

АНАЛИЗА МОДЕЛА ПРОЦЕСА РАСТА КРИСТАЛА

ОД

АНДРЕЈЕ В. ВАЛЧИЋА, ГРАДИМИРА МИЛОВАНОВИЋА и
РАСТКА Н. РОКНИЋА

Механизам раста кристала могуће је изучавати на основу кинетичких података, односно на основу зависности између брзине раста R и релативног пресићења σ . При томе треба имати у виду да различити математички модели, који одговарају појединим механизмима раста кристала, дају сасвим сличне криве линије. Тако се на основу облика криве линије не може закључити о коме се механизму ради, већ су потребни и допунски подаци. На пример, процес чија је брзина контролисана запреминском дифузијом може се разликовати од процеса који је контролисан површинском дифузијом на основу констатације да се брзина процеса раста мења са интензитетом мешања.

Модели спиралног раста, које су дали Burton, Cabrera и Frank (В.С.Ф.) (1), било да се раст кристала одвија површинском или запреминском дифузијом, дају криве линије код којих за мала пресићења имамо приближно квадратну зависност између брзине раста R и релативног пресићења σ , а за велика пресићења приближно линеарну зависност. Слична је ситуација и са моделима раста кристала које је дао Чернов (2) код којих и када је у питању површинска и запреминска дифузија при малим пресићењима имамо приближно квадратну зависност, а при великим линеарну.

Да би се могло на основу експериментално одређене зависности између брзине раста R и релативног пресићења σ да утврди који модел процеса раста највише одговара, потребно је да се имају прецизно мерење вредности R у функцији од σ и то у широкој области промене σ . До сада је нажалост извршено веома мало мерења брзине раста R у функцији релативног пресићења, посебно ако се посматрају само прецизна мерења која долазе у обзир за оваква разматрања (3—10). Још знатно мање је успешних покушаја усаглашавања експерименталних података са теоретским моделима раста кристала.

У оквиру овог рада детаљно је анализиран математички модел који су дали В.С.Ф. за спиралан раст кристала који се одвија механизмом површинске дифузије (једначина 1)

$$R = C \frac{\sigma^2}{\sigma_1} \operatorname{tgh} \left(\frac{\sigma_1}{\sigma} \right), \quad [1]$$

где су C и σ_1 карактеристични параметри. C је константа која одговара нагибу праволинијског дела В.С.Ф. линије,

$$\sigma_1 = \frac{9,5}{\varepsilon} \frac{\gamma}{kT} \cdot \frac{a}{x_s} \quad [2]$$

при чему је ε активност групе дислокација која диктира брзину раста у простијем случају број дислокација у групи, k — Boltzmann-ова константа, T температура, a најмање растојање између суседних јединица (молекула, јона итд.) које се уграђују при расту, x_s средње померање јединица раста по површини кристала и γ ивична слободна енергија по јединици раста у степенику.

За мале вредности релативног пресићења ($\sigma < \sigma_1$) имамо приближно квадратну зависност

$$R \approx \frac{C}{\sigma_1} \sigma^2 \quad [3]$$

док за веома велике вредности пресићења ($\sigma \gg \sigma_1$) имамо линеарну зависност

$$R = C\sigma. \quad [4]$$

Средња област је крива линија која се може добро апроксимирати правом, али која не пролази кроз координатни почетак.

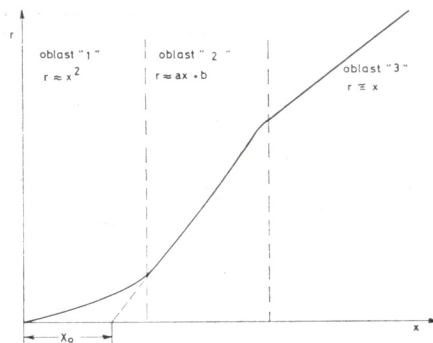
Разрађен је поступак да се на основу експериментално добијене криве линије ($R=f(\sigma)$) релативно једноставно графички одреде карактеристичне константе C и σ_1 , а такође и да се закључи да ли је то површинско дифузиони модел спиралног раста.

