

**Materiały do wykładu**

# **Modele wzrostu kryształów stałych**

Marek Izdebski

**Instytut Fizyki PŁ 2016**

# Spis treści

|  |    |
|--|----|
| Temat 1. Termodynamiczne podstawy równowagi fazowej i krystalizacji .....  | 1  |
| 1.1. Równowaga i quasi-równowaga .....                                     | 1  |
| 1.2. Funkcje stanu.....  | 1  |
| 1.3. Równanie stanu .....  | 2  |
| 1.4. Pierwsza zasada termodynamiki .....                                   | 2  |
| 1.5. Druga zasada termodynamiki.....                                       | 3  |
| 1.6. Odwracalność procesu i entropia .....                                 | 3  |
| 1.7. Potencjał chemiczny.....  | 4  |
| 1.7.1. Definicja potencjału chemicznego .....                              | 4  |
| 1.7.2. I zasada termodynamiki uwzględniająca wymianę masy .....            | 4  |
| 1.7.3. Równanie Gibbsa-Duhema .....  | 6  |
| 1.8. Potencjały termodynamiczne .....                                      | 6  |
| 1.9. Równowaga.....  | 7  |
| 1.10. Równowaga chemiczna.....   | 8  |
| Literatura do tematu 1 .....   | 8  |
| Temat 2. Równowaga fazowa i diagramy fazowe .....                          | 9  |
| 2.1. Reguła faz Gibbsa .....   | 9  |
| 2.2. Przyczyny krystalizacji .....   | 10 |
| 2.3. Równanie Clausiusa-Clapeyrona .....                                   | 10 |
| 2.4. Klasyfikacja przemian fazowych .....                                  | 11 |
| 2.5. Układy jednoskładnikowe .....   | 12 |
| 2.6. Układy dwuskładnikowe .....   | 14 |
| 2.6.1. Roztwór doskonały.....  | 15 |
| 2.6.2. Roztwór niedoskonały.....   | 18 |
| 2.6.3. Roztwór regularny, w którym $\Delta h^{XS} < 0$ .....               | 19 |
| 2.6.4. Roztwór regularny, w którym $\Delta h^{XS} > 0$ .....               | 20 |
| 2.6.5. Punkt inwariantny .....   | 22 |
| 2.6.6. Faza przejściowa .....  | 26 |
| 2.6.7. Topnienie kongruentne i niekongruentne.....                         | 27 |
| Literatura do tematu 2 .....   | 28 |
| Temat 3. Termodynamiczne modele blokowe wzrostu kryształów .....           | 29 |
| 3.1. Termodynamiczny model Jacksona [1].....                               | 29 |
| 3.2. Termodynamiczny model Temkina [2].....                                | 32 |
| 3.3. Literatura podstawowa do tematu 3 .....                               | 34 |
| Temat 4. Zarodkowanie kryształów .....                                     | 35 |
| 4.1. Klasyczna teoria zarodkowania homogenicznego .....                    | 35 |
| 4.2. Zarodkowanie heterogeniczne.....                                      | 37 |
| 4.3. Literatura podstawowa do tematu 4 .....                               | 38 |
| Temat 5. Komputerowe symulacje wzrostu kryształów metodą Monte Carlo ..... | 39 |
| 5.1. Idea Metody Monte Carlo .....   | 39 |
| 5.2. Generatory liczb losowych.....  | 39 |
| 5.3. Symulacje wzrostu kryształów - skala zadania i typowe założenia.....  | 40 |
| 5.4. Częstotliwość zachodzenia reakcji i anihilacji.....                   | 41 |
| 5.5. Dyfuzja powierzchniowa.....   | 44 |
| 5.6. Algorytmy symulacji.....  | 44 |
| 5.7. Szybkość i czas wzrostu ściany kryształu .....                        | 46 |
| 5.8. Wyniki symulacji MC .....   | 47 |
| 5.9. Czy podejścia kinetyczne i termodynamiczne i są równoważne?.....      | 52 |
| 5.10. Literatura podstawowa do tematu 5 .....                              | 53 |

# Temat 1. Termodynamiczne podstawy równowagi fazowej i krystalizacji.

Układ (albo system), to część uniwersum, która jest rozważana na potrzeby danego doświadczenia lub obliczeń. Każdy układ musi mieć swoje ściany/granice o znanych właściwościach. Szczególnie często rozważane są następujące układy:

- układ adiabatyczny: nie wymienia masy ani ciepła z otoczeniem, możliwa jest tylko kompresja lub rozszerzanie jego ścian.
- układ izotermiczny: układ w kontakcie cieplnym z wielkim rezerwuarem ciepła.
- układ izobaryczny: ściany układu pozostają pod stałym ciśnieniem.

## 1.1. Równowaga i quasi-równowaga

Termodynamika klasyczna zajmuje się stanem równowagi. Równowagę można zrozumieć jako stan, do którego dąży układ, gdy jest pozostawiony na dostatecznie długi czas. Termodynamika stanu równowagi nie może dać odpowiedzi na pytanie o szybkości wzrostu ścian kryształu, odpowiedzi takich dostarczają teorie kinetyczne.

Wzrost kryształów jest z założenia procesem zachodzącym przy braku równowagi. Jeżeli różnica  $\Delta N = N_k - N_a \ll N_k$  i  $N_a$ , gdzie  $N_k$  jest liczbą cząstek przyłączanych (kreacja), zaś  $N_a$  liczbą cząstek odłączanych (anihilacja), to taki stan nazywamy quasi-równowagą.

## 1.2. Funkcje stanu

Wielkości, które powracają do tej samej wartości za każdym razem gdy układ powraca do tego samego stanu równowagi, niezależnie od historii układu, są nazywane parametrami stanu lub funkcjami stanu. Do określenia zmiany funkcji stanu podczas procesu trzeba znać tylko stan początkowy i końcowy układu. Funkcją stanu jest np. *energia wewnętrzna*.

Funkcje stanu dzielimy na:

- *ekstensywne* – zależą od rozmiarów układu który opisują i są addytywne, tzn. wartość dla danego układu jest sumą wartości opisujących jego składniki. Przykłady:  $U$  - energia wewnętrzna,  $n$  - liczba moli,  $S$  - entropia,  $V$  - objętość,  $\mathbf{M}$  - magnetyzacja,  $\mathbf{P}$  - polaryzacja elektryczna,  $A$  - pole powierzchni.
- *intensywne* – nie zależą od rozmiarów układu, np.  $T$  - temperatura,  $\mu$  - potencjał chemiczny,  $P$  - ciśnienie,  $\mathbf{H}$  - natężenie pola magnetycznego,  $\mathbf{E}$  - natężenie pola elektrycznego,  $\rho$  - gęstość,  $\sigma$  - powierzchniowa energia swobodna.

Zmienne ekstensywne  $X_i$  oraz intensywne  $Y_i$  tworzą pary, takie, że iloczyn  $X_i Y_i$  ma jednostkę energii, np.:

- 1)  $ST$  - iloczyn entropii i temperatury\*,
- 2)  $n\mu$  - iloczyn liczby moli i molowego potencjału chemicznego,
- 3)  $PdV$  - praca objętościowa układu ( $-PdV$  - wykonana nad układem),
- 4)  $HdM$  - praca magnetyczna wykonana nad układem,
- 5)  $EdP$  - praca elektryczna wykonana nad układem,
- 6)  $\sigma dA$  - praca zmiany powierzchni układu.

\*Uwaga:  $CT$ , gdzie  $C$  jest pojemnością cieplną, też ma jednostkę [J] ale  $C$  nie jest funkcją stanu.

Wykorzystuje się także wielkości zdefiniowane na podstawie ekstensywnych zmiennych stanu odnoszące się do jednego mola substancji, np.

objętość molowa: 
$$v = \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P} . \quad (1.1)$$

Wielkości takie nie są już ekstensywnymi zmiennymi stanu i będziemy je zapisywać małymi literami  $u, s, v, \mathbf{m} \dots$

Jeżeli stan układu można zmienić bez zmiany danej wielkości, to nie można jej uznać za funkcję stanu. Przykładowo *ciepło* i *energia mechaniczna* nie są funkcjami stanu, lecz funkcjami procesu, tzn. ich zmiana zależy nie tylko od stanu początkowego i końcowego układu, lecz także od drogi procesu.

### 1.3. Równanie stanu

Równanie stanu wiąże funkcje stanu, które są niezbędne do opisanego stanu równowagi układu. Równanie stanu gazu doskonałego wiąże ciśnienie ( $P$ ), objętość ( $V$ ) i temperaturę ( $T$ )

$$PV = nRT, \quad (1.2)$$

gdzie  $R = 8,3145 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  jest uniwersalną stałą gazową. Równanie to dotyczy tylko układu homogenicznego. Opis układów heterogenicznych wymaga większej liczby zmiennych.

W przypadku gazów rzeczywistych równanie (1.2) zgadza się najlepiej przy małych ciśnieniach i braku reakcji chemicznych. Równanie stanu gazu doskonałego zawiera tylko dwie zmienne niezależne i jedną zależną.

Odchylenia od prawa (1.2) obserwowane w gazach rzeczywistych wynikają z dwóch efektów:

- 1) molekuly zajmują skończoną objętość, tak więc wolna przestrzeń, w której zachodzą kolizje jest mniejsza od  $V$ ,
- 2) molekuly gazu rzeczywistego przyciągają się nawzajem, co przekłada się na obniżenie ciśnienia  $p$ .

Inne równania, które opisują lepiej gaz rzeczywisty:

- równanie van der Waalsa,
- równanie wirialne.

### 1.4. Pierwsza zasada termodynamiki

Istnieje wiele sformułowań I zasady termodynamiki. Jedno z użytecznych sformułowań stwierdza, że energia jest zachowana oraz, że istnieje uniwersalny zasób energii w układzie termodynamicznym, zwany *energiami wewnętrzną*, który może być zmieniany przez dodawanie lub odejmowanie z zewnątrz układu energii w dowolnej formie:

$$dU = dQ + dW, \quad (1.3)$$

gdzie:  $dU$  - zmiana energii wewnętrznej,  
 $dQ$  - ciepło dostarczone do układu,  
 $dW$  - praca wykonana nad układem.

Istnieje wiele formy pracy, np. praca elektryczna lub magnetyczna, jednakże szczególnie istotną postacią pracy nad układem jest praca objętościowa:

$$dW = -PdV, \quad (1.4)$$

Jeżeli znamy równanie stanu, to ciśnienie  $P$  jest znane dla każdej objętości  $V$  i możliwe jest obliczenie pracy  $\Delta W$

$$\Delta W = \int_1^2 P(V)dV . \quad (1.5)$$

W przypadku gazu doskonałego energia wewnętrzna  $U$  jest tylko funkcją temperatury, natomiast nie zależy od ciśnienia. Tak więc w procesie izotermicznym cała praca musi być zrównoważona wymianą ciepła.

## 1.5. Druga zasada termodynamiki

Istnieje wiele sformułowań II zasady termodynamiki.

### Sformułowanie 1

Spontaniczna tendencja układu do dążenia do stanu równowagi nie może być odwrócona bez zamiany w tym samym czasie jakiejś formy zorganizowanej energii (pracy) w energię niezorganizowaną (ciepło).

### Przykład

Rozważmy przepływ ciepła. Doświadczenie pokazuje, że ciepło przepływa tylko od ciał cieplejszych do zimniejszych. Jeżeli użyjemy np. lodówki, żeby odwrócić ten proces, to musimy także wykonać pracę, która w otoczeniu lodówki prowadzi do zamiany energii zorganizowanej w niezorganizowaną. W większym układzie, który obejmuje lodówkę, chłodzone ciało i otoczenie lodówki razem ze źródłem energii zorganizowanej i ogrzewanym ciałem, tendencja do dążenia do stanu równowagi pozostaje zachowana.

### Sformułowanie 2 (wg. Clausiusa)

Niemożliwe jest zbudowanie urządzenia, które pracując cyklicznie, nie daje innego efektu tylko przepływ ciepła od ciała zimniejszego do cieplejszego.

## 1.6. Odwracalność procesu i entropia

Odwracalność procesu może być zdefiniowana na kilka sposobów:

### Sformułowanie 1

Jeżeli układ wymienia ciepło w powtarzalnym cyklu, to cykl ten jest odwracalny gdy

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{lub} \quad \int \frac{dQ}{T} = 0. \quad (1.6a)$$

Przykładem układu pracującego w cyklu odwracalnym jest silnik Carnota, w którym:

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_3}{T_2} = 0, \quad (1.6b)$$

gdzie  $\Delta Q_1 > 0$  jest ciepłem pobranym w procesie izotermicznym ze źródła ciepła o temperaturze  $T_1$  (1 faza cyklu Carnota), zaś  $\Delta Q_3 < 0$  jest ciepłem oddanym do chłodnicy o temperaturze  $T_2$  w procesie izotermicznym (3 faza cyklu Carnota). Każdy inny cykl odwracalny można przedstawić jako kombinację cykli Carnota. Ponieważ realizacja takiego procesu wymaga nieskończonego czasu, w praktyce nie istnieją procesy idealnie odwracalne.

### Definicja entropii w termodynamice klasycznej

Równanie (1.6a) wprowadza nową funkcję stanu zwaną *entropią*  $S$ , której różniczka

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}, \quad (1.7)$$

gdzie „rev” oznacza proces odwracalny (*ang.* reversible). Entropia jest ekstensywną zmienną stanu. To oznacza, że entropia może być wyznaczona tylko na podstawie znajomości stanu początkowego i końcowego, także dla dowolnego procesu nieodwracalnego, jednakże tylko proces odwracalny umożliwia wyznaczenie zmiany entropii na podstawie wymiany ciepła

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}. \quad (1.8)$$

### Przykład

Podczas przemiany fazowej, takiej jak topnienie, ciepło utajnione  $\Delta Q$  jest dostarczane do układu w ustalonej temperaturze  $T$ . Stąd wynika, że entropia cieczy jest większa niż entropia fazy stałej o czynnik  $\Delta S = \Delta Q/T$ . Ten wzrost entropii jest związany z obniżeniem strukturalnego porządku.

### Sformułowanie 2

W procesie odwracalnym entropia jest zachowana i przenoszona z jednego zbiornika ciepła do innego. Przyrost entropii układu nieizolowanego jest wówczas spowodowany tylko dopływem ciepła z otoczenia

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}. \quad (1.9a)$$

W procesie nieodwracalnym przenoszona jest mniejsza entropia, a różnica wytwarzana w procesie przenoszenia zwiększa entropię układu

$$\Delta S \geq \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}. \quad (1.9b)$$

### Sformułowanie 3

Entropia układu adiabatycznego nie może nigdy zmaleć

$$\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T}. \quad (1.10)$$

Entropia jest miarą nieporządku w danym układzie. Entropia jest także miarą maksymalnej wymienialności ciepła na pracę. Jeżeli znamy zmianę entropii  $\Delta S$  związaną z przepływem ciepła przez układ, to możemy obliczyć bezpośrednio tę część ciepła, która jest niedostępna do konwersji na pracę, gdyż jest tracona w rezerwarze ciepła o niższej temperaturze  $T_2$

$$Q_{\text{niedost.}} \geq T_2 \Delta S. \quad (1.11)$$

Pozostała część energii wewnętrznej, która może być wykorzystana do wykonania pracy w danym procesie, nazywana jest energiami swobodną.

### Definicja entropii w termodynamice statystycznej

Entropia statystyczna układu według Boltzmanna

$$S = k_B \ln(W), \quad (1.12)$$

gdzie:  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K jest stałą Boltzmanna,  $W$  jest liczbą sposobów liczbą sposobów, na jakie makroskopowy stan termodynamiczny układu może być zrealizowany poprzez stany mikroskopowe.

## **1.7. Potencjał chemiczny**

### **1.7.1. Definicja potencjału chemicznego**

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  $dn_i$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, M, n_j \neq n_i}. \quad (1.13)$$

### **1.7.2. I zasada termodynamiki uwzględniająca wymianę masy**

Jeżeli do układu wprowadzamy kilka substancji, to pierwsza zasada termodynamiki w postaci uwzględniającej jednoczesną zmianę masy i zmianę objętości układu o objętość dodanej materii, przybiera postać

$$dU = dQ - PdV + \sum_i (u_i + Pv_i) dn_i + \dots \quad (1.14)$$

gdzie ... oznacza inne formy pracy nad układem, np. praca magnetyczna, elektryczna, powierzchniowa,  $u_i$  - cząstkowa molowa energia wewnętrzna  $i$ -tego składnika

$$u_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}, \quad (1.15)$$

oraz  $v_i$  - cząstkowa molowa objętość  $i$ -tego składnika

$$v_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}. \quad (1.16)$$

W przypadku procesów odwracalnych bez wymiany masy  $dQ = TdS$ , natomiast całkowita zmiana entropii podczas procesu odwracalnego z jednoczesną wymianą ciepła i masy

$$dS = \frac{dQ}{T} + \sum_i s_i dn_i. \quad (1.17)$$

Tak więc wymiana ciepła podczas procesu odwracalnego z wymianą masy wynosi

$$dQ = T dS - T \sum_i s_i dn_i, \quad \text{dla procesu odwracalnego,} \quad (1.18)$$

gdzie  $s_i$  to cząstkowa molowa entropia

$$s_i = \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}. \quad (1.19)$$

natomiast w przypadku procesu nieodwracalnego wymiana ciepła jest mniejsza.

Warto zauważyć, że cząstkowe molowe wielkości  $u_i$ ,  $v_i$ ,  $s_i$  nie są specyficzne dla danych składników, lecz zależą także od koncentracji innych składników. Przykładowo istnieją takie układy, gdzie  $v_i$  może być nawet ujemne. Analogiczne wielkości  $u$ ,  $v$ ,  $s$  dla czystych substancji są specyficzne dla danego materiału.

Podstawiając  $dQ$  z równania (1.18) do (1.14) otrzymujemy kolejną postać I zasady termodynamiki

$$dU = T dS - P dV + \sum_i (u_i + Pv_i - Ts_i) dn_i + \dots, \quad (1.20a)$$

co można także zapisać

$$\boxed{dU = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i + \dots}, \quad (1.20b)$$

gdzie

$$\boxed{\mu_i = u_i + Pv_i - Ts_i - \dots} \quad (1.21)$$

jest molowym potencjałem chemicznym.

Równanie (1.20) możemy zapisać najogólniej oznaczając przez  $Y_k$  zestaw intensywnych funkcji stanu  $-P, \mathbf{H}, \mathbf{E}, \sigma, \dots$  i przez  $X_k$  odpowiedni zestaw zmiennych ekstensywnych  $V, \mathbf{M}, \mathbf{P}, A, \dots$

$$\boxed{dU = T dS + \sum_k Y_k dX_k + \sum_i \mu_i dn_i}. \quad (1.22)$$

Ze względu na ekstensywny charakter  $U$ ,  $S$ ,  $X_k$ ,  $n_i$  możliwe jest przeprowadzenie całkowania związku (1.22), co prowadzi do wyznaczenia absolutnej wartości energii wewnętrznej:

$$\boxed{U = TS + \sum_k X_k Y_k + \sum_i \mu_i n_i}. \quad (1.23)$$

### 1.7.3. Równanie Gibbsa-Duhema

Różniczkując równanie (1.23) otrzymujemy:

$$dU = T dS + S dT + \sum_k (Y_k dX_k + X_k dY_k) + \sum_i (\mu_i dn_i + n_i d\mu_i). \quad (1.24)$$

Porównując równania (1.22) i (1.24) otrzymujemy równanie Gibbsa-Duhema

$$\boxed{S dT + \sum_k X_k dY_k + \sum_i n_i d\mu_i = 0}. \quad (1.25)$$

Równanie można też zapisać w odniesieniu do  $n = 1$  mola jednego składnika:

$$s dT + \sum_k x_k dY_k + d\mu = 0. \quad (1.26)$$

Równanie to dla procesów odwracalnych wiąże zmiany potencjału chemicznego ze zmianami temperatury i innych „mechanicznych” ekstensywnych funkcji stanu.

### 1.8. Potencjały termodynamiczne

1) Energia wewnętrzna  $U$  jest potencjałem termodynamicznym, który możemy wyrazić jako funkcję ekstensywnych zmiennych stanu  $U(S, V, M, n_i, \dots)$ . Stąd różniczka zupełna:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, M, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, M, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_{S, V, n_i} dM + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, M, n_j \neq n_i} dn_i + \dots \quad (1.27)$$

Jeżeli wyrazimy  $U$  jako funkcję kompletnego zestawu ekstensywnych zmiennych stanu, to możemy dokonać porównania składników wzorów (1.20) i (1.27). Stąd wynika, że intensywne funkcje stanu  $T, P, \dots$  są określone jako pochodne cząstkowe energii wewnętrznej  $U$  po odpowiednich ekstensywnych zmiennych stanu  $S, V, \dots$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, M, n_j \neq n_i}, \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, M, n_j \neq n_i}, \quad H = \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_{S, V, n_j \neq n_i}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, M, n_j \neq n_i}. \quad (1.28)$$

Jeżeli istnieją pochodne cząstkowe I rzędu i są ciągłe, to kolejność wyznaczania pochodnych cząstkowych II-go rzędu nie ma znaczenia. Stąd i ze wzorów (1.28) można otrzymać liczne związki Maxwella. Jeden z możliwych:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, M, n_i} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, M, n_i}. \quad (1.29)$$

Często nie jest wygodnie używać tylko ekstensywnych zmiennych stanu jako zmiennych niezależnych. W wielu eksperymentach wygodniej jest posługiwać się  $T$  zamiast  $S$  oraz  $P$  zamiast  $V$ . Jeżeli  $U$  wyrazimy jako funkcję innych nie tylko ekstensywnych zmiennych stanu, np.  $U(T, P, M, n_i, \dots)$ , to  $U$  straci charakter wartości potencjalnej względem tych zmiennych. Dlatego pożądane jest wprowadzenie innych funkcji związanych z  $U$ , które zachowują się jak funkcje potencjalne gdy wyrażone są przez zestaw innych zmiennych niezależnych niż  $S, V, M, n_i, \dots$

2) Entalpia jest wielkością zdefiniowaną jako

$$H = U - \sum_k Y_k X_k \quad (1.30)$$

lub, wykorzystując (1.23) możemy zapisać

$$H = TS + \sum_i \mu_i n_i. \quad (1.31)$$



Entalpia jest potencjałem termodynamicznym odpowiednim do wyrażania poprzez zmienne  $S$ ,  $Y$  oraz  $n_i$  (co będzie pokazane na ćwiczeniach). Entalpia jest często stosowana do opisu procesów, w których zmienne „mechaniczne”  $Y_i$  są stałe oraz w procesach adiabatycznych w których  $dS = 0$ .

3) Entalpia swobodna zwana także funkcją Gibbsa, jest zdefiniowana jako

$$G = U - TS - \sum_k X_k Y_k, \quad (1.32)$$

lub, wykorzystując (1.23) możemy zapisać

$$G = \sum_i \mu_i n_i. \quad (1.33)$$

Entalpia swobodna jest potencjałem termodynamicznym odpowiednim do wyrażania poprzez zmienne  $T$ ,  $Y$  oraz  $n_i$ . Szczególni użyteczna jest do opisu procesów izotermicznych i jednocześnie izobarycznych.

4) Funkcja Helmholtza lub energia swobodna Helmholtza jest zdefiniowana wzorem

$$F = U - TS, \quad (1.34)$$

lub, wykorzystując (1.23) możemy zapisać

$$F = \sum_k X_k Y_k + \sum_i \mu_i n_i. \quad (1.35)$$

Funkcja Helmholtza jest potencjałem termodynamicznym odpowiednim do wyrażania poprzez zmienne  $T$ ,  $X$  oraz  $n_i$ . Funkcja Helmholtza jest użyteczna do opisu procesów izotermicznych i izochorycznych.

## 1.9. Równowaga

Stan równowagi jest osiągany gdy:

- $U$ ,  $n$  i wszystkie mechaniczne ekstensywne zmienne stanu pozostają stałe,
- entropia osiąga maksymalną wartość,
- entalpia osiąga minimalną wartość,
- funkcja Gibbsa i energia swobodna osiąga minimalną wartość.

