

# РАСЧЕТ ПОЛНОЙ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ НЕРАВНОВЕСНО РАСТУЩЕГО СФЕРИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА ПРИ ПРОИЗВОЛЬНОМ РЕЖИМЕ РОСТА

*Л. М. Мартюшев*<sup>\*a,b</sup>, *И. Е. Кузнецова*<sup>a</sup>, *В. Д. Селезнев*<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Институт промышленной экологии Уральского отделения Российской академии наук  
620219, Екатеринбург, Россия*

<sup>b</sup> *Уральский государственный технический университет  
620002, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 6 июля 2001 г.

Проведен расчет полных морфологических диаграмм (с устойчивой, метастабильной и абсолютно неустойчивой областями) для задачи морфологического отбора при неравновесном росте шарообразного кристалла с учетом произвольной скорости кинетических процессов на границе и линейной зависимости скорости роста от пересыщения. Данное рассмотрение проведено с помощью совместного использования линейного анализа на устойчивость и принципа максимального производства энтропии. Основным отличием кинетического режима роста от диффузионного является возможность сосуществования в одних и тех же условиях трех и более морфологических фаз. Показано, что в точке перехода скорость наращивания массы растущего кристалла скачкообразно увеличивается и исследуется величина этого скачка в зависимости от параметров задачи.

PACS: 05.70.Ln, 81.10.Aj

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Вопросы структурообразования при неравновесной кристаллизации интенсивно изучаются в настоящее время в связи с их теоретической важностью для физики открытых неравновесных систем, а также благодаря их практической значимости для материаловедения. Во многих экспериментальных работах и работах, использующих компьютерное моделирование, обнаруживается, что при одних и тех же термодинамических параметрах (например, пересыщении), управляющих неравновесной кристаллизацией, могут сосуществовать различные морфологические фазы [1–5]. Отмечается также, что переход от одной морфологической фазы к другой сопровождается либо скачком скорости роста, либо скачком ее производной [2–8]. Исходя из этого, часто проводится аналогия между фазовыми и морфологическими диаграммами и вводятся понятия морфологического перехода первого и второго рода [4, 8].

Одной из наиболее принципиальных задач, возникающих здесь, является разработка теоретического аппарата, с помощью которого можно было бы рассчитывать и предсказывать вид полной морфологической фазовой диаграммы (с границами метастабильных и лабильных областей). Однако окончательное решение этого важного вопроса в литературе отсутствует.

Авторы [9, 10], основываясь на анализе задачи о диффузионном росте кристалла из раствора, предложили использовать принцип максимальности производства энтропии совместно с линейным анализом на морфологическую устойчивость для построения морфологических диаграмм. Основной идеей этих работ является то, что использование принципа максимума производства энтропии [11] приводит к нахождению не спинодали (точки неустойчивости по отношению к бесконечно малым возмущениям), а бифуркации неравновесного морфологического перехода (точки неустойчивости по отношению к малым, но конечным возмущениям). Принцип максимума производства энтропии при этом становится не альтер-

\*E-mail: mlm@ecko.uran.ru

нативой, как предполагалось ранее [12, 13], а дополнением к традиционно используемой теории возмущений и вносит свой вклад в решение задачи о морфологическом отборе. Достоинством предложенного в работах [9, 10] подхода является возможность простого аналитического расчета морфологических диаграмм (с устойчивыми, неустойчивыми и метастабильными областями), что позволяет объяснить и описать наблюдаемое в многочисленных компьютерных и физических экспериментах явление сосуществования различных морфологических фаз при одних и тех же термодинамических параметрах.

Данный подход был использован в [9, 10] при рассмотрении наиболее простой задачи о росте кристалла в предположении бесконечно быстрых кинетических процессов на поверхности. Целью настоящей работы является использование метода, предложенного в [9, 10], к задаче о морфологическом отборе при неравновесном росте шарообразного кристалла с произвольной скоростью кинетических процессов на границе между кристаллом и раствором, при этом считается, что скорость роста изотропна и линейно зависит от пересыщения. Данный случай является существенным обобщением рассмотренной ранее задачи и предоставляет принципиальную возможность для описания многочисленных экспериментальных данных по кристаллизации квазиизотропных систем.

## 2. ЛИНЕЙНЫЙ АНАЛИЗ НА МОРФОЛОГИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ

Линейный анализ на устойчивость был выполнен ранее лишь в случае роста сферической частицы из расплава [14]. В случае роста слабо искаженной сферической частицы из раствора решение задачи имеет некоторые математические особенности и поэтому кратко приводится ниже.

Задача формулируется следующим образом.

1. Рассматривается наиболее типичный случай — изотермическо-изобарическая кристаллизация — и считается, что растворитель полностью вытесняется растущим кристаллом. Считается, что поверхностная свободная энергия и кинетический коэффициент изотропны.

2. Концентрационное поле описывается уравнением Лапласа  $\nabla^2 c = 0$ , т. е. считается, что справедливо неравенство [15]

$$\left| \frac{C_\infty - C_{int}}{C - C_{int}} \right| \leq \left| \frac{C_\infty - C_0}{C - C_0} \right| \ll 1, \quad (1)$$

где  $C$  — постоянная концентрация растворенного вещества в кристалле (в нашем приближении — плотность кристалла),  $C_\infty$ ,  $C_{int}$ ,  $C_0$  — концентрации растворенного вещества соответственно вдали от кристалла, у поверхности произвольного типа и равновесная концентрация вблизи плоской границы.

3. Считается, что произвольное малое искажение сферической частицы можно представить как суперпозицию сферических гармоник, и рассматривается поведение единственной сферической гармоники  $Y_{lm}$ .