АНАЛИЗА МОДЕЛА

За разматрање једначине [1] знатно је погодније да се она преведе у следећи облик

$$r = x^2 \operatorname{tgh} \frac{1}{x}, \quad [5]$$

где је $r = \frac{R}{C\sigma_1}$, $x = \frac{\sigma}{\sigma_1}$. На сл. 1, на којој је графички представљена функција [5] можемо да разликујемо три области, које ћемо сада посебно да разматрамо.



Слика 1 Figure
Теоретска зависност брзине раста R
од пресићења (BCF).
Theoretical BCF-curve.

Обласћ „1”

За веома мале вредности релативног пресићења у односу на карактеристично пресићење σ_1 , односно за веома мале вредности x ($x \ll 1$), једначина [5] прелази у

$$r = x^2, \quad [6]$$

пошто је $\operatorname{tgh} \frac{1}{x} \sim 1$ за $x \ll 1$. Поставља се питање које су максималне вредности које сме да има x , а да одступања од једначине [6] буде у још увек дозвољеним границама (нпр. мања од грешке експеримента). Одговор на ово питање дат је у табели I, где је ϵ одступање у %.

ТАБЕЛА I TABLE

*Одступања једначине [6] од једначине [5] за различите вредности x .
The difference between Eqs. [6] and [5] for different values of x .*

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$\epsilon\%$	0,00	0,01	0,25	1,36	3,73	7,40	12,19

Обласћ „3”

За веома велике вредности x , $\operatorname{tgh} \frac{1}{x} \sim \frac{1}{x}$ па према томе једначина [5] може да се пише у следећем облику

$$r = x. \quad [7]$$

Међутим, од које вредности x је разлика између $\frac{1}{x}$ и $\operatorname{tgh} \frac{1}{x}$ тако мала да извршимо ту замену. У табели II су дате вредности грешке ϵ које настају када се једначина [5] замени једначином [7]. И у овом случају

ТАБЕЛА II TABLE

*Вредности грешке ϵ које настају када се једначина [5] замени са једначином [7].
The value of the error which appears when Eq. [5] is replaced by Eq. [7].*

x	3	4	5	6	7	8	9	10
$\epsilon\%$	3,68	2,07	1,33	0,92	0,68	0,52	0,41	0,33

ће се захтевати да грешка ϵ , која настаје када се једначина [5] замени једначином [7], буде мања од експерименталних грешака. Пошто грешке код ових експеримената зависе пре свега од тачности мерења пре-

сиђења и мерења саме брзине раста, могуће је да при већим вредностима пресиђења и брзине раста, релативне грешке буду мање (тачност мерења пресиђења нпр. код раствора, зависи од апсолутне грешке ваге и апсолутне грешке мерења температуре, а слично је и са мерењем брзине раста). Из тог разлога у зависности од тачности вођења експеримента узећемо вредности за x од које ћемо сматрати да важи линеарна зависност дата једначином [7].

Обласи „2”

Посебно интересантан део криве линије која је дата једначином [5] је баш средњи део (област „2”), који се може, као што ћемо сада показати, апроксимирати правом линијом. Та права, међутим, не пролази кроз координатни почетак (разлика у односу на област „3”) и дата је једначином:

$$r_2 = ax + b. \quad [8]$$

Први извод криве (једначина 5) у области „2” не мења много своју вредност и ако су те промене веће него у области „3”. За $x=0,7$, нпр. $r'=1,0425$, а затим r' постепено расте до превојне тачке $x=1,0872$, када је $r'=1,105$, а после тога опада и тежи јединици (табела III). Одсечак

ТАБЕЛА III TABLE

*Први извод (r') једначине [5].
First derivative (r') from Eq. [5].*

x	0,7	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	5,0
r'	1,04	1,10	1,09	1,06	1,04	1,03	1,02	1,01

x_1 , који прави тангента криве у области „2” на апсцисној оси варира у релативно уским границама (табела IV). Максимална вредност за x_1 је при $x=1,0872$.