### Transport masy między fazami – przykład 1

Rozważmy układ złożony z cieczy i jej pary w równowadze. Założymy następujące warunki:

- 1) stała temperatura (zapewniona przez zanurzenie układu w ogromnym zbiorniku ciepła),
- 2) stałe ciśnienie (zapewnione przez otwarcie układu na działanie ciśnienia atmosferycznego).

Niech  $N$  oznacza liczbę moli w całym układzie, z czego  $n$  znajduje się w cieczy. Funkcja Gibbsa całego układu:

$$G = n\mu_1 + (N - n)\mu_2. \quad (1.36)$$

Dla założonych warunków z równania Gibbsa-Duhema  $d\mu = -sdT + vdP$  wynika, że potencjały chemiczne  $\mu_1$  i  $\mu_2$  są stałe. Stąd i z (1.36)

$$\frac{\partial G}{\partial n} = 0 = \mu_1 - \mu_2. \quad (1.37)$$

Tak więc, w izotermicznym i izobarycznym układzie równowaga transportu mas istnieje gdy

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (1.38)$$

W warunkach gdy  $T$  lub  $V$  nie są stałe, nie możemy założyć niezależności potencjałów chemicznych od  $n$ . Nawet wówczas możliwe jest jednak udowodnienie, że (1.38) pozostaje warunkiem równowagi transportu mas. Przykład będzie podany na ćwiczeniach.

W ogólności 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:

$$\boxed{\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}}. \quad (1.39)$$

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

$$\mu_i^{(1)} < \mu_i^{(2)}. \quad (1.40)$$

Uwaga:

Błędem jest zakładanie, że procesy dyfuzyjne zachodzą zawsze w kierunku malejącej koncentracji. Przykładowo w niektórych roztworach gradient temperatury powoduje rozdzielanie molekuł: cięższe molekuly gromadzą się w chłodniejszym obszarze. Prawo Ficka wiążące strumień dyfuzji z gradientem koncentracji ma więc zastosowanie tylko wtedy gdy inne parametry wchodzące w skład definicji potencjału chemicznego (1.21) są ujednocnione w całym układzie.

### Równowaga termiczna

Rozważmy układ odizolowany złożony z jednego składnika w dwóch fazach. Z warunku osiągnięcia przez entropię maksymalnej wartości wynika warunek równych temperatur faz

$$0 = dS = dS^{(1)} + dS^{(2)} = \frac{dQ^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{dQ^{(2)}}{T^{(2)}}. \quad (1.41)$$

Ponieważ w układzie izolowanym  $dQ^{(1)} = -dQ^{(2)}$  otrzymujemy

$$T^{(1)} = T^{(2)}. \quad (1.42)$$

### Równowaga mechaniczna

Analogicznie z warunku osiągnięcia minimum przez energię swobodną wynika warunek równych ciśnień.

$$dF = dF^{(1)} + dF^{(2)} = -S^{(1)}dT^{(1)} - P^{(1)}dV^{(1)} + \mu^{(1)}dn^{(1)} - S^{(2)}dT^{(2)} - P^{(2)}dV^{(2)} + \mu^{(2)}dn^{(2)} = 0 \quad (1.43)$$

i ponieważ w układzie izolowanym  $dV^{(1)} = -dV^{(2)}$ ,  $dn^{(1)} = -dn^{(2)}$  oraz wcześniej wykazaliśmy, że  $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$  oraz  $T_1 = T_2 \Rightarrow T = \text{const}$ .

$$dF = dF^{(1)} + dF^{(2)} = -(P^{(1)} - P^{(2)})dV^{(1)} = 0, \\ P^{(1)} = P^{(2)}. \quad (1.44)$$

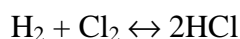
## **1.10. Równowaga chemiczna**

Do tej pory rozważaliśmy równowagę tylko w układach, w których nie zachodzą reakcje chemiczne. Teraz podamy (bez dowodu), że warunek równowagi pomiędzy substratami i produktami danej reakcji odpowiadający minimum funkcji Gibbsa  $G$  jest następujący:

$$\boxed{\sum_i \nu_i \mu_i = 0}, \quad (1.45)$$

gdzie  $i$  jest numerem substancji, zaś  $\nu_i$  są współczynnikami stechiometrycznymi reakcji.

Przykładowo dla reakcji



współczynniki dla substratów (zanikających reagentów) są ujemne

$$\nu_1 = \nu_2 = -1,$$

zaś współczynnik dla produktu jest dodatni

$$\nu_3 = 2.$$

Problemem przy próbie wykorzystania warunku (1.45) jest zależność  $\mu_i$  od  $P$  i  $V$ .

## **Literatura do tematu 1**

[1] F. Rosenberger, "Fundamentals of Crystal Growth I" (Springer 1979).

## Temat 2. Równowaga fazowa i diagramy fazowe

### 2.1. Reguła faz Gibbsa

Rozważmy układ złożony z  $C$  składników (*ang. components*) rozdzielonych pomiędzy  $P$  homogeniczne fazy (*ang. phases*). Układ jest w równowadze jeżeli spełnia następujące warunki:

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(P)} \\ p^{(1)} &= p^{(2)} = \dots = p^{(P)} \\ \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(P)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(P)} \\ &\dots \\ \mu_C^{(1)} &= \mu_C^{(2)} = \dots = \mu_C^{(P)} \end{aligned} \quad (2.1)$$

gdzie indeksy górne oznaczają numer fazy, a indeksy dolne numer składnika. Rozważmy liczbę zmiennych niezależnych opisujących dany układ

- Koncentracja  $C$ -tego składnika w jednej fazie wynika jednoznacznie z koncentracji pozostałych  $C-1$  składników. Stąd skład wszystkich  $P$  faz jest opisany jednoznacznie przez  $P(C-1)$  zmiennych niezależnych.
- Po uwzględnieniu temperatury i ciśnienia, otrzymujemy  $P(C-1) + 2$  zmiennych niezależnych opisujących stan układu, który może nie być w równowadze.
- Układ (2.1) narzuca dodatkowo  $(P-1)C$  związków pomiędzy potencjałami chemicznymi, pozostawiając  $P(C-1) + 2 - (P-1)C$  zmiennych niezależnych.

#### Reguła faz Gibbsa

Liczba zmiennych niezależnych opisujących jednoznacznie stan układu w równowadze

$$f = C - P + 2. \quad (2.2a)$$

Liczba  $f$  nazywana jest liczbą stopni swobody, tzn. jest to liczba niezależnych intensywnych zmiennych stanu, które można zmieniać bez zmiany liczby faz.

#### Przykład 1

W układzie złożonym z samej wody w stanie ciekłym  $f = 2$ , co oznacza, że możemy niezależnie zmieniać np.  $P$  i  $T$ .

#### Przykład 2

W układzie jednoskładnikowym dwufazowym otrzymujemy  $f = 1$ . Wystarczy podać jedną z dwóch wielkości, ciśnienie albo temperaturę, żeby określić jednoznacznie stan układu.

#### Przykład 3

W układzie jednoskładnikowym trzyfazowym  $f = 0$ , co oznacza, że możliwy jest tylko jeden stabilny stan układu zwany „punktem potrójnym”. W tym stanie żadna zmienna nie może zostać zmieniona.

W przypadku możliwości zajścia reakcji chemicznych liczba składników  $C$  powinna zostać zmniejszona o liczbę  $R$  różnych reakcji możliwych pomiędzy składnikami obecnymi w układzie:

$$f = C - (P + R) + 2. \quad (2.2b)$$

Liczba  $R$  obejmuje tylko następujące reakcje:

- nie mogą być zapisane jako sekwencja innych możliwych reakcji,

➤ zachodzą z mierzalną szybkością w rozważanym czasie.

Przykłady będą podane jako zadania na ćwiczeniach.

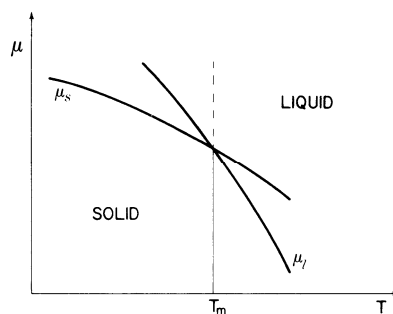
## 2.2. Przyczyny krystalizacji

Rozważmy układ zawierający jedną substancję w fazie ciekłej i stałej. Krystalizacja, według warunku  $\mu_i^{(1)} < \mu_i^{(2)}$  (1.40), wymaga obniżenia potencjału fazy stałej poniżej potencjału fazy ciekłej. Z równania Gibbsa-Duhema (1.26)

$$d\mu = -s dT - x dY = -s dT + v dP - \mathbf{m} \cdot d\mathbf{H} - \mathbf{p} \cdot d\mathbf{E} - \dots \quad (2.3)$$

wynika, że obniżenie potencjału chemicznego można osiągnąć na różne sposoby:

- 1) Obniżenie temperatury - potencjały chemiczne cieczy i ciała stałego zależą od temperatury w inny sposób (Rys. 2.1)



**Rys. 2.1.** Temperaturowa zależność potencjału chemicznego fazy stałej  $\mu_s$  (*ang.* solid) i ciekłej  $\mu_l$  (*ang.* liquid).  $T_m$  (*ang.* melting) oznacza temperaturę równowagi.  
Źródło: Fig. 3.1. [1].

- 2) Zmiana ciśnienia. Znak tej zmiany zależy od znaku zmiany objętości podczas zamrażania:
  - a)  $v_l > v_s$  (większość substancji),
  - b)  $v_l < v_s$  ( $\text{H}_2\text{O}$ , Bi, Si, Ge).
- 3) Równanie stanu, np. gazu doskonałego, zawiera 3 zmienne  $P$ ,  $T$ ,  $V$  z czego do opisu stanu wybrano dwie niezależne  $P$  i  $T$ . Kontrola trzeciej zależnej zmiennej  $V$  może być jednak także wykorzystana do spowodowania krystalizacji.
- 4) Poddanie układu ciecz-ciało stałe działaniu pola elektrycznego lub magnetycznego – zazwyczaj jednak zmiany potencjałów chemicznych wywołane w ten sposób są za małe.
- 5) W układach wieloskładnikowych pojawiają się nowe możliwości kontroli, np. potencjał chemiczny jednego składnika może zmienić się na skutek dodania innego składnika, który nie podlega krystalizacji.

## 2.3. Równanie Clausiusa-Clapeyrona

Rozważmy układ jednoskładnikowy dwufazowy. Równowaga w układzie podczas zmiany warunków zostanie zachowana gdy

$$d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}. \quad (2.4)$$

Jeżeli wszystkie inne intensywne zmienne stanu pozostają ustalone, to dla małych zmian ciśnienia  $P$  i temperatury  $T$

$$\left(\frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial P}\right)_T dP. \quad (2.5)$$

Stąd i z równania Gibbsa-Duhema dla 1 mola danej fazy

$$d\mu^{(i)} = -s^{(i)} dT + v^{(i)} dP \quad (2.6)$$

otrzymujemy

$$(s^{(2)} - s^{(1)}) dT = (v^{(2)} - v^{(1)}) dP, \quad (2.7)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}, \quad (2.8)$$

gdzie  $\Delta s = s^{(2)} - s^{(1)}$  i  $\Delta v = v^{(2)} - v^{(1)}$ . Równanie (2.8) określa zmianę ciśnienia  $dP$  potrzebną do zachowania równowagi gdy zaszła zmiana temperatury lub odwrotnie.

Różnica molowych entropii  $\Delta s$  jest ciepłem utajonym  $L$  przejścia fazowego (ciepło wymieniane z otoczeniem w warunkach izotermicznych) podzielonym przez temperaturę przejścia  $T_{tr}$  (*ang.* transition). Równanie (2.8) można więc zapisać w postaci znanej jako równanie Clausiusa-Clapeyrona

$$\boxed{\frac{dT_{tr}}{dP} = \frac{T_{tr}}{L} (v^{(2)} - v^{(1)})}. \quad (2.9)$$

Przykład 1. Przy przejściu fazowym pomiędzy fazą ciekłą i stałą

$$v^{(2)} \approx v^{(1)}, \quad (2.10)$$

tak więc zgodnie z równaniem Clausiusa-Clapeyrona możemy oczekiwać małego wpływu ciśnienia na temperaturę topnienia. Ponadto znak  $v^{(2)} - v^{(1)}$  jest różny dla różnych materiałów, co oznacza, że znak zmiany temperatury topnienia przy wzroście ciśnienia także zależy od materiału.

Przykład 2. Rozważmy przejście fazowe pomiędzy fazą skondensowaną (1) i parą (2), gdzie

$$v^{(2)} \gg v^{(1)}. \quad (2.11)$$

Możemy zaniedbać  $v^{(1)}$  i wykorzystać równanie stanu gazu doskonałego  $\Delta v \approx v^{(2)} = RT/P$ , co przekształca wzór (2.9) do postaci

$$\frac{dP}{dT} = \frac{PL}{RT^2}. \quad (2.12)$$

Stąd, po rozdzieleniu zmiennych i całkowaniu stronami, otrzymujemy:

$$\boxed{\ln(P) = -\frac{L}{RT} + \text{const.}} \quad (2.13)$$

Dane doświadczalne dla ciśnienia pary  $P$  nad fazą skondensowaną wskazują na stałą wartość  $L$  dla szerokiego zakresu zmian  $P$  i  $V$ .

## 2.4. Klasyfikacja przemian fazowych

Równanie Clausiusa-Clapeyrona w formie podanej powyżej dotyczy wyłącznie przemian fazowych 1-go rodzaju. Według klasyfikacji Ehrenfesta, przemiany fazowe klasyfikuje się na podstawie molowego potencjału Gibbsa, który zależy wyłącznie od wielkości intensywnej  $g(T, X)$ . Przejście pomiędzy fazami (1) i (2) czystej substancji jest  $n$ -tego rodzaju jeżeli

$$\frac{\partial^k g^{(1)}}{\partial T^k} = \frac{\partial^k g^{(2)}}{\partial T^k} \quad \text{i} \quad \frac{\partial^k g^{(1)}}{\partial X^k} = \frac{\partial^k g^{(2)}}{\partial X^k} \quad \text{dla } k = 0, 1, \dots, (n-1) \quad (2.14)$$

oraz

$$\frac{\partial^n g^{(1)}}{\partial T^n} \neq \frac{\partial^n g^{(2)}}{\partial T^n} \quad \text{i} \quad \frac{\partial^n g^{(1)}}{\partial X^n} \neq \frac{\partial^n g^{(2)}}{\partial X^n} \quad \text{dla } k = n, \quad (2.15)$$

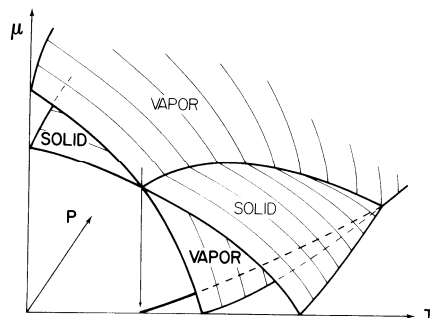
przy czym wystarczy, że spełniona jest tylko jedna z dwóch nierówności.

*Wniosek 1:* tylko w przejściu fazowym I rodzaju układ wydzielają lub pochłaniają ciepło w stałej temperaturze. W tych warunkach pojemność ciepła jest wielkością nieskończoną.

Wniosek 2: w przejściach fazowych II rodzaju pojemność cieplna zmienia się w sposób nieciągły ale przyjmuje tylko skończone wartości.

## 2.5. Układy jednoskładnikowe

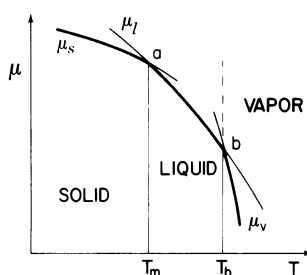
Układy jednoskładnikowe, to układy złożone z jednej czystej substancji. Stan takiego układu można opisać jednoznacznie dwoma zmiennymi, np.  $P$  i  $T$ . Każda z faz obecnych w układzie może być opisana jako  $\mu$ -powierzchnia we współrzędnych  $\mu$ - $P$ - $T$ . Ponieważ dla pary  $v$  oraz  $s$  przyjmują większe wartości niż dla fazy skondensowanej, z równania Gibbsa-Duhema (1.26) wynika, że  $\mu$  pary ulega większym zmianom pod wpływem zmian  $P$  i  $T$ .



Rys. 2.2. Przekięcie  $\mu$ -powierzchni potencjału chemicznego dla fazy stałej (*ang. solid*) i jej pary (*ang. vapor*) we współrzędnych  $\mu$ - $P$ - $T$ . Źródło: Fig. 3.3. [1].

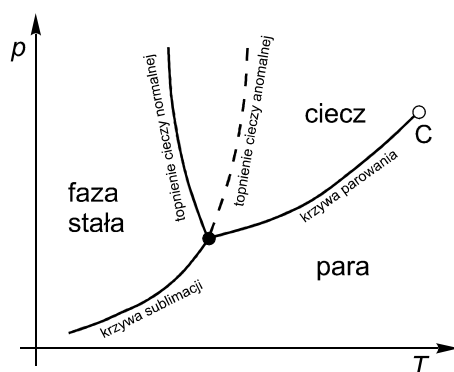
Linie przecięcia dwóch powierzchni na wykresie  $\mu$ - $P$ - $T$  są krzywymi współistnienia/równowagi dwóch faz – wzdłuż takiej linii dwie fazy mają takie same potencjały chemiczne. Krzywe równowagi są niezależne od ilości substancji w układzie. Na rysunku 2.2 widoczna jest linia sublimacji.

Rozważmy przekięcie  $\mu$ -powierzchni  $\mu$ - $P$ - $T$  płaszczyzną  $P = \text{const.}$ , które przedstawiono na rys. 2.2. Cieńsze przedłużenia linii oznaczają składnik, który nie znajduje się w stanie o najmniejszej wartości  $\mu$  - stan taki nazywamy metastabilnym. Przykładowo ciecz może zostać przegrzana jeśli ogrzewana jest powoli w gładkim naczyniu bez wstrząsów.



Rys. 2.3. Izobaryczne przekięcie  $\mu$ -powierzchni przez przestrzeń  $\mu$ - $P$ - $T$  dla fazy stałej, cieczy i pary. Źródło: Fig. 3.4.(a) [1].

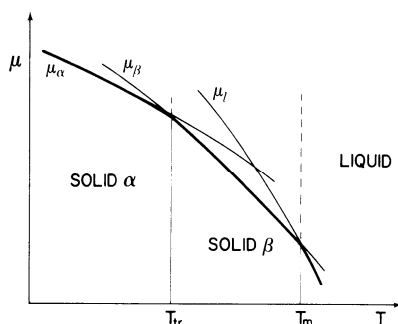
Rzut krzywych równowagi (takich jak np. na rys. 2.2) na płaszczyznę  $T$ - $P$  prowadzi do dwuwymiarowego diagramu fazowego układu jednoskładnikowego (rys. 2.4). Krzywe sublimacji, topnienia i parowania przecinają się w punkcie potrójnym. Jeżeli nie zachodzą żadne dodatkowe przemiany fazowe, krzywa topnienia jest nieograniczona. Krzywa parowania kończy się w punkcie krytycznym C, gdzie ciecz i para przestają być odróżnialne.



Rys. 2.4. Typowy diagram fazowy we współrzędnych  $T$ - $P$  dla układu jednoskładnikowego. Pominięto stany metastabilne.

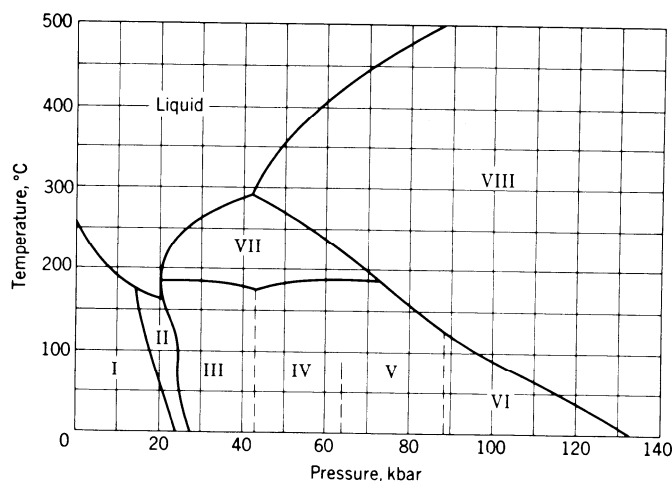
W czystym materiale może istnieć tylko jedna faza gazowa i tylko jedna faza ciekła, gdyż możliwe jest tylko jedno losowe uporządkowanie nieodróżnialnych cząsteczek. Możliwe są natomiast różne formy krystaliczne tej samej czystej substancji, zwane odmianami alotropowymi w przypadku pierwiastków lub odmianami polimorficznymi substancji chemicznej. **Uwaga:** niektóre pierwiastki mogą występować w fazie gazowej i/lub ciekłej w postaci cząsteczek złożonych z różnej liczby atomów, np. tlen o cząstkach  $O_2$  i  $O_3$ . Mieszanin takich cząstek nie możemy traktować jak układu jednoskładnikowego.

Przemiany polimorficzne mogą zachodzić jako rezultat zmian temperatury i ciśnienia. Warunkiem stabilnego współistnienia dwóch odmian polimorficznych jest, analogicznie jak w przypadku faz o różnym stanie skupienia, równość ich potencjałów chemicznych (rys. 2.5).



Rys. 2.5. Obszary stabilności dwóch stałych odmian polimorficznych we współrzędnych  $\mu$ - $T$ . Źródło: Fig. 3.6. [1].

Szczególnie skomplikowany diagram fazowy czystej substancji wykazuje bizmut (rys. 2.6).

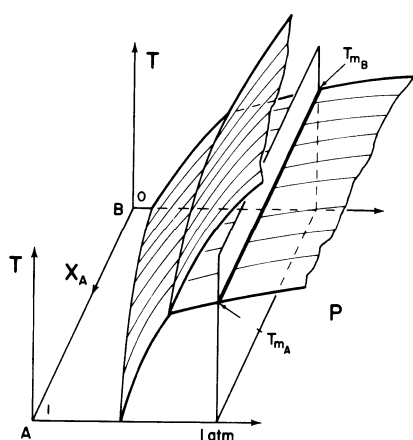


Rys. 2.6. Diagram fazowy bizmutu we współrzędnych  $T$ - $P$ . Źródło: Fig. 3.8. [1].

Przykładem polimorfizmu/alotropowości o dużym znaczeniu przemysłowym jest przemiana ferromagnetycznego żelaza  $\alpha$  w paramagnetyczne żelazo  $\gamma$ .

## 2.6. Układy dwuskładnikowe

Rozważmy układ dwóch składników, między którymi nie zachodzą reakcje chemiczne. Diagram fazowy układu binarnego można przedstawić w postaci powierzchni równowagi faz we współrzędnych  $X$ - $T$ - $P$ , gdzie  $X$  jest względną koncentracją jednego ze składników i przyjmuje wartości  $0 \dots 1$ . Takie podejście prowadzi jednak do skomplikowanej reprezentacji nawet dla szczególnie prostych przypadków (rys. 2.7). Znacznie prostsze są dwuwymiarowe wykresy fazowe, które powstają jako izobaryczne przecięcie przez wykres trójwymiarowy. Ponadto, na większości takich wykresów pokazywane są tylko obszary fazy stałej i ciekłej, gdzie zmiany ciśnienia mają znacznie mniejszy wpływ na wartości potencjałów chemicznych niż zmiany temperatury.



Rys. 2.7. Uproszczony trójwymiarowy diagram fazowy układu binarnego. Źródło: Fig. 3.9. [1].

W rzeczywistości potrzebne są dwie powierzchnie do opisu dwóch współistniejących faz (czego nie widać na rys. 2.7), gdzie obszar pomiędzy powierzchniami reprezentuje mieszaninę.

