01;03;05

Анализ морфологических переходов при неравновесном росте цилиндрического кристалла из раствора

© Л.М. Мартюшев, Е.М. Сальникова

Институт промышленной экологии УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: mlm@ecko.uran.ru

В окончательной редакции 13 ноября 2001 г.

С использованием линейного анализа на устойчивость и принципа максимума производства энтропии проведен расчет полных морфологических диаграмм (с устойчивой, метастабильной и лабильными областями) для задачи морфологического отбора при неравновесном росте бесконечного цилиндрического кристалла из раствора с учетом произвольной скорости кинетических процессов на границе и линейной зависимости скорости роста от пересыщения. Обнаружено, что при кинетическом и промежуточном режиме роста возможно сосуществование в одних и тех же условиях трех и более морфологических фаз.

Во многих экспериментальных работах и работах, использующих компьютерное моделирование, показывается, что существуют области параметров, управляющих неравновесной кристаллизацией, при которых различные морфологии могут сосуществовать [1–3]. Исходя из этого, возникает задача аналитического расчета морфологических диаграмм (с границами метастабильных и лабильных областей). В настоящее время данная задача окончательно не решена. В работах [4,5] для расчета полной морфологической диаграммы (с устойчивой, метастабильной и абсолютно неустойчивой областями) было предложено использовать принцип максимума производства энтропии [6] совместно с линейным анализом на морфологическую устойчивость. При этом расчет проводился для кристаллов в предположении бесконечно быстрой кинетики на поверхности.

Целью настоящей работы является рассмотрение с помощью предложенного в [4,5] подхода задачи морфологического отбора при неравновесном росте цилиндрического кристалла с учетом конечности скорости кинетических процессов на границе и линейной зависимости скорости роста от пересыщения.

Линейный анализ на устойчивость в случае роста цилиндрической частицы из расплава выполнен в работе [7]. Однако специфика граничных условий при кристаллизации из раствора и неполнота результатов, приведенных в [7], вызвали необходимость самостоятельного проведения линейного анализа на морфологическую устойчивость. В случае роста слабо искаженной цилиндрической частицы из раствора задача формулируется следующим образом:

1. Кристаллизация происходит в изотермо-изобарических условиях. Считается, что свободная поверхностная энергия и кинетический коэффициент изотропны.

2. Поле концентрации описывается диффузионным уравнением $\partial c(r,t)/\partial t = D\nabla^2 c$.

3. Предполагается, что произвольное малое искажение цилиндра можно представить суперпозицией функций вида $F(\varphi, z) = \cos(k\varphi) \times \times \cos(k_z z/R)$, где z, φ — цилиндрические координаты, k — положительное целое число, k_z может принимать любое действительное значение, R — радиус невозмущенного цилиндра.

4. Концентрация в растворе удовлетворяет следующим граничным условиям:

$$c(\infty, t) = C_\infty, \quad c(r,t) = C_{int}, \tag{1}$$

$$V = \dot{R} + \dot{\delta} F(\varphi, z) = \frac{D}{C}\frac{\partial c}{\partial r}\bigg|_r = \frac{\beta}{C}(C_{int} - C_{inteq}), \tag{2}$$

где V — локальная скорость роста; $\dot{R} \equiv dR/dt$; $\dot{\delta} \equiv d\delta/dt$; t — время, c — текущая концентрация раствора, $r = R(t) + \delta(t)F(\varphi, z)$ — вид искаженной поверхности цилиндра, $\delta(t)$ —амплитуда возмущения $(\delta \ll R)$, D — коэффициент диффузии; β — кинетический коэффициент кристаллизации, C — плотность кристалла, C_∞ — концентрация раствора вдали от кристалла, C_{int} — концентрация вблизи поверхности произвольного типа, $C_{inteq} = C_{int}$ $(\beta \to \infty)$ — равновесная концентрация растворенного вещества вблизи поверхности произвольного типа.

Граничное условие (2) записано в предположении, что концентрация растворенного вещества пренебрежимо мала по сравнению с плотностью кристалла. Последнее предположение значительно упрощает решение задачи, при этом оно хорошо выполняется для многих реальных кристаллизующихся из растворов систем.