4. Концентрация в растворе удовлетворяет следующим граничным условиям:

$$c(\infty, t) = C_\infty, \quad (2)$$

$$c(R + \delta Y_{lm}, t) = C_{int}, \quad (3)$$

$$V \equiv \dot{R} + \dot{\delta} Y_{lm} = \frac{D}{C} \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R+\delta Y_{lm}} = \beta \frac{C_{int} - C_{int eq}}{C}, \quad (4)$$

где  $\dot{R} \equiv dR/dt$ ,  $\dot{\delta} \equiv d\delta/dt$ ,  $R = R(t)$  — радиус сферы,  $t$  — время,  $\delta$  — амплитуда возмущения,  $V$  — локальная скорость роста,  $D$  — коэффициент диффузии,  $\beta$  — кинетический коэффициент кристаллизации,  $C_{int eq} = C_{int}(\beta \rightarrow \infty)$  — равновесная концентрация растворенного вещества вблизи поверхности произвольного типа.

Граничное условие (4) записано в предположении, что концентрация растворенного вещества пренебрежимо мала по сравнению с плотностью кристалла; данное предположение значительно упрощает решение задачи, при этом оно хорошо выполняется для многих реальных кристаллизующихся из растворов систем. Также предполагается, что скорость линейно зависит от пересыщения, что справедливо при нормальном механизме роста кристалла либо при превышении пересыщением некоторого критического значения [16, 17].

Решение данной задачи, выполненное в линейном приближении, приводит к следующим результатам:

$$C_{int} = C_R + \frac{\delta Y_{lm} R_S^*}{2R^2} \frac{(C_\infty - C_0)(l-1)}{(1+\alpha\rho)(1+\alpha\rho(l+1))} \times [l+2+2\alpha+l\alpha\rho], \quad (5)$$

$$C_R = \frac{C_{Req} + C_\infty \alpha \rho}{1 + \alpha \rho}, \quad (6)$$

$$\dot{R} = \frac{C_\infty - C_{Req}}{C} \frac{D}{R(1 + \alpha \rho)}, \quad (7)$$

$$\dot{\delta} = \delta Y_{lm} \frac{D(C_\infty - C_0)(l-1)}{2CR^2(1+\alpha\rho)(1+\alpha\rho(l+1))} \times \\ \times (2-\rho(2+(l+1)(l+2))-\alpha\rho^2(l+1)(l+2)), \quad (8)$$

где  $\alpha = D/\beta R_S^*$ ,  $R_S^* = 2\Gamma/\Delta$  — радиус критического зародыша,  $\Gamma$  — коэффициент поверхностного натяжения,  $\Delta = (C_\infty - C_0)/C_0$  — относительное пересыщение,  $C_{Req} = C_0 + 2C_0\Gamma/R$  — равновесная концентрация растворенного вещества вблизи сферической поверхности,  $\rho = R_S^*/R$ .

Используя (8), следуя работам [14, 15], можно показать, что бесконечно малые возмущения будут возрастать, если радиус кристалла станет больше критического ( $R_S^S$ ):

$$R_S^S = 0.5R_S^* (1 + 0.5(l+1)(l+2)) \times \\ \times \left[ 1 + \sqrt{1 + 2\alpha \frac{(l+1)(l+2)}{(1 + 0.5(l+1)(l+2))^2}} \right]. \quad (9)$$

Полученные формулы (8), (9) полностью определяют устойчивость растущей сферической частицы относительно бесконечно малого возмущения.

Уравнение (9) по определению является уравнением спинодали морфологического перехода: устойчивый (шарообразный) рост — неустойчивый («дендритоподобный», «скелетный») рост.

### 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НА МОРФОЛОГИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ

Применим теперь термодинамический подход к анализу сформулированной выше задачи. Выберем элемент объема  $r^2 d\Omega dr$ , находящийся на расстоянии  $r \equiv r(\varphi, \theta, t) = R(t) + \delta(t)Y_{lm}(\varphi, \theta)$  от центра сферического кристалла ( $d\Omega$  — телесный угол). Тогда локальное производство энтропии  $\Sigma_S$  этого элемента объема раствора вблизи поверхности имеет вид [18]

$$\Sigma_S = j\nabla\mu r^2 dr d\Omega, \quad (10)$$

где  $\nabla\mu$  — градиент химического потенциала,  $j$  — поток кристаллизующегося компонента. Ограничимся приближением разбавленного раствора, которое традиционно используется при анализе кристаллического роста из раствора. Тогда на основании [18] величина  $j\nabla\mu$  с точностью до константы имеет вид

$$j\nabla\mu \sim D \frac{(\nabla c)^2}{c}. \quad (11)$$

С учетом (4) локальное производство энтропии рассматриваемого элемента объема вблизи поверхности запишется как

$$\Sigma_S \sim \frac{C^2 V^2}{C_{int} D} r^2 dr d\Omega. \quad (12)$$

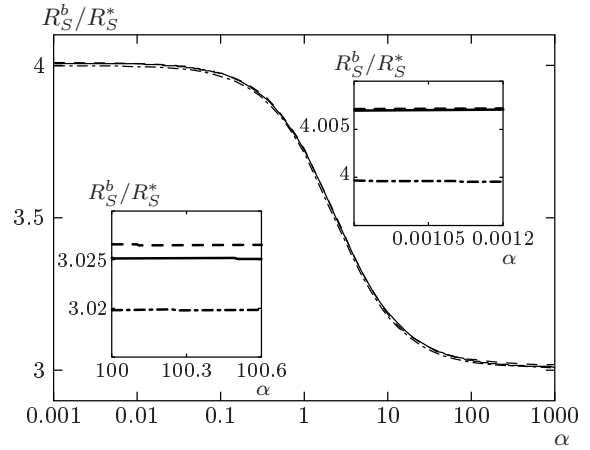


Рис. 1. График изменения  $R_S^b$  в единицах  $R_S^*$  от параметра  $\alpha$ . Сплошная линия — численное решение уравнения  $\Delta\Sigma_S = 0$ , где  $\Delta\Sigma_S$  определена в (13), штриховая линия — численное решение уравнения  $\Delta\Sigma_S^{int} = 0$ , штрихпунктирная линия построена с использованием аналитического выражения для радиуса бинадали (17). Графики приведены для  $\Delta = 0.02$ ,  $l = 2$

