

Temat 26. Termodynamiczne modele blokowe wzrostu kryształów

W modelach blokowych wzrostu kryształów wszystkie zjawiska zachodzące na powierzchni kryształu zostały sprowadzone do przyłączania i odłączania identycznych bloków fazy stałej. Bloki te mogą znaleźć się tylko w węzłach prostej sieci krystalicznej – zwykle prostej sieci regularnej lub tetragonalnej.

W termodynamicznych modelach blokowych rozważa się minimum energii swobodnej granicy faz. Modele znane z literatury można podzielić ze względu na ograniczenia nakładane na grubość granicy faz ciało stałe-faza macierzysta:

1. Model Jacksona [1] – granica o grubości jednej warstwy bloków,
2. Model Mutaftschiewa – granica dwuwarstwowa,
3. Model Temkina [2] – bez ograniczeń dla grubości granicy faz.

W kinematycznych modelach blokowych rozważa się sekwencje elementarnych zjawisk opisanych poprzez średnie częstotliwości zachodzenia. Takie modele są głównie podstawą komputerowych symulacji Monte Carlo.

26.1. Termodynamiczny model Jacksona [1]

W modelu Jacksona rozważana jest tylko jedna ściana (001) kryształu z układu regularnego lub tetragonalnego. Warunki wzrostu kryształu są opisane dwoma parametrami:

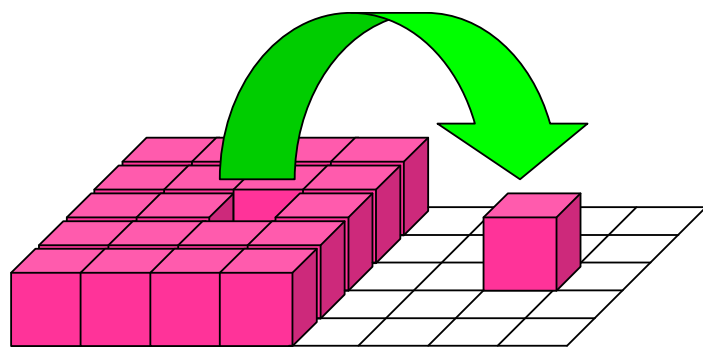
- 1). Współczynnik Temkina zdefiniowany wzorem

$$\alpha = \frac{4\Phi}{k_B T}, \quad (26.1)$$

gdzie 4 – liczba wszystkich bocznych sąsiadów stałych i ciekłych danego bloku, k_B – stała Boltzmanna, T – temperatura, Φ – średnia zmiana energii na jedno wiązanie gdy wymieniany jest blok z obszaru całkowicie stałego z blokiem z obszaru całkowicie ciekłego

$$\Phi = \frac{1}{2}(\Phi_{ss} + \Phi_{ff}) - \Phi_{sf}, \quad (26.2)$$

gdzie Φ_{ss} , Φ_{ff} , Φ_{sf} są ujemnymi energiami wiązania bloków odpowiednio solid-solid, fluid-fluid, solid-fluid.



Zrywane są:
4 wiązania solid-solid,
4 wiązania fluid-fluid,

powstaje:
8 wiązań solid-fluid.

Rys. 26.1. Przesunięcie bloku stałego pierwotnie wbudowanego w obszar całkowicie stały.

- 2). Współczynnik chropowacenia kinetycznego - opisuje siłę napędową krystalizacji

$$\beta = \frac{\mu_f - \mu_s}{k_B T}, \quad (26.3)$$

gdzie: μ_f – potencjał chemiczny fazy ciekłej/gazowej (*ang.* fluid),
 μ_s – potencjały chemiczne fazy stałej (*ang.* solid).

Można wykazać, że w roztworze doskonałym

$$\beta = \ln(1 + \sigma), \quad (26.4)$$

gdzie σ jest względnym przesyleniem fazy macierzystej. Dla niewielkich przesyceń

$$\beta \approx \sigma. \quad (26.5)$$

Definicja

Roztwór doskonały (lub mieszanina doskonała) to taki roztwór (mieszanina), który powstając w izotermiczno-izobarycznym procesie dyfuzji nie doznaje zmiany objętości i energii wewnętrznej.

Definicja

Molowy potencjał chemiczny i -tego składnika układu opisuje zmianę energii wewnętrznej układu U gdy liczba moli tego składnika w układzie zmienia się o bardzo małą wartość dn_i

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j \neq n_i} \quad (26.6)$$

przy ustalonej wartości ekstensywnych funkcje stanu: S - entropia, V - objętość.

