

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Ю. А. КРИШТАЛ

К ВОПРОСУ ОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПРОВЕРКЕ ТЕОРИИ
РОСТА КРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 22 IV 1954)

Известно, что скорость роста кристаллов является одним из основных факторов, определяющих структуру поликристаллических веществ.

Для веществ, очищенных от примесей, эта величина зависит главным образом от температуры, при которой происходит кристаллизация. Поэтому изучение температурной зависимости скорости роста кристаллов представляет большой интерес.

Существующие теории роста кристаллов дают следующие выражения для скорости роста:

$$v = k_1 e^{-\frac{k_2}{T}} e^{-\frac{k_3}{T\Delta T}}, \quad (1)$$

$$v = \frac{k_1}{(\Delta T)^2} e^{-\frac{k_2}{T}} e^{-\frac{k_3}{T\Delta T}}. \quad (2)$$

Формула (1) получена Фольмером (7) в предположении, что рост двумерных зародышей, возникших на грани кристалла, происходит путем последовательного присоединения отдельных молекул. k_2 — константа, учитывающая энергетический порог для перехода молекул из жидкости на поверхность кристалла ($k_2 = Q/R$, где Q — энергия активации, рассчитанная на 1 моль, R — газовая постоянная); k_3 — константа, пропорциональная работе образования двумерного зародыша: ΔT — переохлаждение. Формула (2) получена И. Странским и Р. Каишевым (6) в предположении, что рост двумерных зародышей происходит путем присоединения к их периферии целых рядов молекул. Величина k_2 в этой формуле учитывает энергетический порог при присоединении такого ряда молекул. Остальные обозначения те же, что в формуле (1).

Имеющиеся немногочисленные (2, 3, 7) экспериментальные данные, допускающие количественное сравнение с формулами (1) и (2), показывают примерно одинаковую пригодность этих формул для описания роста кристаллов и дают возможность произвести оценку констант k_1 , k_2 и k_3 . k_1 для изученных веществ получается равным: при использовании формулы (1) $\sim 10^{15} \cong e^{31.5}$; при использовании формулы (2) $\sim 10^{16} \cong e^{37}$.

В настоящей работе экспериментально изучена зависимость скорости роста кристаллов *о*-хлорнитробензола от температуры (переохлаждения) и произведена обработка полученных данных при помощи формул (1) и (2).

Измерения производились по методу, сходному с описанным в рабо-

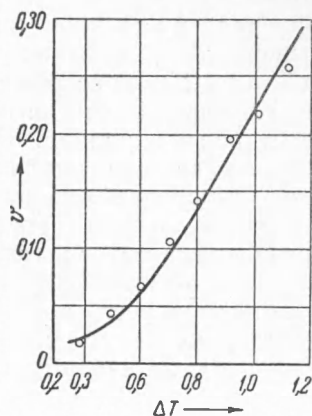


Рис. 1. Зависимость скорости роста кристаллов *о*-хлорнитробензола от переохлаждения

те (3). Под объективом микроскопа помещался вместо столика нагреватель в виде теплоизолированного цилиндрического медного блока с полостью для перегонки воды от термостата ТС-15. Температура в блоке

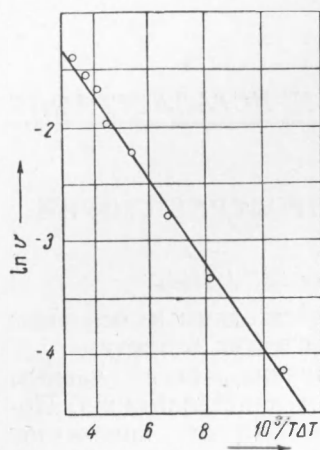


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости роста от $1/T\Delta T$ для *о*-хлорнитробензола

растворимых примесей. При температуре выше 20° новые центры кристаллизации не возникали, что делало возможным измерение скорости роста при температурах, близких к точке плавления.

Вещество плавилось в водяной бане с температурой $\sim 70^\circ$ так, чтобы в конце трубочки остался нерасплавившийся кристаллик, затем образец вводился в отверстие нагревателя. Измерения начинались после установления постоянной скорости роста. При температурах, близких к точке плавления ($\Delta T \approx 1-2^\circ$), растущие кристаллы имели форму наклонных призм, сильно вытянутых вдоль оси капилляра. Измерения производились всегда для наиболее быстро растущей грани («передней» грани призмы). В этом направлении скорость роста кристаллов *о*-хлорнитробензола имеет измеримые значения почти вплоть до температуры плавления. Интервала, в котором скорость роста была бы практически равна нулю, как это имеет место, например, у салолла (3), не наблюдалось. Это еще раз подтверждает взгляд (1), что *о*-хлорнитробензол кристаллизуется по типу металлов.

