

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Физический факультет  
Кафедра физики полимеров и кристаллов

Курс лекций

# «Рост кристаллов»

---

Проф. Рашкович Л.Н., н.с. Петрова Е.В.

## Разделы:

1. Фазовые диаграммы
2. Механизм и кинетика роста кристаллов
3. Методика выращивания кристаллов

Москва, 2011



## Литература:

---

1. В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. Основы физико-химического анализа. М., Наука, 1976

Вместо этой книги годятся:

В.Я. Аносов, С.А. Погодин. Основные начала физико-химического анализа. Изд. АН СССР, 1947

В.П. Древинг. Правило фаз. Изд. МГУ, 1963

А.Б. Млодзиевский. Геометрическая термодинамика. Изд. МГУ, 1956

Д.А. Петров. Тройные системы. Изд. АН СССР, 1953

2. Современная кристаллография. Т.3. М., Наука, 1980

Дополнительно: In situ атомно-силовая микроскопия послойного роста кристаллов и ключевые концепции роста. Кристаллография, 2006, т.51, №6, с. 1133-1145

# Фазовое равновесие

Определение понятий:

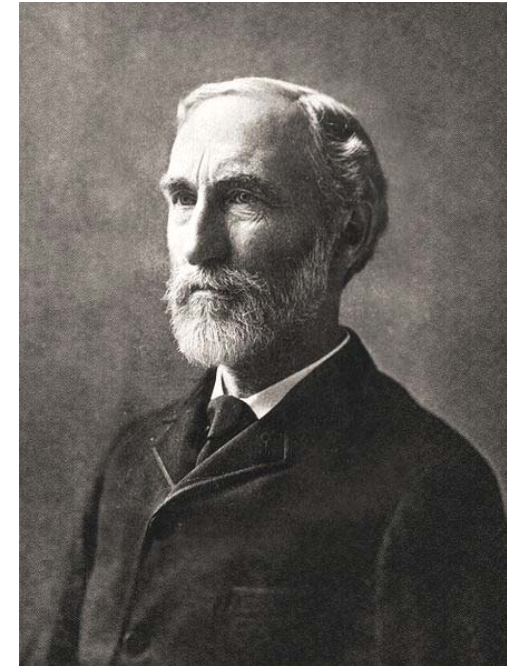
- система
- параметры
- фаза
- уравнение состояния
- компоненты, число компонентов

## Потенциал Гиббса

$$p = \text{const}, T = \text{const}$$

Условие равновесия:  $dG = 0$

При самопроизвольном процессе:  $dG < 0$



Джозайя Уиллард Гиббс  
(*Josiah Willard Gibbs*)  
1839-1903



## Потенциал Гиббса и химический потенциал

---


Однокомпонентная система:  $dG = -SdT + vdp$

Многокомпонентная система:  $dG = -SdT + vdp + \sum \mu_i dn_i$

Определения  $\mu$  :  $\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{p,T,n}$

$$G|_{p,T} = \sum \mu_i n_i$$

Аддитивность G



Переход  $dn$  молекул  $i$  компонента  
из одной фазы в другую

---

$$dn_i' = -dn_i'' = dn_i$$

$$dG = \mu_i' dn_i' + \mu_i'' dn_i'' = (\mu_i' - \mu_i'') dn_i \leq 0$$

При равновесии химический потенциал каждого компонента во всех фазах одинаков

Вещество переходит из фазы с большим  $\mu$  в фазу с меньшим  $\mu$ .



## Мера отклонения от равновесия $\Delta G$

Однокомпонентная система:

---

### Расплав-кристалл

$$\partial G / \partial T |_p = -S = -Q/T$$

$$G = -Q \ln T + \varphi(p)$$

При равновесии

$$G_{\text{расплава}} = G_{\text{кристалла}} = -Q \ln T_0 + \varphi(p)$$

При отклонении от равновесия

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_{\text{расплава}} - G_{\text{кристалла}} = -Q \ln T / T_0 = \\ &= -Q \ln [1 - (T_0 - T) / T_0] \approx Q \Delta T / T_0 \end{aligned}$$

# Мера отклонения от равновесия $\Delta G$

## Пар-кристалл

---

Уравнение состояния

$$\partial \mathbf{G} / \partial \mathbf{p} \big|_T = \mathbf{v} = \mathbf{f}(\mathbf{p}, T)$$

Для идеального газа

$$\mathbf{v} = \mathbf{RT} / \mathbf{p} \quad \text{и} \quad \mathbf{G} = \mathbf{RT} \ln \mathbf{p} + \phi(T)$$

При равновесии

$$\mathbf{G}_{\text{пара}} = \mathbf{G}_{\text{кристалла}} = \mathbf{RT} \ln \mathbf{p}_0 + \phi(T)$$

При отклонении от равновесия

$$\Delta \mathbf{G} = \mathbf{G}_{\text{пара}} - \mathbf{G}_{\text{кристалла}} = \mathbf{RT} \ln \mathbf{p} / \mathbf{p}_0 \approx \mathbf{RT} \Delta \mathbf{p} / \mathbf{p}_0$$