Mieszanie składników może zachodzić w trzech formach:

- 1) **mieszanina mechaniczna** (*ang. mechanical mixture*) – obszary jednolitej substancji są na tyle duże, że część atomów na granicy faz jest zanedbywalnie mała,
- 2) **roztwór** (*ang. solution*) – mieszanina składników w skali atomowej,
- 3) **mieszanina mechaniczna roztworów** – mieszanina obszarów znacznie większych od rozmiarów atomowych, które zbudowane są z różnych roztworów.

O tym która z form jest stabilna dla danego składu mieszaniny  $X$  oraz wartości  $P$  i  $T$  decyduje to, która forma ma najmniejszą wartość funkcji Gibbsa.

Molowa funkcja Gibbsa mieszaniny mechanicznej jest wielkością addytywną względem czystych składników

$$g^m = X_A h_A + X_B h_B - T(X_A s_A + X_B s_B) = X_A \mu_A^* + X_B \mu_B^*, \quad (2.16)$$

gdzie  $h_A$  i  $h_B$  są molowymi entalpiami składników A i B,  $s_A$  i  $s_B$  są molowymi entropiami,  $\mu_A^*$  i  $\mu_B^*$  reprezentują potencjały chemiczne czystych substancji, zaś  $X_A$  i  $X_B$  są ułamkami molowymi

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{i} \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}. \quad (2.17)$$

W przypadku roztworów funkcja Gibbsa nie jest addytywna, gdyż rzeczywiste entalpie molowe, entropie molowe i potencjały chemiczne składników zależą od składu mieszaniny. Ponadto mieszanie składników A i B w roztworze prowadzi do pojawienia się *entropii konfiguracyjnej* mieszania.



## 2.6.1. Roztwór doskonały

Roztwór doskonały (*ang.* ideal solution) to taki roztwór, przy powstawaniu którego:

- nie występuje zmiana entalpii (tzn.  $h_i$  jak w substancji czystej),
- nie jest pobierane ani oddawane ciepło (tzn.  $s_i$  jak w substancji czystej),
- nie ma zmiany objętości.

Oznacza to, że z roztworem doskonałym mamy do czynienia wtedy, gdy oddziaływania pomiędzy cząstkami rozpuszczalnika są podobne do oddziaływań substancji rozpuszczanej (izotopy). Roztwór idealny stosuje się do prawa Raoult'a.

### Prawo Raoult'a

Prężność pary nasyconej  $i$ -tego składnika nad roztworem  $P^i$  jest równa prężności nad czystą substancją ciekłą  $P_i^0$  pomnożoną przez ułamek molowy składnika w roztworze  $X_i$

$$P_i = P_i^0 X_i. \quad (2.18)$$

Molowa funkcja Gibbsa dla roztworu idealnego

$$g^{\text{ids}} = g^{\text{m}} - T\Delta s_{\text{m}}, \quad (2.19)$$

gdzie  $g^{\text{m}}$  jest molową funkcją Gibbsa mieszaniny mechanicznej (2.16),  $\Delta s_{\text{m}}$  jest entropią mieszania (wyprowadzona na ćwiczeniach)

$$\Delta s_{\text{m}} = -R[X_A \ln(X_A) + X_B \ln(X_B)]. \quad (2.20)$$

Jeżeli wyrazimy molową funkcję Gibbsa poprzez potencjały chemiczne analogicznie jak we wzorze (2.16) dotyczącym mieszaniny

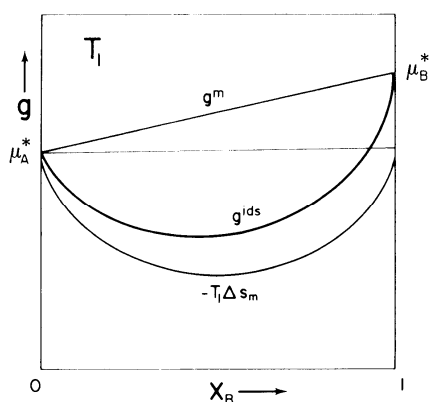
$$g^{\text{ids}} = X_A \mu_A + X_B \mu_B, \quad (2.21)$$

to, jak wynika ze wzorów (2.16a), (2.19) i (2.20), potencjały chemiczne  $\mu_i$  substancji w mieszaninie zależą od ułamków molowych

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(X_i). \quad (2.22)$$

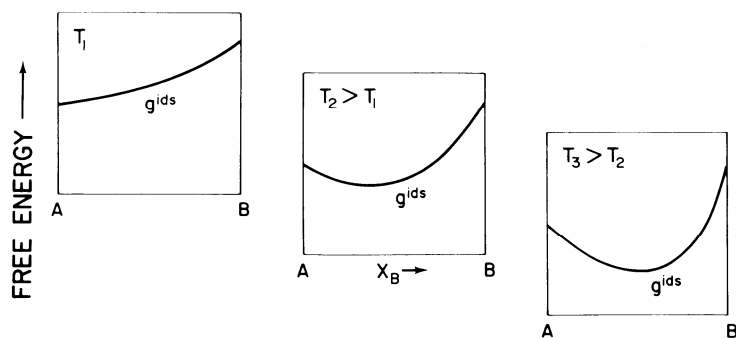
### Wniosek

Entropia mieszania  $\Delta s_{\text{m}}$  (2.20) roztworu idealnego jest zawsze dodatnia dla dowolnego składu  $X_i \in [0; 1]$ . Stąd wynika, że  $g^{\text{ids}} < g^{\text{m}}$ , czyli roztwór doskonały jest zawsze stabilniejszy niż mieszanina mechaniczna (rys. 2.8).



Rys. 2.8. Molowa funkcja Gibbsa mieszaniny mechanicznej  $g^{\text{m}}$  i roztworu idealnego  $g^{\text{ids}}$  oraz entropia mieszania jako funkcja składu roztworu. Źródło: Fig. 3.10. [1].

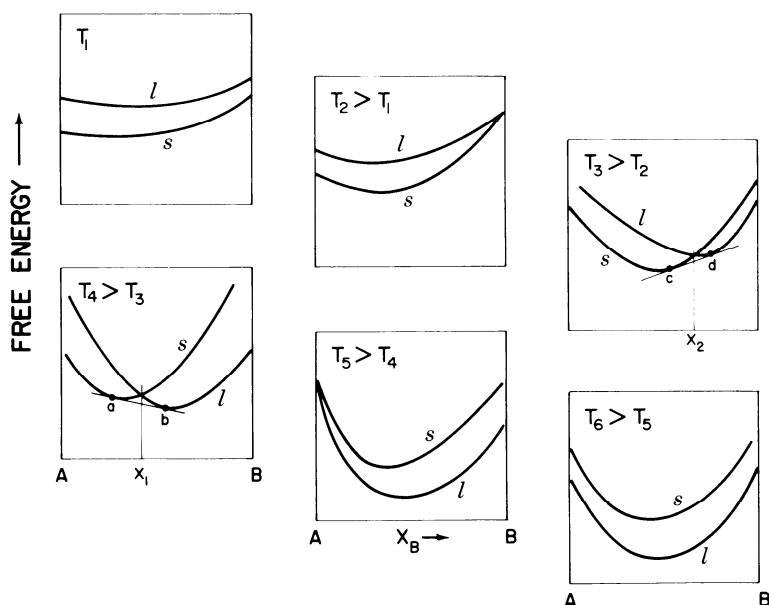
Dla ustalonego ciśnienia  $g^{\text{m}}$  zgodnie ze wzorem (2.16) maleje ze wzrostem temperatury, ponadto czynnik  $T\Delta s_{\text{m}}$  we wzorze (2.19) powoduje, że zależność  $g^{\text{ids}}(X_B)$  staje się coraz bardziej wygięta ze wzrostem  $T$  (rys. 2.9).



Rys. 2.9. Krzywe funkcji Gibbsa  $g^{\text{ids}}$  w zależności od składu roztworu idealnego dla różnych temperatur  $T_1 < T_2 < T_3$ . Źródło: Fig. 3.11. [1].

W układzie dwufazowym, gdzie zarówno faza ciekła jak i stała tworzą roztwory idealne, obie fazy mają krzywe funkcji Gibbsa o opisanych powyżej właściwościach. Przesunięcia krzywej w funkcji temperatury są jednak większe w przypadku fazy ciekłej, co wynika z większych wartości entropii  $s_A$  i  $s_B$  substancji w tej fazie. Rozważmy kolejno przypadki pokazane na rysunkach 2.10:

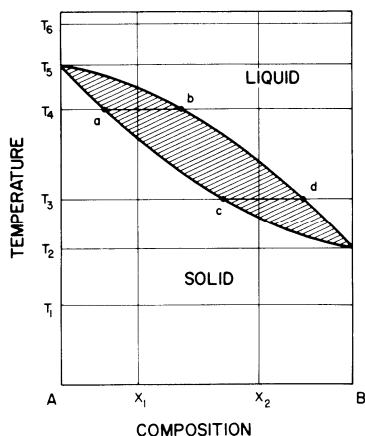
- W niskiej temperaturze  $T_1$  energia swobodna fazy stałej jest mniejsza w całym zakresie składu i układ może składać się tylko z jednego roztworu stałego.
- W temperaturze  $T_2$  tylko czysty składnik B może być w równowadze w fazie ciekłej i stałej.
- W wyższej temperaturze  $T_3$  krzywe  $g^{(s)}$  i  $g^{(l)}$  (*ang. s-solid, l-liquid*) przecinają się w punkcie pośrednim  $X_2$ . Punkty „c” i „d” na wykresie oznaczają punkty styczności krzywych  $g^{(s)}(X_B)$  i  $g^{(l)}(X_B)$  ze wspólną styczną. W zależności od ogólnego składu układu:
  - układ o składzie  $X_B < X_c$  utworzy tylko roztwór stały o tym składzie,
  - w układzie o składzie  $X_B \in [X_c; X_d]$  minimum  $g$  odpowiada mieszaninie roztworu stałego o składzie  $X_c$  i roztworu ciekłego o składzie  $X_d$ , a proporcje ilości fazy stałej i ciekłej zależą od ogólnego składu  $X_B$  (co będzie pokazane na ćwiczeniach),
  - układ o składzie  $X_B > X_d$  utworzy tylko roztwór ciekły o tym składzie.
- W temp.  $T_5$  tylko czysty składnik A może być w równowadze w fazie ciekłej i stałej.
- W wysokich temperaturach  $T_6$  energia swobodna fazy ciekłej jest mniejsza w całym zakresie składu i układ może składać się tylko z jednego roztworu ciekłego.



Rys. 2.10. Krzywe funkcji Gibbsa dla fazy ciekłej ( $l$ ) i stałej ( $s$ ) w roztworze idealnym dla temperatur  $T_1 < T_2 < \dots < T_6$ . Źródło: Fig. 3.12. [1].

Powyższe rozważania pozwalają na skonstruowanie wykresu równowagi fazowej pokazanego na rys. 2.11. Obszar zakreskowany odpowiada współistnieniu fazy stałej i ciekłej, linia rozgraniczająca obszar współistnienia dwóch faz od samej cieczy nosi nazwę **likwidus**, natomiast linia rozgraniczająca obszar współistnienia faz od samej fazy stałej – **solidus**.

Przecięcie wykresu równowagi fazowej linią stałej temperatury (np.  $T_4$ ) wyznacza skład roztworu stałego  $X_a$  na przecięciu z solidusem i skład roztworu ciekłego  $X_b$  na przecięciu z likwidusem. Wnętrze obszaru zakreskowanego reprezentuje jedynie możliwe składy uśrednione po obu fazach (np.  $X_1$ ), natomiast nie jest możliwa równowaga pomiędzy fazą ciekłą i fazą stałą o składach w tym obszarze.



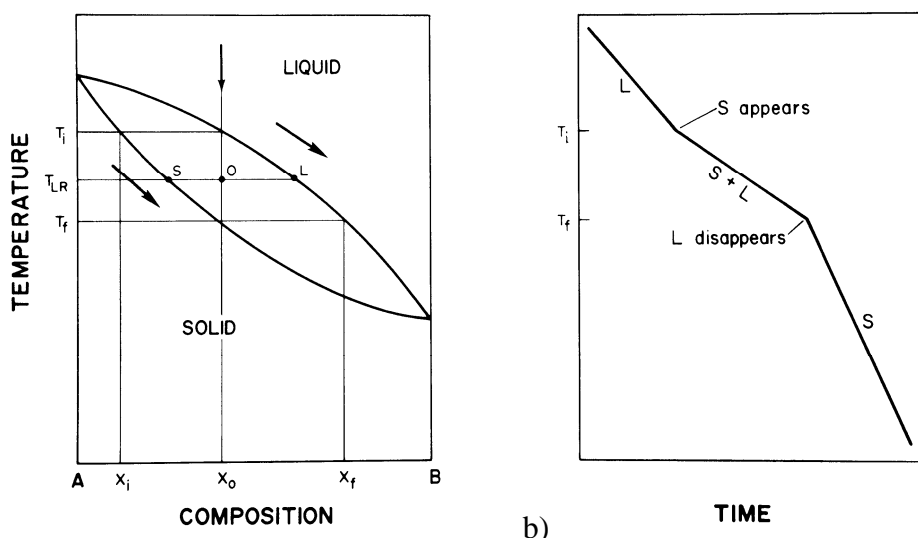
Rys. 2.11. Wykres równowagi fazowej pomiędzy idealnym roztworem ciekłym (liquid) i stałym (solid). Źródło: Fig. 3.13. [1].

### Reguła dźwigni

Ilości faz współistniejących w stanie równowagi są odwrotnie proporcjonalne do ich „dystansu” na wykresie równowagi fazowej od średniego składu układu. Dla temperatury  $T_{LR}$  na rys. 2.12a

$$\frac{n_A^{(s)} + n_B^{(s)}}{n_A^{(l)} + n_B^{(l)}} = \frac{\overline{OL}}{\overline{OS}}, \quad (2.23)$$

gdzie  $n_A^{(s)} + n_B^{(s)}$  oraz  $n_A^{(l)} + n_B^{(l)}$  są łącznymi liczbami moli odpowiednio w fazie stałej (*ang.* solid) i ciekłej (*ang.* liquid).



Rys. 2.12. Równowagowe krzepnięcie idealnego roztworu dwuskładnikowego. a) Diagram fazowy. b) Krzywa chłodzenia dla stałego strumienia ciepła oddawanego przez układ. Źródło: Fig. 3.14. [1].

Wykres równowagi fazowej w kształcie soczewki został wyprowadzony teoretycznie przy założeniu doskonałości roztworu. Znane są jednak rzeczywiste układy dwuskładnikowe o bardzo podobnych diagramach fazowych, np. german-krzem, miedź-nikiel.

Rozważmy równowagowe krzepnięcie roztworu o składzie początkowym  $X_0$  przy stałym strumieniu oddawanego ciepła. Po osiągnięciu temperatury  $T_i$  zaczyna powstawać kryształ o składzie początkowym  $X_i$  (rys. 2.12a), co odpowiada skokowej zmianie nachylenia krzywej chłodzenia (rys. 2.12b). W miarę krzepnięcia coraz większej części układu skład roztworu ciekłego przesuwa się w kierunku  $X_f$ , natomiast skład całej fazy stałej w kierunku  $X_0$ . Po osiągnięciu temperatury  $T_f$  cała faza stała ulega zakrzepnięciu, co odpowiada kolejnej zmianie nachylenia krzywej chłodzenia.

Opisany proces odbywa się przy założeniu, że dyfuzja składnika B z fazy ciekłej do skryształizowanej już masy na bieżąco wyrównuje skład całej fazy stałej. Ponieważ dyfuzja w fazie stałej jest procesem powolnym, konieczna jest bardzo powolna krystalizacja żeby uniknąć gradientu koncentracji składników w fazie stałej. Gwałtowne schładzanie wykorzystuje się do rozdzielenia składników podczas krystalizacji.

Model roztworu doskonałego wyklucza topnienie kongruentne, tzn. topnienie zachodzące bez zmiany składu, z wyjątkiem przypadku topnienia jednego czystego składnika.

Digramy fazowe bardzo zbliżone do soczewkowego (jak na rys. 2.12a) posiadają np. układy Ge-Si oraz Cu-Ni.

## 2.6.2. Roztwór niedoskonały

Molowa funkcja Gibbsa dla roztworu niedoskonałego

$$g^s = g^m - T\Delta s_m + \Delta g^{XS}, \quad (2.24)$$

gdzie  $g^m$  jest molową funkcją Gibbsa binarnej mieszaniny mechanicznej (2.16),  $\Delta s_m$  jest entropią mieszania molekularnego w roztworze idealnym (2.20), oraz  $\Delta g^{XS}$  opisuje nadmiar energii swobodnej (*ang.* excess free energy) na skutek obecności drugiego składnika w roztworze

$$\Delta g^{XS} = \Delta h^{XS} - T\Delta s^{XS}. \quad (2.25)$$

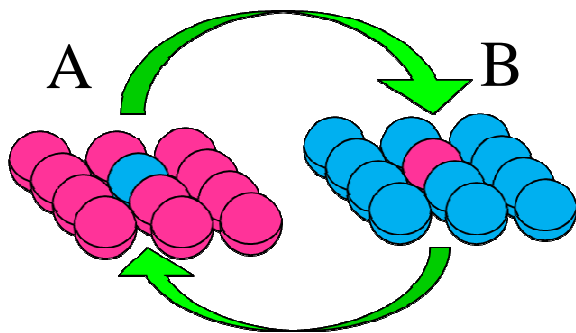
W roztworach idealnych  $\Delta g^{XS} = 0$ . Liczne rzeczywiste roztwory można zadowalająco opisać jako **roztwory regularne**, w których  $\Delta s^{XS} = 0$  i wzór (2.24) redukuje się do postaci

$$g^s = g^m - T\Delta s_m + \Delta h^{XS}. \quad (2.26)$$

Dodatkowa zmiana entalpii przy mieszanii  $\Delta h^{XS}$  wynika z zamiany części wiązań między atomami w czystych substancjach A oraz B na nierównoważne wiązania typu AB i może być obliczana na różne sposoby. Zakładając ustaloną liczbę wiązań w całym roztworze, na każde utworzenie jednego wiązania typu AB przypada średnio 0,5 zerwanego wiązania AA i 0,5 zerwanego wiązania BB (rys. 2.13). Stąd dla 1 mola roztworu

$$\Delta h^{XS} = L_{AB} \left[ H_{AB} - \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}) \right], \quad (2.27)$$

gdzie  $L_{AB}$  jest liczbą wiązań typu AB w 1 molu roztworu,  $H_{XY}$  są energiami 1 wiązania.



Rys. 2.13. Zamiana atomów pierwotnie wbudowanych w czyste substancje A i B. Powstaje 8 wiązań AB kosztem zerwania 4 wiązań AA i 4 wiązań BB.

Zakładając całkowicie losowe rozmieszczenie atomów typu A i B, co znane jest jako przybliżenie Bragga-Williamsa lub przybliżenie zerowego rzędu, możemy łatwo stwierdzić, że prawdopodobieństwo znalezienia atomu B w pewnym wybranym miejscu jest równe ułamkowi molowemu  $X_B$ , natomiast prawdopodobieństwo znalezienia na jednym wybranym sąsiednim miejscu atomu A wynosi  $X_A = 1 - X_B$ . Stąd liczba wiązań AB na 1 mol roztworu

$$L_{AB} = zN_A X_B(1 - X_B), \quad (2.28)$$

gdzie:  $z$  - liczba koordynacyjną,  $N_A$  - stała Avogadro. Ze wzorów (2.27) i (2.28) otrzymujemy zmianę entalpii mieszania w postaci

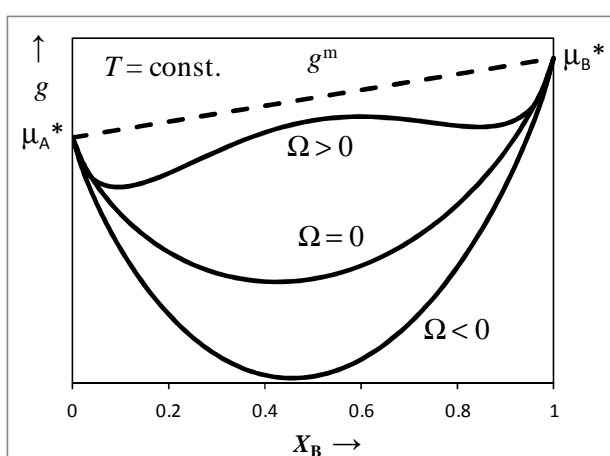
$$\Delta h^{XS} = X_B(1 - X_B)\Omega, \quad (2.29)$$

gdzie  $\Omega$  jest parametrem oddziaływania stałym dla danych substancji A i B.

Podstawiając wzory (2.16), (2.20) i (2.29) do (2.26) i uwzględniając, że  $X_A = 1 - X_B$  otrzymujemy ostatecznie

$$g^s = (1 - X_B)\mu_A^* + X_B\mu_B^* + X_B(1 - X_B)\Omega + TR[(1 - X_B)\ln(1 - X_B) + X_B \ln(X_B)]. \quad (2.30)$$

Zależność funkcji  $g^s$  danej wzorem (2.30) od  $X_B$  przedstawiono na rys. 2.14.



Rys. 2.14. Zależność molowej energii Gibbsa  $g^s$  danej wzorem (2.30) od składu roztworu  $X_B$  przy różnych wartościach parametru  $\Omega$ .

### 2.6.3. Roztwór regularny, w którym $\Delta h^{XS} < 0$

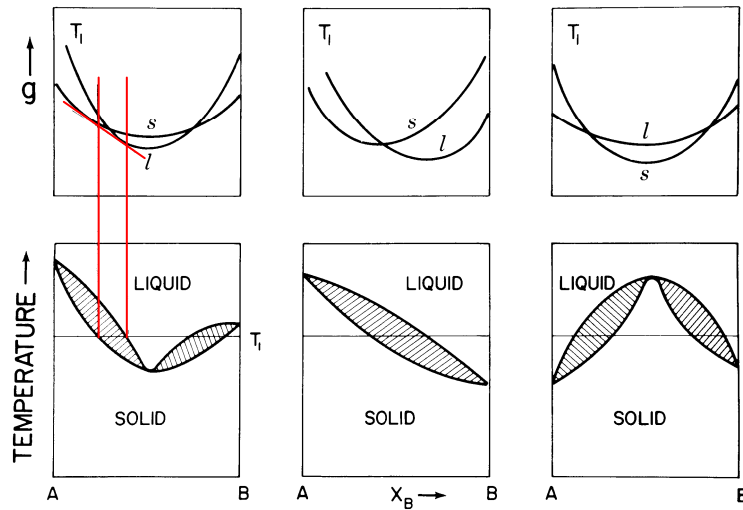
Rozważmy układ złożony z roztworu regularnego z fazy ciekłej oraz stałej, w którym entalpia mieszania  $\Delta h^{XS}$  jest ujemna dla obu faz. W tym przypadku zarówno entropia mieszania  $\Delta S_m$  jak i entalpia mieszania  $\Delta h^{XS}$  powodują wygięcie zależności  $g^s(X_B)$  w dół. Ponieważ jednak możliwe są różne relacje

$$\Delta h^{XS(l)} < \Delta h^{XS(s)}, \text{ albo } \Delta h^{XS(l)} = \Delta h^{XS(s)}, \text{ albo } \Delta h^{XS(l)} < \Delta h^{XS(s)} \quad (2.31)$$

możemy otrzymać trzy typy diagramów fazowych, które przedstawiono na rys. 2.15.

W roztworach regularnych, w których  $\Delta h^{XS(l)} \neq \Delta h^{XS(s)}$ , możliwe jest spełnienie równości  $g^{(s)}(X_B) = g^{(l)}(X_B)$  także dla pośredniego składu roztworu. Równość ta odpowiada ekstremum linii solidusu i likwidusu na diagramie fazowym  $T \sim X_B$  (rys. 2.15a i c). W punkcie ekstremum faza stała i ciekła o takim samym składzie mogą współistnieć w stanie równowagi. W przypadku gdy  $\Delta h^{XS(l)} \approx \Delta h^{XS(s)}$  diagram fazowy dla roztworu regularnego ma kształt soczewkowaty (rys. 2.15b), podobny do kształtu diagramu dla roztworu idealnego.