Można wykazać, że w układzie o dowolnej liczbie składników $i = 1, 2, \dots$ dwie fazy (1) i (2) pozostają w równowadze, gdy dla każdego i -tego składnika potencjały chemiczne są równe w obu fazach:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} \quad (26.7)$$

Spontaniczny transport materii z fazy (2) do (1) zachodzi gdy

$$\mu_i^{(1)} < \mu_i^{(2)}. \quad (26.8)$$

Stan odniesienia

W modelu Jacksona jako termodynamiczny stan odniesienia (*ang.* reference state) rozważa się jednowarstwową granicę faz złożoną z $N = N_s + N_f$ bloków:

- N_s bloków w obszarze w 100% stałym oraz
- N_f bloków w obszarze w 100% ciekłym/gazowym.

Energia swobodna takiego układu

$$F^r = \mu_s N_s + \mu_f N_f - PV + \dots, \quad (26.9)$$

gdzie wyrażenie $(-PV + \dots)$ jest nieistotne dla dalszych rozważań i zostanie pominięte. Gdy stałe i ciekłe/gazowe jednostki ulegają wymieszaniu (bez zmiany temperatury, ciśnienia i objętości) oraz energia swobodna jest równa

$$F = F^r + \Delta U_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}, \quad (26.10)$$

gdzie zakłada się stałość F^r podczas mieszania (stałość potencjałów chemicznych), ΔU_{mix} jest energią mieszania, ΔS_{mix} jest entropią mieszania.

Energia mieszania ΔU_{mix} wynika z powstawania wiązań typu solid-fluid w miejsce rozrywanych wiązań solid-solid oraz fluid-fluid

$$\Delta U_{\text{mix}} = \Phi N_{\text{sf}} = kT\alpha N_{\text{sf}}/4, \quad (26.11)$$

gdzie N_{sf} jest liczbą wiązań pomiędzy blokami solid-fluid w warstwie granicznej.

Przybliżenie Bragga-Williamsa

Rozkład statystyczny N_{sf}/N w zależności od parametrów α i β nie został analitycznie znaleziony. Cechą wspólną wszystkich trzech modeli Jacksona, Mutaftschieva oraz Temkina jest wykorzystanie przybliżenia Bragga-Williamsa (zwanego też przybliżeniem zerowego rzędu) w celu oszacowania

N_{sf}/N . Zakłada się całkowicie losowe wymieszanie bloków stałych oraz ciekłych/gazowych. W konsekwencji prawdopodobieństwo znalezienia bloku stałego w pewnym wybranym miejscu nie zależy od wypełnienia miejsc sąsiednich i jest równe ułamkowi bloków stałych wśród wszystkich bloków w warstwie $x_s = N_s/N$. Stąd wynika, że

$$N_{sf} = 4 N x_s (1 - x_s). \quad (26.12)$$

Przybliżenie to prowadzi do zawyżonego oszacowania liczby N_{sf} w stosunku do wyników symulacji Monte Carlo, wskazujących na preferowanie wiązań między blokami jednego rodzaju.

Entropia w termodynamicznym stanie odniesienia wynosi

$$S^r = 0. \quad (26.13)$$

Entropię po wymieszaniu bloków stałych i ciekłych/gazowych wyznaczymy ze wzoru Boltzmanna

$$S_{\text{mix}} \approx k_B \ln(g), \quad (26.14)$$

gdzie g jest liczbą sposobów na które można rozmieścić $N = N_s + N_f$ bloków w warstwie

$$g = \frac{N!}{N_s! N_f!}. \quad (26.15)$$

Dla dużych X stosuje się przybliżenie Sterlinga

$$\ln X! \approx X \ln X - X \quad (26.16)$$

i otrzymujemy entropię mieszania

$$\frac{S_{\text{mix}}}{N k_B} = -x_s \ln x_s - (1 - x_s) \ln(1 - x_s). \quad (26.17)$$

Wzór Boltzmanna w postaci (26.14) obowiązuje tylko dla stanów jednakowo prawdopodobnych, zatem ponownie jest tu użyte wspomniane wcześniej przybliżenie zerowego rzędu.

