

ФОРМИРОВАНИЕ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НИТЕВИДНОГО КРИСТАЛЛА

О. Д. Козенков

Воронежский институт МВД России

Проведен анализ процесса формирования фронта кристаллизации нитевидного кристалла, растущего по механизму пар — жидкость — кристалл на основе модели послойного роста. Показано, что фронт кристаллизации кристалла не плоский. Обсуждены форма фронта кристаллизации и его влияние на кинетику и формообразование нитевидного кристалла.

Нитевидные кристаллы (НК) благодаря своим уникальным свойствам являются перспективным материалом для изготовления чувствительных элементов датчиков различных физических величин. Чувствительные элементы датчиков (температуры, давления, деформации, скорости потока газа и т.д.), изготовленные на базе НК, имеют характеристики, которые значительно превышают характеристики аналогов, полученных прочими способами. Кроме того, перспективно использование НК в конструкционных материалах благодаря их близкой к теоретической прочности. Однако до настоящего времени нет единой физической модели роста НК, и рост НК во многом остается искусством экспериментатора, тем более если речь идет о получении кристаллов с заданными свойствами. Проблема получения НК с заданными свойствами по сути своей упирается в решение задачи корректного объяснения механизма формирования кристалла, кинетических закономерностей его роста и формообразования. Конечно же, существенны процессы легирования кристалла во время его роста, однако эти вопросы в достаточной степени изучены при анализе роста пленок, в то время как сами ростовые вопросы во многом стоят особняком в теории и практике роста кристаллов.

В работе [1] была предложена модель, заключающаяся в том, что для перемещения капли расплава на вершине НК в следующее положение необходимо, чтобы под слоем жидкости сформировался фронт кристаллизации, являющийся продолжением растущего кристалла. При этом фронт кристаллизации НК должен иметь макроскопические размеры. Этот весьма существенный и на первый взгляд очевидный момент до сих пор игнорировался исследователями роста НК [2, 3]. Но предположение о наличии неплоского фронта кристаллизации у нитевидного кристалла корен-

ным образом меняет представление о кинетике его роста и формообразовании. Так, при передвижении капли расплава по фронту кристаллизации меняются контактные углы между поверхностями жидкой и твердой фаз, площади поверхности границ раздела жидкость — газ и жидкость — кристалл, кроме того, возможно, меняется диаметр кристалла. При достаточно больших размерах НК изменение диаметра не существенно и экспериментально не обнаружено. Однако этот эффект отчетливо проявляется в явлении радиальной периодической неустойчивости [2].

Модель цилиндрического роста НК по механизму пар — жидкость — кристалл, предложенная в работе [4], подразумевает образование фронта кристаллизации макроскопического размера и специфической формы. Известно, что НК растут в направлении наиболее плотной упаковки, соответственно, на фронт кристаллизации выходит наиболее плотно упакованная плоскость. Однако, как было уже отмечено, для роста НК в форме цилиндра необходимо образование на границе раздела жидкой и твердой фаз продолжения кристалла, по поверхности которого происходит смещение жидкой фазы в следующее положение и осуществляется рост [1]. То есть фронт кристаллизации представляет собой цилиндрический слой определенной макроскопической толщины. Боковая поверхность фронта кристаллизации определяется зоной плоскостей с осью $\langle 111 \rangle$, соответствующей направлению наиболее плотной упаковки. Фронт кристаллизации — растущая неравновесная поверхность и переход от наиболее плотно упакованной плоскости к зоне плоскостей, составляющих боковую поверхность, должен быть резким, а переходная поверхность — гладкой. Для объяснения формы фронта кристаллизации НК наиболее эффективна модель, предложенная в работе [5], которая рассматривает послойный механизм роста кристалла как результат движения эшелона элементарных



Рис. 1. Движение эшелона элементарных ступеней по фронту кристаллизации НК вдали от боковой поверхности кристалла



Рис. 2. Движение эшелона элементарных ступеней по фронту кристаллизации НК при достижении боковой поверхности кристалла

ступеней, образующихся в результате образования и разрастания зародышей кристаллизующегося вещества. На рис. 1 показано движение элементарных ступеней по фронту кристаллизации НК в момент, когда первая ступень еще не достигла боковой поверхности кристалла. Материал для роста ступеней поставляется двумя путями. Во-первых, за счет непосредственного столкновения атомов кристаллизующегося вещества с торцом ступени (вероятность этого процесса достаточно невелика) и, во-вторых, за счет поверхностной диффузии адсорбированных атомов кристаллизующегося вещества к растущему торцу ступени. Поставка атомов кристаллизующегося вещества к торцу ступени преимущественно идет за счет второго пути, так как параметр λ_s — средняя длина пробега атома в адсорбированном состоянии — значительно превышает межатомное расстояние. И распределение ступеней по фронту кристаллизации, определяющее его форму, детерминировано величиной параметра λ_s . Как показано на рис. 1, длина ступени составляет величину порядка $2\lambda_s$, так как каждый торец ступени получает атомы кристаллизующегося вещества с двух поверхнос-