ТАБЕЛА IV TABLE

*Вредности одсечка x_1 .
The values of intercept x_1 .*

x	0,7	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
x_1	0,281	0,310	0,295	0,260	0,226	0,197	0,174	0,156

Посебно мала одступања праве (једначина 8) од криве (једначина 5) у области „2” могу се добити ако се апроксимира само део криве линије. У том случају добићемо следеће вредности за константе a и b , и одсту-

пања ϵ те праве од криве линије за различите вредности x (табела V). x_0 је одсечак који прави та права на x оси.

ТАБЕЛА V TABLE

*Вредности константи a и b , одсечак x_0 и грешке ϵ у различитим областима x .
The values of the constants a and b , the intercept x_0 and the errors ϵ in various ranges of x .*

Област x	a	b	x_0	$\epsilon \max\%$	
0,55–0,80	1,026	–0,280	0,270	–1,069	при $x=0,55$
0,80–2,00	1,090	–0,327	0,300	0,425	при $x=0,85$
0,55–5,00	1,045	–0,259	0,248	9,870	при $x=0,55$
0,55–6,00	1,036	–0,241	0,232	14,541	при $x=0,55$
0,80–5,00	1,042	–0,248	0,238	7,742	при $x=0,80$
0,80–6,00	1,034	–0,230	0,222	9,983	при $x=0,80$

Параметри a и b добијени су из услова да је средња квадратна грешка на том сегменту минимална.

ДИСКУСИЈА

Уз помоћ ових разматрања могуће је на основу експерименталних података проценити да ли се процес раста поковава В.С.Ф.-кривој линији или не, односно да ли је то процес спиралног раста који се одиграва површинском дифузијом. Затим је могуће за интервал пресићења у коме су вршена мерења брзине раста закључити да ли треба очекивати све три области или не и при којим вредностима пресићења треба да се појаве поједине области. Такође је могуће да се са приличном тачношћу одреде вредности карактеристичних параметара C и σ_1 . Облик криве R - σ , који се добија на основу експеримената, приказан је на сл. 2. Као што се види том приликом није добијен део криве „3” који је практично права линија која пролази кроз координатни почетак. То је најчешћи случај при експерименталном раду.

Апроксимацијом криве у области „2” правом, лако се може доћи до одсечка σ_0 који та права одсеца на апсцисној оси. Пошто је $x_0 = \frac{\sigma_0}{\sigma_1}$, σ_1 се може лако израчунати ако се из табеле V узме одговарајућа вредност за x_0 . Када је део криве који се апроксимира правом линијом мали и сасвим близу делу криве за који важи квадратна зависност, узећемо вредност за x_0 која одговара за $0,55 \leq x \leq 0,8$, односно $0,8 \leq x \leq 2$. Уколико је тај део велики, узећемо вредност за x_0 која одговара за $2 \leq x \leq 6$. На основу тако добијене вредности за σ_1 можемо да видимо да ли смо добро проценили област за x у којој смо вршили апроксимацију и по потреби да поново израчунамо σ_1 са другом вредношћу за x_0 . Ако се при експерименталном одређивању зависности брзине раста R од пресићења σ , појави праволинијски део криве из области „3” и то довољне

дужине, константа C се може лако одредити као коефицијент правца те праве линије. Уколико то није случај константа C се може одредити на следећи начин.

Коефицијент правца a праве која апроксимира криву у области „2” може се искористити за израчунавање константе C на следећи начин. На основу израчунате вредности за σ_1 можемо закључити у којој области x се налази део „2” криве, а преко тога из таблице V узимамо вредности за a . Пошто је:

$$C_2 = aC, \quad [9]$$

где је C_2 коефицијент правца праве која апроксимира криву у области „2” у систему $R-\sigma$. C_2 можемо да одредимо графичким путем са дијаграма, па из једначине [9] долазимо до вредности за C .

Количник C/σ_1 може да се одреди на други начин, ако се искористе само експериментални подаци који се односе на део криве која задовољава квадратну зависност

$$R = A\sigma^2, \quad [10]$$

где је $A=C/\sigma_1$. Ако једначину [10] логаритмујемо и представимо графички, $\log A$ ће бити једнак одсечку на координатној оси.