Warto zauważyć, że w przypadku ujemnej entalpii mieszania  $\Delta h^{XS}$  nie występują obszary niemieszalności składników.



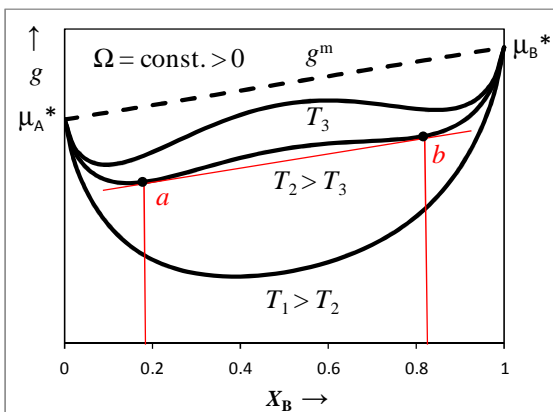
a)  $\Delta h^{XS(l)} < \Delta h^{XS(s)}$ ,    b)  $\Delta h^{XS(l)} \approx \Delta h^{XS(s)}$ ,    c)  $\Delta h^{XS(l)} > \Delta h^{XS(s)}$ ,

Rys. 2.15. Schematyczne diagramy fazowe dla  $\Delta h^{XS} < 0$ . Źródło: Fig. 3.17. [1].

### 2.6.4. Roztwór regularny, w którym $\Delta h^{XS} > 0$

W przypadku gdy entalpia mieszania jest dodatnia (także parametr  $\Omega > 0$ ), entalpia  $\Delta h^{XS}$  we wzorze (2.26) konkuruje z ujemnym wyrażeniem  $-T\Delta s_m$ . Wykres zależności  $g^s(X_B)$  danej wzorem (2.30) może więc przyjmować różne kształty w zależności od temperatury:

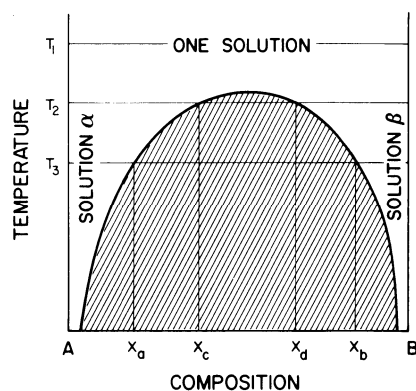
- w wysokich temperaturach, np.  $T_1$  na rys. 2.16, wyraz  $-T\Delta s_m$  jest dominujący i wykres zależności  $g^s(X_B)$  jest wygięty w dół,
- wraz ze spadkiem temperatury konkurujące wyrazy stają się porównywalne i wykres zależności  $g^s(X_B)$  staje się coraz silniej pofalowany (porównać  $T_2$  i  $T_3$  na rys. 2.16).



Rys. 2.16. Wpływ temperatury  $T$  na krzywe zależności  $g^s(X_B)$  dla roztworu regularnego (jedna faza) przy  $\Omega > 0$ .

Jeżeli wykres zależności  $g^s(X_B)$  leży powyżej stycznej do wykresu w dwóch punktach, np. punkty  $a$  i  $b$  dla temperatury  $T_3$  na rys. 2.16, to stanem najkorzystniejszym energetycznie jest mieszanina mechaniczna dwóch roztworów o składach danych punktami styczności  $a$  i  $b$ . Rozważając cały przedział temperatur, w którym istnieje dana faza, można skonstruować diagram przedstawiony na rys. 2.17, na którym **solwus** rozgranicza obszar równowagowego istnienia jednego roztworu od obszaru współistnienia dwóch różnych roztworów w tej samej fazie. W tym drugim przypadku względne ilości roztworów mogą być wyznaczone przy użyciu reguły dźwigni (2.23).

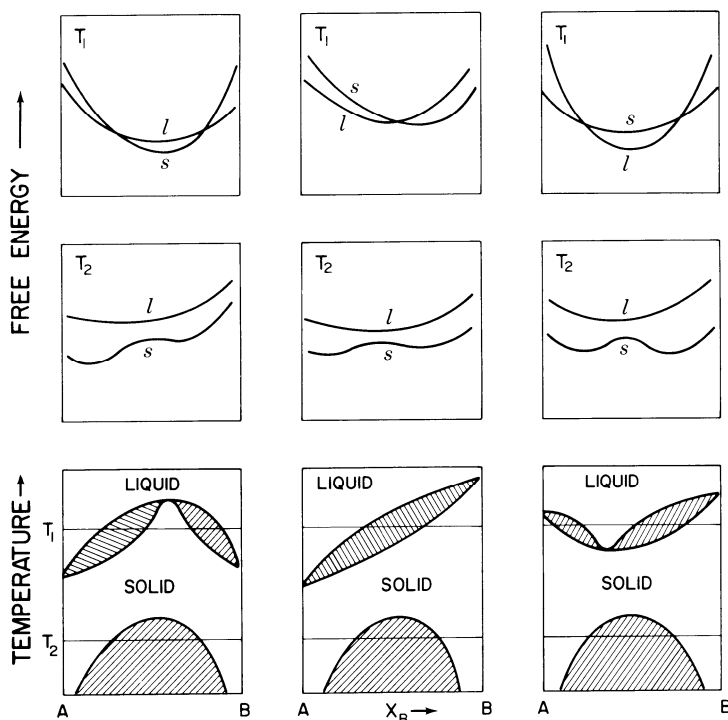
Niemieszalność roztworów rzadko występuje w fazie ciekłej, dla której entropia mieszania jest zwykle wystarczająco duża by zapobiec wygięciu do góry wykresu zależności  $g^s(X_B)$ .



Rys. 2.17. Diagram obszaru niemieszalności (zakreskowana powierzchnia),  $T_1 > T_2 > T_3$ .

Źródło: Fig. 3.19. [1].

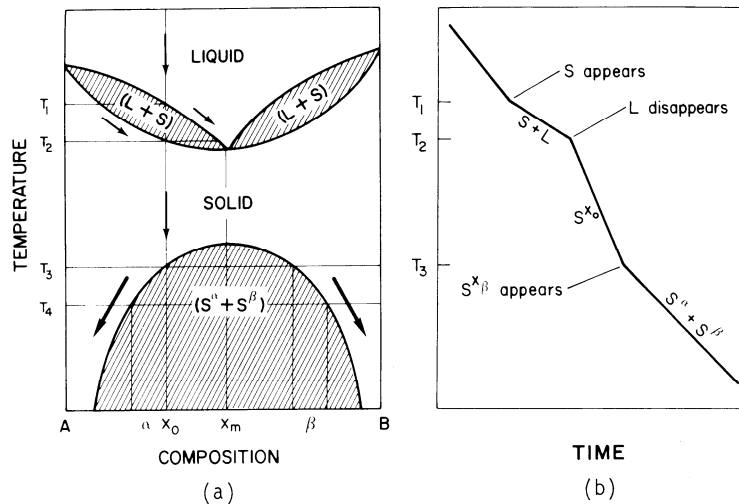
Kształt diagramu fazowego jest zdeterminowany przez relację entalpii mieszania  $\Delta h^{XS(l)}$  i  $\Delta h^{XS(s)}$ , przy czym możliwe są trzy typy diagramów fazowych przedstawione na rys. 2.18.



a)  $\Delta h^{XS(l)} > \Delta h^{XS(s)}$ , b)  $\Delta h^{XS(l)} \approx \Delta h^{XS(s)}$ , c)  $\Delta h^{XS(l)} < \Delta h^{XS(s)}$ ,

Rys. 2.18. Schematyczne diagramy fazowe dla  $\Delta h^{XS} > 0$ . Źródło: Fig. 3.20. [1].

Rozważmy krzepnięcie roztworu o składzie początkowym  $X_0$  przy stałym strumieniu oddawanego ciepła w przypadku diagramu przedstawionego na rys. 2.18a, który został pokazany w powiększeniu na rys. 2.19a. Po osiągnięciu temperatury  $T_1$  roztwór stały o składzie wyznaczonym przez przecięcie linii stałej temperatury  $T_1$  z solidusem staje się nasycony. Po quasistatycznym ochłodzeniu do temperatury  $T_2$  cały układ ulega zestaleniu zachowując homogeniczny skład  $X_0$ . Następnie, po ochłodzeniu do temperatury  $T_3$  roztwór stały zaczyna ulegać rozdzielaniu na fazy  $\alpha$  i  $\beta$  o składach wyznaczonych przez przecięcie linii stałej temperatury z solwusem. Wymienione momenty pojawienia się lub zaniku fazy odpowiadają skokowym zmianom nachylenia krzywej chłodzenia na rys. 2.19b. W praktyce załamanie krzywej chłodzenia w temperaturze  $T_3$  często nie jest wyraźnie widoczne z powodu powolności dyfuzji w fazie stałej.



Rys. 2.19. Krzepnięcie dwuskładnikowego roztworu regularnego, w którym  $\Delta h^{XS(l)} > 0$ ,  $\Delta h^{XS(s)} > 0$  i  $\Delta h^{XS(l)} < \Delta h^{XS(s)}$ . a) Ścieżka chłodzenia na diagramie fazowym. b) Krzywa chłodzenia dla stałego strumienia ciepła oddawanego przez układ. Źródło: Fig. 3.21. [1].

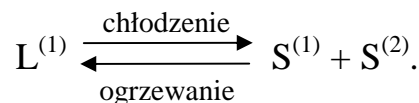
### 2.6.5. Punkt inwariantny

Jeżeli podczas przejścia fazowego ciecz-ciało stałe w układzie dwuskładnikowym skład poszczególnych faz zmienia się w sposób ciągły, to temperatura zmienia się także w sposób ciągły, a początek i koniec procesu na krzywej chłodzenia są widoczne jako punkty zmiany nachylenia. Zakładając, że ciśnienie  $P = \text{const}$ . układ podczas krzepnięcia ma  $f = 1$  stopień swobody.

Możliwe są także przemiany, w których liczba stopni swobody  $f = 0$ , co odpowiada **punktowi inwariantnemu** na diagramie fazowym. Taka sytuacja zachodzi gdy:

- 1) efektywna liczba składników zostanie zredukowana o jeden, np. gdy faza stała i ciekła mają ten sam skład (krzepnięcie/topnienie kongruentne).
- 2) liczba faz o różnych składach zostanie zwiększona o 1, np. z powodu reakcji między dwoma fazami, która prowadzi do pojawienia się trzeciej fazy, albo gdy jedna faza macierzysta rozdzieli się na dwie różne fazy.

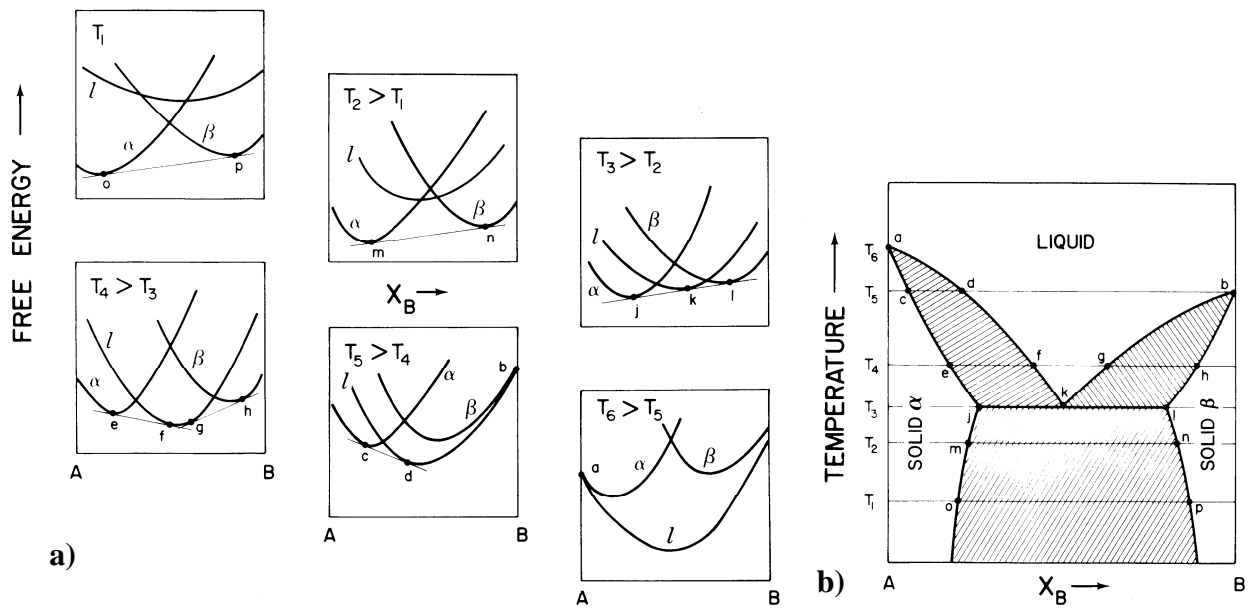
W układach dwuskładnikowych szczególnie popularna jest **przemiana eutektyczna**, w której krzepnący roztwór ciekły  $L^{(1)}$  rozdziela się na dwa roztwory stałe:



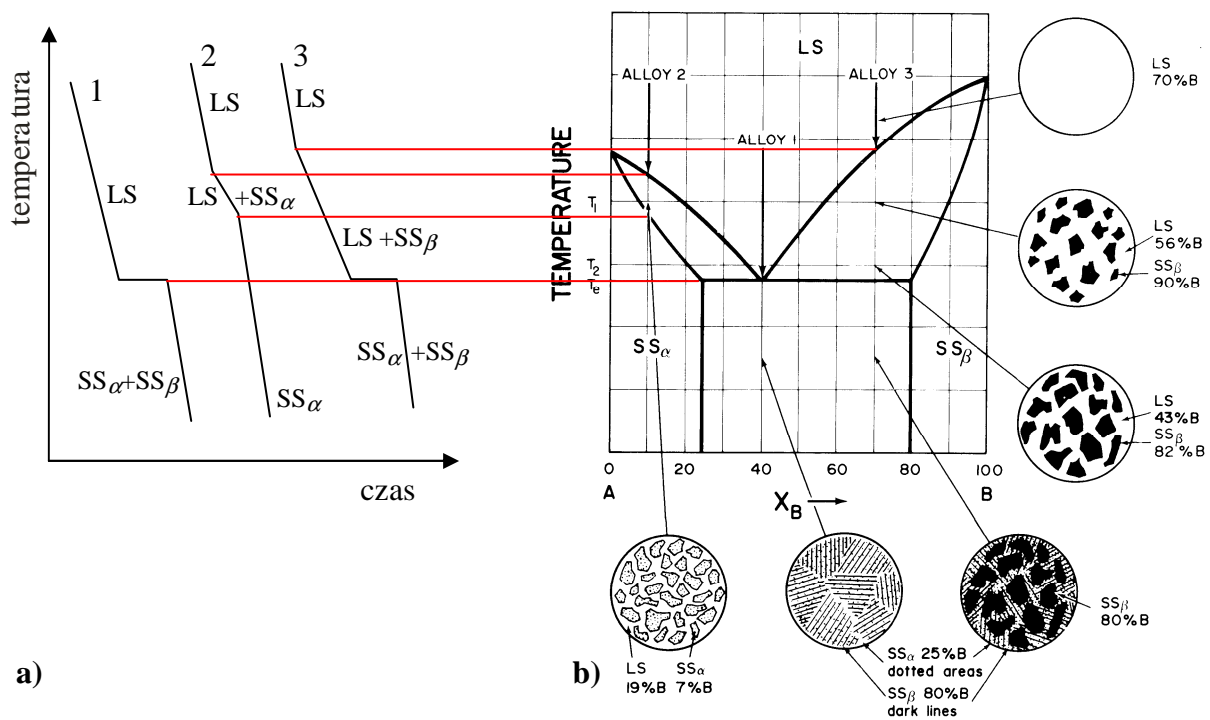
Zachodzenie przemiany eutektycznej możemy wyjaśnić posługując się modelem roztworu regularnego, w którym  $\Delta h^{XS} > 0$  a ponadto  $\Delta h^{XS(s)}$  jest znacznie większe niż  $\Delta h^{XS(l)}$ , gdzie (s) oznacza solid, (l)-liquid. Przemiana eutektyczna zachodzi przy pewnej ustalonej temperaturze, w której istnieje wspólna styczna do krzywej  $g^{(l)}(X_B)$  oraz obu funkcji  $g^{(\alpha)}(X_B)$  i  $g^{(\beta)}(X_B)$  jak pokazano na rys. 2.20 dla temperatury  $T_3$ . Skład eutektyczny wyznacza najniższą możliwą temperaturę topnienia/krzepnięcia układu.

Gdy podczas chłodzenia stopów o składach ALLOY 1 lub ALLOY 3 na rys. 2.21 zostanie osiągnięta pozioma linia reakcji eutektycznej, temperatura pozostaje stała dopóki współistnieją trzy fazy, skład powstających faz stałych wyznaczają punkty „j” oraz „l” na diagramie fazowym, a względne ilości faz  $\alpha$  i  $\beta$  są określone przez regułę dźwigni.





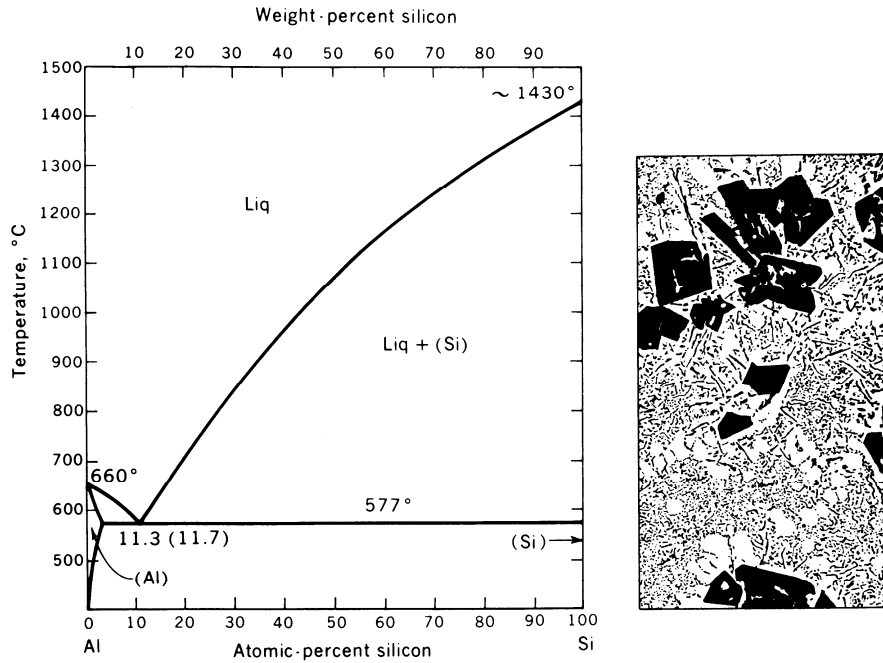
Rys. 2.20. Układ eutektyczny,  $T_1 < T_2 < \dots < T_6$ . **a)** Krzywe funkcji Gibbsa dla fazy ciekłej ( $l$ ) i dwóch faz stałych ( $\alpha$ ) i ( $\beta$ ). **b)** diagram fazowy. Źródło: Fig. 3.22. [1].



Rys. 2.21. Krzepnięcie układu eutektycznego dla trzech przykładowych składów. **a)** Krzywe chłodzenia. **b)** diagram fazowy z uproszczoną linią solwusu Źródło: Fig. 3.23. [1]. (LS – liquid solution, SS – solid solution).

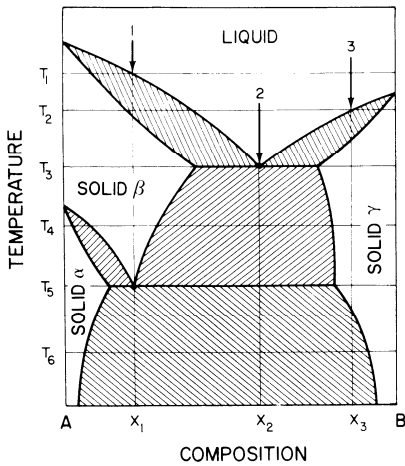
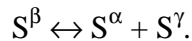
Linia solwusu na rysunku 2.21b została przybliżona prostokątem. W rzeczywistych układach linia ta może być nachylona, co prowadzi do zmian w składzie fazy stałej omówionych wcześniej na przykładzie rys. 2.19a.

Linia reakcji eutektycznej może sięgać na diagramie fazowym aż do składu odpowiadającego jednemu czystemu składnikowi (np. w układzie Al-Si, rys. 2.22) lub rozciągać się w całym zakresie składów 0...100%.



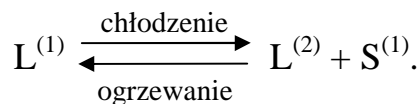
Rys. 2.22. Diagram fazowy układu Al-Si i przykładowa struktura fazy stałej zawierającej 80% Al i 20% Si (Si - większe czarne ziarna). Źródło: Fig. 3.25. [1].

Jeżeli w układzie eutektycznym jeden z czystych składników ma dwie odmiany alotropowe, np. składnik A na rys 2.23, to oprócz przemiany eutektycznej  $L \leftrightarrow S^{\beta} + S^{\gamma}$  w temperaturze  $T_3$ , możliwa jest także analogiczna **przemiana eutektoidalna** całkowicie w fazie:



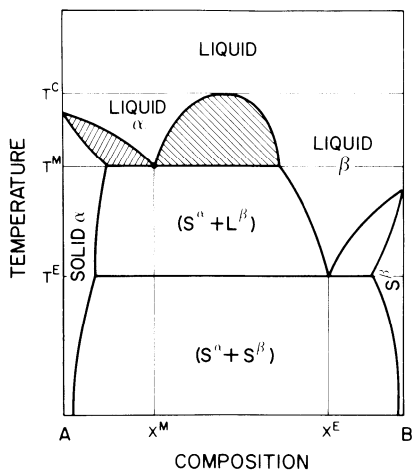
Rys. 2.23. Diagram fazowy z przemianą eutektyczną w temp.  $T_3$  i przemianą eutektoidalną w temp.  $T_5$ . Źródło: Fig. 3.26. [1].

W układach, w których występuje niemieszalność w fazie ciekłej, zachodzi **przemiana monotektyczna**



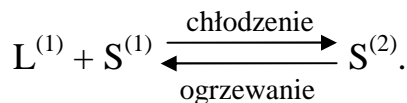
W układach, w których występuje przemiana monotektyczna, zazwyczaj możliwe są także inne przemiany inwariantne, jak pokazano na rys. 2.24. W zakresie temperatur  $T^M \dots T^C$  dwie cieczy  $\alpha$  i  $\beta$  tworzą osobne warstwy, natomiast w temperaturach  $T > T^C$  ciecz te tworzą jeden roztwór.

Podczas chłodzenia składu monotektycznego  $X^M$  w temperaturze  $T^M$  następuje rozdzielenie fazy ciekłej  $L^\alpha$  na  $L^\beta$  i  $S^\alpha$ . Dalsze chłodzenie przesuwa skład fazy  $L^\beta$  w kierunku większego udziału składnika A oraz skład fazy  $S^\alpha$  w kierunku większego udziału składnika B. W momencie osiągnięcia temperatury eutektycznej  $T^E$  skład ostatnich kropli fazy  $L^\beta$  wynosi  $X^E$ .

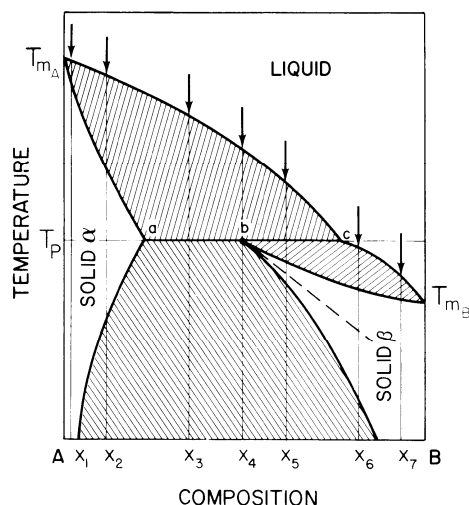


Rys. 2.24. Diagram fazowy z przemianą monotektyczną w temp.  $T^M$  i eutektyczną w temp.  $T^E$ . Źródło: Fig. 3.27. [1].

