



Курс лекций

# «Рост кристаллов»

---

## Механизм и кинетика кристаллизации

4 курс  
Лекция 5

Москва, 2011



# Атомно-гладкая и шероховатая поверхность

---

$$F = U - TS$$

$N$  – число атомов в плоской решетке (число частиц на поверхности)

$N_1$  – число адатомов (число адсорбированных частиц)


Степень покрытия поверхности адатомами:

$$\theta = N_1/N$$

$z$  – число связей между атомами

$\varepsilon$  - энергия связи

Вероятность адатому иметь соседа равна  $\theta$ , не иметь **(1 -  $\theta$ )**



# Полная энергия и энтропия поверхности

---

$\theta$  - вероятность адатому иметь соседа  
( $1 - \theta$ ) – вероятность адатому не иметь соседа

Полная энергия некомпенсированных связей:

$$U = N_1 z \varepsilon (1 - \theta) = N \theta z \varepsilon (1 - \theta)$$

Число способов посадить  $N_1$  частиц на  $N$  частиц:

$$S = k \ln\{N! / N_1!(N - N_1)!\}$$

Используя формулу Стирлинга, получим

$$S/kN = -\theta \ln\theta - (1 - \theta) \ln(1 - \theta)$$

# Свободная энергия Гельмгольца

---

$$F = U - TS$$

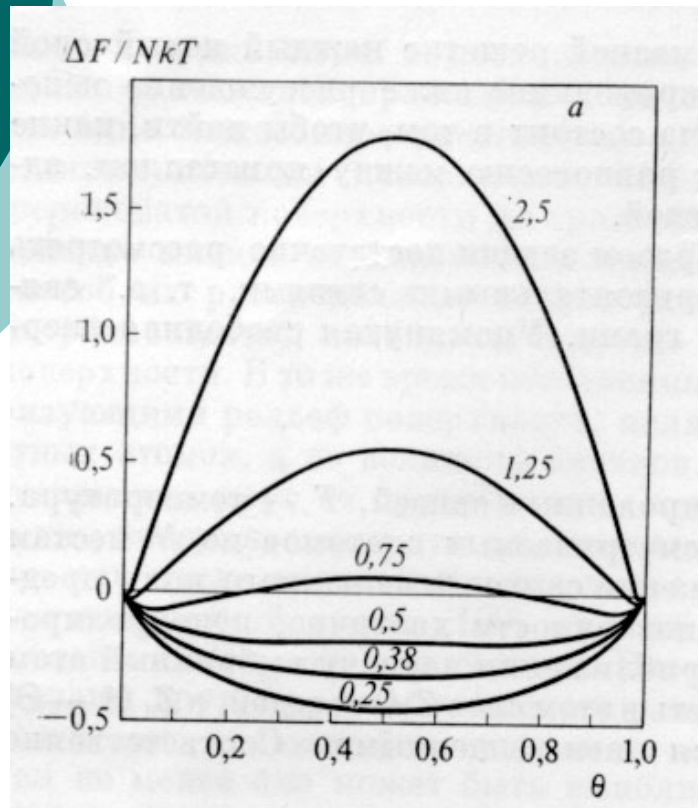
$$F/NkT = (z\varepsilon/kT)\theta(1 - \theta) + \theta \ln \theta + (1 - \theta) \ln(1 - \theta)$$

Минимальные значения F?

$$\frac{d}{d\theta} \frac{F}{NkT} = \frac{z\varepsilon}{kT} (1 - 2\theta) + \ln \frac{\theta}{1 - \theta} = 0$$

$$\frac{d^2}{d\theta^2} \frac{F}{NkT} = -2 \frac{z\varepsilon}{kT} + \frac{1}{\theta} + \frac{1}{1 - \theta}$$

# Критерий Джексона



Цифры у кривых:  $z\varepsilon/4kT$

При  $\theta = 1/2$  - экстремум

Если  $z\varepsilon/kT < 2$ , то вторая производная положительна и на кривой минимум: поверхность шероховатая

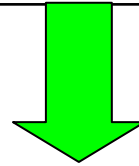
При  $z\varepsilon/kT > 2$  вторая производная отрицательна и имеем два минимума при  $\theta \rightarrow 0$  и  $\theta \rightarrow 1$ : поверхность атомно-гладкая