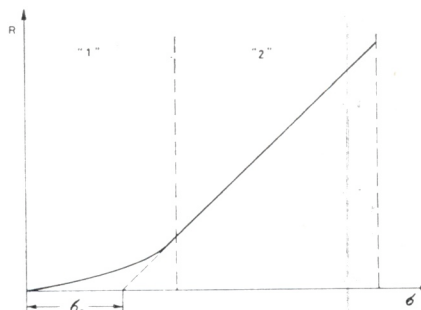
Количник C/σ_1 је овде израчунат на основу дела криве линије у коме важи квадратна зависност (област „1”) а раније смо показали одређивање константи σ_1 и C на основу дела криве где важи приближно линеарна зависност (област „2”). Уколико не постоји слагање између вредности C/σ_1 израчунатих по једном и другом поступку, без обзира што код криве имамо прво приближно квадратну, а затим приближно линеарну зависност, то значи да се процес раста кристала не одвија по моделу В.С.Ф. за процес раста кристала који је контролисан површинском дифузијом. Процес раста кристала се у том случају одиграва по неком од других механизма који такође могу да дају сличан облик криве линије.

Међутим, ако постоји слагање између вредности за C/σ_1 израчунате по једном и другом поступку, то значи да се процес раста одиграва по моделу који су дали В.С.Ф. за раст који се одвија површинском дифузијом.

Тако добијене вредности за константе σ_1 и C могу се користити као дефинитивне вредности или као полазне вредности за неки итеративни поступак утањчавања на рачунској машини. Међутим, разлике у вредностима које се добијају изложеним поступком и применом рачунске машине су мале ако су растурања експерименталних резултата мала.

На основу добијене вредности σ_1 за неку материју могуће је закључити да ли се у оквиру опсега пресићења у коме је рађено могу очекивати сва три дела криве и са којом тачношћу. Ако је рађено у области пресићења где је σ мало у односу на σ_1 ($\sigma \leq 0,5\sigma_1$) можемо очекивати само квадратну зависност, наравно под условом да је процес контролисан површинском дифузијом. Код експеримената код којих се σ креће од 0 па до приближно $5\sigma_1$ добиће се поред квадратне зависности и део криве који се лако може заменити правом (сл. 2).

Код материја код којих је σ_1 веома мало, већ при сасвим малим вредностима пресићења налазимо се у области где је $\sigma > 5\sigma_1$ па имамо линеарну зависност $r \approx x$ или $R \approx C\sigma$.



Слика 2 Figure
Зависности између брзине раста R и
пресићења σ .
Rate of growth R versus supersaturation σ .

У овим случајевима веома је тешко извести прецизна мерења брзине раста при веома малим вредностима σ , када је $\sigma < 0,5\sigma_1$, па је према томе изузетно тешко и добити део криве „1”, а такође и запазити одступања дела криве „2” од дела „3”. Ако се узме у обзир и природа процеса раста кристала постаје јасно зашто се најчешће при експерименталном раду добијају само поједини делови криве.

Да би детаљно испитали област где влада квадратна зависност, мора се почети од малих вредности x (не већи од 0,1) пошто се та област завршава већ код $x=0,5$ ($\sigma=0,5\sigma_1$).

Да би детаљно испитали област где имамо приближну праву која пролази кроз координатни почетак најчешће је потребно испитати област од $x=5$ до $x=10$ ($\sigma=5\sigma_1$; $\sigma=10\sigma_1$).

Сасвим је јасно да је веома тешко испитати прецизно процес раста у тако широкој области пресићења. Потребно је да се пресићење промени за фактор 10^2 .

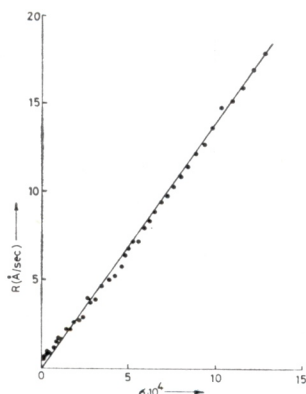
Најчешће имамо случај да ако кристал расте мерљивом брзином при пресићењу $\sigma=0,1\sigma_1$, тада је веома тешко или немогуће прецизно мерити брзину раста при пресићењу $\sigma=5\sigma_1$ до $\sigma=10\sigma_1$. Узрок за то може да буде нуклеација и поликристални раст, немогућност добијања тако великих пресићења или неки други разлози.