Kolejnym typem trójfazowej przemiany inwariantnej jest **przemiana perytektyczna**



Układy perytektyczne powstają przy dużej różnicy temperatur topnienia dwóch czystych składników, np. MnO o temp topnienia  $T_{mA} = 1785^\circ\text{C}$  i FeO  $T_{mB} = 1365^\circ\text{C}$  (rys. 2.25). W układzie perytektycznym minimum krzywej funkcji Gibbisa  $g(X_B)$  dla fazy ciekłej  $L$  przypada na osi  $X_B$  poza minimami dla dwóch faz stałych  $\alpha$  i  $\beta$  (dla porównania: w układzie eutektycznym minimum dla fazy ciekłej leży pomiędzy minimami dla dwóch faz stałych – rys. 2.20).



Rys. 2.25. Diagram fazowy z przemianą perytektyczną w temp.  $T_p$ . Źródło: Fig. 3.28. [1].

Rozważmy teraz równowagowe chłodzenie stopów o różnych składach  $X_i$  oznaczonych na 2.25:

- Chłodzenie stopów  $X_1$  oraz  $X_7$  przebiega w typowy sposób ze zmianami składu fazy ciekłej i stałej podczas krzepnięcia. Gdy układ składa się już z samej fazy stałej dalsze chłodzenie nie wpływa na skład.
- W przypadku składów  $X_2$  oraz  $X_6$  występują dodatkowo zmiany składu w fazie stałej, co omówiono wcześniej na przykładzie rys. 2.19a.
- Ze stopu  $X_4$  po przecięciu z linią likwidusu zaczyna wytrącać się faza stała  $S^{(\alpha)}$  i proces ten trwa aż skład fazy ciekłej L zacznie odpowiadać punktowi c. Następnie w temperaturze  $T_p$  zachodzi przemiana perytektyczna  $L + S^{(\alpha)} \rightarrow S^{(\beta)}$  trwająca aż do całkowitego zaniku obu faz L oraz  $S^{(\alpha)}$ . Dalsze chłodzenie prowadzi jednak do wydzielenia się pewnej ilości fazy  $S^{(\alpha)}$  z  $S^{(\beta)}$  zgodnie z linią solwusu.
- W przypadku stopu  $X_3$  po zakończeniu przemiany perytektycznej pozostaje nadmiar fazy  $S^{(\alpha)}$  natomiast faza L zanika całkowicie. Podczas dalszego chłodzenia faza  $S^{(\alpha)}$  jest przesycona względem składnika B, co prowadzi do powstawania większych ilości  $S^{(\beta)}$  zgodnie z linią solwusu.
- W przypadku stopu  $X_5$  po zakończeniu reakcji perytektycznej pozostaje nadmiar fazy L, która podczas chłodzenia zamarza całkowicie wytwarzając  $S^{(\beta)}$ . Następnie na przecięciu z linią solwusu zaczyna się formowanie fazy  $S^{(\alpha)}$  wewnątrz obszarów  $S^{(\beta)}$ .

### 2.6.6. Faza przejściowa

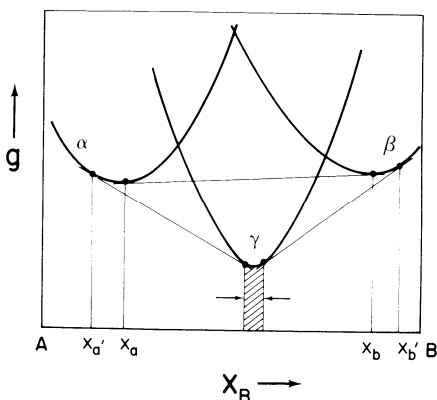
Powstawanie fazy przejściowej (*ang. intermediate phase*) jest możliwe w obu rozważonych wcześniej przypadkach  $\Delta h^{XS} < 0$  i  $\Delta h^{XS} > 0$ . Faza przejściowa wykazuje odmienną mikrostrukturę, np. atomy substancji rozpuszczonej mogą zajmować tylko określone lokalizacje w sieci krystalicznej tworząc uporządkowaną podsieć przenikającą sieć rozpuszczalnika.

Typowe przyczyny powstawania fazy przejściowej są następujące:

- większa energia wiązań pomiędzy atomami różnych rodzajów niż pomiędzy atomami tego samego rodzaju,
- znaczna różnica w strukturach krystalicznych czystych składników, tzn. różne typy sieci krystaliczne lub odmienne wartości stałych sieci.

Jeżeli substancje A i B różnią się znacznie pod względem struktury elektronowej i powstaje faza przejściowa  $\gamma$ , to można się spodziewać, że ostre minimum funkcji  $g^{(\gamma)}(X_B)$  przypadnie dla prostych proporcji jak w związkach  $AB_2$ ,  $AB$ ,  $A_2B$ ,  $A_2B_3, \dots$ , co odpowiada maksimum liczby wiązań pomiędzy atomami odmiennego rodzaju (rys. 2.26).

W roztworach gdzie  $\Delta h^{XS} > 0$  powstawanie fazy przejściowej ma wpływ na obszar niemieszalności składników (rys. 2.26): bez fazy przejściowej  $\gamma$  obszar niemieszalności faz  $\alpha$  i  $\beta$  przypadałby dla składów  $X_a \dots X_b$ , natomiast powstanie fazy  $\gamma$  rozszerza ten obszar do  $X_{a'} \dots X_{b'}$ .

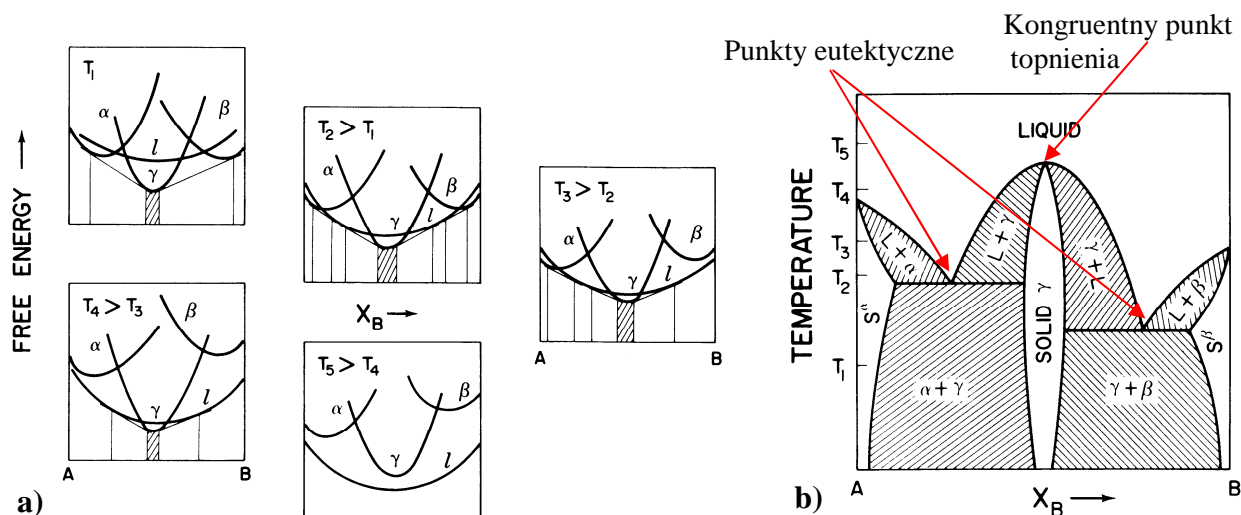


Rys. 2.26. Typowe zależności  $g(X_B)$  w układzie gdzie  $\Delta h^{XS} > 0$  i występuje duża różnica struktury elektronowej czystych składników A i B;  $\gamma$  oznacza fazę przejściową.  
Źródło: Fig. 3.31. [1].

## 2.6.7. Topnienie kongruentne i niekongruentne

Faza stała i ciekła o tym samym składzie mogą współistnieć w równowadze, o czym wspomniano już wcześniej podczas omawiania diagramu na rys. 2.15. Obecnie uwzględnimy także powstawanie fazy przejściowej, która ma zasadnicze znaczenie dla **topnienia kongruentnego**, tzn. bez zmiany składu.

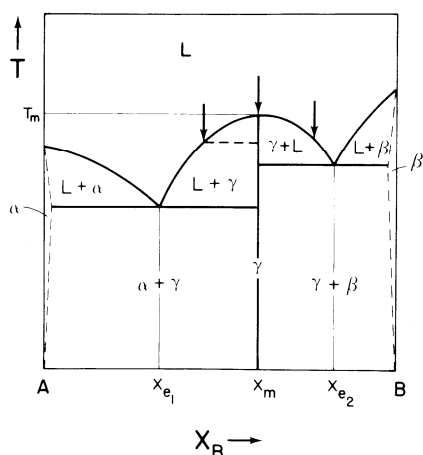
Przykładowo na rys. 2.27 przedstawiono krzywe  $g(X_B)$  oraz diagram fazowy dla układu z dwoma przemianami eutektycznymi i fazą przejściową  $\gamma$ , która może powstawać bezpośrednio z roztopu o tym samym składzie. Diagram tego typu posiada np. układ Bi-Te tworzący fazę przejściową  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .



Rys. 2.27. Układ z fazą przejściową  $\gamma$  powstająca bezpośrednio z roztopu.

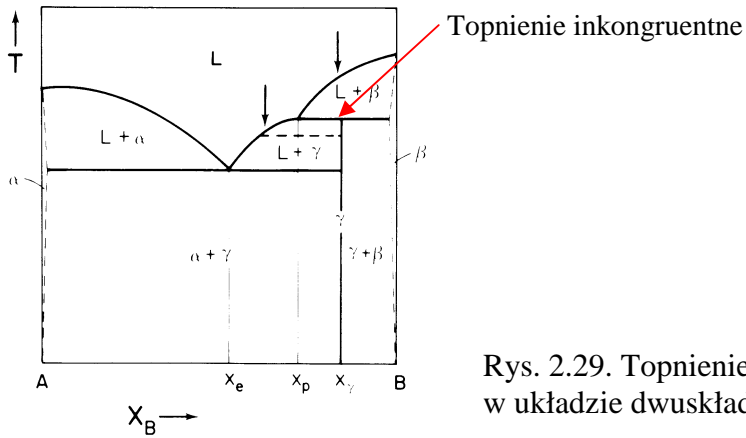
a) Krzywe  $g(X_B)$ . b) diagram fazowy. Źródło: Fig. 3.33. [1].

Ponieważ obszar stabilności fazy  $\gamma$  na rys. 2.27 jest względnie wąski, diagramy tego typu są często przedstawiane w literaturze w postaci prostoliniowej jak pokazano na rys. 2.28. Jak wynika z tego rysunku czystą fazę  $\gamma$  można otrzymać zarówno z roztopu o składzie  $X_m$  odpowiadającego składowi fazy  $\gamma$ , jak i z roztopu o dowolnym składzie pomiędzy dwoma punktami eutektycznymi  $X_{e1}$  i  $X_{e2}$ .



Rys. 2.28. Uproszczona prostoliniowa wersja diagramu z rysunku 2.27b. Źródło: Fig. 3.34. [1].

**Topnienie niekongruentne** lub **inkongruentne** oznacza, że faza stała topi się rozkładając na ciecz i fazę stałą o odmiennych składach niż substancja wyjściowa. Przykładowo faza stała  $\gamma$  według diagramu na rys. 2.29 rozdziela się na roztwór ciekły  $X_p$  i niemal czysty stały składnik B. Przemiana tego typu nosi nazwę **merytektycznej**.



Rys. 2.29. Topnienie inkongruentne fazy przejściowej  $\gamma$  w układzie dwuskładnikowym. Źródło: Fig. 3.35. [1].

## Literatura do tematu 2

- [1] F. Rosenberger, "Fundamentals of Crystal Growth I" (Springer 1979).

## Temat 3. 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 fazy ciało stałe-faza macierzysta:

1. Model Jacksona – granica o grubości jednej warstwy bloków,
2. Model Mutaftschieva – granica dwuwarstwowa,
3. Model Temkina – 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.

### 3.1. 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:

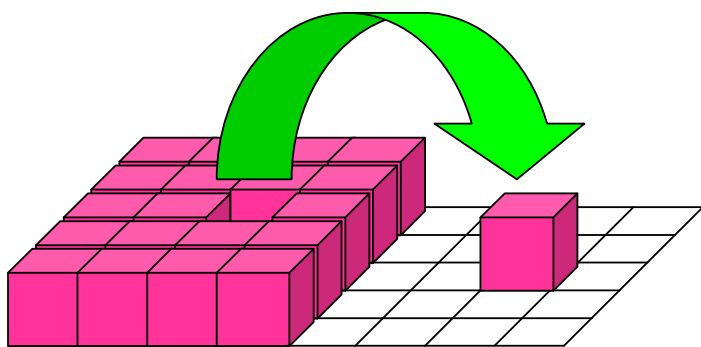
- 1). Współczynnik Temkina zdefiniowany wzorem

$$\alpha = \frac{4\Phi}{k_B T}, \quad (3.1)$$

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

$$\Phi = \frac{1}{2}(\Phi_{ss} + \Phi_{ff}) - \Phi_{sf}, \quad (3.2)$$

gdzie  $\Phi_{ss}$ ,  $\Phi_{ff}$ ,  $\Phi_{sf}$  są negatywnymi 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. 3.1.** Przemieszczenie bloku stałego pierwotnie wbudowanego w obszar całkowicie stały.

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

$$\beta = \frac{\mu_f - \mu_s}{k_B T}, \quad (3.3)$$

gdzie:  $\mu_f$  – potencjał chemiczny fazy ciekłej/gazowej (*ang.* fluid),  
 $\mu_s$  – potencjały chemiczne fazy stałej (*ang.* solid).

Można wykazać, że w roztworze doskonałym

$$\beta = \ln(1 + \sigma), \quad (3.4)$$

gdzie  $\sigma$  jest względnym przesyleniem fazy macierzystej. Dla niewielkich przesyceń

$$\beta \approx \sigma. \quad (3.5)$$

### Definicja

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

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

$$F^r = \mu_s N_s + \mu_f N_f. \quad (3.6)$$

**Uwaga:** w tym rozdziale potencjały chemiczne  $\mu_s$  oraz  $\mu_f$  odnoszą się do zmiany funkcji Gibbsa przy zmianie liczby cząstek o 1. Używany jest także potencjał chemiczny odnoszący się do zmiany liczby cząstek o 1 mol (np. rozdział 1).

Gdy stałe i ciekłe/gazowe jednostki ulegają wymieszaniu energia swobodna jest równa

$$F = F^r + \Delta U_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}, \quad (3.7)$$

gdzie zakład się stałość  $F^r$  podczas mieszania (stałość potencjałów chemicznych),  $\Delta U_{\text{mix}}$  jest energią mieszania,  $\Delta S_{\text{mix}}$  jest entropią mieszania.

Energia mieszania  $\Delta U_{\text{mix}}$  wynika z powstawania wiązań typu solid-fluid w miejsce rozrywanych wiązań solid-solid oraz fluid-fluid

$$\Delta U_{\text{mix}} = \Phi N_{\text{sf}} = kT\alpha N_{\text{sf}}/4, \quad (3.8)$$

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

### Przybliżenie Bragga-Williamsa

Rozkład statystyczny  $N_{\text{sf}}/N$  w zależności od parametrów  $\alpha$  i  $\beta$  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  $N_{\text{sf}}/N$ . 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

$$N_{\text{sf}} = 4 N x_s (1 - x_s). \quad (3.9)$$

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

Entropia w termodynamicznym stanie odniesienia wynosi

$$S^r = 0. \quad (3.10)$$

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

$$S_{\text{mix}} \approx k_B \ln(g), \quad (3.11)$$

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



$$g = \frac{N!}{N_s! N_f!} \quad (3.12)$$

Dla dużych  $X$  stosuje się przybliżenie Sterlinga

$$\ln X! \approx X \ln X - X \quad (3.13)$$

i otrzymujemy entropię mieszania

$$\frac{S_{\text{mix}}}{N k_B} = -x_s \ln x_s - (1 - x_s) \ln(1 - x_s). \quad (3.14)$$

Wzór Boltzmann w postaci (3.11) obowiązuje tylko dla stanów jednakowo prawdopodobnych, zatem ponownie jest tu użyte wspomniane wcześniej przybliżenie zerowego rzędu.

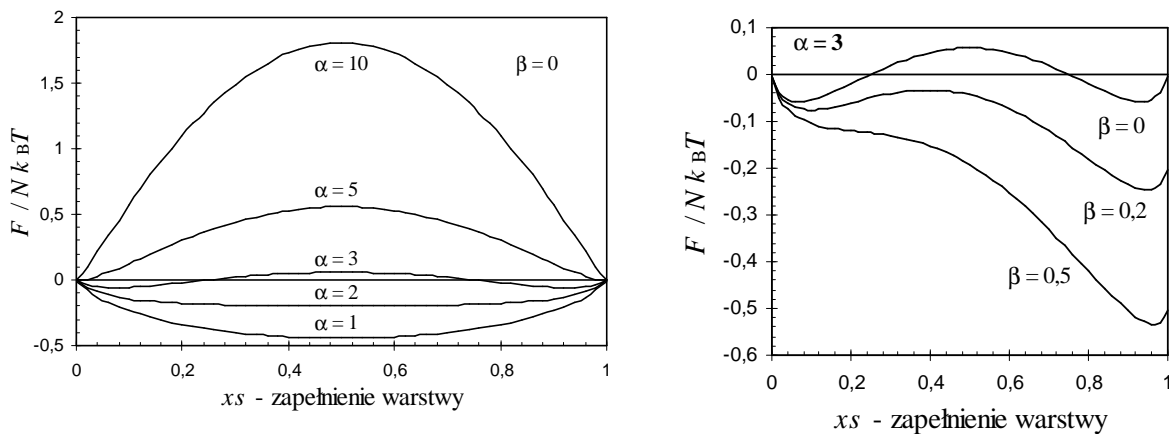
Po podstawieniu wzorów (3.3), (3.6), (3.8), (3.9) i (3.14) do (3.7) oraz rozwinięciu  $N_f = (1 - N_s)$  i  $\Delta S_{\text{mix}} = S_{\text{mix}} - S^r$  otrzymujemy

$$f(x_s) = \frac{F}{N k_B T} = -\beta x_s \left\langle -\frac{\mu_f}{k_B T} \right\rangle + \alpha x_s (1 - x_s) + x_s \ln x_s + (1 - x_s) \ln(1 - x_s). \quad (3.15)$$

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  $\alpha$  i  $\beta$  pokazano na rys. 26.3. Można pokazać, że funkcja (3.15) ma jedno albo dwa minima, a krytyczna wartość  $\beta_{\text{crit}}$  przy której zmienia się liczba minimów jest dana wzorem

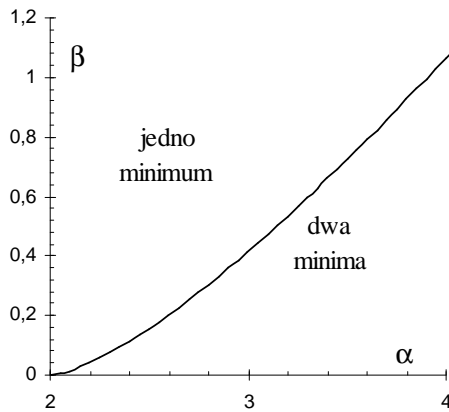
$$\beta_{\text{crit}} = \pm \left( \alpha \sqrt{1 - 2/\alpha} + \ln \frac{1 - \sqrt{1 - 2/\alpha}}{1 + \sqrt{1 - 2/\alpha}} \right). \quad (3.16)$$

- W przypadku braku przesylenia  $\beta = 0$ :  
 $\alpha \leq 2 \rightarrow$  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  $\alpha$  dążą do granic  $x_1 = 0$  i  $x_2 = 1$ , tzn. stabilne są niewymieszane obszary niemal ciekłe i osobno obszary niemal stałe.
- Wzrost przesylenia  $\beta$  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. 3.2.** Wykresy funkcji  $f(x_s)$  danej wzorem (3.15) w zależności od parametrów  $\alpha$  i  $\beta$ .

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



**Rys. 3.3.** Liczba minimów funkcji  $f(x_s)$  danej wzorem (3.16) w zależności od wartości parametrów  $\alpha$  i  $\beta$ .

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).

### 3.2. Termodynamiczny model Temkina [2]

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

1) 
$$x_{-\infty} = 1 \quad \text{oraz} \quad x_{+\infty} = 0. \quad (3.17)$$

2) Pod każdym blokiem stałym znajduje się blok stały. Założenie to jest znane jako SOS (ang. solid on solid). Stąd

$$x_{n+1} \leq x_n, \quad (3.18)$$

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

$$\Delta G = \Delta G_{f-s} + \Delta U_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}, \quad (3.19)$$

gdzie  $\Delta G_{f-s}$  jest zmianą wynikającą z zastąpienia bloków stałych o potencjale chemicznym  $\mu_s$  blokami ciekłymi o potencjale  $\mu_f$  i odwrotnie,  $\Delta U_{\text{mix}}$  jest zmianą energii wiązań pomiędzy blokami (powstają wiązania typu solid-fluid w miejsce rozrywanych wiązań solid-solid oraz fluid-fluid),  $\Delta S_{\text{mix}}$  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

$$\Delta G_{f-s} = \Delta\mu N \left[ \sum_{n=-\infty}^0 (1 - x_n) - \sum_{n=1}^{\infty} x_n \right]. \quad (3.20)$$

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

$$\Delta U_{\text{mix}} = k_B T \alpha N \sum_{n=-\infty}^{\infty} x_n (1 - x_n). \quad (3.21)$$

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  $N x_n$  miejsc jest  $N x_{n+1}$  bloków stałych oraz  $N(x_n - x_{n+1})$  bloków ciekłych. Stąd liczba konfiguracji

$$g_{n+1} = \frac{(N x_n)!}{(N x_{n+1})![N(x_n - x_{n+1})]!} \quad (3.22)$$

Entropia mieszania dla całej granicy faz

$$\Delta S_{\text{mix}} = k_B \ln(g) = k_B \prod_{n=-\infty}^{n=+\infty} \frac{(N x_n)!}{(N x_{n+1})![N(x_n - x_{n+1})]!} \quad (3.23)$$

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]):

$$T\Delta S_{\text{mix}} = -kTN \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (x_n - x_{n+1}) \ln(x_n - x_{n+1}). \quad (3.24)$$

Po podstawieniu wzorów (3.20), (3.21) i (3.24) do (3.19) otrzymujemy całkowitą zmianę energii swobodnej Gibbsa podczas chropowacenia powierzchni początkowo gładkiej

$$\frac{\Delta G}{Nk_B T} = \beta \left[ \sum_{n=-\infty}^0 (1 - x_n) - \sum_{n=1}^{\infty} x_n \right] + \alpha \sum_{n=-\infty}^{\infty} x_n (1 - x_n) + \sum_{n=-\infty}^{\infty} (x_n - x_{n+1}) \ln(x_n - x_{n+1}), \quad (3.25)$$

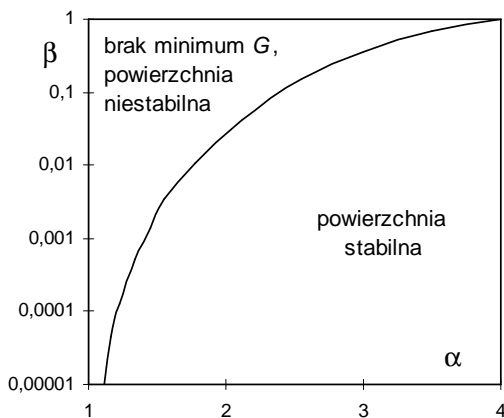
gdzie  $\alpha$  jest współczynnikiem Temkina, zaś  $\beta$  współczynnikiem chropowacenia kinetycznego.

