

ФИЗИКА ТВЁРДОГО ТЕЛА

УДК 548.4 + 517.925.42

УПОРЯДОЧЕННОЕ ВСТРАИВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ В МАТРИЦУ ДИГИДРОФОСФАТА КАЛИЯ ПРИ РОСТЕ ИЗ РАСТВОРА

© 2011 г.

С.С. Гуськов, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

guskovss@mail.ru

Поступила в редакцию 03.10.2011

Разработана оригинальная математическая модель роста двухкомпонентного кристалла из раствора в присутствии частиц примеси, размер которых составляет единицы и десятки нанометров. Показано, что при определенных параметрах в ростовой системе имеют место осцилляции концентрации примеси у фронта роста, что способствует неоднородному квазипорядоченному распределению дефектов в объёме выросшего кристалла и приводит к образованию микропериодической зонарной структуры.

Ключевые слова: рост монокристаллов, массоперенос, примесь, наночастицы, зонарная микроструктура, математическое моделирование.

Введение

В процессе роста кристаллов нередко образуются двумерные дефекты, известные как зонарная микроструктура, полосчатость или слоистость [1–3]. Эти дефекты проявляются в виде чередующихся слоев различного качества, параллельных фронту кристаллизации. В ряде случаев зонарность объясняется изменением внешних условий роста кристалла [1]. Однако отдельный интерес представляют ситуации, в которых внешние условия остаются постоянными, а в формировании зонарности основную роль играют процессы самоорганизации ростовой системы [4, 5]. В работе [6] предложена модель образования зонарной структуры водорастворимых монокристаллов. Показано, что при решении уравнений массопереноса с учетом влияния адсорбированной примеси на движение ростовых ступеней по механизму Кабреры–Вермили реализуется автоколебательный характер поведения ростовой системы. В данной работе подход, аналогичный используемому в [6], применяется для случая, когда размер частиц примеси составляет единицы и десятки нанометров, т.е. примесь представляет собой коллоидные частицы, взвешенные в растворе. При этом предлагается один из возможных способов влияния коллоидных частиц примеси на рост водорастворимых кристаллов.

Интерес к системам с примесью указанного размера связан с привлечением внимания ис-

следователей к разработке неорганических композиционных материалов, основой которых являются наночастицы металлов и оксидов металлов, внедренные в прозрачную диэлектрическую матрицу. Такие материалы, имеющие необычную электронную структуру и связанные с ней физические свойства, могут найти применение в лазерной и оптоэлектронной технике. В частности, в [7] представлены результаты выращивания кристаллов дигидрофосфата калия (KDP), содержащего наночастицы TiO_2 . Установлено, что наночастицы при росте кристалла встраиваются в диэлектрическую матрицу неравномерно, образуя квазиэквидистантную зонарную микроструктуру. При этом включение наночастиц TiO_2 приводит к изменению оптических свойств полученной системы по сравнению со свойствами чистого KDP [8].

1. Массоперенос при росте кристалла из раствора в присутствии коллоидных частиц примеси

Необходимой стадией процесса роста кристалла является транспортировка кристаллизующихся компонентов к фазовой границе. При росте из раствора перенос кристаллизующегося вещества чаще всего осуществляется принудительным перемешиванием или посредством естественной конвекции. Однако, благодаря вязкости жидкости, у твердой поверхности кристалла формируется неперемешиваемый погра-

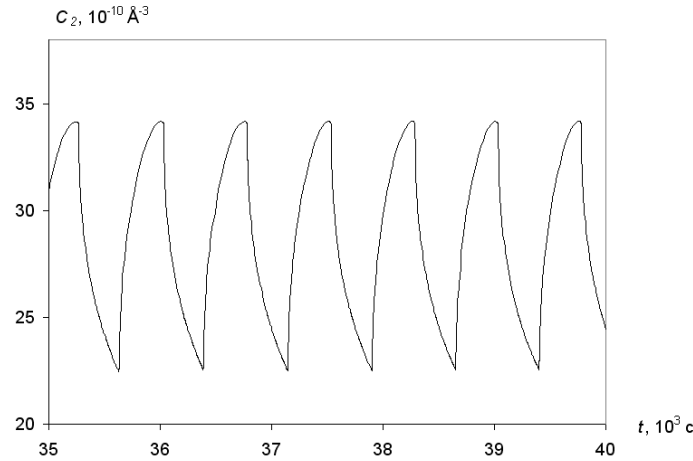


Рис. 1. Зависимость концентрации примеси в растворе перед фронтом роста от времени

ничный слой, в котором перенос рассматривается как происходящий путем обычной диффузии. Для слабонасыщенных водных растворов при комнатной температуре толщина этого диффузионного пограничного слоя $\delta \approx 10^{-3}$ см [9].