тей, примыкающих к торцу ступени. В идеальном случае фронт кристаллизации представляет собой поверхность конуса в случае моноцентрического зарождения в изотропном приближении. С учетом анизотропии в случае моноцентрического зарождения фронт кристаллизации будет представлять собой пирамиду. Угол наклона поверхности фронта кристаллизации к плоскости (111), по-видимому, будет достаточно мал. Таким образом, в любом случае в момент достижения первичной ступенью положения на фронте кристаллизации, при котором расстояние от боковой поверхности кристалла будет составлять величину, равную параметру λ_s , между поверхностью фронта кристаллизации и плоскостью (111) будет присутствовать некоторый, достаточно малый, угол, отличный от нуля. То есть даже в этом случае ввиду роста кристалла фронт кристаллизации не может оставаться плоским, как это предполагалось в [3].

Ситуация радикально меняется в момент, когда расстояние между первичной ступенью фронта кристаллизации и боковой поверхностью кристалла становится меньше λ_s . Очевидно, что начиная с этого момента времени (рис. 2) скорость движения

Формирование фронта кристаллизации нитевидного кристалла

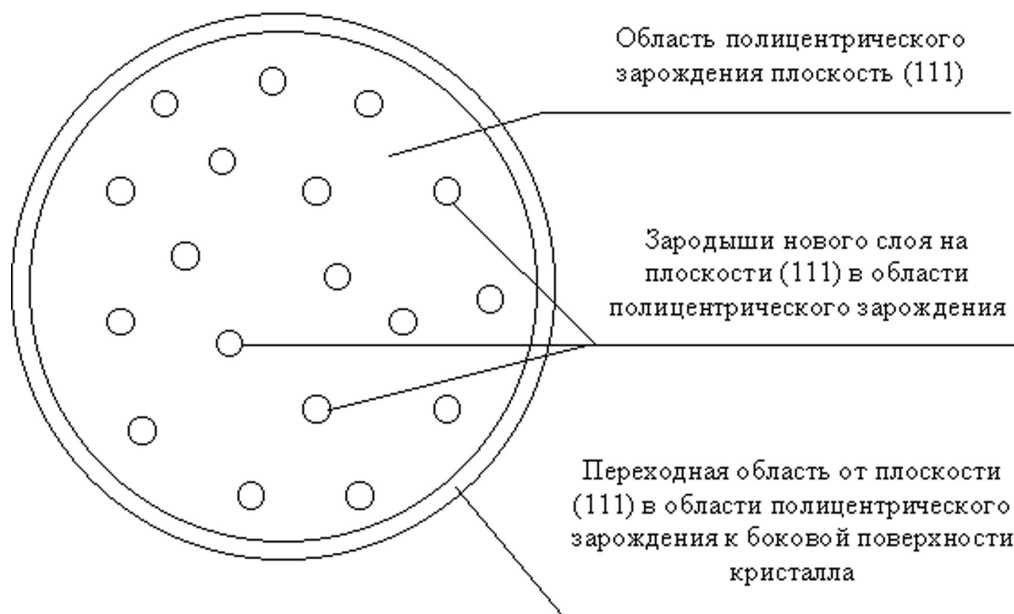


Рис. 3. Фронт кристаллизации растущего НК. Вид сверху

первичной ступени уменьшается из-за сокращения расстояния между боковой поверхностью кристалла и ее торцом. Сокращение этого расстояния равносильно уменьшению потока адсорбированных атомов к торцу ступени за счет поверхностной диффузии. Уменьшение скорости роста первичной ступени приводит к тому, что вторая ступень догоняет ее. В результате скорость роста второй ступени также несколько уменьшается из-за сокращения расстояния между торцами первой и второй ступеней, которое становится меньше $2\lambda_s$, и, следовательно, уменьшения потока адсорбированных атомов кристаллизующегося вещества ко второй ступени. То есть по мере достижения первичной ступенью фронта кристаллизации боковой поверхности кристалла весь эшелон элементарных ступеней, непосредственно примыкающих к первичной, уменьшает скорость своего движения. Однако уменьшение скорости движения ступени тем меньше, чем дальше ступень находится от первичной. Кроме того, объединение элементарных ступеней по мере достижения ими боковой поверхности кристалла приводит к прекращению их роста, так как исчезает активный торец растущей ступени в результате образования кристаллической грани боковой поверхности НК. Рост этой грани возможен только за счет образования зародыша на ее поверхности, однако для этого необходима достаточная площадь поверхности образовавшейся грани боковой поверхности кристалла и соответствующее пересыщение. В результате такого рода