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

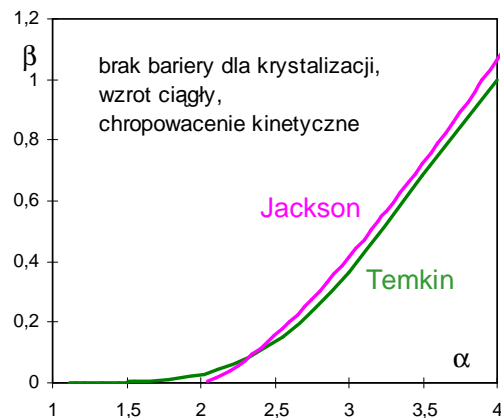
$$\frac{\partial(\Delta G / NkT)}{\partial x_n} = 0 \quad \text{dla wszystkich } x_n. \quad (3.26)$$

Układ równań (3.26) 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  $\Delta G$  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  $\Delta G$  względem  $x_n \rightarrow$  brak barier termodynamicznych dla swobodnego wzrostu kryształu – ciągły mechanizm wzrostu.



**Rys. 3.4.** Liczba minimów funkcji  $\Delta G(x_s)$  danej wzorem (3.25) w zależności od wartości parametrów  $\alpha$  i  $\beta$ .



**Rys. 3.5.** 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).

### **3.3. Literatura podstawowa do tematu 3**

[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.

Kopie prac [1] i [2] można pobrać ze strony internetowej:  
[www.if.p.lodz.pl/marek.izdebski/MC/](http://www.if.p.lodz.pl/marek.izdebski/MC/)

## Temat 4. Zarodkowanie kryształów.

Zarodki kryształów powstają na skutek fluktuacji wielkości fizycznych, np. ciśnienia, składu, itp. Zarodkowanie nazywamy:

- **homogenicznym**, gdy tworzący się zarodek powstaje w kontakcie z macierzystą fazą,
- **heterogenicznym**, gdy stabilny zarodek pozostaje na uprzednio istniejącej powierzchni (powierzchnia obcego ciała, rosnącego kryształu lub warstwy).

Teorie zarodkowania:

- teorie klasyczne,
- teorie atomistyczne,
- inne podejścia oparte na rozwiązaniach mikroskopowych równań kinetycznych.

**Zarodkami krytycznymi** nazywamy takie zarodki, które mają równe prawdopodobieństwo wzrostu i rozpadu.

### 4.1. Klasyczna teoria zarodkowania homogenicznego

Zarodkowanie homogeniczne jest zarodkowaniem występującym rzadko, wymagającym wielkich wartości przechłodzenia. Powstawaniu zarodków w fazie pary lub fazie ciekłej towarzyszy zmiana funkcji Gibbsa układu  $\Delta G$

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S, \quad (4.1)$$

gdzie  $\Delta G_S$  jest zmianą związaną z utworzeniem powierzchni zarodka

$$\Delta G_S = \alpha S, \quad (4.2)$$

$\alpha$  jest energią powierzchniową właściwą,  $S$  – powierzchnia granicy rozdziału faz.

$\Delta G_V$  jest pracą objętościową przy kondensacji gazu

$$\Delta G_V = \Delta g_V V, \quad (4.3)$$

gdzie różnica między entalpią swobodną jednostkowej objętości kryształu i fazy macierzystej

$$\Delta g_V = \frac{\Delta G_V}{V} = \frac{(\mu_k - \mu_c) n}{V} = \frac{\mu_k - \mu_c}{V_{\text{mol}}} = \frac{\Delta \mu}{V_{\text{mol}}}, \quad (4.4)$$

gdzie w przypadku wzrostu z roztworu lub pary  $\Delta \mu$  można powiązać ze względnym przesyceniem  $\sigma$  zależnością  $\Delta \mu = RT \ln(1 + \sigma) \approx RT \sigma$  (ostatnia równość tylko dla małych wartości przesycień  $\sigma$ ).

W przypadku wzrostu z roztopu równowadze fazy stałej i ciekłej w temperaturze  $T_E$  (*ang. equilibrium*) odpowiada  $\Delta g_V = 0$ , natomiast w innych temperaturach

$$\Delta g_V = \Delta h_V - T \Delta s_V. \quad (4.5)$$

Przyjmując, że entalpia krystalizacji  $\Delta h_V$  i entropia krystalizacji  $\Delta s_V$  na jednostkę objętości nie zależą od temperatury (co jest poprawne dla niezbyt dużych przechłodzeń  $\Delta T$ ) możemy podstawić

$$\Delta s_V = \frac{\Delta h_V}{T_E} \quad (4.6)$$

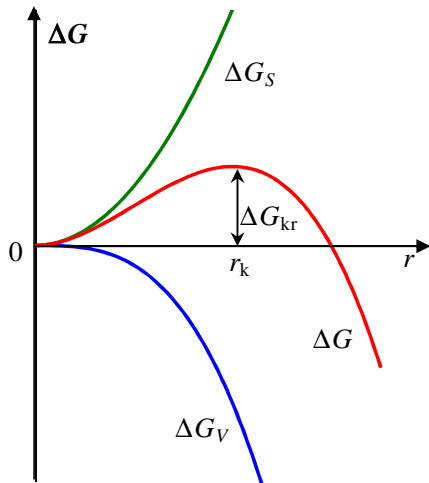
otrzymując z równania (4.5)

$$\Delta g_V = \Delta h_V \frac{T_E - T}{T_E} = \Delta h_V \frac{\Delta T}{T_E}, \quad (4.7)$$

gdzie wielkość  $\Delta h_V$  oznacza tutaj utajone ciepło topnienia na jednostkę objętości.

Jeżeli energia granicy zarodek-faza macierzysta nie zależy od jej orientacji, to ze względów energetycznych najkorzystniejszy jest kulisty kształt zarodka i wówczas

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_V + 4 \pi r^2 \alpha. \quad (4.8)$$



Rys. 4.1. Zależność entalpii swobodnej  $\Delta G$  tworzenia się zarodków kroplel ciecchy w fazie pary od wielkości tych zarodków  $r$ .

Dla zarodka o promieniu krytycznym

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} = 0 \quad (4.9)$$

i ze wzorów (4.8) i (4.9) wynika, że promień krytyczny zarodka kulistego

$$r_k = \frac{2\alpha}{\Delta g_v}. \quad (4.10)$$

Przyrost energii swobodnej układu w momencie powstawiania zarodka o wymiarze krytycznym to praca zarodkowania  $W_k$  (energia aktywacji zarodka). Podstawiając równanie (4.10) do (4.8) otrzymujemy pracę utworzenia zarodka kulistego o rozmiarach krytycznych

$$W_k = \Delta G_k = \frac{16\pi\alpha^3}{3\Delta g_v^2}. \quad (4.11)$$

Uwzględniając zależność  $\Delta g_v$  od temperatury (4.7) we wzorach (4.10) i (4.11) otrzymujemy

$$r_k = \frac{2\alpha T_E}{\Delta h_v \Delta T}, \quad (4.12)$$

$$W_k = \Delta G_k = \frac{16\pi\alpha T_E^2}{3\Delta h_v^2 \Delta T^2}, \quad (4.13)$$

*Wniosek:* ze wzrostem przechłodzenia  $\Delta T$  maleje promień krytyczny zarodka oraz praca jego utworzenia. Szybkie chłodzenie ciecchy prowadzi zatem do dużej częstości zarodkowania, przy małym rozmiarze zarodków, co z kolei prowadzi do otrzymywania drobnoziarnistej struktury. Przy odpowiednio dużej szybkości chłodzenia uzyskuje się strukturę amorficzną.

Analogicznie do promienia zarodka kulistego można wyprowadzić krytyczną długość krawędzi zarodka w kształcie sześciangu

$$a_k = \frac{4\alpha}{\Delta g_v}. \quad (4.14)$$

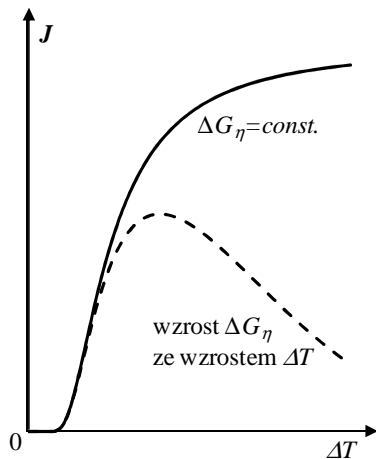
Zakładając, że zarodki nie oddziałują wzajemnie ze sobą, na podstawie rozważań statystycznych można wyznaczyć, że liczba zarodków krytycznych tworzonych w jednostkę objętości na jednostkę czasu

$$J = C \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{kT}\right), \quad (4.15)$$

gdzie  $C$  jest współczynnikiem proporcjonalności. Ponadto, zarodkowanie ze stopu jest dodatkowo utrudnione transportem w ośrodku lepkiem. Uwzględniając lepkość ośrodka oraz zależność  $\Delta G_k$  od przechłodzenia daną wzorem (4.13) otrzymujemy

$$J = A \exp\left(-\frac{b}{kT(\Delta T)^2} - \frac{\Delta G_\eta}{kT}\right), \quad (4.16)$$

gdzie  $A$  oraz  $b$  – stałe czynniki,  $\Delta G_\eta$  – energia aktywacji przepływu lepkiego. Zależność daną wzorem (4.16) przedstawiono na rys. 4.2. Jak widać, szybkość zarodkowania dla małych przechłódzeń  $\Delta T$  jest bardzo mała, dalej gwałtownie rośnie ze wzrostem  $\Delta T$ , a następnie maleje, co jest związane ze wzrostem lepkości cieczy przy znacznym przechłodzeniu (linia przerywana).



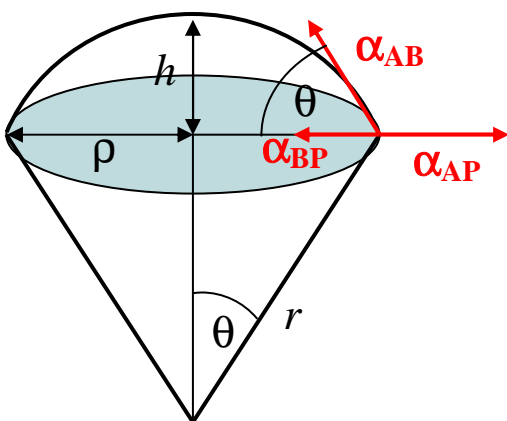
Rys. 4.2. Zależność szybkości tworzenia się zarodków od przechłodzenia.

## 4.2. Zarodkowanie heterogeniczne

Zarodkowanie heterogeniczne zachodzi na stałych powierzchniach lub zawiesinach cząsteczek stałych. Zarodki heterogeniczne tworzą się przy mniejszych przechłodzeniach lub przesyceniach niż zarodki homogeniczne.

Istnieją różne teorie tworzenia zarodków heterogenicznych. Najlepiej opracowana jest teoria termodynamiczna Volmera, w której zakłada się, że krytyczny zarodek składa się dużej liczby atomów, przy której można posługiwać się makroskopowymi właściwościami.

Przy zarodkowaniu na płaskich powierzchniach zarodek ma postać odcinka kuli (rys. 4.3).



Rys. 4.3. Przekrój zarodka w kształcie odcinka kuli leżącego na płaskim podłożu będącym w kontakcie z fazą macierzystą.

Z rysunku 4.3 wynika, że:

$$\rho^2 = r^2 \sin^2 \theta = r^2 (1 - \cos^2 \theta), \quad (4.17)$$

$$h = r - r \cos \theta = r (1 - \cos \theta). \quad (4.18)$$

Stąd objętość odcinka kuli o promieniu  $r$  i wysokości  $h$

$$V = \frac{\pi h^2}{3}(3r - h) = \frac{\pi r^3}{3}(1 - \cos \theta)^2(2 + \cos \theta), \quad (4.19)$$

pole powierzchni podstawy

$$S_p = \pi \rho^2 = \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta) \quad (4.20)$$

oraz pole powierzchni czaszy kuli

$$S_{cz} = 2\pi rh = 2\pi r^2(1 - \cos \theta). \quad (4.21)$$

Warunkiem istnienia zarodka jest równowaga napięć powierzchniowych

$$\alpha_{AP} = \alpha_{BP} + \alpha_{AB} \cos \theta, \quad (4.22)$$

gdzie  $\alpha_{AP}$ ,  $\alpha_{BP}$  i  $\alpha_{AB}$  są właściwymi energiami swobodnymi  $[\text{N/m}] = [\text{J/m}^2]$  pomiędzy powierzchniami rozdziału odpowiednio: faza pary-podłoże, kondensat-podłoże i kondensat-faza pary.

Składowa powierzchniowa entalpii swobodnej utworzenia zarodka

$$\Delta G_S = S_{cz} \alpha_{AB} + S_p (\alpha_{BP} - \alpha_{AP}). \quad (4.23)$$

Stąd, po podstawieniu wzorów (4.20), (4.21),  $\alpha_{BP} - \alpha_{AP} = -\alpha_{AB} \cos \theta$  z warunku równowagi (4.22) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \Delta G_S &= 2\pi r^2(1 - \cos \theta) \alpha_{AB} - \pi r^2(1 - \cos^2 \theta) \cos(\theta) \alpha_{AB} = \\ &= \pi r^2(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) \alpha_{AB}. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Składowa objętościowa entalpii swobodnej utworzenia zarodka

$$\Delta G_V = \Delta g_V V = \Delta g_V \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta). \quad (4.25)$$

Całkowita entalpia swobodna

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = \pi (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) (r^2 \alpha_{AB} - r^3 \Delta g_V / 3). \quad (4.26)$$

Zakładając stałość kąta kontaktowego  $\theta$  otrzymujemy

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} = \pi(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) (2r \alpha_{AB} - r^2 \Delta g_V) = 0, \quad (4.27)$$

skąd wynika promień krytyczny zarodka

$$r_k = \frac{2\alpha_{AB}}{\Delta g_V} \quad (4.28)$$

oraz, po odstawieniu do (4.26), energia utworzenia zarodka o promieniu krytycznym

$$\Delta G_k = \frac{4}{3} \pi (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) \frac{\alpha_{AB}^3}{\Delta g_V^2}. \quad (4.29)$$

Porównując tę energię z analogicznym wzorem (4.11) dotyczącym zarodkowania homogenicznego otrzymujemy

$$\Delta G_k^{\text{het}} = \chi(\theta) \Delta G_k^{\text{homo}}, \quad (4.30)$$

gdzie funkcja

$$\chi(\theta) = \frac{1}{4} \pi (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) \quad (4.31)$$

jest miara katalitycznej siły podłoża, mianowicie:

- jeżeli  $\alpha_{AP} \geq \alpha_{BP} + \alpha_{AB} \Rightarrow \theta = 0^\circ$ ,  $\chi(\theta) = 0$ ,  $\Delta G_k = 0$  i łatwo powstają płaskie krople,
- jeżeli  $\alpha_{BP} \geq \alpha_{AP} + \alpha_{AB} \Rightarrow \theta = 180^\circ$ ,  $\chi(\theta) = 1$  i zarodkowanie na podłożu staje się mało prawdopodobne.

### 4.3. Literatura podstawowa do tematu 4

[1] Józef Żmija, Podstawy teorii wzrostu kryształów, PWN Warszawa 1987.



# Temat 5. Komputerowe symulacje wzrostu kryształów metodą Monte Carlo

## 5.1. Idea Metody Monte Carlo

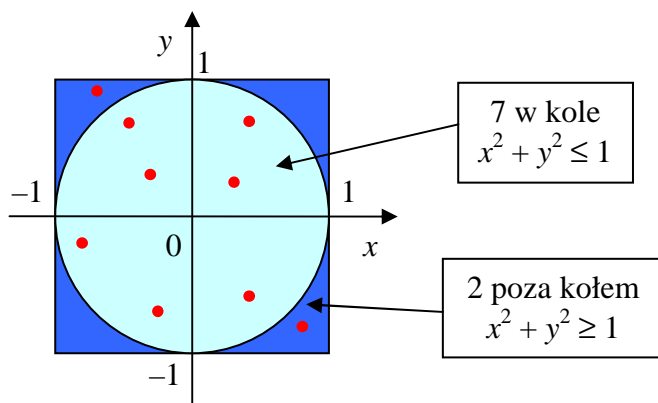
W metodzie Monte Carlo (MC) decyzje dotyczące przebiegu symulacji zapadają na podstawie wartości liczbowych otrzymanych z generatora liczb (pseudo)losowych. Metoda MC jest stosowana głównie do modelowania procesów zbyt złożonych, by można było przewidzieć wyniki w sposób analityczny, np.:

- symulacje zderzeń wysokoenergetycznych cząstek z jądrem atomowym,
- obliczanie całek oznaczonych z funkcji o nieznanymi funkcjach pierwotnych,
- symulacje ruchu samochodowego w dużym mieście.

Przykład - liczba  $\pi$  jako pole  $S$  okręgu o promieniu 1

Losujemy współrzędne punktów  $(x, y)$  przy użyciu generatora o rozkładzie równomiernym i zakresie  $0 \dots 1$ .

$$S = 2^2 \frac{N_{\text{w kole}}}{N}$$



| $N$       | $S$   |
|-----------|-------|
| 1         | 4     |
| 2         | 4     |
| 3         | 2,667 |
| 4         | 3     |
| 5         | 3,2   |
| 6         | 3,333 |
| 7         | 2,857 |
| 8         | 3     |
| 9         | 3,111 |
| $+\infty$ | 3,142 |

Rys. 5.1. Przykładowy wynik losowania dla  $N=9$ .

Dokładność wyznaczenia wartości  $\pi$  rośnie ze wzrostem liczby losowań  $N$ .

## 5.2. Generatory liczb losowych

### 1). Generatory programowe

W bibliotekach standardowych dostarczanych z językami programowania najczęściej dostępne są generatory multiplikatywno-addytywne obliczające kolejną wartość pseudolosową  $x_i$  na podstawie poprzedniej  $x_{i-1}$  według wzoru

$$x_i = (a x_{i-1} + b) \bmod m, \quad (5.1)$$

gdzie  $a$ ,  $b$  i  $m$  są odpowiednio dobranymi stałymi. Stała  $a$  jest wybierana jako duża liczba pierwsza.

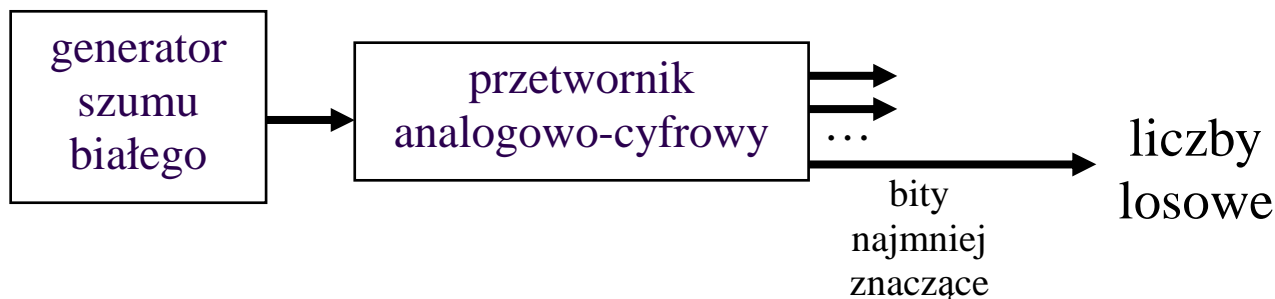
Przykładowo, generator liczb pseudolosowych całkowitych z przedziału  $0 \dots (2^{15}-1)$  dostarczany jako funkcja `rand()` w bibliotece standardowej kompilatora Borland C++ 5.5 wykonuje następujące działania:

$$x_i = (22695477 x_{i-1} + 1) \bmod 2^{32}, \quad (5.2)$$

$$RND_i = (x_i / 2^{16}) \bmod 2^{15},$$

gdzie  $RND_i$  są wynikami zwracanymi przez funkcję `rand()`.

## 2). Generatory sprzętowe



Rys. 5.2. Schemat blokowy typowego sprzętowego generatora liczb losowych.

### 5.3. Symulacje wzrostu kryształów - skala zadania i typowe założenia

Przeprowadzenie symulacji 3D wzrostu kryształu o makroskopowych rozmiarach (np. sześcian  $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ ) obejmującej pełny czas wzrostu przekracza możliwości dostępnych obecnie komputerów.

W kryształach NaCl:

- Odległość między najbliższymi atomami  
 $2,8 \cdot 10^{-10}\text{ m}$
- Liczba atomów w kryształach  $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$   
 $(1\text{ mm} / 2,8 \cdot 10^{-10}\text{ m})^3 \approx 4,5 \cdot 10^{19}$
- Liczba atomów na powierzchni ściany  $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$   
 $(1\text{ mm} / 2,8 \cdot 10^{-10}\text{ m})^2 \approx 1,3 \cdot 10^{13}$

Typowy komputer osobisty:

- Szybkość procesora (na 1 rdzeń)  
 $3 \cdot 10^9$  cykli/s  $\rightarrow$  ok.  $10^5$  zjawisk/s  $\approx 9 \cdot 10^9$  zjawisk/dzień
- Pamięć operacyjna  
 $8\text{ GB} \approx 8 \cdot 10^9\text{ B}$

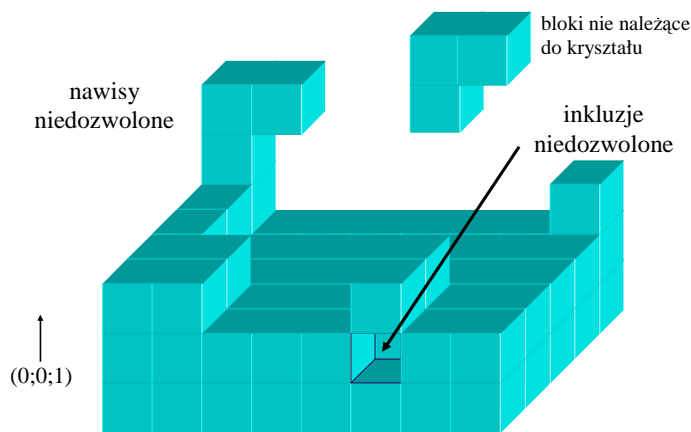
W celu umożliwienia przeprowadzenia pierwszych symulacji na przełomie lat 60-tych i 70-tych XX wieku przyjęto szereg założeń upraszczających przebieg symulacji [1,2]:

1. Identyczne jednostki-molekuły fazy stałej mogą zajmować miejsca tylko w węzłach idealnej prymitywnej sieci regularnej lub tetragonalnej (model blokowy).
2. Każda jednostka przestrzeni należy do fazy stałej (*ang.* solid) albo fazy ciekłej/gazowej (*ang.* fluid), tzn. nie ma miejsc pustych ani miejsc pośredniego typu.
3. Rozpatrywana jest powierzchnia tylko jednej ściany kryształu, zwykle o wskaźnikach (001).
4. Pod każdym blokiem stałym znajduje się blok stały. Założenie to znane jest jako SOS (*ang.* „solid on solid”). W konsekwencji wypełnienie dwóch kolejnych warstw blokami stałymi musi spełniać nierówność:

$$C_{n+1} \leq C_n, \quad (5.3)$$

gdzie  $C_n = N_{ns}/N$ ;  $N_{ns}$  – liczba bloków stałych w  $n$ -tej warstwie,  $N$  – stała liczba wszystkich bloków w jednej warstwie.

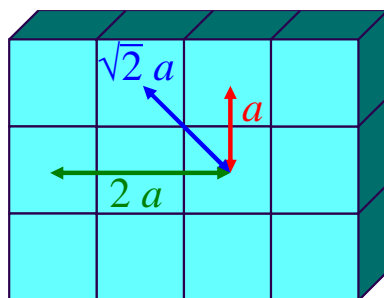
Ponadto izolowany blok całkowicie otoczony cieczą nie może należeć do kryształu; nie są też możliwe nawisy bloków stałych.