$z\varepsilon = \Delta H$  - энтальпия фазового перехода

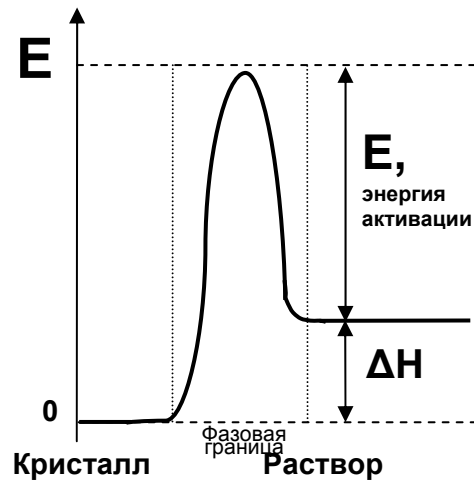
**$\Delta H/kT < 2$  - шероховатая пов-ть**

**$\Delta H/kT > 2$  - атомно-гладкая пов-ть**

# Шероховатая поверхность



## Нормальный механизм роста



$$n_{\downarrow} = k p$$

$$n_{\uparrow} = k p_0$$

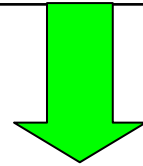
$$n_{\downarrow} - n_{\uparrow} = k (p - p_0) = k p_0 \sigma$$

$$R = h k p_0 \sigma = \beta \sigma$$

$$\beta \sim \exp(-E/kT)$$

Рост из пара

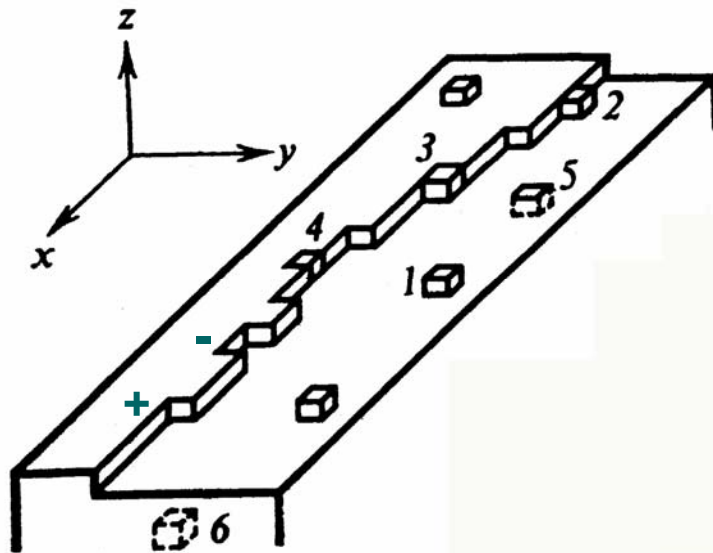
# Атомно-гладкая поверхность



**Слоистый рост**

Модель Косселя – кубический кристалл

# Кристалл Косселя



## Положение полукристалла

↓  
Частица в изломе – число использованных связей равно числу свободных связей

$$\alpha_{\zeta} = U_{\zeta} - TS_{\zeta}$$

$\rho_{+}, \rho_{-}$  – плотность положительных и отрицательных изломов

При разрыве одной связи появляются два излома

$$w = \varepsilon/2$$

$\varepsilon$  - энергия связи между ближайшими соседями





# Гомогенизация ступени

---

$\rho_+, \rho_-$  – плотность положительных и отрицательных изломов

$n_0$  – число плоских мест без изломов

$$\alpha_f = (\rho_+ + \rho_- + n_0) w - T k \ln(n! / \rho_+! \rho_-! n_0!)$$

$$\rho_+ + \rho_- + n_0 = n = 1/a$$

**«Размытие» ступени:**

$$\alpha_f = 0 \quad \text{при} \quad \rho = \rho_+ + \rho_- = 1/2$$

$$w/kT = \ln 2 \approx 0.69$$

# Механизмы роста кристаллов



## Нормальный рост

(поверхность атомно-шероховатая)