Такође, ако су пресићења реда величине $\sigma=5\sigma_1$ до $\sigma=10\sigma_1$ приступачна за испитивање, онда је најчешће при малим пресићењима реда $\sigma=0,1\sigma_1$ веома тешко радити, било због екстремно мале брзине раста или због тешкоћа које се појављују при прављењу тако малих пресићења.

ПРИМЕНА

Веома добар пример за случај када су мерења извршена у области $\sigma > 5\sigma_1$ (а то је могуће само код материја код којих је σ_1 мало) су мерења која су извршена на KCl (4) (сл. 3). Пошто на овом дијаграму имамо само линеарни део (област „3”), могуће је одредити коефицијенат правца те праве C и проценити максималну вредност за σ_1 , ако се претпостави

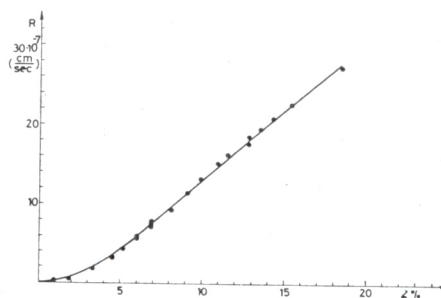
да се процес раста одиграва механизмом површинске дифузије. Међутим треба имати на уму да се само на основу овог дела криве не може тврдити да се процес одиграва површинском дифузијом.



Слика 3 Figure
Брзина раста R KCl у функцији пресићења σ . (H. B. Klein Haneveld, ref. 4).
Rate of growth R of KCl versus supersaturation σ (H. B. Klein Haneveld, ref. 4).

Ако се претпостави да је $\sigma_1 = 2 \cdot 10^{-4}$, квадратна зависност требало би да важи до $\sigma = 1 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\sigma}{\sigma_1} \leq 0,5 \right)$, што се на дијаграму не може да констатује. Значи да је $\sigma_1 < 2 \cdot 10^{-4}$, међутим колико је не може се проценити пошто део криве који је за то неопходан недостаје.

Веома често при одређивању зависности $R-\sigma$ долази се до типа криве која је престављена на сл. 2. Такви резултати нам могу много више да кажу о механизму раста, као што је то већ објашњено. За пример могу да нам послуже мерења која су извршена на сахарози (10) (Сл. 4).



Слика 4 Figure
Брзина раста R сахарозе у функцији пресићења σ . (А. Валчић, реф. 10).
Rate of growth R of sucrose versus supersaturation σ . (A. Valčić, ref. 10).

Повлачењем праве кроз тачке у области где имамо приближно линеарну зависност (област „2”) може се одредити коефицијент правца те праве C_2 и њен одсечак на апсцисној оси σ_0 и они износе $C_2 = 1,75 \cdot 10^{-5}$ [cm/s] и $\sigma_0 = 2,5-2,8 \cdot 10^{-2}$. σ_1 може лако да се одреди користећи се табелом V, пошто је $x_0 = \frac{\sigma_0}{\sigma_1}$. За област $0,8 \leq x \leq 2$ $x_0 = 0,30$ па је $\sigma_1 = 8,83 \cdot 10^{-2}$. На основу одређене вредности за C_2 , користећи једначину [9] и вредности за a из табеле V за интервал $0,8 \leq x \leq 2$, могуће је одредити C и она износи $C = 1,61 \cdot 10^{-5}$ [cm/s].

Ако се искористи само део криве где влада квадратна зависност једначина [10] и представи у систему $\log R - \log \sigma$, $\log C/\sigma_1$ се добије као одсечак на ординатној оси. Вредност овако добијеног количника је $C/\sigma_1 = 1,41 \cdot 10^{-4}$, што се не разликује много од вредности која се добија када се поделе раније добијене вредности за C и σ_1 , $C/\sigma_1 = 1,82 \cdot 10^{-4}$. Слагање ових вредности је потврда да се процес раста одиграва механизмом површинске дифузије.