Введем систему координат, в которой начало отсчета связано с фронтом роста кристалла, а ось z направлена по нормали к фронту роста. Концентрация основного кристаллизующегося вещества в растворе $C_1(t, z)$, зависящая от времени t и от координаты z , удовлетворяет уравнению диффузии

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \Delta C_1, \quad (1)$$

где D_1 – коэффициент диффузии основного вещества в растворе.

Граничные условия при $z = \delta$ и $z = 0$ определяются соотношениями

$$C_1(t, \delta) = C_{1\delta}, \quad (2)$$

$$D_1 \left(\frac{\partial C_1(t, z)}{\partial z} \right)_{z=0} = J_1, \quad (3)$$

где $C_{1\delta}$ – постоянная концентрация, поддерживаемая в растворе на расстоянии δ от поверхности кристалла, J_1 – плотность потока частиц, переходящих из раствора в кристалл. Плотность потока J частиц из произвольной области A в другую область B определяется как количество частиц, переносимое в единицу времени через единицу площади границы областей A и B .

Начальное условие в момент времени $t = 0$ можно представить в виде

$$C_1(0, z) = C_{1\delta}. \quad (4)$$

В [6] показано, что при послойном росте кристалла, осуществляющемся за счет движения ступеней, плотность потока J_1 связана с концентрацией частиц у фронта роста следующим образом:

$$J_1 = A_1 \frac{(C_1(t, 0) - C_{1e})^2}{C_{1e}}, \quad A_1 = \frac{\beta_{st} k T a}{19 \alpha \Omega_1}, \quad (5)$$

где C_{1e} – равновесная концентрация, β_{st} – кинетический коэффициент ступени, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура раствора, a – высота ступени, α – удельная краевая энергия ступени, Ω_1 – удельный объем частицы основного вещества в кристалле.

Если в состав раствора кроме растворителя и основного кристаллизующегося вещества входит ещё и примесь, то для ее концентрации в растворе $C_2(t, z)$ можно записать уравнение диффузии, аналогичное (1)

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \Delta C_2, \quad (6)$$

где D_2 – коэффициент диффузии примеси в растворе.

Граничные условия при $z = \delta$ и $z = 0$ и начальное условие при $t = 0$ можно записать в виде, аналогичном выражениям (2) – (4):

$$C_2(t, \delta) = C_{2\delta}, \quad (7)$$

$$D_2 \left(\frac{\partial C_2(t, z)}{\partial z} \right)_{z=0} = J_2, \quad (8)$$

$$C_2(0, z) = C_{2\delta}, \quad (9)$$

где $C_{2\delta}$ – постоянная концентрация примеси, поддерживаемая на расстоянии δ от поверхности кристалла, J_2 – плотность потока частиц примеси, переходящих из раствора в кристалл.

Плотность потока частиц примеси на границе «раствор – кристалл» может быть представлена в виде суммы двух слагаемых:

$$J_2 = J_{21} + J_{22}. \quad (10)$$

Первое из этих слагаемых связано с накоплением примеси в растворе из-за присоединения к кристаллу частиц основного вещества и определяется следующим соотношением [6]:

$$J_{21} = -J_1 \frac{C_2(t, 0)}{C_1(t, 0)}. \quad (11)$$

Второе слагаемое в соотношении (10) представляет собой разность плотностей потоков адсорбции и десорбции примеси:

$$J_{22} = A_2 C_2(t, 0) - A_3 C_{2C}, \quad (12)$$

где C_{2C} – концентрация примеси, адсорбированной на поверхности кристалла. Коэффициент адсорбции примеси A_2 зависит от массы частицы примеси, а коэффициент десорбции примеси A_3 – от энергии связи адсорбированной частицы с частицами поверхности кристалла. Оба коэффициента A_2 и A_3 зависят от температуры среды [9].