## Слоистый рост

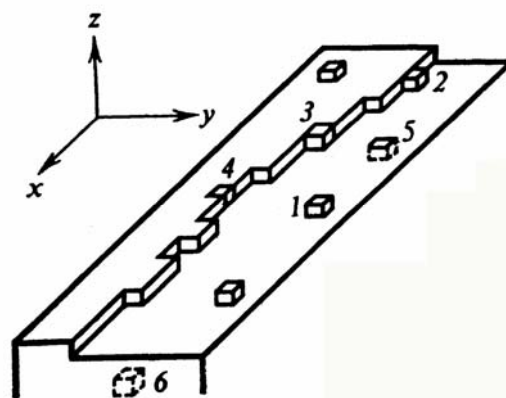
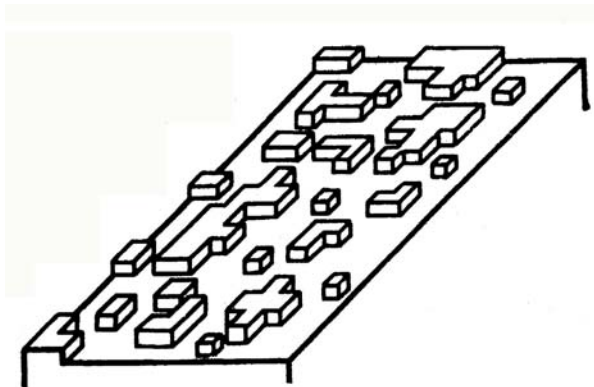
(поверхность атомно-гладкая)



Двумерный  
зародыши



Винтовые  
дислокации

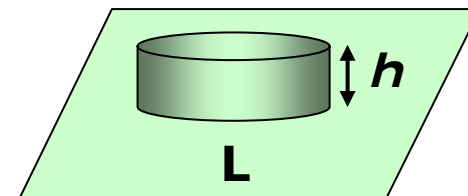


# 2D зарождение

---

Для круглого зародыша толщиной в 1 монослой:

$$\Delta G' = -\Delta\mu\pi r^2 h/V + 2\pi r h\alpha$$



Аналогично выводу для 3D зарождения:

$$r_c = \alpha V / \Delta\mu$$

$$\Delta G_{\max}' / kT = L_c h \alpha / 2kT \sim \alpha^2 / T^2 \sigma$$

- это меньше, чем для 3D, но все равно велико.

$$J = A \exp(\Delta G_{\max}' / kT)$$

# Время прорастания

---

**Малые частицы:**

$$\underline{l < (2v/J)^{1/3}}$$

время прорастания меньше времени возникновения зародышей

$$\tau = 1/Jl^2$$

$$R = h/\tau = hJl^2 = R(\sigma, l)$$

---

**Большие частицы:**

$$\underline{l > (2v/J)^{1/3}}$$

$$\tau = l/2v$$

средний размер зародыша при слиянии  $l_{\text{ср}} = (2v/J)^{1/3}$ ; время

$$\text{слияния } \tau = l_{\text{ср}}/2v$$

$$R = h/\tau = 2hv/(2v/J)^{1/3} = h(J(2v)^2)^{1/3} = R(\sigma)$$

$$R \sim \exp(-\Delta G_{\text{max}}'/3kT).$$

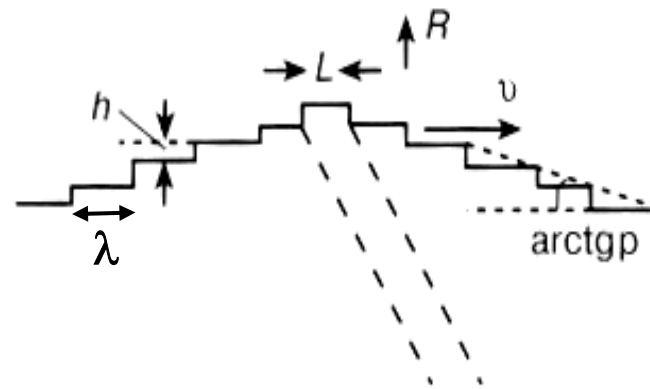
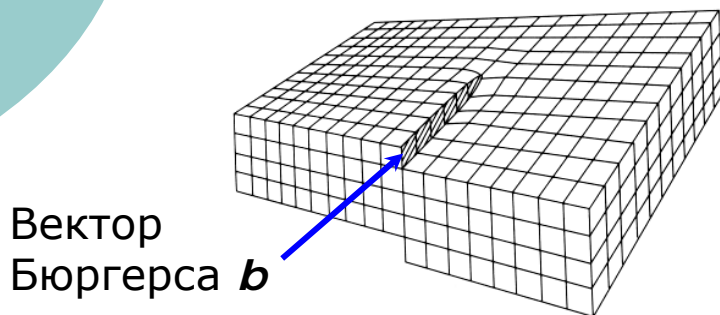
---