Следуя работам [9, 10], можно найти разность  $\Delta\Sigma_S$  между производствами энтропии в случаях роста возмущенного и невозмущенного сферических кристаллов. С использованием (12) выражение для  $\Delta\Sigma_S$  запишется в виде

$$\Delta\Sigma_S \sim \frac{C^2}{D} \left\{ \frac{V^2 r^2}{C_{int}} - \frac{\dot{R}^2 R^2}{C_R} \right\} dr d\Omega = \frac{C^2 R \dot{R}}{C_R D} \times \\ \times \left\{ 2Y_{lm} \left( R\dot{\delta} + \dot{R}\delta \right) - R\dot{R} \left( 1 - \frac{C_R}{C_{int}} \right) \right\} dr d\Omega. \quad (13)$$

С помощью (5)–(8) был проведен численный анализ соотношения (13), который показал, что при  $Y_{lm}(\varphi, \theta) > 0$  функция  $\Delta\Sigma_S$  с увеличением радиуса кристалла на интервале  $[R_S^*, R_S^S]$  своего возможного изменения является возрастающей и пересекает нуль при размере сферического кристалла  $R_S^b$ . Таким образом, при размере кристалла, большем чем  $R_S^b$ , производство энтропии для возмущенной поверхности оказывается больше производства энтропии вблизи невозмущенной поверхности кристалла. Следуя работам [9, 10], можно заключить, что данная точка является бинадалью изучаемого морфологического перехода.

График изменения  $R_S^b$  в зависимости от параметра  $\alpha$  приведен на рис. 1. Он построен с помощью численного решения уравнения  $\Delta\Sigma_S = 0$  в пакете MathCAD. Из результатов, приведенных на рис. 1,

следует, что с ростом  $\alpha$  радиус бинодали  $R_S^b$  уменьшается, это изменение наиболее значительно, начиная с  $\alpha$  равного 0.1.

Принципиальным отличием настоящей задачи о морфологическом отборе от рассмотренной ранее [9, 10] является отсутствие в общем случае локального равновесия на границе раздела кристалл — раствор. В связи с этим при расчете производства энтропии непосредственно на поверхности раздела фаз использование формулы типа (10) невозможно, и необходимо применить следующую формулу [18]:

$$\Sigma_S^{int} = j(\mu_{int} - \mu_{eq})r^2 d\Omega, \quad (14)$$

где  $\mu_{int}, \mu_{eq}$  — химические потенциалы растворенного вещества соответственно с концентрацией  $C_{int}$  и с равновесной концентрацией  $C_{int eq}$ .

Так как химический потенциал для разбавленных растворов с точностью до аддитивной постоянной связан с концентрацией как  $\mu_{int} \sim \ln C_{int}$ , а поток  $j \sim CV$  (считается, что  $C \gg c$ ), разность  $\Delta\Sigma_S^{int}$  между производствами энтропии на поверхности в случаях роста возмущенного и невозмущенного сферических кристаллов запишется в виде

$$\begin{aligned} \Delta\Sigma_S^{int} &\sim d\Omega C \times \\ &\times \left\{ V(R + \delta Y_{lm})^2 \ln \frac{C_{int}}{C_{int eq}} - \dot{R}R^2 \ln \frac{C_R}{C_{R eq}} \right\} = \\ &= d\Omega CR \left\{ Y_{lm} (R\dot{\delta} + 2\dot{R}\delta) \ln \frac{C_R}{C_{R eq}} + \right. \\ &\quad \left. + R\dot{R} \ln \frac{C_{int}C_{R eq}}{C_R C_{int eq}} \right\}. \quad (15) \end{aligned}$$

Используя (5)–(8) и (15), по аналогии со случаем, рассмотренным выше, можно найти точку, в которой  $\Delta\Sigma_S^{int} = 0$ . Из общих положений неравновесной термодинамики не следует, что бинодали, найденные с использованием выражений (13) и (15), будут иметь одно и тот же значение. Более того, как показали численные расчеты для относительных пересыщений более 0.1, их значения начинают существенно различаться (см. рис. 2). Однако для  $\Delta < 0.1$  решения уравнений  $\Delta\Sigma_S = 0$  и  $\Delta\Sigma_S^{int} = 0$  совпадают в пределах 1% (см. рис. 1). Из локального принципа максимума производства энтропии, введенного в [9–11], следует, что при наличии в системе возмущений достаточной амплитуды реализуется состояние, которое характеризуется максимумом локального производства энтропии. Таким образом, в случае отсутствия локального равновесия на поверхности (т. е. во всех случаях, за исключением диффузионного режима роста) и при достаточно