согласованного движения элементарных ступеней на фронте кристаллизации НК формируется переходная область от плоскости (111) к зоне плоскостей, составляющих боковую поверхность кристалла, с осью $\langle 111 \rangle$. Вид этой переходной поверхности представлен на рис. 2, где показан профиль левой части фронта кристаллизации НК. По-видимому, в результате объединения ступеней переход от плоскости (111) к зоне плоскостей, составляющих боковую поверхность НК, осуществляется достаточно резко. Соответственно, форма фронта кристаллизации будет выглядеть как цилиндр, причем высота этого цилиндра не должна превышать $2\lambda_s$, в противном случае на боковой поверхности цилиндра (боковой поверхности фронта кристаллизации) начнется процесс зародышеобразования, что приведет к послойному росту и отклонению формы фронта кристаллизации НК от цилиндрической и, следовательно, к увеличению диаметра кристалла. Высота цилиндрической поверхности фронта кристаллизации, по-видимому, определяется условиями передвижения капли жидкой фазы по поверхности растущего кристалла. В области достаточно больших диаметров, превышающих характерный размер $2\lambda_s$, высота цилиндрической поверхности фронта кристаллизации остается постоянной. Однако, когда диаметр кристалла становится сравним с параметром $2\lambda_s$, условия зарождения на фронте кристаллизации изменяются, в частности затрудняется процесс зародышеобразования из-за сокращения площади поверхности,

на которой создается пересыщение, необходимое для процесса зарождения. Это изменение связано с переходом от полицентрического зарождения к моноцентрическому и может быть использовано для определения важного параметра поверхностной диффузии λ_s из экспериментальных данных по кинетике роста нитевидных кристаллов.

На рис. 3 показан фронт кристаллизации НК при полицентрическом зарождении. В области образования зародышей кристаллизующегося вещества фронт кристаллизации плоский, так как повторное зарождение, по-видимому, невозможно до тех пор, пока образовавшиеся зародыши не разрастутся и не сольются с образованием плоскости (111). Форма фронта кристаллизации в переходной области уже была рассмотрена ранее.

Как было показано в работе [4], при образовании фронта кристаллизации НК увеличивается поверхность жидкой фазы — приблизительно на величину боковой поверхности цилиндра высотой H . Не допуская большой ошибки, можно считать, что фронт кристаллизации представляет собой цилиндр высотой H . Приращение поверхности жидкой фазы запишется как:

$$\Delta S = 2\pi RH,$$

где ΔS — приращение поверхности жидкой фазы, R — радиус НК, H — высота фронта кристаллизации.

Предположим, что скорость роста НК определяется скоростью химических процессов, происходящих на границе раздела газообразной и жидкой фаз. Тогда можно считать, что скорость роста НК пропорциональна площади поверхности жидкой фазы. Для этого случая, как показано в [4], можно записать:

$$V = V_0 + V_0 \frac{H}{R},$$

где V — скорость роста НК, V_0 — коэффициент пропорциональности, имеющий смысл скорости роста кристалла при $R \rightarrow \infty$.

Полученное выражение качественно согласуется с экспериментом при диаметрах НК более 30 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано наличие неплоского макроскопического фронта кристаллизации растущего НК на границе раздела твердой и жидкой фаз, являющегося продолжением кристалла. Передвижение капли расплава по фронту кристаллизации приводит к изменению контактных углов между поверхностями жидкой и твердой фаз, площади поверхности границ раздела жидкость — газ и жидкость — кристалл, кроме того, возможно, — к изменению диаметра кристалла. Показано, что увеличение скорости роста НК при уменьшении его диаметра вплоть до 20 мкм пропорционально возрастанию площади поверхности жидкости за счет образования фронта кристаллизации. Наличие фронта кристаллизации совершенно необходимо учитывать при анализе закономерностей роста и формообразования НК. Это — ключ к пониманию кинетических закономерностей роста НК и закономерностей их формообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козенков О.Д. Модель цилиндрического роста нитевидного кристалла по механизму ПЖК / О.Д. Козенков // Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы борьбы с преступностью». — Воронеж : ВИ МВД России. — 2003. — Ч. 2. — С. 138.
2. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара / Е.И. Гиваргизов. — М.: Наука, 1977. — 304 с.
3. Небольсин В.А., Щетинин А.А. Рост нитевидных кристаллов / В.А. Небольсин, А.А. Щетинин. — Воронежский государственный университет, 2003. — 620 с.
4. Козенков О.Д., Сычев И.В., Клочков А.Н. Влияние фронта кристаллизации на кинетику аксиального роста нитевидных кристаллов / О.Д. Козенков, И.В. Сычев, А.Н. Клочков // Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы борьбы с преступностью». — Воронеж : ВИ МВД России, 2004. — Ч. 2. — С. 78 — 79.
5. Чернов А.А. и др. Современная кристаллография. Образование кристаллов / А.А. Чернов. — М.: Наука, 1980, т. 3, 233с.