Ограничимся случаем $(C_\infty - C_{int})/(C - C_{int}) \ll 1$ (что для большинства растворов фактически всегда выполняется [8,9]). В этом приближении, следуя [7], решение диффузионного уравнения с граничными условиями (1), (2) также является и решением уравнения Лапласа ($\nabla^2 c = 0$) с граничными условиями $c(R_\lambda) = C_\infty$, $c(r) = C_{int}$ и (2). Здесь $R_\lambda = R/\upsilon\lambda$, $\ln \nu^2 = 0.5772$ — постоянная Эйлера; λ находится из уравнения: $\lambda^2 \ln(\nu^2\lambda^2) + (C_\infty - C_{int})/(C - C_{int}) = 0$. Решение задачи, выполненное в линейном приближении, приводит к следующим результатам:

$$c(r,\varphi,z) = C_\infty + \frac{C_\infty - C_{Req}}{A_\lambda + \alpha\rho} \ln\frac{r}{R_\lambda} + \left\{\frac{C_0\Gamma}{R^2} K - \frac{(1+\alpha\rho)}{R}\,\frac{C_\infty - C_{Req}}{A_\lambda + \alpha\rho}\right\}\frac{\delta F(\varphi,z)}{1+\alpha\rho H}, \quad (3)$$

$$\overset{\bullet}{R} = \frac{D}{C}\,\frac{(C_\infty - C_{Req})}{R(A_\lambda + \alpha\rho)}, \quad (4)$$

$$\overset{\bullet}{\delta}(t) = \frac{-D\delta}{CR^2}\left\{\frac{C_\infty - C_{Req}}{A_\lambda + \alpha\rho} + \left(\frac{C_0\Gamma}{R} K - (1+\alpha\rho)\,\frac{C_\infty - C_{Req}}{A_\lambda + \alpha\rho}\right)\frac{H}{1+\alpha\rho H}\right\}, \quad (5)$$

где $A_\lambda = \ln(R_\lambda/R)$, $\alpha = D/\beta R^*$, $R^* = C_0\Gamma/(C_\infty - C_0)$ — радиус критического зародыша, $\rho = R^*/R$, $C_{Req} = C_0(1 + \Gamma/R)$ — равновесная концентрация растворенного вещества около невозмущенной цилиндрической поверхности, C_0 — равновесная концентрация растворенного вещества вблизи плоской границы, Γ — коэффициент поверхностного натяжения, $H = H(k, k_z) = -k_z \mathcal{R}'_k(k_z)/\mathcal{R}_k(k_z)$, $\mathcal{R}_k(k_z)$ — модифицированные функции Ханкеля, $\mathcal{R}'_k(k_z)$ — производная от модифицированной функции Ханкеля [7], $K = K(k, k_z) = k^2 + k_z^2 - 1$.

Из выражения (5) следует, что возмущение будет возрастать, если радиус кристалла больше критического радиуса R^s:

$$R^s = \frac{R^*}{2}\left(1 + \frac{A_\lambda KH}{H-1} + \sqrt{\left(1 + \frac{A_\lambda KH}{H-1}\right)^2 + 4\alpha K\,\frac{H}{H-1}}\right). \quad (6)$$

При получении формулы (6) не учитывалась зависимость A_λ от R, поскольку численные расчеты показали, что вычисление параметра λ

в приближении $(C_\infty - C_{int})/(C - C_{int}) \approx (C_\infty - C_0)/(C - C_0)$ дает погрешность A_λ не более 2–4%.

Формулы (5), (6) полностью определяют устойчивость цилиндрической частицы, растущей из раствора, относительно бесконечно малого возмущения, и в пределе бесконечно большого кинетического коэффициента полученное решение сводится к результатам работы [9]. Согласно [4,5], выражение (6) представляет собой уравнение спинодали морфологического перехода: устойчивый (цилиндрический) рост–неустойчивый ("дендритоподобный").