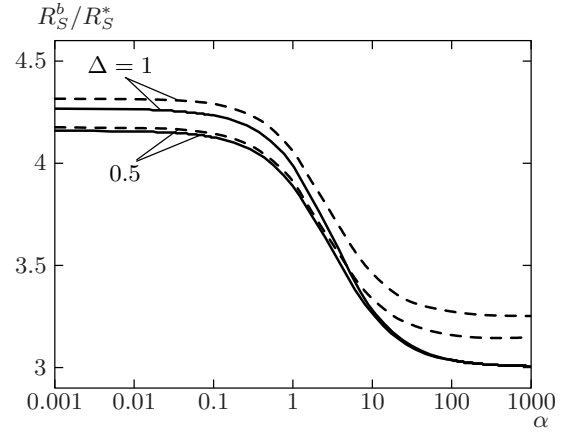


Рис. 2. Безразмерные радиусы бинодали  $R_S^b/R_S^*$  как функции параметра  $\alpha$  для больших пересыщений  $\Delta$ . Сплошные линии — численное решение уравнения  $\Delta\Sigma_S = 0$  (13), штриховые линии — уравнения  $\Delta\Sigma_S^{int} = 0$ . Графики построены для  $l = 2$

больших пересыщениях для нахождения бинодали необходимо, по-видимому, использовать выражения типа (15). Исследование морфологических переходов в этом сильно неравновесном случае представляет собой отдельную очень интересную с теоретической точки зрения задачу. Однако, как следует из приведенных на рис. 1 результатов, для достаточно большой области пересыщений, которые обычно реализуемы на опытах, значения бинодалей, найденных обоими методами, совпадают. Вместе с этим, подход с использованием выражения (13) менее громоздок и с помощью него удается теоретически получить достаточно простую аппроксимацию для  $R_S^b$ , которая справедлива для всей области изменения  $\alpha$  и описывает численное решение с хорошей точностью. Поэтому ниже рассмотрены лишь следствия уравнения  $\Delta\Sigma_S = 0$ .

Поскольку

$$\begin{aligned} 1 - \frac{C_R}{C_{int}} &= \\ &= \delta Y_{lm} \Delta \frac{R_S^*(l-1)(l+2+2\alpha+\alpha\rho)}{2R^2(1+\rho(\alpha+\Delta+\alpha\Delta))(1+\alpha\rho(l+1))}, \end{aligned}$$

в приближении  $\Delta \ll 1$  выражение (13) переписывается в виде

$$\Delta\Sigma_S \sim 2l - \rho(l^3 + 2l^2 + l - 2 - 2\alpha(l+1)) - \rho^2\alpha l(l+1)^2. \quad (16)$$

На интервале возможного изменения радиуса ша-

ра  $[R_S^*, R_S^S]$  функция  $\Delta\Sigma_S$ , определенная с помощью (16), становится положительной, начиная с  $R = R_S^b$ :

$$R_S^b = (41)^{-1} R_S^* \left\{ l^3 + 2l^2 + l - 2 - 2\alpha(l+1) + \right. \\ \left. + [(l^3 + 2l^2 + l - 2)^2 + 4\alpha^2(l+1)^2 + \right. \\ \left. + 4\alpha(l^4 + l^3 - l^2 + l + 2)]^{1/2} \right\}. \quad (17)$$

На рис. 1 радиус  $R_S^b$  приведен штрихпунктирной линией. На вставках рис. 1 видно, что используемое приближение позволяет описать точное численное решение уравнения  $\Delta\Sigma_S = 0$  для малых пересыщений с хорошей точностью. Действительно, для  $\Delta \leq 0.1$  отличие  $R_S^b$ , определенного выражением (17), от численного решения уравнения  $\Delta\Sigma_S = 0$  составляет не более 3%, причем наибольшее расхождение для малых номеров возмущающих гармоник наблюдается при диффузионном режиме роста, а для больших номеров — при кинетическом.

В приближении бесконечно быстрой поверхностной кинетики ( $\beta \rightarrow \infty$ ) уравнение (17) преобразуется к виду

$$R_S^{b\,diff} = (2l)^{-1} R_S^* [l^3 + 2l^2 + l - 2]. \quad (18)$$

Данный радиус бинадали  $R_S^{b\,diff}$  совпадает с полученным ранее [10].

При кинетическом режиме роста ( $\beta \rightarrow 0$ ) радиус бинадали  $R_S^b$  также стремится к асимптотическому значению  $R_S^{b\,kin}$ :

$$R_S^{b\,kin} = 0.5 R_S^* l(l+1). \quad (19)$$

Полученные уравнения для спинодали (9) и бинадали (17) были использованы для построения полных морфологических диаграмм.

#### 4. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ НЕРАВНОВЕСНО РАСТУЩЕГО СФЕРИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

На рис. 3 приведены значения радиусов бинадали и спинодали в зависимости от режима роста для разных гармоник. В диффузионной области ( $\alpha < 0.1$ ) метастабильные области, соответствующие различным гармоникам, не пересекаются. В переходной области ( $0.1 < \alpha < 1$ ) бинадаль  $(l+1)$ -гармоники и спинодаль  $l$ -гармоники сближаются, а при  $\alpha \approx 1$  пересекаются, в результате чего метастабильные области соседних гармоник перекрываются. При дальнейшем увеличении  $\alpha$  возможно перекрытие трех и более метастабильных областей. Как следствие,