$l$  – размер поверхности кристалла,  $v$  – скорость ступени

$\tau$  – время прорастания зародыша по поверхности длиной  $l$

# Спиральный рост

Теория Бартон, Кабрера и Франка (теория БФК) впервые (1951г.) объяснила рост кристаллов при малых пересыщениях



## Винтовая дислокация

дает незарастающую ступень и формирует ростовой холм

Крутизна холма:  $\mathbf{p} = h/\lambda = \mathbf{tg}\alpha$

Нормальная скорость роста грани:

$$\mathbf{R} = \mathbf{p}v$$



# Формула Гиббса-Томсона

---

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0(1 - l_c/l)$$

Пока  $l < l_c$ ,  $v = 0$

Так как  $\Delta\mu/kT = \sigma$ ,  $V = \beta\sigma$ , то

$$V = V_0(1 - l_c/l)$$

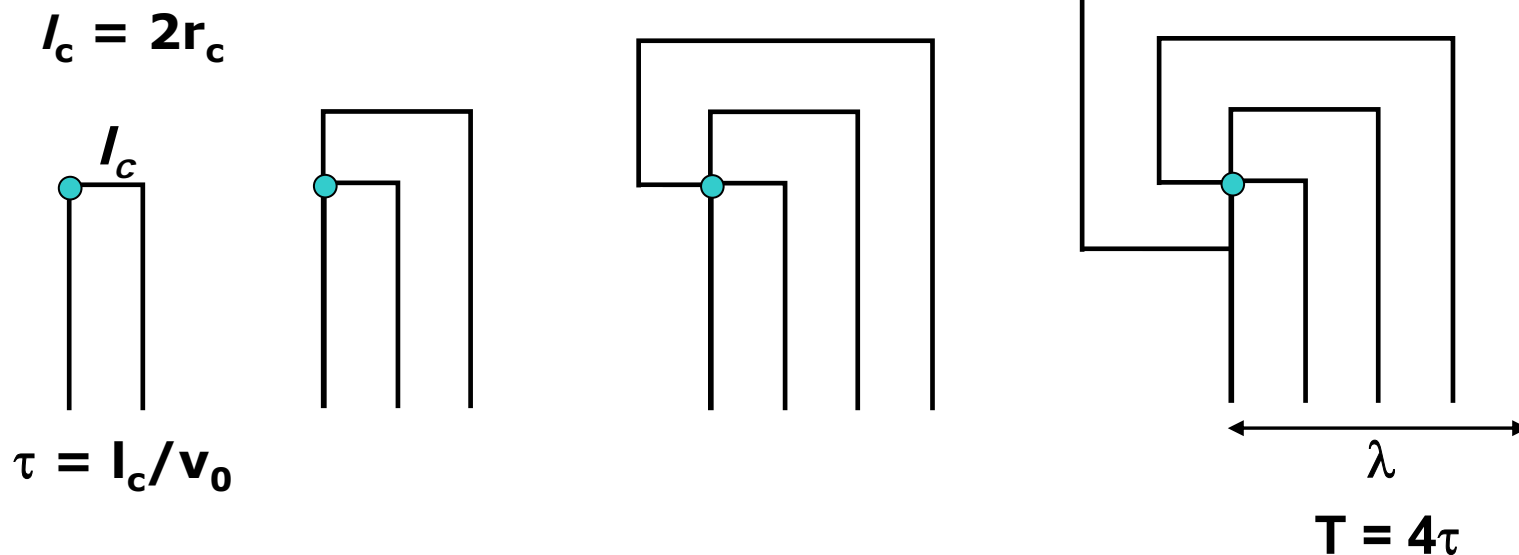
$V_0$  – длина бесконечно длинной ступени