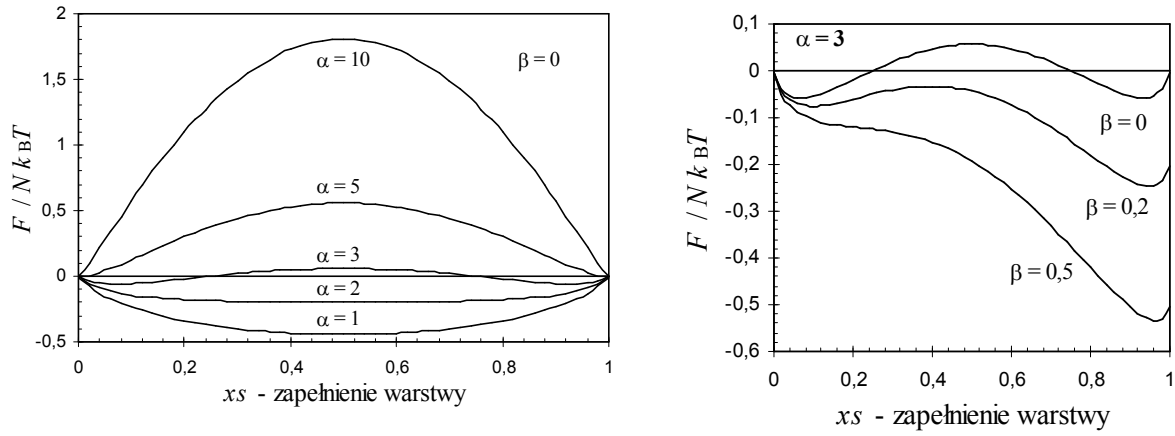
Po podstawieniu wzorów (26.3), (26.9), (26.11), (26.12) i (26.17) do (26.10) oraz rozwinięciu $N_f = (1 - N_s)$ i $\Delta S_{\text{mix}} = S_{\text{mix}} - S^r$ otrzymujemy

$$f(x_s) = \frac{F}{N k_B T} = -\beta x_s \left\langle -\frac{\mu_f}{k_B T} \right\rangle + \alpha x_s (1 - x_s) + x_s \ln x_s + (1 - x_s) \ln(1 - x_s). \quad (26.18)$$

gdzie niezależny od x_s wyraz $-\mu_f/k_B T$ można pominąć w dalszej analizie funkcji $f(x_s)$. Wykres zależności $f(x_s)$ dla wybranych wartości parametrów α i β pokazano na rys. 26.3. Można pokazać, że funkcja (26.18) ma jedno albo dwa minima, a krytyczna wartość β_{crit} przy której zmienia się liczba minimów jest dana wzorem

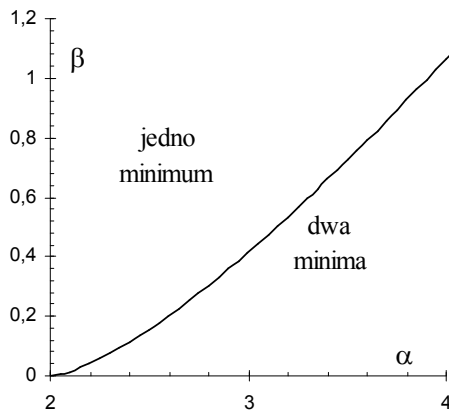
$$\beta_{\text{crit}} = \pm \left(\alpha \sqrt{1 - 2/\alpha} + \ln \frac{1 - \sqrt{1 - 2/\alpha}}{1 + \sqrt{1 - 2/\alpha}} \right). \quad (26.19)$$

- W przypadku braku przesycenia $\beta = 0$:
 $\alpha \leq 2 \rightarrow$ funkcja $f(x_s)$ ma jedno minimum przy $x_s = 0,5$; stabilna jest mieszanina bloków stałych i ciekłych,
 $\alpha > 2 \rightarrow$ funkcja $f(x_s)$ ma dwa minima, które przy wzroście α dążą do granic $x_1 = 0$ i $x_2 = 1$, tzn. stabilne są niewymieszane obszary niemal ciekłe i osobno obszary niemal stałe.
- Wzrost przesycenia β przy $\alpha > 2$ przyczynia się do zaniku minimum dla x_s bliskiego 0, co oznacza, że stabilna pozostaje tylko faza stała i następuje szybka chaotyczna krystalizacja.



Rys. 26.2. Wykresy funkcji $f(x_s)$ danej wzorem (26.18) w zależności od parametrów α i β .

Badanie liczby minimów funkcji $f(x_s)$ pozwala na określenie granicznych wartości parametrów α i β dla których zanikają bariery dla swobodnej krystalizacji.



Rys. 26.3. Liczba minimów funkcji $f(x_s)$ danej wzorem (26.19) w zależności od wartości parametrów α i β .