Вредности за C и σ_1 су израчунате и на електронском рачунару (10) ($C = 1,61 \cdot 10^{-5}$ [cm/s], $\sigma_1 = 8,7 \cdot 10^{-2}$) и не разликују се много од овако приближно одређених вредности.

ЗАКЉУЧАК

Циљ ових истраживања био је да се развију критеријуми на основу којих би се могло одредити да ли се неки процес одиграва механизмом површинске дифузије или не.

Детаљно је анализиран површинско дифузиони модел спиралног раста кристала који су дали В.С.Ф.

Током ове анализе утврђено је до којих вредности пресићења, мерено у јединицама „карактеристичног пресићења”, можемо очекивати приближно квадратну зависност, а такође и од којих вредности пресићења можемо да очекујемо приближно линеарну зависност. Посебно је детаљно испитиван део криве линије између ових двеју области. Утврђено је да се тај део криве линије може да апроксимира правом линијом, само та права не пролази кроз координатни почетак. Овај део је интересантан када се узме у обзир чињеница да се при разматрању експерименталних података често овај део линије замењивао са делом линије који одговара великим пресићењима, а приближно је права линија која пролази кроз координатни почетак. То је доводило до неслагања теорије и експерименталних резултата.

Треба напоменути да зависност између брзине раста и пресићења и у неким другим случајевима може, такође, да буде у почетку квадратна, а затим линеарна. То је случај када је процес раста контролисан нпр. запреминском дифузијом или када је контролисан реакцијом уграђивања у решетку.

ИЗВОД

Детаљно је анализиран површинско дифузиони модел спиралног раста кристала који су дали Burton, Cabrera i Frank. Током ове анализе утврђено је до којих вредности пресићења можемо очекивати приближно квадратну зависност, а такође и од којих вредности пресићења можемо да очекујемо приближно линеарну зависност. Посебно је детаљно испитиван део криве линије између ових двеју области.

• Технолошко-металуршки факултет,
Београд,
Електронски факултет,
Ниш, и
Институт за хемију, технологију
и металургију,
Београд

Примљено 28. јуна 1974

SUMMARY

AN ANALYSIS OF A MODEL OF THE CRYSTAL GROWTH PROCESS

by

ANDREJA V. VALČIĆ, GRADIMIR MILOVANOVIĆ and RASTKO N. ROKNIĆ

The surface diffusion model of spiral crystal growth proposed by Burton, Cabrera and Frank was analyzed in detail. In the course of the analysis it has been established what are the highest values of supersaturation up to which an approximate quadratic dependence can be expected, as well as what are the lowest values of supersaturation above which an approximate linear dependence can be expected.

Faculty of Technology and Metallurgy,
University of Belgrade,
Faculty of Electronics, Niš,
and
Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy,
Belgrade

Received June 28, 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Burton, W. K., Cabrera, N., Frank, F. C., *Phil. Tans. Roy. Soc. London*, **A243**, 299 (1951).
2. Чернов, А. А., *Успехи физ. наук*, **73**, 277 (1961).
3. Morgan, A. E., Dunning, W. J., *J. Crystal Growth*, **7**, 179 (1970).
4. Klein Haneveld, H. B., *Ibid.*, **10**, 111 (1971).
5. Bennema, P., *Ibid.*, **3/4**, 331 (1968).
6. Bennema, P., *Ibid.*, **1**, 287 (1967).
7. Bennema, P., *Phys. Status Solidi*, **17**, 563 (1966).
8. Alfintzev, G. A., Ovsienko, D. E. in "Crystal Growth", ed. by H. S. Peiser, Pergamon Press, Oxford, 1967, p. 413.
9. Elwell, D., Dawson, R. D., *J. Crystal Growth*, **13/14**, 555 (1972).
10. Валчић, А., *Хемијска индустрија* — Индустрија шећера, **28**, бр. 1—2, 33 (1974).