**Rys. 5.3.** Konsekwencje założenia SOS.

5. Zakłada się cykliczne połączenie przeciwległych krawędzi ściany kryształu (brak brzegów), tzn.
- $$x_{M+1} = x_1, \quad y_{M+1} = x_1, \quad (5.4)$$
- gdzie  $M$  jest długością boku tablicy opisującej stan ściany kryształu.
6. Uwzględnia się wyłącznie oddziaływania między najbliższymi sąsiadami.

energia wiązania kowalencyjnego:  $E \sim r^{-6}$



najbliżsi sąsiedzi  
 $E \sim a$

~~następni najbliżsi sąsiedzi  
 $E \sim a/8$~~

~~dalsi sąsiedzi  
 $E \sim a/64$~~

**Rys. 5.4.** Zanik energii wiązania jednostek wzrostu ze wzrostem ich odległości na przykładzie wiązania kowalencyjnego.

7. Na powierzchni kryształu mogą zachodzić trzy rodzaje zjawisk:
- kreacja** - przyłączenie jednostki wzrostu do powierzchni kryształu,
  - anihilacja** - odłączenie jednostki wzrostu z powierzchni kryształu,
  - dyfuzja powierzchniowa** - symulowana jako przesunięcie bloku na jedną z pozycji sąsiednich.

#### 5.4. Częstotliwość zachodzenia kreacji i anihilacji

Częstotliwość zachodzenia procesu  $v_r$  związanego z pokonywaniem bariery energii jest opisana równaniem Arrheniusa:

$$v_r = \begin{cases} v_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), & \text{dla } E_a > 0, \\ v_0, & \text{dla } E_a < 0. \end{cases} \quad (5.5)$$

gdzie:

- $v_0$  - częstotliwość prób zajścia zjawiska,
- $E_a$  - energia aktywacji procesu relaksacyjnego [J/cząsteczkę],
- $k_B T$  - średnia energia drgań termicznych,
- $T$  - temperatura [K].

Według Gilmera i Bennemy [1,2] podczas wzrostu kryształu z pary nie występuje bariera energetyczna dla kreacji, zatem częstotliwość kreacji nie zależy od konfiguracji powierzchni w

miejscu przyłączenia bloku do kryształu (rys. 5.5). Wraz ze wzrostem różnicy potencjałów chemicznych  $\Delta\mu = \mu_f - \mu_s$  fazy gazowej oraz fazy stałej rośnie natomiast liczba jednostek wzrostu zderzających się z powierzchnią, zatem częstotliwość reakcji  $k_i^+$  jednostek w miejscu, gdzie liczba sąsiadów bocznych jest równa  $i$  wynosi

$$k_0^+ = k_1^+ = k_2^+ = k_3^+ = k_4^+ = k^+ \sim e^{\Delta\mu/kT} = e^\beta, \quad (5.6)$$

gdzie  $\beta$  jest współczynnikiem chropowacenia kinetycznego zdefiniowanym wcześniej w temacie 3 podczas omawiania termodynamicznego modelu Jacksona

$$\beta = \frac{\mu_f - \mu_s}{k_B T}, \quad (5.7)$$

gdzie:  $\mu_f$  – potencjał chemiczny fazy ciekłej/gazowej (*ang.* fluid),  
 $\mu_s$  – potencjały chemiczne fazy stałej (*ang.* solid).

Istnienie bariery energetycznej dla anihilacji wynika z przerywania wiązań typu solid-solid o energii  $\Phi_{ss}$  na jedno wiązanie oraz z różnicy potencjałów chemicznych fazy stałej i pary. Częstotliwość anihilacji  $k_i^-$  bloku mającego  $i$  najbliższych sąsiadów bocznych względem częstotliwości reakcji  $k_i^+$  można wyrazić wzorem [1]

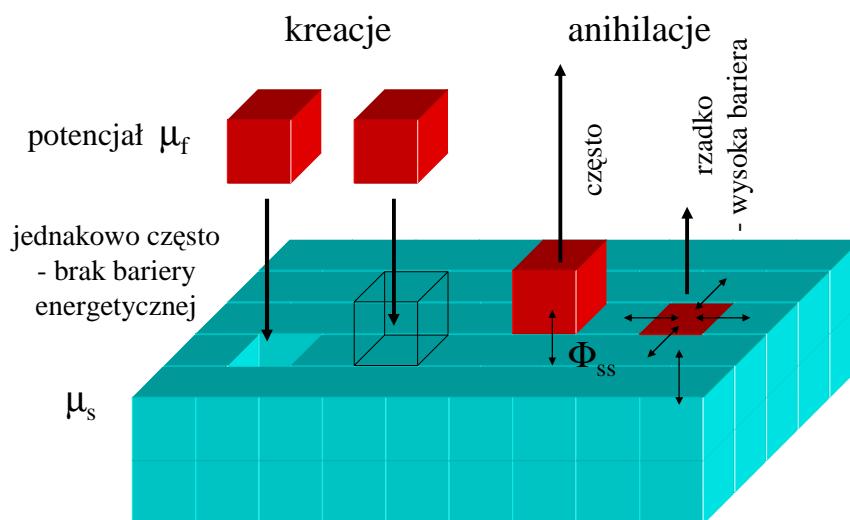
$$k_i^- / k_i^+ = \exp\left[\frac{\alpha}{2}(2-i) - \beta\right], \quad (5.8)$$

gdzie  $\alpha$  jest współczynnikiem Temkina zdefiniowanym wcześniej w temacie 3

$$\alpha = \frac{4\Phi}{k_B T}, \quad \Phi = \frac{1}{2}(\Phi_{ss} + \Phi_{ff}) - \Phi_{sf}, \quad (5.9)$$

gdzie  $\Phi$  oznacza średnią zmianę energii na jedno wiązanie gdy wymieniany jest blok z obszaru całkowicie stałego z blokiem z obszaru całkowicie gazowego/ciekłego, zaś  $\Phi_{ss}$ ,  $\Phi_{ff}$ ,  $\Phi_{sf}$  są ujemnymi energiami wiązania bloków odpowiednio solid-solid, fluid-fluid, solid-fluid. W przypadku wzrostu z pary istotna jest tylko energia  $\Phi_{ss}$ .

Ze względu na przyjęcie założenia SOS (solid on solid) istnienie sąsiada leżącego poniżej bloku stałego przy granicy faz jest zagwarantowane w każdej sytuacji i sąsiad ten nie jest uwzględniany w indeksach  $i$  symboli  $k_i^-$  i  $k_i^+$ .

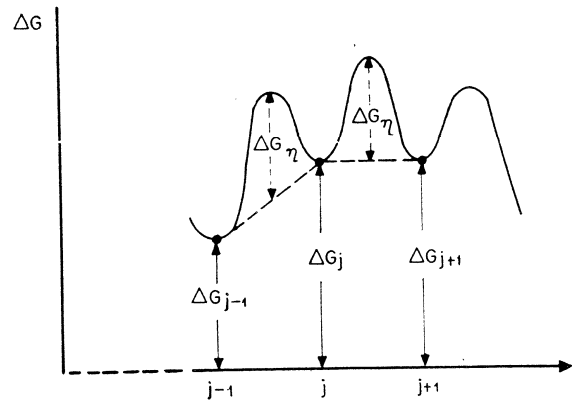


**Rys. 5.5.** Bariery energetyczne dla zjawisk elementarnych przy wzroście kryształu z pary.

Według Binsbergena [3] zachodzenie zjawisk w roztworze jest utrudnione z powodu występowania lepkości, z którą związana jest energia swobodna  $\Delta G_\eta$  aktywacji przepływu lepkiego lub rotacji bloku (rys. 5.6). Całkowita energia aktywacji dla przejścia od pewnego stanu o energii swobodnej  $\Delta G_{j-1}$  do stanu o energii  $\Delta G_j$  wynosi

$$E_a = \Delta G_\eta + \frac{1}{2}(\Delta G_j - \Delta G_{j-1}), \quad (5.10)$$

gdzie energie  $\Delta G_{j-1}$  oraz  $\Delta G_j$  wynikają z rozważań nad wiązaniami zrywanymi oraz tworzonymi (rys. 5.7).



**Rys. 5.6.** Energia swobodna  $i$ -tej konfiguracji w przypadku wzrostu kryształu z roztworu [3].

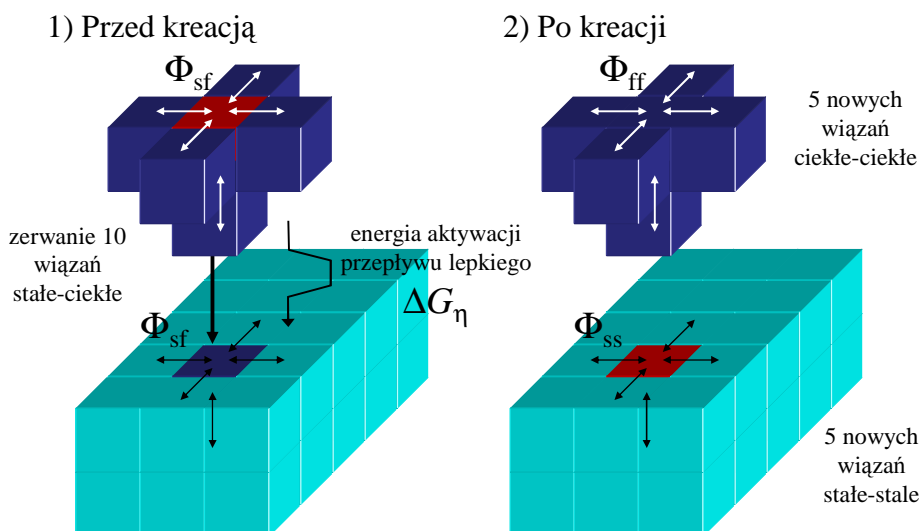
Częstotliwości kreacji i anihilacji w miejscu przy granicy faz otoczonym przez  $i$  sąsiadów bocznych można wyrazić wzorami (wzory pochodzące z [3] w zmienionym zapisie wg. [1]):

$$k_i^+ = f_t \cdot \exp\left[-\frac{\alpha}{4}(2-i) + \frac{\beta}{2}\right], \quad (5.11)$$

$$k_i^- = f_t \cdot \exp\left[\frac{\alpha}{4}(2-i) - \frac{\beta}{2}\right]. \quad (5.12)$$

Wyraz  $f_t$  można interpretować jako liczbę prób zajścia zjawiska w jednostce czasu związaną z energią swobodną aktywacji przepływu lepkiego  $\Delta G_\eta$

$$f_t = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_\eta}{kT}\right). \quad (5.13)$$



**Rys. 5.7.** Bariera energetyczna dla kreacji przy wzroście kryształu z roztworu.

## 5.5. Dyfuzja powierzchniowa

W modelu Gilmera i Bennemy dyfuzja powierzchniowa jest realizowana jako złożenie anihilacji z krecją na jednej z 4-ech sąsiednich pozycji. Częstotliwość dyfuzji  $k_{ij}$  z miejsca otoczonego przez  $i$  sąsiadów do miejsca mającego  $j$  sąsiadów bocznych można więc wyrazić [1]

$$k_{ij} = r k_i^- k_j^+, \quad (5.14)$$

gdzie  $r$  jest stałą o wymiarze czasu, którą można obliczyć wykorzystując równanie dyfuzji Einsteina

$$D_s = \frac{a^2}{\tau}, \quad (5.15)$$

gdzie:  $a$  – stała sieci krystalicznej,  $D_s$  – stała dyfuzji powierzchniowej,  $\tau = 1/k_{00}$  jest średnim czasem między przeskokami dyfuzji powierzchniowej po gładkiej powierzchni. Średnia droga dyfuzji powierzchniowej  $X_s$  wynosi

$$X_s = \sqrt{D_s \tau_c}, \quad (5.16)$$

gdzie  $\tau_c = 1/k_0^-$  jest średnim czasem życia jednostki na gładkiej powierzchni. Po podstawieniu  $i = j = 0$  do (5.14) i wykorzystaniu związków (5.15) i (5.16) otrzymujemy

$$r = \frac{k_{00}}{k_0^- k_0^+} = \frac{1}{k_0^+} \left( \frac{X_s}{a} \right)^2 \quad (5.17)$$

Związki (5.14)-(5.17) obowiązują dla dowolnych wzorów opisujących częstotliwości  $k_i^-$  oraz  $k_j^+$ , w tym także dla wzorów (5.11) i (5.12) dotyczących wzrostu z roztworu. Można więc uzupełnić model Binsbergena [3], który w swej oryginalnej postaci nie uwzględniał zjawiska dyfuzji powierzchniowej.

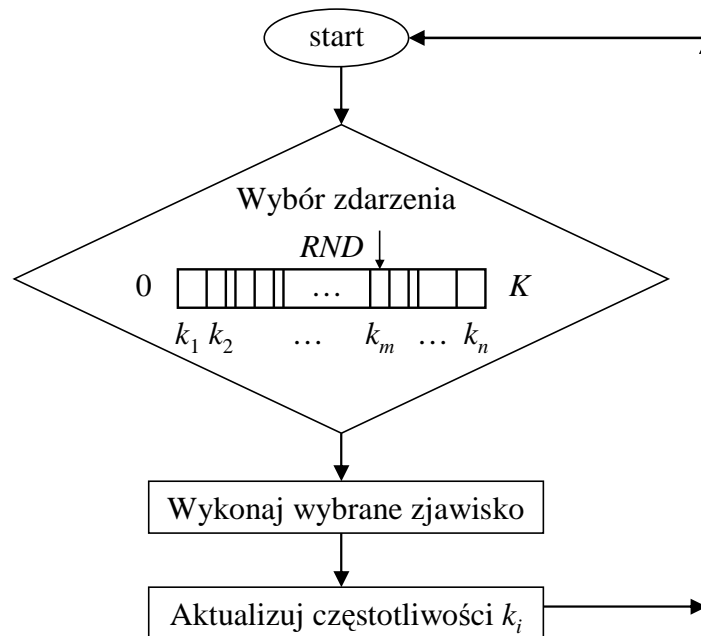
## 5.6. Algorytmy symulacji

Spotykane w literaturze algorytmy komputerowych symulacji wzrostu kryształów metodą Monte Carlo można podzielić na trzy grupy:

- 1) Algorytmy bez pustych losowań, w którym decyzje o zdarzeniach wybranych do realizacji podejmowane są przez porównania liczb (pseudo)losowych z przedziałami o szerokościach zmieniających się odpowiednio do zmian stanu powierzchni kryształu [4].
- 2) Algorytmy z pustymi losowaniami, w którym wybór zdarzenia odbywa się przez porównanie wylosowanych liczb z przedziałami o ustalonych szerokościach, natomiast dostosowanie rozkładu prawdopodobieństwa realizowanych zdarzeń do bieżącego stanu powierzchni kryształu uzyskuje się dzięki dodatkowej decyzji czy wybrane już zjawisko zostanie zrealizowane [1].
- 3) Algorytm „waiting list” – zdarzenia wylosowane dla wszystkich możliwych miejsc na powierzchni kryształu umieszcza się na liście uporządkowanej wg. wylosowanych czasów ich zajścia. Po realizacji zdarzenia pierwszego jest ono usuwane z listy i losowane ponownie dla późniejszej chwili czasu. Ponadto wszystkie inne zdarzenia zależne muszą być usunięte z listy i wylosowane ponownie z uwzględnieniem zmian stanu powierzchni. Algorytm „waiting list” nie będzie szerzej omawiany w niniejszym skrypcie.

W algorytmie bez pustych losowań (rys. 5.8) wykorzystuje się tablicę przechowującą częstotliwości  $k_1 \dots k_n$  wszelkich możliwych procesów dla wszystkich dozwolonych miejsc. Przykładowo w modelu Gilmera i Bennemy w wybranym miejscu na powierzchni kryształu może zajść sześć różnych procesów: krecja, anihilacja oraz dyfuzje powierzchniowe w czterech kierunkach. Tak więc dla kryształu o wymiarach  $100 \times 100$  jednostek wzrostu konieczne jest przechowywanie 60000 częstotliwości. Po zrealizowaniu jednego procesu trzeba zaktualizować

częstotliwości  $k_i$  dla kilkudziesięciu procesów związanych z danym miejscem i miejscami sąsiednimi oraz zaktualizować sumę  $K$ . Uzyskanie dużej wydajności programu wymaga starannego wyboru takiej struktury danych, która gwarantuje optymalny kompromis między szybkością aktualizacji i szybkością wyszukiwania danych.



**Rys. 5.8.** Ogólny algorytm symulacji metodą Monte Carlo bez pustych losowań. W praktyce podejmowanie decyzji (oznaczone tutaj jako jeden krok) może być rozdzielone na kilka etapów.

W algorytmie z pustymi losowaniami (rys. 5.9) o wyborze zjawiska dyfuzji, kreacji albo anihilacji decyduje porównanie liczby losowej z przedziału  $0 \dots IY_{\max}$  z przedziałami o stałych szerokościach [1]:

$$L_D = \frac{(k_{ij})_{\max}}{(k_i^+)_{\max} + (k_i^-)_{\max} + (k_{ij})_{\max}} IY_{\max}, \quad (5.18)$$

$$L_K = \frac{(k_i^+)_{\max}}{(k_i^+)_{\max} + (k_i^-)_{\max} + (k_{ij})_{\max}} IY_{\max}, \quad (5.19)$$

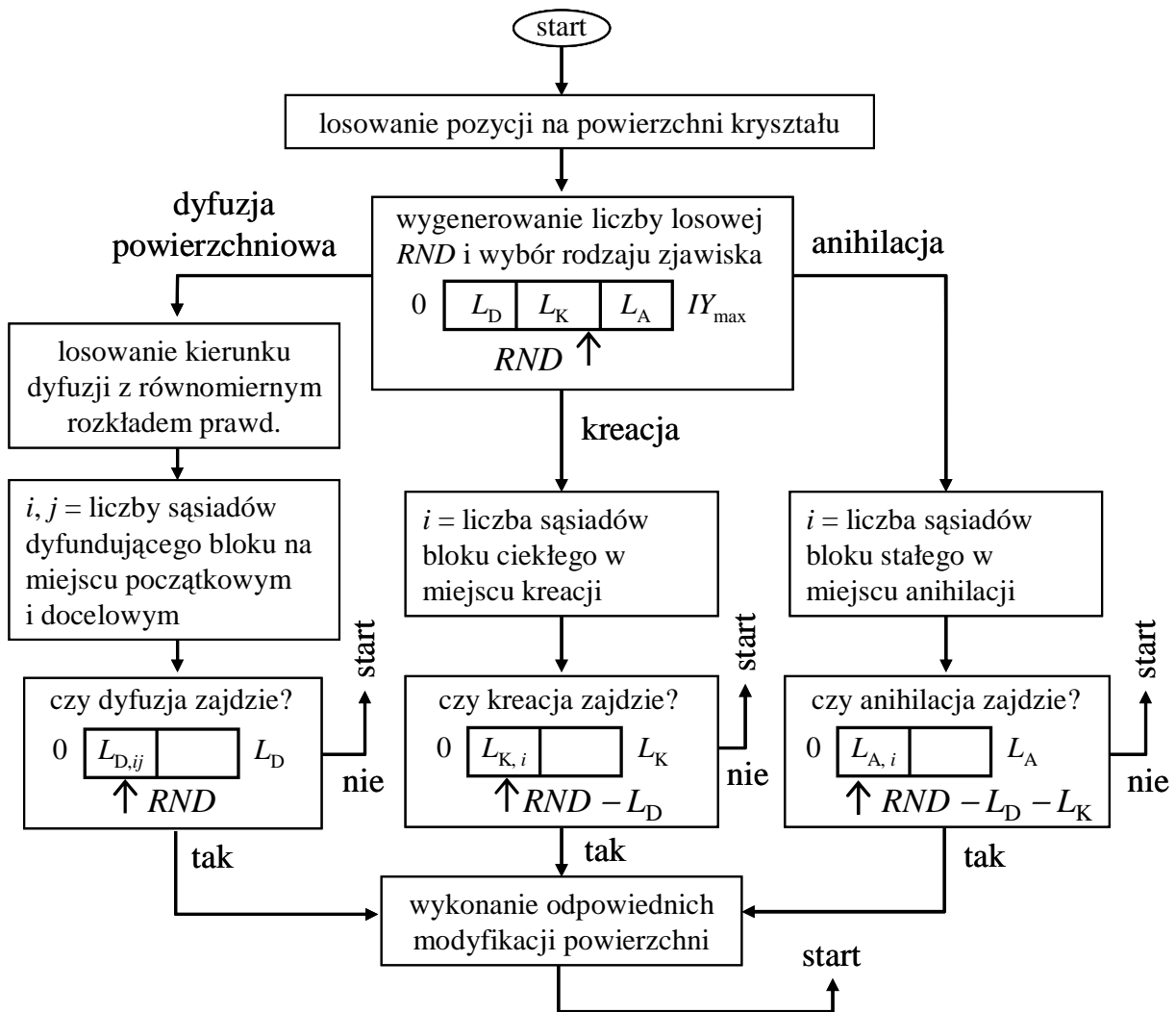
$$L_A = \frac{(k_i^-)_{\max}}{(k_i^+)_{\max} + (k_i^-)_{\max} + (k_{ij})_{\max}} IY_{\max}. \quad (5.20)$$

Na kolejnym etapie symulacji zapada decyzja czy wylosowane zdarzenie może zajść. W odpowiednim przedziale  $L_D$ ,  $L_K$  albo  $L_A$  wydzielany jest podprzedział o długości  $L_{D,ij}$ ,  $L_{A,i}$  albo  $L_{K,i}$  albo proporcjonalnej do częstotliwości zachodzenia zjawiska w wylosowanym miejscu

$$L_{D,ij} = \frac{k_{ij}}{(k_{ij})_{\max}} L_D; \quad L_{K,i} = \frac{k_i^+}{(k_i^+)_{\max}} L_K; \quad L_{A,i} = \frac{k_i^-}{(k_i^-)_{\max}} L_A. \quad (5.21)$$

Jeśli liczba losowa trafi w ten podprzedział, to powierzchnia symulowanego kryształu jest odpowiednio modyfikowana; jeśli nie - od razu rozpoczyna się nowy cykl symulacji.

Ze względu na prostą implementację tego algorytmu jego wydajność może być konkurencyjna przy niezbyt dużych wartościach parametru  $\alpha$ . Liczba wygenerowanych zjawisk w porównaniu do liczby losowań maleje jednak szybko ze wzrostem wartości  $\alpha$ .



Rys. 5.9. Algorytm symulacji wzrostu kryształów według Gilmera i Bennemy [1].

### 5.7. Szybkość i czas wzrostu ściany kryształu

W modelu Gilmera i Bennemy szybkość wzrostu ściany kryształu została zdefiniowana [1,2] przy wykorzystaniu różnicy strumienia jednostek przyłączanych do kryształu  $I^+$  i strumienia jednostek anihilujących  $I^-$ :

$$R = \frac{d}{N} (I^+ - I^-), \quad (5.22)$$

gdzie:  $d$  - wysokość jednej warstwy bloków,  
 $N$  - liczba bloków w warstwie.

Strumienie  $I^+$ ,  $I^-$  oblicza się jako sumy częstotliwości kreacji i anihilacji we wszystkich miejscach na powierzchni kryształu

$$I^+ = \sum_{i=0}^4 k_i^+ N_i^F, \quad (5.23)$$

$$I^- = \sum_{i=0}^4 k_i^- N_i^S, \quad (5.24)$$

gdzie:  $N_i^F$  - liczba bloków ciekłych przy granicy faz mających  $i$  sąsiadów,  
 $N_i^S$  - liczba bloków stałych na powierzchni kryształu mających  $i$  sąsiadów.



Ponieważ szybkość chwilową  $R$  (5.22) cechuje bardzo duży rozrzut wartości, konieczne jest uśrednienie szybkości próbkowanych co pewien stały, niewielki okres czasu. W modelu Gilmera i Bennemy czas w układzie kryształu nie został jednak zdefiniowany i używane są tylko przybliżone miary czasu takie jak: liczba wylosowanych zdarzeń, liczba kreacji albo liczba powtórzeń głównej pętli algorytmu z pustymi losowaniami. Używanie takich miar czasu może prowadzić do znacznego błędu systematycznego średniej szybkości.