Если примесь представлена в растворе в виде коллоидных частиц, то средний размер частицы примеси h значительно превышает размер частицы основного вещества и высоту элементарной ступени растущей грани a : $h \gg a$. Рассмотрим участок слоя на поверхности кристалла площадью ΔS и толщиной h . Безразмерную концентрацию примеси на поверхности грани C_{2C} будем характеризовать отношением объёма V_2 , занятого примесью, к полному объёму рассматриваемого участка слоя V : $C_{2C} = V_2 / V$. Пусть участок содержит N_{2C} частиц примеси, т.е. $V_2 = N_{2C} \Omega_2$, где Ω_2 – объём частицы примеси. За время dt в рассматриваемый участок слоя поступит N_1 частиц основного вещества и N_2 частиц примеси. За счет этого за время dt значение V_2 изменится на величину

$$dV_2 = V_2(t + dt) - V_2(t) = N_2 \Omega_2 - \frac{V_2(t) N_1 \Omega_1}{h \Delta S - V_2(t)}. \quad (13)$$

В (13) первое слагаемое связано с поступлением примеси, а второе слагаемое – с поступлением основного вещества. Рассмотрим второе слагаемое подробнее. При известном значении V_2 площадь, занятая частицами примеси, может быть оценена величиной $S_2 = V_2 / h$ (здесь мы не останавливаемся на форме частиц примеси и пренебрегаем тем, что размеры частиц примеси, вообще говоря, различны). При присоединении основного вещества рассматриваемый участок приповерхностного слоя кристалла сдвигается по нормали к поверхности грани на величину

$$dh = \frac{N_1 \Omega_1}{\Delta S - S_2}. \quad (14)$$

Из-за постоянной толщины приповерхностного слоя данный участок покинет примесь, объём которой равен $S_2 dh$, что и отражено во втором слагаемом (13).

С учетом того, что $N_1 = J_1 \Delta S dt$ и $N_2 = J_{22} \Delta S \times dt$, выражение (13) можно переписать в виде

$$dV_2 = \left[J_{22} \Omega_2 - \frac{V_2(t) J_1 \Omega_1}{h \Delta S - V_2(t)} \right] \Delta S dt. \quad (15)$$

По определению поверхностной концентрации $C_{2C} = V_2 / h \Delta S$, поэтому непосредственно из (15) можно получить выражение для производной поверхностной концентрации по времени:

$$\frac{dC_{2C}}{dt} = \frac{1}{h} \left[J_{22} \Omega_2 - \frac{C_{2C}(t)}{1 - C_{2C}(t)} J_1 \Omega_1 \right]. \quad (16)$$

Для однозначного определения поверхностной концентрации C_{2C} в любой момент времени с помощью выражения (16) необходимо задать начальное условие, которое может быть, например, таким:

$$C_{2C}(t = 0) = 0. \quad (17)$$

Таким образом, изменение концентраций компонентов в растворе с примесью коллоидных частиц определяется системой уравнений, в которую входят два уравнения диффузии (1) и (6), а также дифференциальное уравнение (16).

2. Влияние коллоидных частиц примеси на рост грани кристалла

В данной работе предлагается один из возможных способов влияния коллоидных частиц примеси на рост водорастворимых кристаллов. Предположим, что плотность потока адсорбции примеси в (12) не зависит от поверхностной концентрации примеси: $A_2(C_{2C}) = \text{const}$. Плотность потока десорбции примеси будем считать связанной с наличием частиц примеси на грани. Такое предположение можно обосновать следующими рассуждениями: присоединение к поверхности грани коллоидной частицы примеси способствует образованию на грани холмика, служащего источником макроступеней. Этому эффекту должно способствовать и то, что ещё в растворе на поверхности частиц примеси адсорбируются ростовые единицы основного вещества. В результате при присоединении примеси число изломов, энергетически выгодных для присоединения частиц основного вещества, возрастает по сравнению с ростом по слоисто-спиральному механизму. Движение макроступеней, источником которых служат частицы примеси, приводит к включению в кристалл других частиц примеси, находящихся вблизи грани или адсорбированных на ней.

