растворов, полученные методом ИК-спектроскопии. Эти кластеры оказывают значительное влияние на характер протекания

процесса кристаллизации, приводя к возбуждению автоколебательных структур. Типичные размеры кластеров составляют $\bar{r}_c = (2 - 8) \text{ nm}$.

Формирование устойчивых нанокластеров происходит в результате бимолекулярных реакций между мономерами — молекулами или атомами растворенного вещества. Кластеры достаточно подвижны, могут диффундировать в матрице, объединяться друг с другом, образуя зародыши новой фазы — кристаллов. Кристалл представляет собой сферическую частицу, состоящую из нанокластеров. Так как пересыщенная фаза состоит из мономеров и нанокластеров, рост кристаллов в общем случае происходит за счет поглощения частицами кристаллов как нанокластеров, так и мономеров [6]. Однако при высоких исходных уровнях метастабильности элементарными актами изменения размеров зародышей кристаллов являются поглощение и испускание ими нанокластеров. Схема бикластерных реакций при кристаллизации имеет вид:



где K — источник кластеров; α_m — одиночный кластер; $2\alpha_m$ — элементарный кристалл, формирующийся при срастании двух кластеров; $i\alpha_m$ — кристалл, образованный из i -кластеров. В условиях высокого пересыщения и концентрации кластеров, больших, чем в равновесном растворе, обратные реакции распада в (1) медленны и могут быть опущены.

Кластерный механизм роста по схеме (1) характерен для быстрого роста кристаллов из расплава, например при высоком исходном переохлаждении (или пересыщении), или, напротив, для очень медленного роста в условиях высокого градиента температур в расплаве перед фронтом кристаллизации [7].

Рассмотрим открытую систему, в которой мономеры непрерывно появляются за счет некоторого внешнего источника. Пусть за счет флуктуаций концентрации растворенного вещества в метастабильной фазе возникают его кластеры. В свою очередь кластеры при определенных условиях могут коагулировать с образованием зародышей кристаллов. Частицы новой фазы непрерывно уносятся из зоны нуклеации под действием сил тяжести или диффузии. Под зоной нуклеации подразумевается область вблизи максимума пересыщения, имеющего неоднородное распределение. Частицы, уходящие из зоны нуклеации, распадаются, уменьшая поток способных к росту зародышей твердой

фазы. В данной работе показано, что при определенных условиях стационарный режим кристаллизации в таких системах становится неустойчивым по отношению к возникновению осциллирующей пересыщения, плотности кластеров и зародышей кристаллов.

Введем нестационарную функцию распределения частиц новой фазы по радиусам $f(R, x, t)$, причем $f(R, x, t)dR$ — число частиц с радиусами из интервала $(R, R + dR)$. Пусть, n_1 и n — концентрации растворенного компонента и нанокластеров соответственно. Поведение такой системы может быть описано моделью, учитывающей скорости изменения концентрации кристаллизующегося вещества, плотности нанокластеров и функции распределения частиц:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = G(n_1) - 4\pi\bar{r}D_1n_1n + D_1\Delta n_1, \quad (2)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = K(u) - \alpha D_n n^2 - 4\pi\rho_c \int_{R_0}^{\infty} R^2 v f dR + D_n \Delta n, \quad (3)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial R}(vf) - f\tau_R^{-1} + D_R \Delta f. \quad (4)$$

При кинетическом механизме роста, когда рост частиц лимитируется кинетическими процессами на межфазной поверхности, для скорости роста кристаллов $v(R)$ имеем

$$v(R) = dR/dt = \beta D_n n.$$

Граничное условие для уравнения (4)

$$v(R)f(x, R, t) \Big|_{R=R_0} = \alpha D_n n^2. \quad (5)$$

Здесь β — константа скорости роста; R_0 — минимальный радиус зародышей кристаллов, $K(u) = K_0 u^\delta$ (K_0, δ — константы) — интенсивность образования нанокластеров; $u = (n_1 - n_0)/n_0$ — пересыщение кристаллизующегося раствора (n_0 — равновесная концентрация раствора); $G(n_1)$ — источник мономеров; \bar{r} — радиус рекомбинации мономеров на кластерах; α — константа скорости зародышеобразования; ρ_c — плотность кристалла; D_1, D_n, D_R — коэффициенты диффузии соответственно растворенного вещества, нанокластеров и частиц новой фазы; τ_R — характерное время выноса частиц новой фазы из зоны нуклеации.