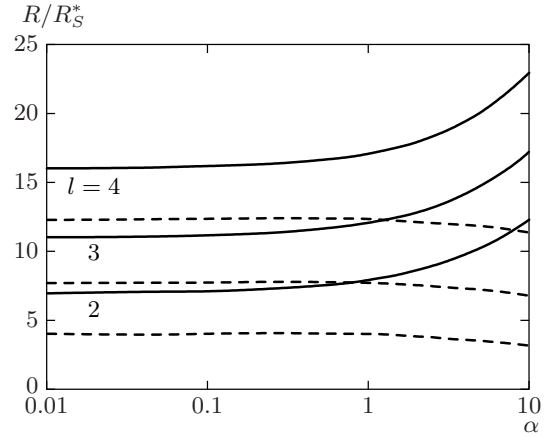
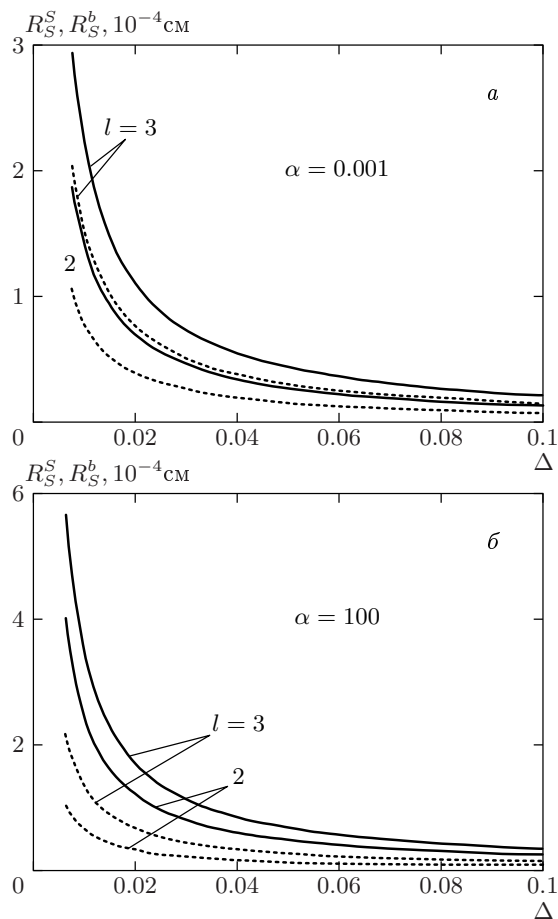


Рис. 3. Зависимость радиусов бинадали и спинодали в единицах  $R_S^*$  от  $\alpha$  при различных  $l$ . Штриховые линии — бинадали, сплошные линии — спинодали

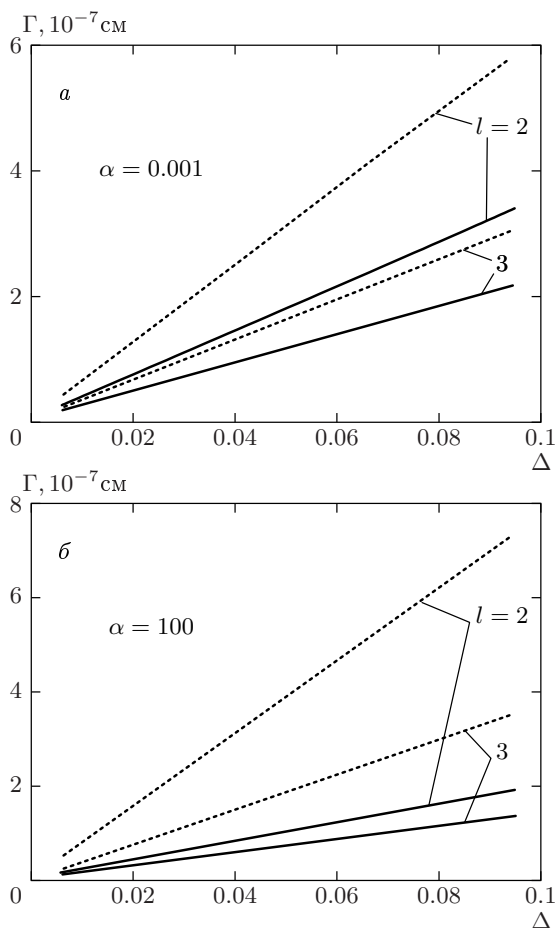
в промежуточном и кинетическом режимах роста в случае роста шара возможно одновременное сосуществование и развитие из шарового зародыша большого числа кристаллов разной формы — различных морфологических фаз (так, например, для  $\alpha = 150$  возможно сосуществование семи морфологических фаз, а для  $\alpha = 500$  — десяти).

На рис. 4 и 5 отмеченная особенность проиллюстрирована на морфологических диаграммах, построенных в переменных размер кристалла — пересыщение и поверхностное натяжение — пересыщение при наличии только двух возмущающих гармоник. Сравнение рис. 4а с рис. 4б, а также рис. 5а с рис. 5б показывает, что если при  $\alpha = 0.001$  метастабильные области не пересекаются, то при  $\alpha = 100$  возможно сосуществование трех морфологических фаз (метастабильной сферической и двух с развивающимися возмущениями, относящимися к гармоникам  $l = 2$  и  $l = 3$ ). Из рис. 4 также можно заключить, что с увеличением пересыщения радиусы бинадали и спинодали резко уменьшаются.