Один из способов математической формализации приведенных выше соображений может заключаться в выборе такой зависимости коэффициента десорбции примеси A_3 от C_{2C} , при которой значение A_3 уменьшается с ростом C_{2C} . Чтобы построить такую зависимость, необходимо знание конкретных мест расположения частиц примеси на грани, а такой информацией в рамках рассматриваемой одномерной задачи мы не располагаем. Поэтому ограничимся следующим приближением: будем считать, что A_3 линейно уменьшается при росте суммарной боковой поверхности всех имеющихся на грани макроступеней. Можно показать, что если

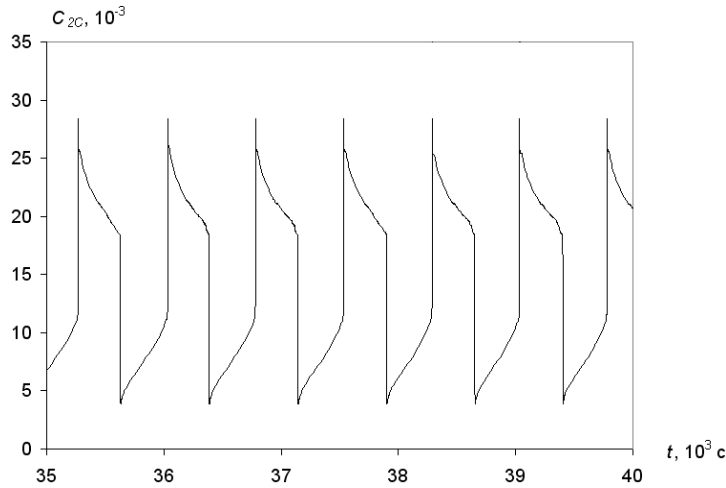


Рис. 2. Зависимость концентрации примеси на поверхности кристалла от времени

представить адсорбированные частицы примеси в виде цилиндров высотой h , то суммарная площадь боковой поверхности макроступеней окажется пропорциональной относительно объёму адсорбированной примеси C_{2c} в степени $1/2$. Таким образом, коэффициент десорбции примеси A_3 из выражения (12) представим в следующем виде

$$A_3 = A_4 - A_5 C_{2c}^{1/2}. \quad (18)$$

В рамках рассматриваемой нами модели коэффициенты A_4 и A_5 полагаются постоянными величинами. Понятно, что плотность потока десорбции не может быть отрицательной, поэтому окончательное выражение для плотности потока J_{22} запишем в виде

$$J_{22} = \begin{cases} A_2 C_2(t,0) - A_3 C_{2c}(t), & A_3 > 0 \\ A_2 C_2(t,0), & A_3 \leq 0 \end{cases}. \quad (19)$$

Чтобы избежать усложнения модели, откажемся от учета влияния поверхностной концентрации примеси на присоединение основного вещества. Плотность потока основного вещества из раствора в кристалл будем считать постоянной величиной.

В ходе проведенного нами систематического исследования модели установлено, что возможна реализация двух принципиально различных вариантов поведения системы, при которых реализуется либо равномерное, либо квазипериодическое распределение примеси в объёме выросшего монокристалла. Описание процесса неравномерного распределения примеси может быть проведено исходя из следующих соображений. Сначала, когда концентрация частиц примеси перед фронтом роста мала, поток адсорбции примеси на поверхность грани компенсируется потоком десорбции. В результате примесь скапливается перед фронтом роста. С повышением концентрации примеси у поверхности грани повышается вероятность присоеди-

нения частиц примеси к кристаллу. Присоединившаяся к поверхности грани коллоидная частица примеси окружается основным веществом и становится источником макроступени, движение которой способствует дальнейшему захвату примеси. Этот процесс продолжается до тех пор, пока концентрация примеси у поверхности грани не снизится. При этом в составе кристалла появится дефектный слой, содержащий частицы примеси. В дальнейшем рост может осуществляться вновь по дислокационному механизму до нового накопления примеси.

3. Результаты моделирования роста грани кристалла KDP с примесью коллоидных частиц TiO_2

Предложенная модель была применена для описания процесса выращивания кристаллов дигидрофосфата калия (KDP) из раствора, содержащего наночастицы анатаза (TiO_2). Результаты экспериментальных исследований особенностей поведения таких систем представлены в работах [7, 8]. В ходе этих исследований, в частности, было установлено, что наночастицы примеси, размер которых составлял 5 – 15 нм, а содержание в растворе – от 10^{-5} до 10^{-3} масс.%, встраивались в матрицу KDP, образуя квазипорядоченную зонарную структуру с периодом около 15 мкм. При этом наблюдался эффект распознавания грани – примесь встраивалась в основном в сектор роста бипирамиды.