Первое слагаемое в правой части уравнения (2) описывает изменение во времени концентрации мономеров за счет внешнего источника, второе — за счет образования нанокластеров, третье — за счет диффузии мономеров. Уравнение (3) описывает скорость изменения плотности нанокластеров. Здесь первое слагаемое учитывает генерацию нанокластеров при создании пересыщения в среде, второе и третье слагаемые — ”потери” кластеров, связанные соответственно с формированием частиц новой фазы и с их ростом, наконец, четвертое — диффузионную подвижность нанокластеров. Уравнение (4) описывает динамику изменения функции распределения частиц по их радиусам. Первое слагаемое в правой части этого уравнения учитывает изменение функции распределения за счет роста кристаллов, второе — за счет выноса частиц из зоны нуклеации, третье — за счет диффузии частиц в координатном пространстве.

Для простоты в уравнении (3) и в граничном условии (5) в дальнейшем положим $R_0 \approx 0$. Это вполне допустимо, так как в возникновении автоколебательной неустойчивости при кристаллизации основную роль играют частицы, размеры которых значительно превышают R_0 . По этой же причине мы пренебрегли зависимостью скорости роста от кривизны поверхности частиц и, тем самым, процессом ”переконденсации”.

Система уравнений (2)–(5) замкнута и полностью описывает возникновение осцилляций в процессе объемной кристаллизации при наличии генерации в сильно пересыщенном растворе (или расплаве) нанокластеров. Нелинейности, необходимые для возникновения положительной обратной связи в таких системах, содержатся в уравнении для концентрации мономеров в слагаемом, описывающем расход мономеров на образование нанокластеров, и в уравнении (5) в слагаемом, характеризующем уход кластеров в образование зародышей твердой фазы, зависящем в свою очередь от концентрации кластеров (через уравнения непрерывности (4) для функции распределения кристаллов).

В стационарном и пространственно-однородном случае система (2)–(5) имеет решение (f^s, n_1^s, n^s) , определяемое уравнениями

$$G(n_1^s) = 4\pi r_0 D_1 n_1^s n^s, \quad K(u_s) = \alpha D_n (n^s)^2 + 4\pi \Gamma(3) (n^s)^2 \alpha \rho_c D_n (v_s \tau_R)^3, \\ f^s = \alpha n^s \beta^{-1} \exp(-\gamma_0 R), \quad (6)$$

где $v_s = \beta D_n n^s$, $\gamma_0 = (v_s \tau_R)^{-1}$ (индекс s обозначает стационарное значение величин).

Рассмотрим устойчивость этого решения по отношению к малым возмущениям вида $(\delta f, \delta n_1, \delta n) = (a_q(w, r), b_q(w), h_q(w)) \exp(wt + iqx)$, где q — волновое число возмущений; a_q, b_q, h_q — амплитуды возмущений; w — комплексный инкремент неустойчивости.