## Мера отклонения от равновесия $\Delta G$

---

### Раствор-кристалл

Для идеального раствора

$$\Delta G = \Delta\mu = \mu_{\text{раствора}} - \mu_{\text{кристалла}} = RT \ln c/c_0 \approx RT \Delta c/c_0$$

Пересыщение  $\sigma \equiv \Delta\mu/RT = \ln c/c_0$ ,

при  $c/c_0 \ll 1$

$$s = c/c_0 - 1, \quad \sigma \approx \ln(s + 1)$$

Для неидеального раствора концентрации ( $c$ )  
надо заменить на активности ( $a$ )



# Полный потенциал

(на примере кристаллизационного давления)

Пусть на поверхности площади **S**  
находящегося в растворе кристалла  
стоит гиря весом **P**

Если **dn** молей перейдет из раствора в кристалл  
и гиря поднимется на высоту **dh**, то

$$\Delta G = \mu_p dn_p + \mu_k dn_k + Pdh$$

$$dn_p = -dn_k;$$

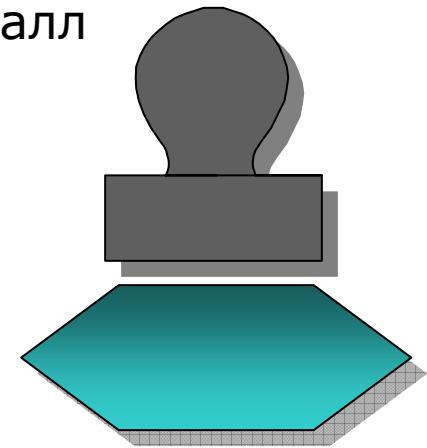
$$dh = dn_k v / S \quad (v - \text{молекулярный объем});$$

$$\pi = P/S - \text{давление}$$

При равновесии  $\Delta G = 0$  и  $\mu_p - \mu_k = \pi v$

(при  $\Delta\mu=0$  под гирей кристалл будет растворяться)

$$\pi = \Delta\mu / v = RT\sigma / v$$



## Кристаллизационное давление

---

$$\pi = \Delta\mu/v = RT\sigma/v$$

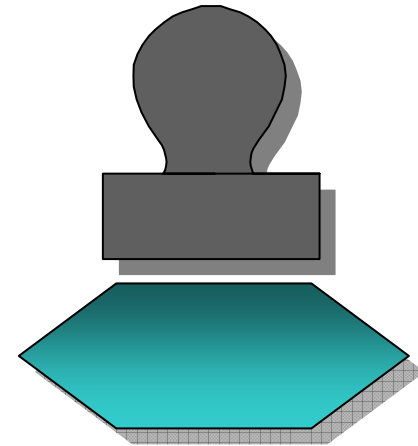
$$R = 8 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{градус}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

$$V = 50 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$\sigma = 0,01$$

$$\pi = 5 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3 \text{ (дн/см}^2\text{)} = \mathbf{5 \text{ кг/см}^2}$$



# Правило фаз Гиббса

---

Пусть при постоянных температуре и давлении в **k**-компонентной системе сосуществует **n** фаз, в каждой из которых имеются все компоненты, тогда можно записать систему уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_1' = \mu_1'' = \dots = \mu_1^n \\ \dots \\ \mu_k' = \mu_k'' = \dots = \mu_k^n \end{array} \right\}$$

Число **переменных** в этой системе равно  **$2 + n(k-1)$** ,

а число **уравнений** равно  **$k(n-1)$** .



## Число степеней свободы

---

Число переменных в этой системе равно  $2 + n(k-1)$ ,  
число уравнений равно  $k(n-1)$

Разница между числом переменных и числом уравнений  
дает **число степеней свободы**

$$f = 2 + k - n$$

Ответ будет тем же, если в некоторые фазы входят не все компоненты, так как при этом число переменных и число уравнений изменится на одну и ту же величину



## Число степеней свободы: $f = 2 + k - n$

---

Если состав двух фаз одинаков,  
то число переменных уменьшается на  $k - 1$ , тогда

$$f = 3 - n$$

Если состав трех фаз одинаков, то

$$f = 4 - k - n$$

Это означает, что 2 или 3 фазы одинакового состава могут сосуществовать только в однокомпонентной системе.

Правило фаз применимо только для фазовых переходов **I рода** (когда каждая фаза характеризуется своим уравнением состояния).

Задача.