Исследуем, как изменяется масса кристалла при морфологическом переходе от сферической частицы к частице с развивающимися возмущениями. Для этого рассмотрим разность между приростом массы кристалла со временем (или, другими словами, потоком вещества, поступающим из раствора к кристаллической поверхности) в возмущенном  $(dN/dt)_p$  и невозмущенном  $(dN/dt)_n$  случаях. При этом, так же как и в предыдущем случае, данное изменение будем рассчитывать за единицу времени для элемента объема  $r^2 d\Omega dr$  вблизи кристаллической поверхности. Проведем расчет по аналогии с предыдущим



**Рис. 4.** Радиусы бинадали  $R_S^b$  (пунктирные линии) и спинодали  $R_S^S$  (сплошные линии) морфологического перехода как функции относительного пересыщения  $\Delta$ . Устойчивый рост наблюдается ниже бинадали, абсолютно неустойчивый — выше спинодали, метастабильная область расположена между ними. Графики построены для  $\Gamma = 10^{-7}$  см



**Рис. 5.** Морфологическая фазовая диаграмма устойчивого (неустойчивого) роста шара в переменном поверхностном натяжении  $\Gamma$  — относительное пересыщение  $\Delta$ . Сплошные линии — спинодали, пунктирные линии — бинадали. Устойчивый рост наблюдается выше бинадали, абсолютно неустойчивый — ниже спинодали, метастабильная область расположена между ними. Графики построены для  $R = 5 \cdot 10^{-5}$  см

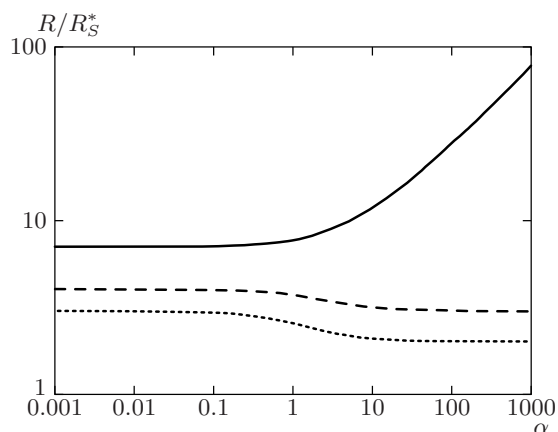
случаем, можно получить

$$\begin{aligned} \left(\frac{dN}{dt}\right)_p - \left(\frac{dN}{dt}\right)_n &= (CVr^2 - C\dot{R}R^2) dr d\Omega \sim \\ &\sim (2\dot{R}\delta + R\dot{\delta}) Y_{lm} dr d\Omega \sim \\ &\sim 2 - \rho(l(l+1) - 4\alpha) - \rho^2\alpha(l^2 + l + 2). \end{aligned} \quad (20)$$

Данная разность является возрастающей функцией радиуса кристалла  $R$  и обращается в нуль в точке

$$R_S^l = 0.25R_S^* \times \left\{ l(l+1) - 4\alpha + \sqrt{l^2(l+1)^2 + 16\alpha + 16\alpha^2} \right\}. \quad (21)$$

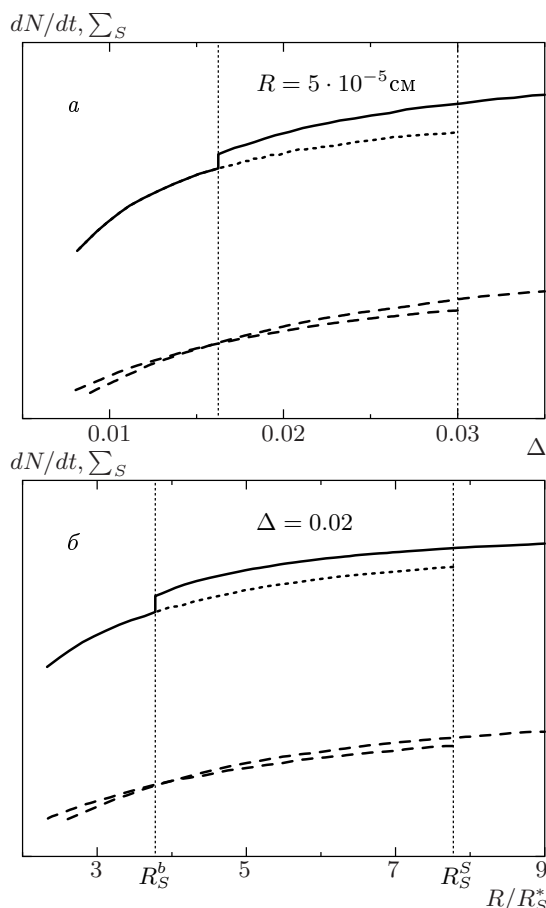
Графики зависимостей радиусов  $R_S^S$ ,  $R_S^b$  и  $R_S^l$  от  $\alpha$  приведены на рис. 6. Видно, что при любом режиме роста размер, начиная с которого кристалл с возмущенной поверхностью увеличивает массу с большей скоростью, чем с невозмущенной, всегда меньше радиуса бинадали. Как следствие, в точке морфологического перехода, расположенной в зависимости от амплитуды возмущения где-то в интервале от  $R_S^b$  до  $R_S^S$ , скорость наращивания массы кристалла может лишь скачкообразно увеличиваться. Примеры поведения скорости наращивания массы и производства энтропии при морфологическом переходе непосредственно в точке бинадали приведены на



**Рис. 6.** Зависимости радиусов  $R_S^S$  (сплошная линия),  $R_S^b$  (штриховая линия) и  $R_S^l$  (пунктирная линия) от параметра  $\alpha$ . Графики построены для  $l = 2$

рис. 7. Отметим, что чем ближе размер кристалла, при котором происходит морфологический переход, к радиусу спинодали, тем больше величина скачка скорости наращивания массы. Вопрос о том, является ли данный результат общим или лишь следствием используемых граничных условий (в частности, линейности зависимости скорости от пересыщения), а также рассмотренной упрощенной модели раствора, требует дополнительного теоретического изучения. Большинство экспериментальных работ [2–7] свидетельствует об увеличении скорости наращивания массы кристаллом при увеличении термодинамической силы или размера кристалла. Вместе с тем в работе [8] приводится пример морфологического перехода, сопровождающегося уменьшением скорости роста, однако результаты данного эксперимента очень трудно анализировать в связи со специфичностью рассматриваемой системы (кристаллизация происходила из анизотропной среды: смектического жидкого кристалла), и в результате при изменении переохлаждения возникали многочисленные, трудно различимые, существенно анизотропные морфологические фазы.