Jedno minimum funkcji $f(x_s)$ przy $\beta > 0$ oznacza, że stabilna jest tylko faza stała i nie ma bariery energetycznej dla szybkiej chaotycznej krystalizacji – ciągły mechanizm wzrostu. Następuje silne chropowacenie granicy faz.

Dwa minima funkcji $f(x_s)$ oznaczają, że stabilna jest zarówno faza ciekła jak i stała. Wzrost kryształu przy $\beta > 0$ może odbywać się przez rozrastanie się obszarów prawie stałych odpowiadających $x_s \approx 1$ (np. dwuwymiarowe zarodki, stopnie) kosztem obszarów niemal ciekłych (x_s bliskie 0).

26.2. Termodynamiczny model Temkina [2]

Model Temkina jest rozszerzeniem modelu Jacksona w którym zlikwidowano ograniczenie na grubość granicy faz. Przyjmuje się dodatkowe warunki brzegowe:

- 1) $x_{-\infty} = 1$ oraz $x_{+\infty} = 0$. (26.20)
- 2) Pod każdym blokiem stałym znajduje się blok stały. Założenie to jest znane jako SOS (ang. solid on solid). Stąd

$$x_{n+1} \leq x_n, \quad (26.21)$$

gdzie $x_n = N_{s,n} / N$ jest ułamkiem bloków stałych w n -tej warstwie.

W modelu Temkina jako stan odniesienia przyjmuje się gładką granicę faz pomiędzy całkowicie wypełnioną warstwą nr 0 i pustą warstwą nr 1. Zmiana energii swobodnej Gibbsa podczas chropowacenia granicy faz

$$\Delta G = \Delta G_{f-s} + \Delta U_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}, \quad (26.22)$$

gdzie ΔG_{f-s} jest zmianą wynikającą z zastąpienia bloków stałych o potencjale chemicznym μ_s blokami ciekłymi o potencjale μ_f i odwrotnie, ΔU_{mix} jest zmianą energii wiązań pomiędzy blokami

(powstają wiązania typu solid-fluid w miejsce rozrywanych wiązań solid-solid oraz fluid-fluid), ΔS_{mix} jest entropią mieszania bloków stałych i ciekłych.

Podczas chropowacenia granicy faz w warstwie początkowo stałej $N(1 - x_n)$ bloków stałych zostanie wymienionych na bloki ciekłe, co wiąże się ze zmianą potencjału termodynamicznego o $\Delta\mu = \mu_f - \mu_s$ na jeden blok. Analogicznie przyłączenie $N x_n$ bloków stałych w warstwie początkowo ciekłej powoduje zmianę o $-\Delta\mu$ na jeden blok. Zmiana wynikająca z przyłączania i rozpuszczania bloków stałych w całej granicy faz wynosi

$$\Delta G_{f-s} = \Delta\mu N \left[\sum_{n=-\infty}^0 (1 - x_n) - \sum_{n=1}^{\infty} x_n \right]. \quad (26.23)$$

Energię mieszania bloków w ramach jednej warstwy wyznaczamy tak samo jak w modelu Jacksona i następnie sumujemy energie po wszystkich warstwach

$$\Delta U_{\text{mix}} = k_B T \alpha N \sum_{n=-\infty}^{\infty} x_n (1 - x_n). \quad (26.24)$$

Z założenia SOS wynika, że możliwe konfiguracje bloków w warstwie $(n+1)$ mogą różnić się tylko w miejscach położonych ponad stałymi sąsiadami z n -tej warstwy. Wśród tych $N \cdot x_n$ miejsc jest $N \cdot x_{n+1}$ bloków stałych oraz $N(x_n - x_{n+1})$ bloków ciekłych. Stąd liczba konfiguracji

$$g_{n+1} = \frac{(N x_n)!}{(N x_{n+1})! [N(x_n - x_{n+1})]!}. \quad (26.25)$$

Entropia mieszania dla całej granicy faz

$$\Delta S_{\text{mix}} = k_B \ln(g) = k_B \prod_{n=-\infty}^{n=+\infty} \frac{(N x_n)!}{(N x_{n+1})! [N(x_n - x_{n+1})]!}. \quad (26.26)$$

Wykorzystując wzór Stirlinga $\ln N! \approx N \ln N - N$ oraz uwzględniając warunki brzegowe $x_{-\infty} = 1$ i $x_{+\infty} = 0$ po przekształceniach otrzymuje się (pośrednie kroki przekształceń podano w pracy [2]):

$$T \Delta S_{\text{mix}} = -k_B T N \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (x_n - x_{n+1}) \ln(x_n - x_{n+1}). \quad (26.27)$$