Измерения производились в интервале переохлаждений $0,3-1,0^\circ$. При этом измерявшиеся скорости роста не превышали $0,25$ мм/мин, что позволяло температуру растущей грани принять равной температуре нагревателя (2, 5).

Зависимость скорости роста кристаллов *о*-хлорнитробензола от переохлаждения представлена графически на рис. 1. Пользуясь полученными данными, оценим значения k_2 и k_3 для исследуемого вещества. Из формул (1) и (2) имеем:

$$\text{из (1):} \quad \ln v = \ln k_1 - \frac{k_2}{T} - \frac{k_3}{T\Delta T}; \quad (3)$$

$$\text{из (2):} \quad \ln [v(\Delta T)^2] = \ln k_1 - \frac{k_2}{T} - \frac{k_3}{T\Delta T}. \quad (4)$$

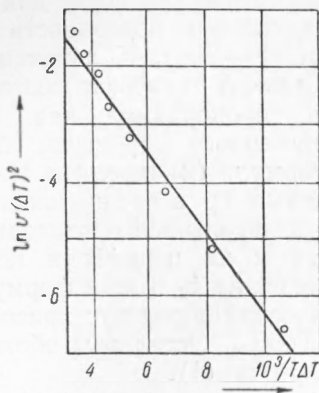


Рис. 3. Зависимость $\ln [v(\Delta T)^2]$ от $1/T\Delta T$ для *о*-хлорнитробензола

Так как измерения производились в узком интервале температур ($0,7^\circ$), то выражение k_2/T можно считать практически не зависящим от температуры. Тогда $\ln v = f(1/T\Delta T)$ из уравнения (3) и $\ln [v(\Delta T)^2] = f(1/T\Delta T)$ из уравнения (4) должны представлять линейные функции. Указанные зависимости, полученные из экспериментальных данных, представлены соответственно на рис. 2 и 3. На рис. 2 экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямой линии, на рис. 3 — несколько хуже. Графики рис. 2 и 3 можно использовать для оценки величин k_2 и k_3 .

Из рис. 2 (формула Фольмера) $k_3 = 352$; из рис. 3 (формула Странского) $k_3 = 680$. Если приписать коэффициенту k_1 упомянутые выше оценочные значения: $k_1 \approx e^{34,5}$ в формуле (1) и $k_1 \approx e^{37}$ в формуле (2), то для k_2 получим:

$$k_2 = 10600 \text{ (рис. 2) и } k_2 = 11100 \text{ (рис. 3).}$$

Вспоминая, что $k_2 = Q/R$, получим для энергии активации:

$$Q = k_2 R = 21200 \text{ кал/моль (для формулы Фольмера),}$$

$$Q = 22200 \text{ кал/моль (для формулы Странского).}$$

Интересно отметить, что полученная обоими способами величина Q весьма близка к величине энергии активации для случая зарождения центров кристаллизации в *o*-хлорнитробензоле ($U = 22000$ кал/моль), полученный в работе (4), что свидетельствует, повидимому, об одинаковой природе этих величин.

Тот факт, что для величины k_3 получены сравнительно малые значения, также согласуется с малым значением поверхностного натяжения на границе кристалл — расплав для этого вещества ($\sigma = 3,5$ дин/см) полученным в работе (4).

Пользуясь вычисленными константами, подсчитаем по формулам (1) и (2) значения v , соответствующие различным переохлаждениям (см. табл. 1).

Как показывают табл. 1 и приведенные выше результаты, обе теории роста дают довольно хорошее совпадение с опытными данными. Однако значения v , вычисленные по формуле (1), более близки к экспериментальным, чем значения, вычисленные по формуле (2). Повидимому, для *o*-хлорнитробензола процесс роста кристаллов несколько лучше описывается теорией Фольмера, чем теорией Странского. На ту же мысль наводит упомянутый ранее факт, что точки графика $\ln v = f(1/T\Delta T)$ лучше укладываются на прямой линии, чем точки графика $\ln [v(\Delta T)^2] = f(1/T\Delta T)$.

В заключение приношу искреннюю благодарность действительному члену АН УССР В. И. Данилову за предложенную тему.

Поступило
19 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Данилов, Проблемы металловедения и физики металлов, 7 (1949).
² А. И. Данилова и В. И. Данилов, там же, 80 (1949). ³ В. И. Данилов, В. И. Малкин, там же, № 2, 25 (1951). ⁴ В. И. Данилов, Ю. А. Кристалл, ЖЭТФ, 19, 304 (1949). ⁵ Н. Polatschek, Zs. Physik, 11 (A), 4, 142 (1929). ⁶ И. Н. Странский, Р. Каишев, Усп. физ. наук, 21, 4, 408 (1939). ⁷ G. Volmer, J. Magder, Zs. ph. Chem., (A), 155, 466 (1931).