# Диаграммы состояния однокомпонентных систем

---

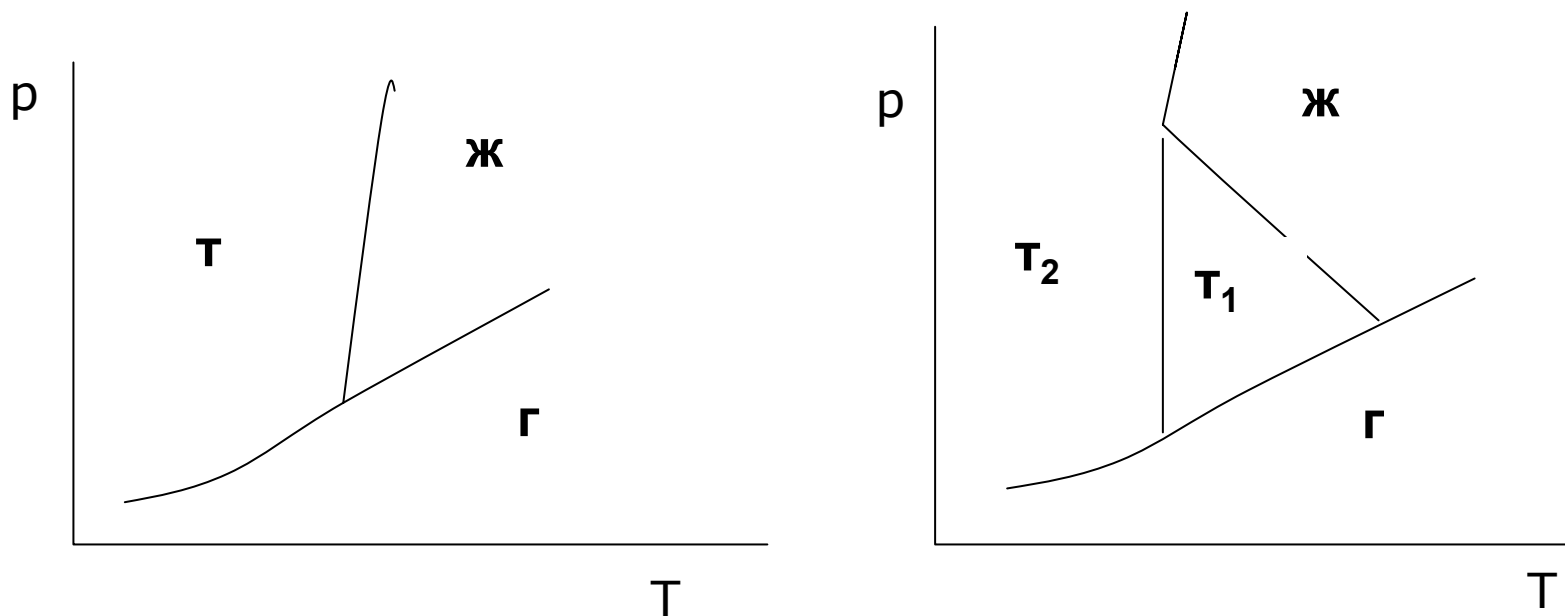
При равновесном переходе вещества  
из одной фазы в другую  
изменения **G** для обеих фаз одинаковы:

$$dG_1 = dG_2$$

$$-S_1dT + v_1dp = -S_2dT + v_2dp$$

$$dp/dT = (S_1 - S_2)/(v_1 - v_2) = Q/T(v_1 - v_2)$$

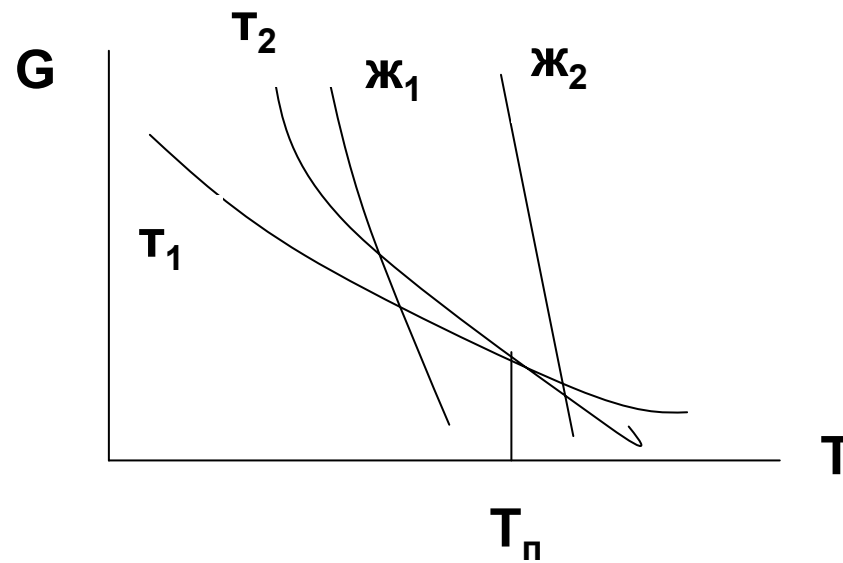
# Диаграммы состояния однокомпонентных систем



$$dp/dT = Q/T(v_1 - v_2)$$

Уравнение Клайперона-Клаузиуса

# Полиморфные переходы



Монокотропный переход:      случай ж<sub>1</sub>      - необратимый

Энантиотропный переход:    случай ж<sub>2</sub>      - обратимый