**Чем больше  $\sigma$ , тем круче  $V$  выходит к  $V_0$**

# Квадратная спираль

Изотропная спираль встречается редко. Часто спираль полигонизирована

Полный оборот спирали:



$$\lambda = T v_0 = 4\tau v_0 = 4l_c = 8r_c$$

Учет  $v(l) = v_0(1 - l_c/l)$  дает  $\lambda = 19r_c$

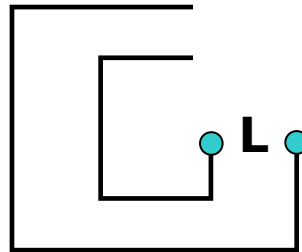
# Наклон холмика роста

Крутизна холма  $\rho = h/\lambda$ :

$$\rho = \frac{\bar{b}}{19r_c} = \frac{\bar{b}kT}{19\alpha\Omega}\sigma$$

$b$  – вектор Бюргерса

Сложный дислокационный источник:



$$\lambda = 19r_c + (2L/v_0)v_0$$

Если  $\mathbf{b} = m\mathbf{h}$ ,

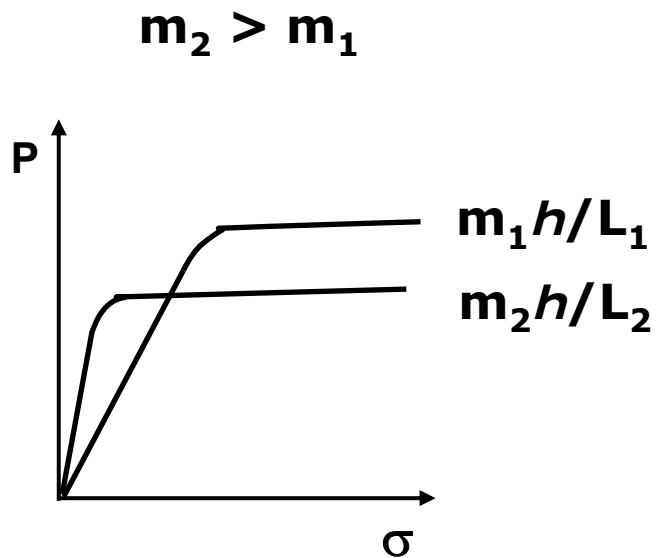
$$\rho = m h / (19r_c + 2L)$$

$2L$  – периметр дислокационного источника

$m$  – число дислокаций



# Конкуренция холмов



$$p = mh / (19r_c + 2L)$$

Можно пренебречь при большом  $\sigma$

Можно пренебречь при малом  $\sigma$

**Активность источника:**  $\varepsilon = p/p_{ед} = m / (1 + 2L/19r_c)$

**С ростом пересыщения  $\sigma$  активность источника  $\varepsilon$  падает**

# Канал в источнике

**Радиус Франка:**

$$r_F = Gb^2 / 8\pi^2\alpha_F$$

$G$  – модуль Юнга,  $b$  – вектор Бюргерса,  
 $\alpha_F$  – поверхностная энергия стенок канала

В этом случае, даже при  $m = 1$  ( $b = h$ ),  $2L = 2\pi r_F$

$$p = \frac{\bar{b}}{19 r_c + \frac{G \bar{b}^2}{4 \pi \alpha}} \rightarrow \frac{4 \pi \alpha}{G \bar{b}}$$

При больших  $\sigma$  с ростом  $b$  наклон холма уменьшается

**Итак:** зависимость  $p(\sigma)$  определяется структурой дислокационного источника ( $m$ ,  $2L$ , наличие канала) и величиной  $\alpha$



# Литература

---

- Чернов А.А. Процессы кристаллизации. В: Современная кристаллография. Под ред. Б.К. Вайнштейна. Т.3. 1980. Наука, 408 с.
- Рашкович Л.Н., Петрова Е.В., Шустин О.А., Черневич Т.Г. *Формирование дислокационной спирали на грани (010) кристалла бифталата калия (БФК)*. Физика твердого тела, 2003, Т45, N2, с. 400-407