Применим термодинамический подход к анализу этой задачи, подробно описанный в [5]. Найдем разность между производством энтропии ($\Delta\Sigma$) в случаях роста возмущенного и невозмущенного цилиндрического кристалла. При этом локальное производство энтропии σ рассчитаем за единицу времени для элемента объема вблизи кристаллической поверхности, имеющего единичную толщину и площадь, вырезаемую углом $d\varphi$ и элементом длины dz. Ограничимся приближением разбавленного раствора, т. е. с точностью до константы $\sigma \sim D(\nabla c)^2/c$ [10]. В этом случае, используя (2), $\Delta\Sigma$ можно записать в виде

$$\Delta\Sigma \sim \left[\frac{(C - C_{int})^2}{C_{int}} V^2 r - \frac{(C - C_R)^2}{C_R} \dot{R}^2 R\right] \delta F(\varphi, z)\, d\varphi\, dz. \qquad (7)$$

Полагая малость относительного пересыщения $\Delta = (C_\infty - C_0)/C_0 \ll 1$ и учитывая (4)–(5), можно получить

$$\Delta\Sigma \sim (\dot{R}\delta + 2\dot{\delta}R)\, d\varphi\, dz$$

$$\sim \left\{-2\rho K H + \frac{1-\rho}{A_\lambda + \alpha\rho}\big(H(2+\alpha\rho) - 1\big)\right\} \delta F(\varphi, z)\, d\varphi\, dz. \qquad (8)$$

Как и в [5], выберем направление (φ, z), соответствующее $F(\varphi, z) > 0$. Тогда на интервале $[R^*, R^s]$ возможного изменения радиуса цилиндра $\Delta\Sigma > 0$ при $R > R^b$:

$$R^b = \frac{R^*}{2}\left\{1 - \frac{\alpha H}{2H-1} + \frac{2A_\lambda K H}{2H-1} + \sqrt{\left[1 - \frac{\alpha H}{2H-1} + \frac{2A_\lambda K H}{2H-1}\right]^2 + 4\alpha(2K+1)\frac{H}{2H-1}}\right\}. \qquad (9)$$

Последнее выражение является бинодалью изучаемого морфологического перехода (точки неустойчивости по отношению к малым возмущениям конечной амплитуды), а (R^b, R^s) —метастабильной областью [4,5]. Используя полученные формулы (6) и (9) и следуя работам [4,5], можно построить морфологические фазовые диаграммы областей устойчивого и неустойчивого роста цилиндра. Далее в настоящей работе в целях большей наглядности рассмотрен лишь случай наличия возмущений цилиндра по углу φ $(k_z = 0)$. Несмотря на данное упрощение, рассмотренный случай включает все основные типы морфологических диаграмм, возможные при росте цилиндра (морфологические фазовые диаграммы для трехмерного случая $k \neq 0$, $k_z \neq 0$ будут приведены в последующих работах). В случае $k_z = 0$ и $k \geqslant 2$ $H = H(k) \approx k$ [9] (возмущения с $k = 0, 1$ и $k_z = 0$ не изменяют форму цилиндра в линейном порядке теории возмущений [9]). В этом приближении формулы (6) и (9) примут вид

$$R^s = \frac{R^*}{2}\Big(1 + A_\lambda k(k+1) + \sqrt{(1 + A_\lambda k(k+1))^2 + 4\alpha k(k+1)}\Big), \quad (10)$$

$$R^b = \frac{R^*}{2}\Bigg\{1 - \frac{\alpha k}{2k-1} + \frac{2A_\lambda k(k^2-1)}{2k-1} + \sqrt{\left[1 - \frac{\alpha k}{2k-1} + \frac{2A_\lambda k(k^2-1)}{2k-1}\right]^2 + 4\alpha\,\frac{k(2k^2-1)}{2k-1}}\Bigg\}. \quad (11)$$

Как следует из рис. 1, a, радиус абсолютной неустойчивости с возрастанием кинетического коэффициента уменьшается, а радиус бинодали, наоборот, увеличивается и, как следствие, ширина метастабильной области $[R^b, R^s)$ уменьшается. С ростом номеров возмущающих гармоник метастабильная зона также уменьшается.