Po podstawieniu wzorów (26.23), (26.24) i (26.27) do (26.22) otrzymujemy całkowitą zmianę energii swobodnej Gibbsa podczas chropowacenia powierzchni początkowo gładkiej

$$\frac{\Delta G}{N k_B T} = \beta \left[\sum_{n=-\infty}^0 (1 - x_n) - \sum_{n=1}^{\infty} x_n \right] + \alpha \sum_{n=-\infty}^{\infty} x_n (1 - x_n) + \sum_{n=-\infty}^{\infty} (x_n - x_{n+1}) \ln(x_n - x_{n+1}), \quad (26.28)$$

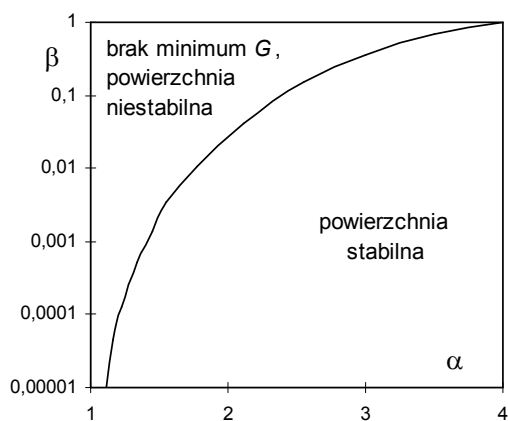
gdzie α jest współczynnikiem Temkina, zaś β współczynnikiem chropowacenia kinetycznego.

Energia ΔG jest funkcją nieskończonej liczby parametrów x_n . W celu sprawdzenia, kiedy granica faz będzie stabilna, należy znaleźć minimum ΔG względem wszystkich x_n . Warunkiem koniecznym istnienia minimów jest:

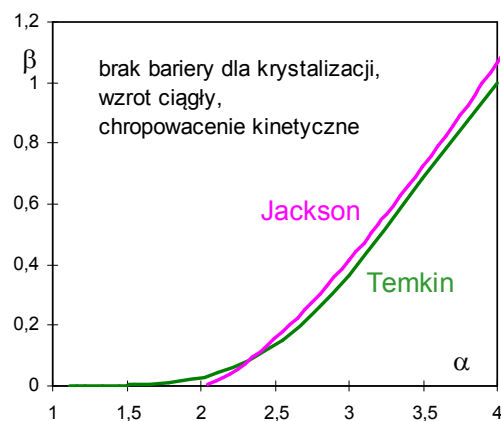
$$\frac{\partial(\Delta G / N k_B T)}{\partial x_n} = 0 \quad \text{dla wszystkich } x_n. \quad (26.29)$$

Układ równań (26.29) został rozwiązany tylko na drodze numerycznej [2]. Krzywa $\beta(\alpha)$ przedstawiona na rys. 26.4 rozdziela dwa charakterystyczne obszary:

- 1). Pod krzywą $\beta(\alpha)$ energia ΔG posiada jedno minimum względem każdego $x_n \rightarrow$ przy $\beta > 0$ możliwy jest tylko warstwowy mechanizm wzrostu przez dwuwymiarowe zarodkowanie lub wzrost spirali wokół dyslokacji śrubowej.
- 2). Nad krzywą $\beta(\alpha)$ brak minimum ΔG względem $x_n \rightarrow$ brak barier termodynamicznych dla swobodnego wzrostu kryształu – ciągły mechanizm wzrostu.



Rys. 26.4. Liczba minimów funkcji $\Delta G(x_s)$ danej wzorem (26.28) w zależności od wartości parametrów α i β .



Rys. 26.5. Porównanie przewidywań wg. modeli Jacksona i Temkina.

Zniesienie ograniczeń na grubość granicy faz w modelu Temkina prowadzi do zauważalnej zmiany krzywej $\alpha(\beta)$ rozdzielającej obszary charakterystycznych mechanizmów wzrostu w porównaniu do analogicznej krzywej w modelu Jacksona, jednakże kształt obu krzywych jest zbliżony (rys. 26.5).

26.3. Literatura podstawowa do tematu 26

- [1] P. Bennema, *KONA Powder and Particle*, nr 10 (1992), str. 25-40.
- [2] P. Bennema, G.H. Gilmer, w: *Crystal Growth: an Introduction*, ed. P. Hartman, North-Holland Publ., (1973), str. 263-327.