На рис. 8 и 9 приведены зависимости скорости наращивания массы от размера кристалла и пересыщения вблизи точки морфологического перехода, построенные с использованием формул (17), (20) и (21). Диаграммы типа 8 наиболее удобны для интерпретации экспериментальных данных, в которых изучается зависимость изменения массы кристалла при изменении его размера во времени при кристаллизации из раствора с некоторыми изначально за-



**Рис. 7.** График зависимости скорости наращивания массы  $dN/dt$  (сплошные линии — область устойчивого роста, пунктирные линии — метастабильная область) и производства энтропии  $\Sigma_S$  (штриховые линии) от пересыщения  $\Delta$  (а) и от размера кристалла  $R$  (б). Все графики построены для  $\alpha = 10$ ,  $l = 2$

данными характеристиками. Диаграммы типа 9 используются в том случае, когда исследователя интересует изменение скорости роста и тип морфологической фазы при определенном размере кристалла при изменении параметров раствора.

Анализ диаграмм, типа приведенных на рис. 8, 9, показал, что (а) величина скачка скорости прироста массы уменьшается при уменьшении кинетического коэффициента кристаллизации, пересыщения или при увеличении размера кристалла и номера возмущающей гармоники; (б) данный скачок смещается в сторону меньших пересыщений при уменьшении кинетического коэффициента, поверхностного натяжения или при увеличении размера кристалла; (в) скачок смещается в сторону меньших размеров

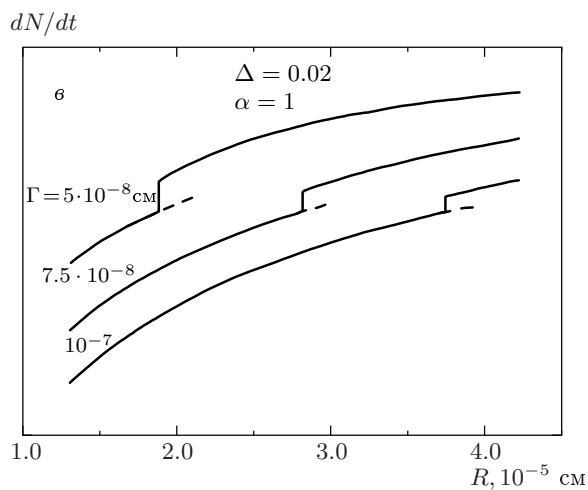
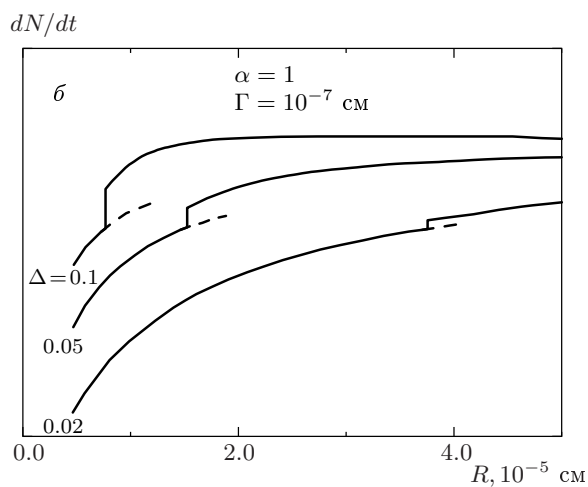
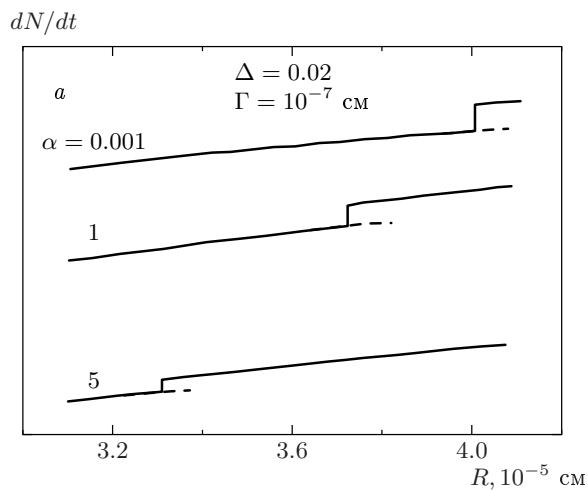


Рис. 8. Зависимости скорости наращивания массы  $dN/dt$  от размера кристалла  $R$  вблизи точки морфологического перехода. Графики построены для  $l = 2$