Рассмотрим, как изменяется масса кристалла при описываемом морфологическом переходе. По аналогии с производством энтропии рассчитаем разность между приростом массы кристалла за единицу времени в случае роста возмущенного $(dN/dt)_p$ и невозмущенного $(dN/dt)_n$ цилиндрического кристалла для элемента объема раствора

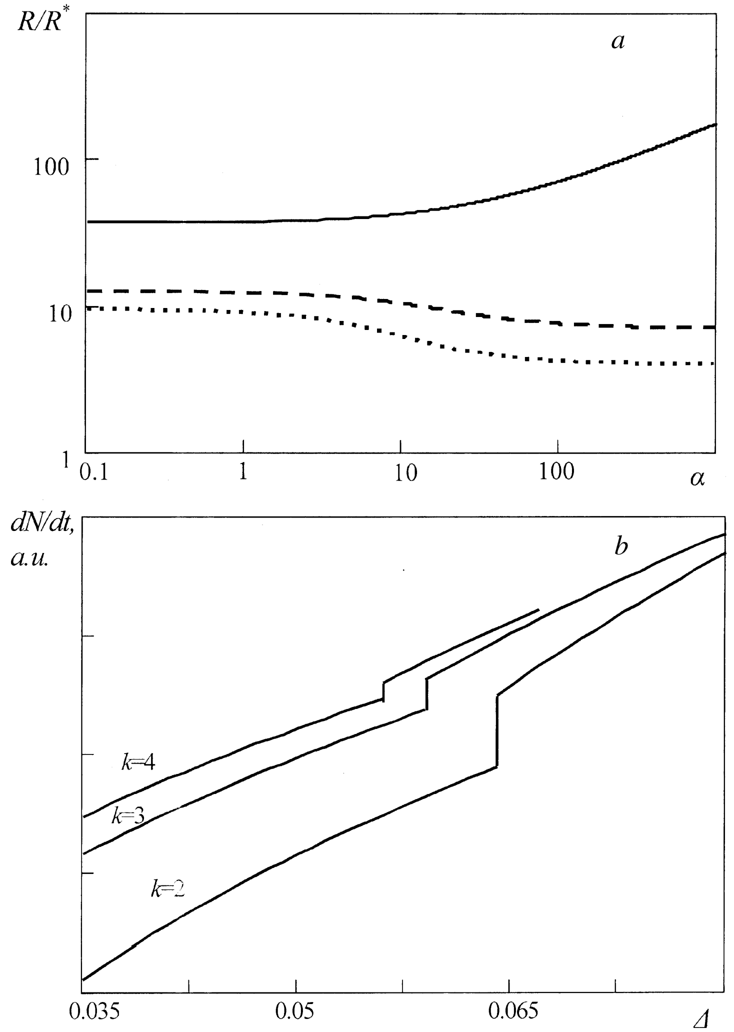

Рис. 1. a — зависимости радиусов R^s (сплошная линия), R^b (штриховая линия) и R^l (пунктирная линия) от параметра α для $k = 2$; b — зависимости скорости наращивания массы dN/dt от относительного пересыщения Δ вблизи точки морфологического перехода для $k = 2, 3, 4$ при $R = 1.8 \cdot 10^{-5}$ cm, $4.7 \cdot 10^{-5}$ cm, $8.7 \cdot 10^{-5}$ cm соответственно; $\alpha = 1$, $\Gamma = 10^{-7}$ cm, $C/C_0 = 6$.