Система уравнений (2)–(5) после линеаризации по $\delta f, \delta n_1$ и δn принимает вид

$$(w + 4\pi\bar{r}D_1n^s + D_1q^2 - G_{n_1})b_q = -4\pi D_1n_1^s\bar{r}h_q, \quad (7)$$

$$(w + (q^2 + q_c^2)D_n + 2\alpha D_n n^s)h_q = K_{n_1}b_q - 4\pi\rho_c \int_0^\infty R^2 v_s a_q dR, \quad (8)$$

$$(w + q^2 D_R + \tau_R^{-1})a_q + \frac{\partial}{\partial R}(v_s a_q) = h_q \alpha \gamma_0 n^s D_n \exp(-\gamma_0 R), \quad (9)$$

$$a_q|_{R=0} = \alpha\beta^{-1}h_q, \quad (10)$$

где

$$q_c^2 = 4\pi\beta\rho_c \int_0^\infty R^2 f^s dR, \quad K_{n_1} = \partial K / \partial n_1^s, \quad G_{n_1} = \partial G / \partial n_1^s.$$

Из уравнения (9) с учетом граничного условия (10) имеем

$$a_q(w, R) = h_q \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\gamma - 2\gamma_0}{\gamma - \gamma_0} \exp(-\gamma R) + \frac{\gamma_0}{\gamma - \gamma_0} \exp(-\gamma_0 R) \right),$$

$$\gamma = (w + D_R q^2 + \tau_R^{-1}) / v_s. \quad (11)$$

Подставляя (11) в (7) и (8) и приравнявая к нулю детерминант получающейся системы однородных уравнений, приходим к следующему дисперсионному уравнению:

$$w + \Omega_0 + \frac{g_1}{w + \Omega_1} + g_2 \left[\frac{1}{w\tau_R + D_R\tau_R q^2} + \frac{1}{(1 + w\tau_R + D_R\tau_R q^2)^3} \right] = 0. \quad (12)$$

Здесь введены следующие обозначения

$$\Omega_0 = 2\alpha D_n n^s + D_n(q^2 + q_c^2), \quad \Omega_1 = 4\pi\bar{r}D_1n^s + D_1q^2 - G_{n_1},$$

$$g_1 = K_{n_1} 4\pi\bar{r}D_1n_1^s, \quad g_2 = 4\pi\Gamma(3)\alpha D_n \rho_c n^s (v_s \tau_R)^3$$

($\Gamma(3)$ — гамма-функция).

Рассмотрим решение уравнения (12) в двух предельных случаях. При $g_1\tau_R \gg g_2$ из (12) имеем следующее выражение для инкремента неустойчивости:

$$w_{1,2} = -\delta_1/2 \mp \sqrt{\delta_1^2/4 - \delta_2}, \quad \delta_1 = \Omega_0 + \Omega_1, \quad \delta_2 = \Omega_0\Omega_1 + g_1. \quad (13)$$

Так как δ_1 может менять знак, а δ_2 при достаточно больших значениях g_1 (или K_{n_1}) положительно, переход из области устойчивости стационарных решений в область неустойчивости проходит через устойчивый фокус к неустойчивому. Система при этом имеет охватывающий стационарную точку цикл без пересечения с входящими фазовыми кривыми. В этом случае можно ожидать возникновения автоколебательной неустойчивости, при которой затухающие осцилляции флуктуаций пересыщения и плотности нанокластеров становятся нарастающими. Область осцилляционной неустойчивости определяется неравенствами

$$\tau_c^{-1} + \tau^{-1} < G_{n_1} < n_1^s \tau_c (n^s \tau)^{-1} K_{n_1} + \tau^{-1}, \quad q_1^2 < q^2 < q_2^2, \quad (14)$$

где $\tau_c^{-1} = (q_c^2 + 2an^s)D_n$, $\tau^{-1} = 4\pi\bar{r}D_1n^s$, $q_{1,2}^2$ — корни уравнения $\delta_1^2(q) = 4\delta_2(q)$.

Как следует из (14), возникновению автоколебаний пересыщения и плотности нанокластеров способствуют увеличение производной скорости образования нанокластеров (K_{n_1}) и большие значения времени жизни нанокластеров (τ_c) по сравнению с характерным временем стока пересыщения (τ). Период осцилляций при этом составляет $T = 2\pi/\sqrt{|\delta_1^2 - 4\delta_2|}$.