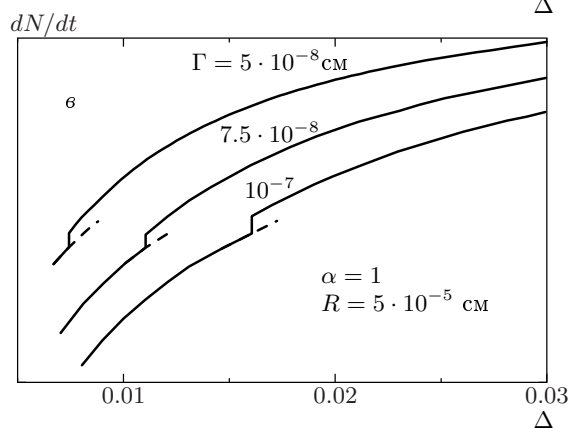
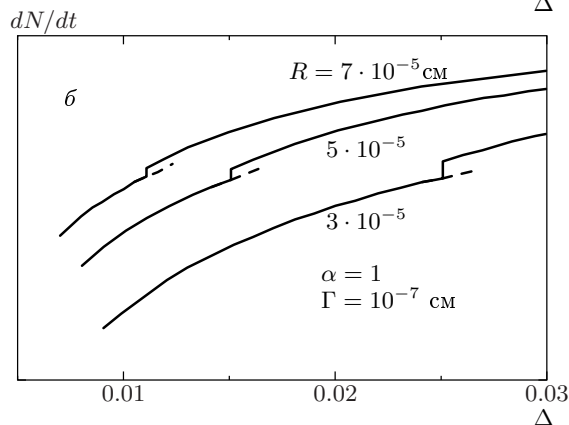
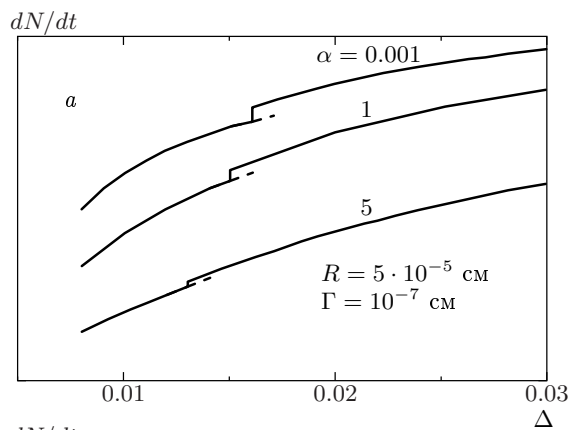


Рис. 9. Зависимости скорости наращивания массы  $dN/dt$  от относительного пересыщения  $\Delta$  вблизи точки морфологического перехода. Графики построены для  $l = 2$

кристалла при уменьшении кинетического коэффициента кристаллизации или поверхностного натяжения или при увеличении пересыщения.

### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрена задача морфологического отбора при неравновесном росте шарооб-



разного кристалла с учетом произвольной скорости кинетических процессов на границе. Впервые проведен расчет полной морфологической диаграммы (с устойчивой, метастабильной и абсолютно неустойчивой областями) для различных режимов роста с использованием подхода, предложенного ранее в работах [9, 10]. Основным отличием кинетического режима роста от диффузионного является возможность пересечения метастабильных областей, относящихся к различным возмущающим гармоникам и, как следствие, сосуществование при одних и тех же условиях большого числа морфологических фаз. Другой важной особенностью промежуточного и кинетического режимов роста, в отличие от диффузионного режима, является существенное увеличение ширины метастабильной области, относящейся к возмущающей гармонике. Данный факт предоставляет возможность более простой количественной экспериментальной проверки теоретического метода, предложенного ранее в [9, 10] и использованного в данной работе, для расчета метастабильного поведения неравновесно растущей из раствора сферической частицы.

В силу достаточной общности рассмотренной в работе задачи приведенные результаты могут быть очень полезными и в других областях науки, в которых изучаются переходы между различными структурами в неравновесных условиях, и особенно, как представляется, в задачах, относящихся к проблеме биологического морфогенеза [19].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Sawada, B. Perrin, P. Tabeling et al., Phys. Rev. A **43**, 5537 (1991).
2. O. Shochet, K. Kassner, E. Ben-Jacob et al., Physica A **187**, 87 (1992).
3. А. А. Шибков, М. А. Желтов, А. А. Королев, Природа **9**, 12 (2000).
4. E. Ben-Jacob and P. Garik, Nature **343**, 523 (1990).
5. O. Shochet and E. Ben-Jacob, Phys. Rev. E **48**, R4168 (1993).
6. Mu Wang and Nai-ben Ming, Phys. Rev. Lett. **71**, 113 (1993).
7. S. K. Chan, H. H. Reimer, and M. J. Kahlweit, J. Cryst. Growth **32**, 303 (1976).
8. J. L. Hutter and J. Bechhoefer, Phys. Rev. E **59**, 4342 (1999).
9. Л. М. Мартюшев, В. Д. Селезнев, ДАН **371**(4), 466 (2000).
10. Л. М. Мартюшев, В. Д. Селезнев, И. Е. Кузнецова, ЖЭТФ **118**, 149 (2000).
11. Г. Циглер, *Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды*, Мир, Москва (1966).
12. M. E. Glikzman and S. P. Marsh, in *Handbook of Crystal Growth*, Vol. 1B, ed. by D. T. Hurle, Elsevier, Amsterdam (1993).
13. A. Hill, Nature **348**, 426 (1990).
14. С. Кориелл, Р. Паркер, в сб.: *Проблемы роста кристаллов*, Мир, Москва (1968), с. 146.
15. W. W. Mullins and R. F. Sekerka, J. Appl. Phys. **34**, 323 (1963).
16. А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров и др., *Современная кристаллография т. 3. Образование кристаллов*, Наука, Москва (1980).
17. В. А. Тимофеева, *Рост кристаллов из растворов-расплавов*, Наука, Москва (1978).
18. С. Де-Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика*, Мир, Москва (1964).
19. Б. Н. Белинцев, УФН **141**(1), 55 (1983).