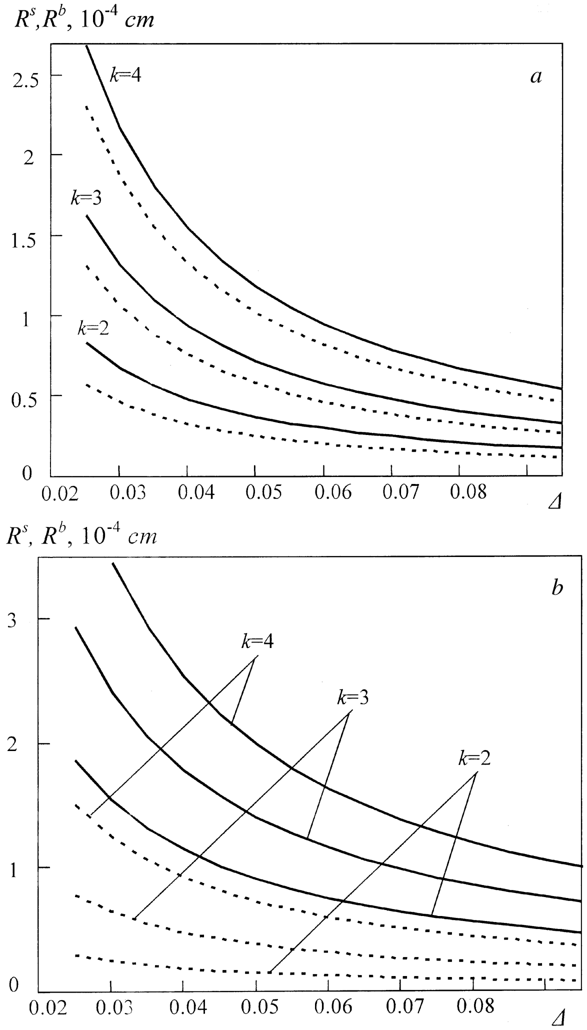

Рис. 2. Радиусы спинодали R^s (сплошные линии) и бинодали R^b (пунктирные линии) морфологического перехода как функции относительного пересыщения Δ. Устойчивый рост ниже бинодали, абсолютно неустойчивый — выше спинодали, метастабильная область расположена между ними. Графики построены для $\Gamma = 10^{-7}$ cm, $C/C_0 = 6$. a — $\alpha = 0.1$; b — $\alpha = 100$.

единичной толщины $rd\varphi\, dz$ вблизи кристаллической поверхности:

$$(dN/dt)_p - (dN/dt)_n = (CVr - C\dot{R}R)d\varphi\, dz$$
$$\sim (\alpha\rho + 1)(1 - \rho) - \rho(A_\lambda + \alpha\rho)(k^2 - 1). \quad (12)$$

Разность потоков кристаллизующегося вещества, поступающего из раствора к возмущенной и невозмущенной поверхности, обращается в ноль при размере кристалла R^I:

$$R^I = 0.5R^*(1 + A_\lambda(k^2 - 1) - \alpha + \sqrt{(1 + A_\lambda(k^2 - 1) - \alpha)^2 + 4\alpha k^2}). \quad (13)$$

Из рис. 1, a видно, что при любом режиме роста размер, начиная с которого кристалл с возмущенной поверхностью увеличивает массу с большей скоростью, чем с невозмущенной, всегда меньше радиуса бинодали и, как следствие, при морфологическом переходе масса кристалла всегда увеличивается скачкообразно (рис. 1, b). Проведенные исследования показали, что величина скачка с ростом Δ и β увеличивается и уменьшается с ростом номера гармоники (рис. 1, b) и значения коэффициента поверхностного натяжения.

На рис. 2 представлены морфологические диаграммы областей устойчивого и неустойчивого роста кристалла для разных режимов роста. При диффузионном режиме роста метастабильные области не пересекаются (рис. 2, a), тогда как при промежуточном и кинетическом режимах наблюдается перекрытие метастабильных областей, принадлежащих различным возмущающим гармоникам, что ведет к сосуществованию большого числа морфологических фаз (рис. 2, b). Для примера, при $\Delta = 0.05$ и $\alpha = 100$, 150, 1000 могут сосуществовать 4, 5 и 7 морфологических фаз соответственно.

Таким образом, в настоящей работе впервые проведено аналитическое исследование морфологических переходов в случае роста бесконечного цилиндра из раствора при произвольном режиме роста, с помощью подхода, предложенного ранее в [4,5], и обнаружены области управляющих параметров, где различные морфологические фазы могут сосуществовать.

Список литературы

[1] *Sawada Y., Perrin B., Tabeling P.* et al. // Phys. Rev. A. 1991. V. 43. P. 5537–5540.

[2] *Шибков А.А., Головин Ю.И., Желтов М.А.* и др. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 3. С. 549–555.

[3] *Shochet O., Ben-Jacob E.* // Phys. Rev. E. 1993. V. 48. R. 4168–4171.

[4] *Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д.* // ДАН. 2000. Т. 371. В. 4. С. 466–468.

[5] *Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д., Кузнецова И.Е.* // ЖЭТФ. 2000. Т. 118. В. 1. С. 149–162.

[6] *Циглер Г.* Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды. М.: Мир, 1966. 134 с.

[7] *Котлер Дж., Тиллер В.* // Проблемы роста кристаллов. М.: Мир, 1968. С. 178–196.

[8] *Mullins W.W., Sekerka R.F.* // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 323–329.

[9] *Coriell S.R., Parker R.L.* // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 632–637.

[10] *Де-Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.