В другом предельном случае, при $g_1\tau_R \ll g_2$, третьим слагаемым в уравнении (12) можно пренебречь по сравнению со слагаемыми в квадратных скобках. Тогда имеем

$$\Omega_0 - \Lambda(w) = 0, \quad \Lambda(w) = -w - g_2 \left[\frac{1}{w\tau_R + D_R\tau_R q^2} + \frac{1}{(1 + w\tau_R + D_R\tau_R q^2)^3} \right].$$

На границе области неустойчивости действительная часть инкремента w равна нулю и $w = i\Omega$ (Ω — частота осцилляций), что соответствует незатухающим временным осцилляциям функции распределения частиц и плотности нанокластеров. Частоту осцилляций можно определить из условия $\text{Im}(\Lambda(i\Omega)) = 0$:

$$\frac{1}{(\Omega\tau_R)^2 + (D_R\tau_R q^2)^2} + \frac{3(1 + D_R\tau_R q^2) - (\Omega\tau_R)^2}{((\Omega\tau_R)^2 + (1 + D_R q^2 \tau_R)^2)^3} = \frac{1}{g_2\tau_R}. \quad (15)$$

Автоколебательная неустойчивость возникает, если концентрация нанокластеров превышает критическое значение n_*^s :

$$n^s > n_*^s = \left[\frac{\Omega_0 [(1 + D_R \tau_R q^2)^2 + (\Omega \tau_R)^2]^3}{4\pi\alpha D_n^4 \rho_c (\beta \tau_R)^3 [3(1 + D_R \tau q^2)(\Omega \tau_R)^2 - (1 + D_R \tau_R q^2)^3]} \right]^{1/4}.$$

При выполнении этого условия колебательная неустойчивость возникает по отношению к возмущениям с частотой Ω и волновым числом q . Очевидно, что появлению неустойчивости способствуют увеличение констант скорости образования нанокластеров и роста кристаллов, увеличение коэффициента диффузии нанокластеров и уменьшение скорости выноса (τ_R^{-1}) частиц из области нуклеации. Период осцилляций, согласно (15), наряду с характерным временем выноса частиц из активной зоны, определяется также кинетикой роста частиц новой фазы, диффузией нанокластеров и их концентрацией.

Таким образом, при определенных условиях стационарный режим кристаллизации теряет устойчивость и переходит в осцилляторный режим, а именно устанавливаются связанные временные колебания концентрации кристаллизующегося вещества, плотности нанокластеров и функции распределения кристаллов по размерам. Качественно природу возникновения осцилляций можно объяснить конкуренцией между источником образования нанокластеров и их расходом на рост кристаллов и стремлением кристаллов под влиянием внешних причин (например, диффузии) удалиться из зоны нуклеации. По-видимому, такими колебаниями можно объяснить формирование слоистых периодических структур при быстрой кристаллизации расплавов после воздействия лазерного излучения на конденсированные среды [7].

Один из авторов (Ф. Мирзоев) благодарит РФФИ за финансовую поддержку (№ 00-02-17664).

Список литературы

- [1] Бувеч Ю.А., Мансуров В.В. // ДАН. 1991. Т. 319. № 4. С. 862–865.
- [2] Бувеч Ю.А., Мансуров В.В., Наталуха И.А. // ИФЖ. 1985. Т. 49. № 2. С. 233–241.
- [3] Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах. М.: Наука, 1975.
- [4] Мирзоев Ф., Шелетин Л.А. // Кратк. сообщ. по физике ФИАН. 2000. № 10. С. 25–31; 2001. № 2. С. 35–42.

- [5] *Регель В.В., Слуцкер А.И., Томашевский Э.И.* // Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
- [6] *Петров Ю.М.* // Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.
- [7] *Lazer and Electron-beam Processing of Materials* / Eds. by C.W. White and P.S. Peercy. NY: Acad. Press, 1980. 769 p.