

## 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:

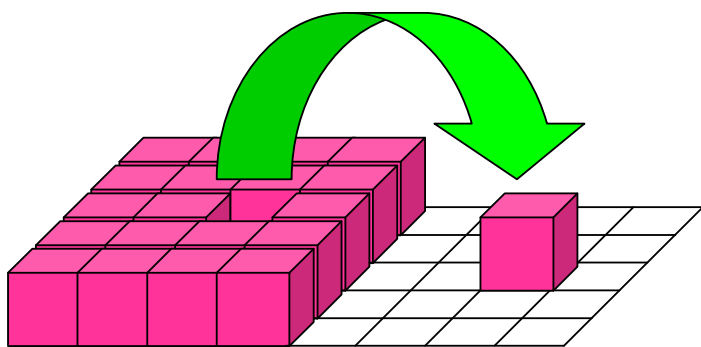
- 1). Współczynnik Temkina zdefiniowany wzorem

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

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.

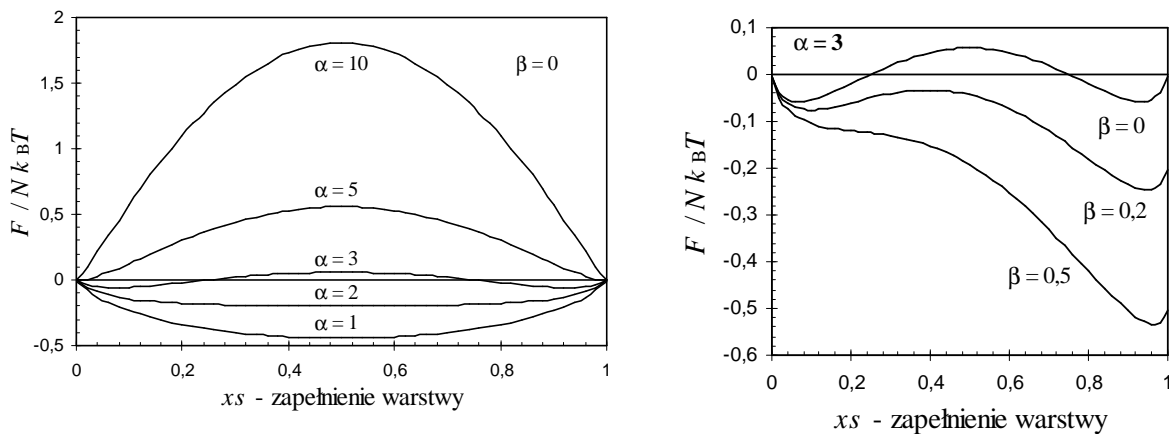
Po podstawieniu wzorów (3.3), (3.6), (3.8), (3.9) i (3.14) do (3.7) oraz rozwinięciu  $N_f = (1 - N_s)$  i  $\Delta S_{\text{mix}} = S_{\text{mix}} - S^r$  otrzymujemy

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

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

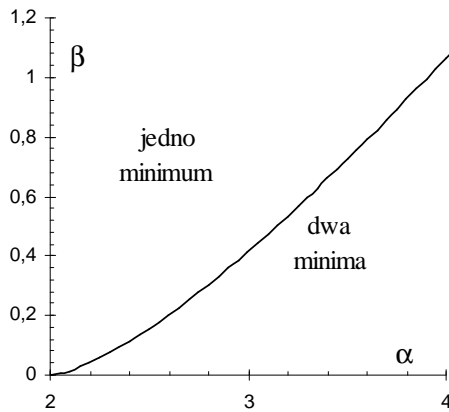
$$\beta_{\text{crit}} = \pm \left( \alpha \sqrt{1 - 2/\alpha} + \ln \frac{1 - \sqrt{1 - 2/\alpha}}{1 + \sqrt{1 - 2/\alpha}} \right). \quad (3.16)$$

- 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  $Nx_n$  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  $Nx_n$  miejsc jest  $Nx_{n+1}$  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

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

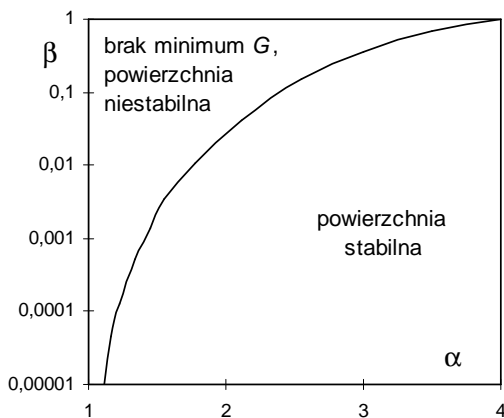
gdzie  $\alpha$  jest współczynnikiem Temkina, zaś  $\beta$  współczynnikiem chropowacenia kinetycznego.

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:

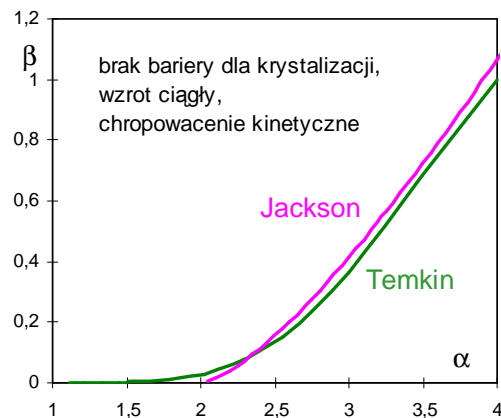
$$\frac{\partial(\Delta G / NkT)}{\partial x_n} = 0 \quad \text{dla wszystkich } x_n. \quad (3.26)$$

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/)