Численные расчеты показали, что при значениях параметров, характерных для рассматриваемой системы, возможна реализация механизма неравномерного распределения примеси. Характерной особенностью является то, что период колебаний концентрации C_2 перед фронтом роста (рис. 1) и, соответственно, величины C_{2c} в объёме выросшего кристалла (рис.

2) слабо зависит от концентрации примеси и от параметров, определяющих потоки адсорбции и десорбции примеси (A_2, A_4, A_5). Период определяется в основном значением коэффициента диффузии примеси. Однако необходимо отметить, что накопление примеси перед фронтом роста возможно только в том случае, если имеются некоторые факторы, препятствующие рассеянию коллоидных частиц в объеме раствора. В качестве такого фактора может выступать, например, влияние потока частиц основного вещества, направленного в сторону границы раздела двух сред. С другой стороны, на коллоидных частицах в водном растворе адсорбируются ионы H^+ или OH^- (в зависимости от pH раствора), в результате чего частицы приобретают заряд [10]. На грани бипирамиды кристалла дигидрофосфата калия при росте выходят нескомпенсированные заряды. Электростатическое взаимодействие поверхности грани и частиц примеси может приводить к тому, что примесь слабее рассеивается в объеме раствора, то есть создаются условия для формирования квазипериодического распределения примеси. Электростатическим взаимодействием объясняется и эффект распознавания грани, наблюдавшийся в экспериментах [7].

Заключение

Таким образом, в процессе работы установлена принципиальная возможность упорядоченного квазипериодического встраивания на-

ночастиц примеси, содержащихся в растворе, в состав водорастворимых кристаллов в соответствии с предложенным механизмом действия примеси. Разработана математическая модель процесса роста, исследовано влияние концентрации примеси и коэффициента диффузии примеси на период и величину максимумов концентрации примеси. Модель использована для анализа результатов экспериментов по выращиванию кристаллов дигидрофосфата калия, содержащих наночастицы диоксида титана.

Список литературы

1. Shore M., Fowler A.D. // Canadian Mineralogist. 1996. V. 34. P. 1111–1126.
2. Smolsky I.L., Voloshin A.E., Zaitseva N.P. et al. // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. A. 1999. V. 357. P. 2631–2649.
3. Tadasuke K., Tetsuo I., Shinichiro Y. et al. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 243. № 3–4. P. 517–521.
4. Merino E., Wang Y. // Yearbook Self-Organization. 2001. V. 11. P. 13–45.
5. L'Heureux I. // Phys. Rev. E. 1993. V. 48. P. 4460–4469.
6. Гуськов С.С., Фаддеев М.А., Чупрунов Е.В. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 669–674.
7. Pritula I., Gayvoronsky V., Kopylovsky M. et al. // Functional Materials. 2008. V. 15. № 3. P. 420–428.
8. Gayvoronsky V., Starkov V., Kopylovsky M., et al. // Ukr. J. Phys. 2010. V. 55. № 8. P. 875–884.
9. Современная кристаллография. Т.3. Образование кристаллов / Ред. А.А. Чернов. М.: Наука, 1980. 408 с.
10. Ren X., Xu D., Xue D. // J. Crystal Growth. 2008. V. 310. P. 2005–2009.

ORDERED INCORPORATION OF NANOPARTICLES IN KDP MONOCRYSTAL GROWTH FROM SOLUTION

S.S. Guskov, M.A. Faddeev, E.V. Chuprunov

An original mathematical model of two-component crystal growth from solution in the presence of impurity nanoparticles has been proposed. It is shown that for certain parameters in the growth system, there are oscillations of the impurity concentration at the growth front, which contribute to the nonuniform quasi-ordered distribution of defects in the bulk of the grown crystal and leads to the formation of a monocrystal oscillatory zoning pattern.

Keywords: single crystal growth, mass transfer, impurity, nanoparticles, zoning pattern, numerical modeling.