Algorytm bez pustych losowań daje możliwość prostego zdefiniowania czasu  $\Delta t_n$  pomiędzy  $n$ -tym i następnym zdarzeniem przy wykorzystaniu sumy  $K(n)$  wszystkich możliwych procesów [4]

$$\Delta t_n = \frac{1}{K(n)}. \quad (5.25)$$

Czas  $t$  upływający w układzie kryształu jest sumą czasów cząstkowych

$$t = \sum_n \Delta t_n. \quad (5.26)$$

Średnią szybkość wzrostu ściany kryształu można policzyć jako

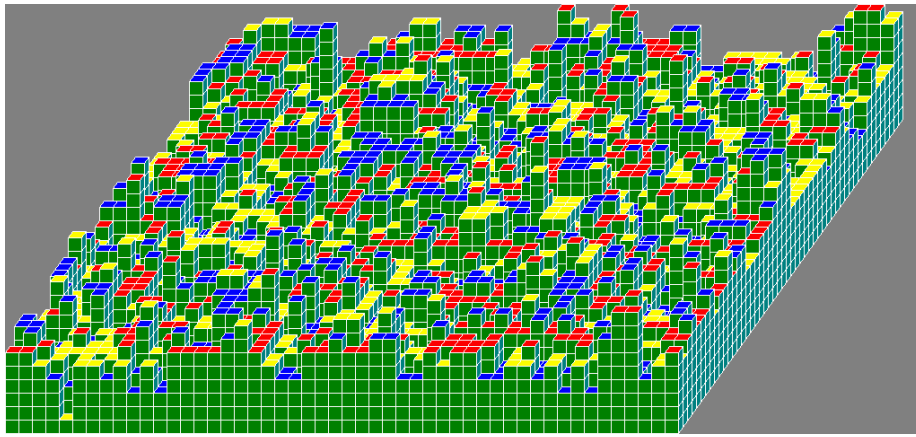
$$r = \frac{d \Delta N}{t N}, \quad (5.27)$$

gdzie  $\Delta N$  jest przyrostem liczby bloków stałych w czasie  $t$ .

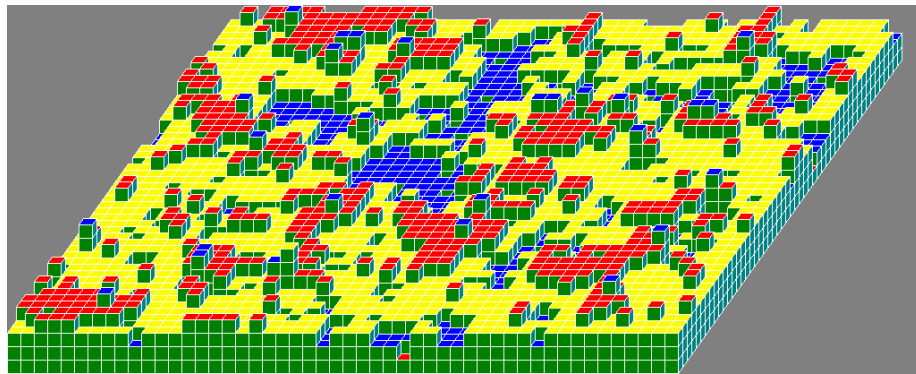
## 5.8. Wyniki symulacji MC

Wyniki symulacji MC pokazują że wartość parametru  $\alpha$  zdefiniowanego wzorem (5.9) ma bardzo silny wpływ na obserwowany mechanizm wzrostu ściany kryształu (rys. 5.10-5.12). Przy niskich wartościach  $\alpha$  na powierzchni ściany rosnącego kryształu nie obserwuje się wyraźnego uporządkowania bloków o dalekim zasięgu (rys. 5.10). Przy dużych wartościach  $\alpha$  wzrost ściany nie zawierającej żadnych defektów może odbywać się tylko przez powstawianie i wzrost dwuwymiarowych zarodków (rys. 5.12). Przejściowy mechanizm wzrostu obserwuje się dla  $\alpha \approx 3,2$ , przy czym wpływ drugiego parametru  $\beta$  (5.7) na mechanizm wzrostu okazuje się mało istotny.

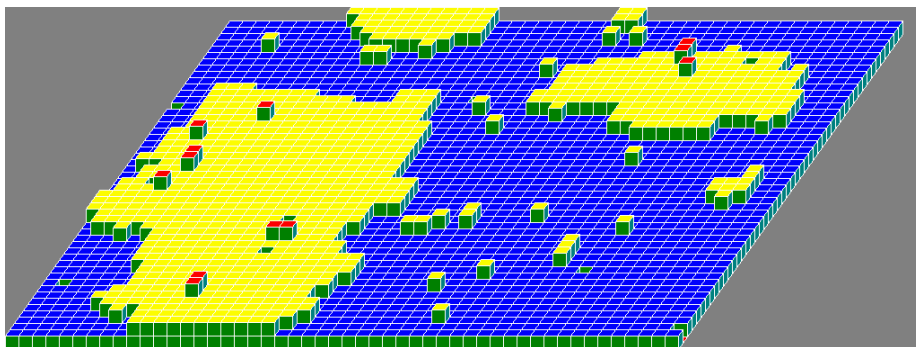
Dwuwymiarowe zarodki powstają na powierzchni ściany w wyniku losowych fluktuacji jednostek wzrostu, przy czym wraz ze wzrostem wartości parametru  $\alpha$  rośnie krytyczny promień zarodka odpowiadający prawdopodobieństwu 0,5, że zarodek nie rozpadnie się i będzie rosł aż do wypełnienia całej wolnej przestrzeni w danej warstwie bloków. Rozmiar tablicy opisującej stan ściany kryształu w pamięci komputera powinien być znacząco większy od krytycznego rozmiaru zarodków. Zastosowanie zbyt małej tablicy w połączeniu z cyklicznymi warunkami brzegowymi powoduje, że zarodki zrastają się same ze sobą zanim osiągną rozmiar krytyczny, co prowadzi do otrzymania niefizycznych wyników symulacji (rys. 5.13).



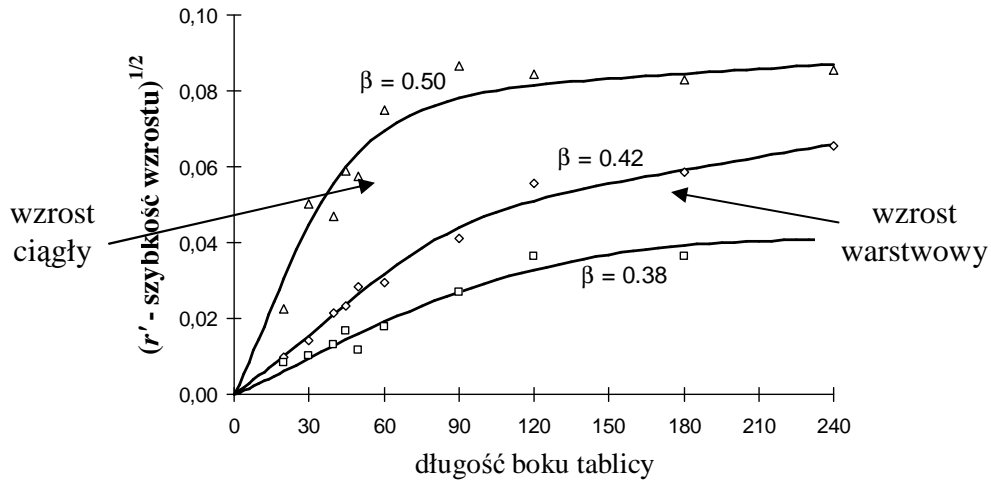
**Rys. 5.10.** Wzrost ściany (001) z roztworu dla  $\alpha = 1,5$ ;  $\beta = 0,10$ ;  $X_s = 1a$ ; tablica  $50 \times 50$ .



**Rys. 5.11.** Wzrost ściany (001) z roztworu dla  $\alpha = 3,2$ ;  $\beta = 0,10$ ;  $X_s = 1a$ ; tablica  $50 \times 50$ .



**Rys. 5.12.** Wzrost ściany (001) z roztworu dla  $\alpha = 5,0$ ;  $\beta = 0,35$ ;  $X_s = 1a$ ; tablica  $50 \times 50$ .



**Rys. 5.13.** Wpływ długości boku tablicy opisującej ścianę (001) kryształu na otrzymaną bezwymiarową szybkość wzrostu ściany  $r' = r/(d \cdot f_t)$  dla  $\alpha = 6,0$ ;  $X_s = 1a$ ; wzrost z roztworu; powierzchnia bez defektów [4].

Symulacje MC dają możliwość uwzględnienia defektów struktury kryształu poprzez specjalny sposób liczenia bocznych sąsiadów bloków w wybranych lokalizacjach z dodatkowym uskokiem o  $\pm 1$  w kierunku normalnym do ściany kryształu. Wprowadzenie takiego uskoku tylko na wybranym odcinku na powierzchni ściany kryształu odpowiada zespołowi dwóch dyslokacji spiralnych połączonych prostoliniowym stopniem, który nazywany jest źródłem Franka-Reada. Przy odpowiednio dużych wartościach parametru  $\alpha$  wokół dyslokacji narastają spiralne stopnie (rys. 5.14). Możliwe jest znalezienie takich kombinacji parametrów  $\alpha$  i  $\beta$ , przy których znaczenie ma więcej niż jeden mechanizm wzrostu, np. wzrost spirali wokół dyslokacji oraz dwuwymiarowe zarodkowanie (rys. 5.15). Mikrostruktura powierzchni przewidywana przez symulacje MC znajduje potwierdzenie w obserwacjach kryształów pod mikroskopem sił atomowych (rys. 5.16).

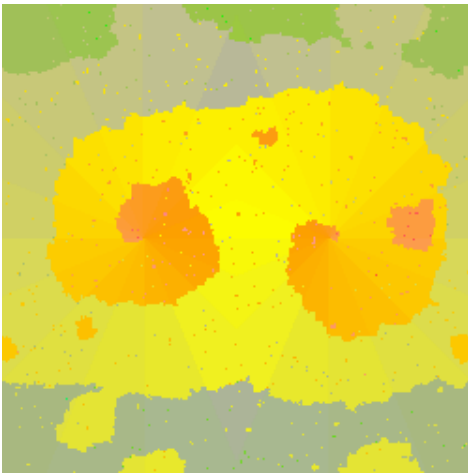


a)  $\alpha = 7,0$ ;  $\beta = 0,5$ ;  $X_s = 0$ ,

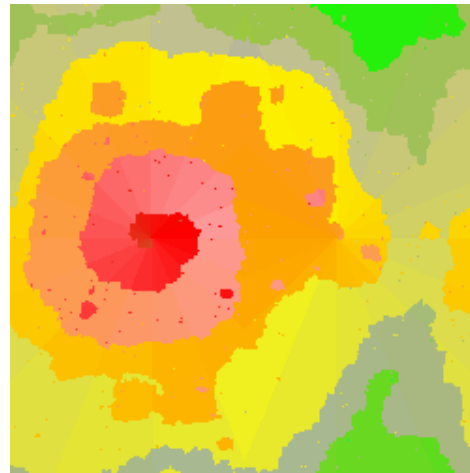


b)  $\alpha = 9,0$ ;  $\beta = 0,9$ ;  $X_s = 0$ .

**Rys. 5.14.** Wzrost ściany (001) z roztworu, tablica  $250 \times 250$ , powierzchnia ze źródłem Franka-Reada. Wzrost ściany odbywa się przez wzrost spirali wokół dyslokacji.

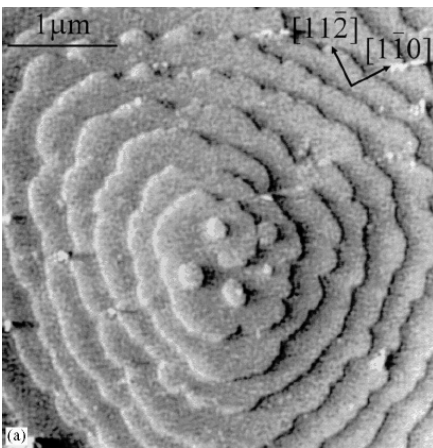


a)  $\alpha = 5,5$ ;  $\beta = 0,3$ ;  $X_s = 0$ ,

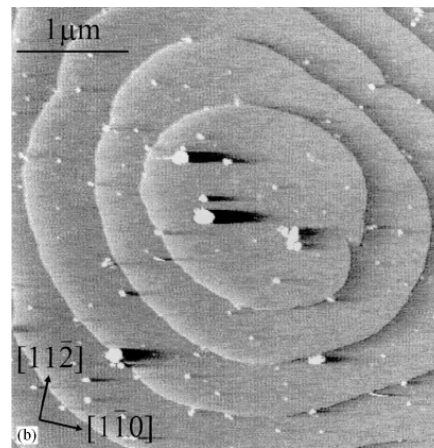


b)  $\alpha = 7,0$ ;  $\beta = 1,0$ ;  $X_s = 0$ .

**Rys. 5.15.** Wzrost ściany (001) z roztworu, tablica  $250 \times 250$ , powierzchnia ze źródłem Franka-Reada. Do wzrostu ściany przyczynia się zarówno wzrost spirali wokół dyslokacji, jak i dwuwymiarowe zarodkowanie.



a) Spirala wokół dyslokacji oraz zarodki 2D.

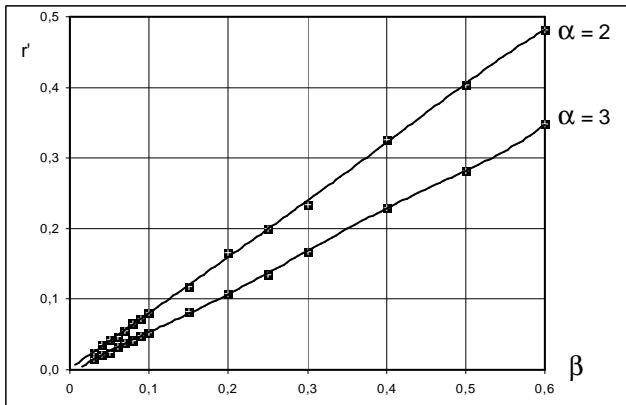


b) Wzrost przez dwuwymiarowe zarodkowanie.

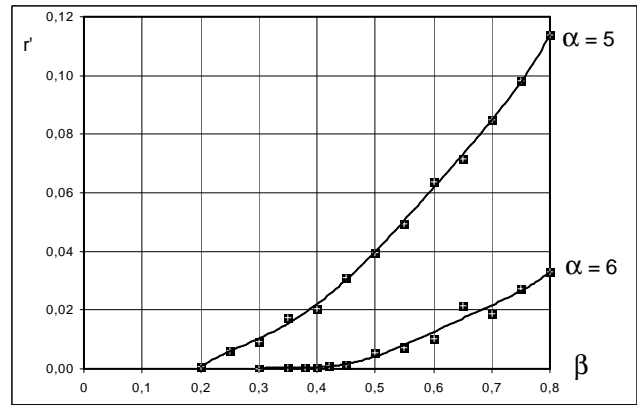
**Rys. 5.16.** Ściana rosnącego kryształu pod mikroskopem AFM (atomic force microscope – mikroskop sił atomowych). Źródło: K. Maiwa, M. Plomp, W.J.P. van Enckevort, P. Bennema, „AFM observation of barium nitrate {111} and {100} faces: spiral growth and two-dimensional nucleation growth”, J. Crystal Growth, vol. 186 (1998), str. 214-223.

W przypadku ciągłego mechanizmu wzrostu ściany kryształu (niskie wartości  $\alpha$ ) szybkość wzrostu ściany rośnie niemal liniowo ze wzrostem parametru  $\beta$  (rys. 5.17.a). Związek parametru  $\beta$  z przesyleniem roztworu lub pary podano wcześniej we wzorze (3.4). Jeżeli na powierzchni rosnącego kryształu nie występują żadne defekty sieci krystalicznej, to dla odpowiednio dużych wartości  $\alpha$  możliwy jest tylko wzrost przez dwuwymiarowe zarodkowanie, przy czym wzrost ten obserwowany jest dopiero po przekroczeniu pewnej granicznej wartości przesylenia (rys. 5.17.b).

Obecność stopni na powierzchni ściany kryształu, np. spiralnych stopni narastających wokół dyslokacji śrubowej, umożliwia wzrost ścian kryształu także przy małych przesyleniach. Wzrost przez przemieszczanie się stopni odpowiada liniowej zależności szybkości wzrostu  $r'$  od  $\beta$  na rys. 5.18. Przy dużych wartościach  $\beta$  zależność ta staje się silnie nieliniowa, co oznacza, że dominującym mechanizmem wzrostu staje się dwuwymiarowe zarodkowanie.

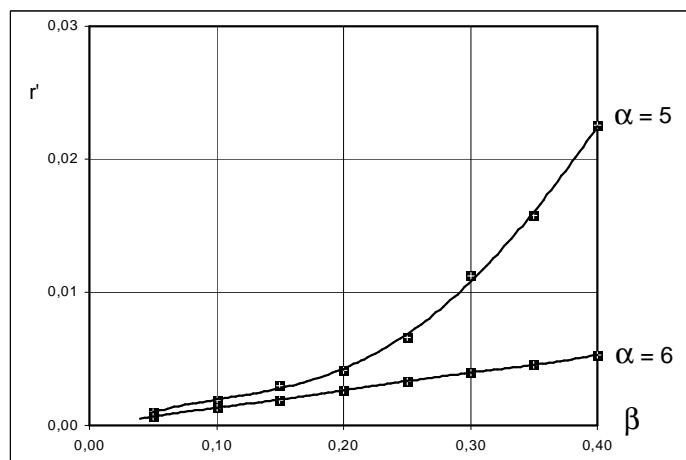


a). Ciągły mechanizm wzrostu.



b). Warstwowy mechanizm wzrostu.

**Rys. 5.17.** Wpływ parametru  $\beta$  na bezwymiarową szybkość wzrostu  $r' = r/(d \cdot f_t)$  ściany (001) bez defektów opisanej tablicą  $60 \times 60$ ,  $X_s = 1a$ , wzrost z roztworu.



**Rys. 5.18.** Wpływ parametru  $\beta$  na bezwymiarową szybkość wzrostu  $r' = r/(d \cdot f_t)$  ściany (001) z pojedynczym prostym stopniem, tablica  $60 \times 60$ ,  $X_s = 1a$ , wzrost z roztworu. Ścianę z pojedynczym prostym stopniem można rozważać jako mały wycinek ściany ze spiralą wokół dyslokacji w dużej odległości od osi dyslokacji.

Przedstawiony powyżej prosty model symulacji wzrostu jednej ściany kryształu metodą Monte Carlo został opracowany na początku lat 70-tych XX wieku. Model ten w późniejszych latach wykorzystywano wielokrotnie jako podstawę do budowy bardziej złożonych modeli uwzględniających między innymi:

- kryształy wieloskładnikowe,
- wzrost limitowany dyfuzją objętościową,
- zastosowanie fraktali do opisu kształtu kryształów,
- oddziaływania kolejnych sąsiadów,
- domieszki blokujące wzrost,
- układy krystalograficzne inne niż regularny i tetragonalny.

Obecnie w literaturze wciąż brakuje prac poświęconych symulacjom Monte Carlo bez założenia SOS, które powinny umożliwić przeprowadzenie symulacji w pełni trójwymiarowych.

## 5.9. Czy podejścia kinetyczne i termodynamiczne i są równoważne?

Modele blokowe granicy kryształ-faza macierzysta, które są znane z literatury, można podzielić na dwie grupy:

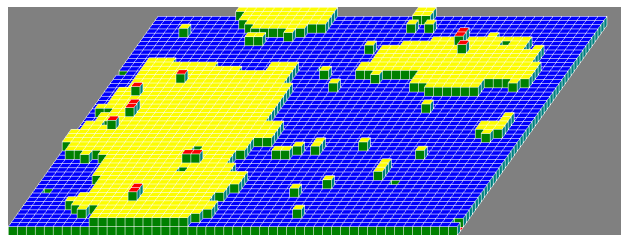
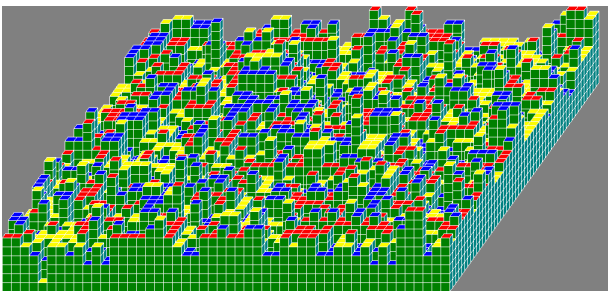
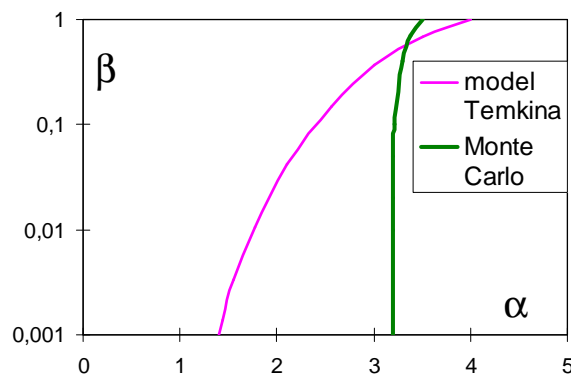
- **modele termodynamiczne**, w których badane jest minimum energii swobodnej (lub funkcji Gibbsa). Najbardziej znane z literatury są modele Jacksona i Temkina (omówione w temacie 3).
- **modele kinetyczne**, gdzie rozważana jest sekwencja elementarnych zjawisk zachodzących kolejno na powierzchni kryształu. Obecnie istnieje dużo odmian modeli kinetycznych, które są wykorzystywane głównie jako podstawa do przeprowadzania symulacji metodą Monte Carlo.

Obie grupy modeli prowadzą do przewidywania dwóch odmiennych warunków wzrostu kryształu:

- 1) wzrost ciągły (*ang. continuous growth*),
- 2) wzrost warstwowy (*ang. layer growth*).

Symulacje MC oraz modele termodynamiczne prowadzą jednak do wyraźnie odmiennych przewidywań w zakresie warunków prowadzących do określonego mechanizmu wzrostu (rys. 5.19). Sformułowanie jednoznacznego wniosku o przyczynach tych rozbieżności jest utrudnione z powodu nakładania się przyczyn co najmniej dwóch fundamentalnych różnic:

- odmienne podejścia termodynamiczne i kinetyczne,
- przybliżenie Bragga-Williamsa (3.9) używane w modelach termodynamicznych albo tablica przechowująca informację o uporządkowaniu bloków dalekiego zasięgu w symulacjach MC.



**Rys. 5.19.** Porównanie przewidywanego wpływu parametrów  $\alpha$  i  $\beta$  na mechanizm wzrostu ściany kryształu (001) według termodynamicznego modelu Temkina oraz według symulacji Monte Carlo. Przewidywania symulacji MC są bardzo zbliżone dla przypadków wzrostu z pary oraz z roztworu.

## **5.10. Literatura podstawowa do tematu 5**

- [1] G.H. Gilmer, P. Bennema, *Journal of Applied Physics*, vol. 43 (1972), str. 1347-1360.
- [2] G.H. Gilmer, P. Bennema, *Journal of Crystal Growth*, vol. 13/14 (1972), str. 148-153.
- [3] F.L. Binsbergen, *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 237 (1970), str. 289-297.
- [4] M. Rak, M. Izdebski, A. Brozi, *Computer Physics Communications*, vol. 138 (2001), str. 250-263.

Kopie prac [1]-[4] można pobrać ze strony internetowej:  
[www.if.p.lodz.pl/marek.izdebski/MC/](http://www.if.p.lodz.pl/marek.izdebski/MC/)