

О САМООРГАНИЗАЦИИ И ПРОФИЛИРОВАНИИ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА В УСЛОВИЯХ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

А.Н. Брызгалов, О.Н. Фалькова, К.Ф. Ахметшин

На примере кварца рассмотрены вопросы, связанные с самоорганизацией и профилированием кристаллов кварца в условиях неравновесной термодинамики.

Ключевые слова: кристаллы, кварц, неравновесная термодинамика, самоорганизация, профилирование, формирование.

Самоорганизация и хаос - это основные структурные характеристики процесса кристаллизации. В них проявляется противоборствующий характер тенденции к порядку в условиях неравновесной термодинамики. В представленной работе с этих позиций рассматривается формирование кристаллов кварца, которые выращивали в автоклавах - сосудах высокого давления в содовом растворе в неравновесных термодинамических условиях: в нижней зоне автоклава размещался исходный материал - шихта, а в верхней с более низкой температурой - затравочные кристаллы. В зоне растворения шихты раствор насыщается кристаллообразующим веществом, которое в растворе находится в беспорядочном состоянии. Под действием разности температур и плотности раствор перемещается из зоны растворения в зону роста, где он становится пересыщенным. Избыток вещества выделяется из раствора, попадает на поверхность затравочного кристалла, диффундирует и встраивается в его решетку в определенном порядке. Проявляются два процесса: диффузионный, определяющий доставку вещества к кристаллу, и кинетический, обуславливающий встраивание вещества в решетку кристалла.

Система кристалл - раствор открытая и происходит поглощение энергии извне. Оба процесса, растворение и кристаллизация подчиняются второму началу термодинамики, который определяет вероятность протекания процесса и связан с энтропией: в зоне растворения энтропия возрастает, а в зоне роста уменьшается. Согласно уравнению Больцмана изменение энтропии в процессе кристаллизации пропорционально отношению термодинамических вероятностей кристалла и раствора:

$$\Delta S = k \ln \frac{W_k}{W_p}.$$

Формирование кристалла на затравочных кристаллах проходит в две стадии: регенерации и собственного роста. На стадии регенерации нарастание кристалла проходит с большой скоростью по плоскостям с высокой поверхностной энергией, в частности $c - (0 \ 0 \ 0 \ 1)$, $+n - (1 \ 1 \ \bar{2} \ 0)$, $-n - (\bar{1} \ \bar{1} \ 2 \ 0)$, $s - (1 \ 1 \ \bar{2} \ 1)$ и $x - (1 \ 5 \ \bar{6} \ 1)$. Пирамиды регенерационных поверхностей постепенно вытесняются гранями с минимальной поверхностной энергией $R - (1 \ 0 \ \bar{1} \ 1)$, $r - (0 \ 1 \ \bar{1} \ 1)$. В дальнейшем формирование проходит нарастанием по медленно растущим граням ромбоэдров. Нарастанием по ромбоэдрам и граням тригональной призмы формируются грани гексагональной призмы $(1 \ 0 \ \bar{1} \ 0)$; кристалл принимает стационарную форму.

Скорость роста кристалла пропорциональна изменению энтропии. Согласно [1,2]

$$\frac{dS}{dt} = \int \sigma dV,$$

где $\int \sigma dV$ - полный поток энтропии по всему объему системы. Учитывая, что $\sigma = \frac{1}{T} \sum x_i y_i$, где T - температура, x_i - движущая сила, y_i - поток массы. В свою очередь, $x_i = \Delta \mu$, где $\Delta \mu = \mu_p - \mu_k$ - разность химических потенциалов кристаллообразующих частиц в растворе и на

растущей поверхности кристалла, $\beta(\rho, \varphi)$ - кинетический коэффициент встраивания частиц в решетку кристалла, ρ и φ - полярные координаты растущей поверхности. Получим уравнение

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum \beta \Delta \mu^2$$

Для поверхностей, нарастающих на стадии регенерации, коэффициенты встраивания частиц в решетку имеют большую величину, а потому переход от неупорядоченного расположения частиц в растворе в упорядоченное состояние в кристалле на стадии регенерации проходит с большой скоростью. В этом проявляется первый принцип Ле-Шателье, когда система стремится быстрее сбросить энергию [2].

Следовательно, скорость роста кристалла и поток энтропии зависят от коэффициента β - встраивания частиц в решетку на поверхности кристалла, состояние которой определяется кристаллографической ориентировкой и величиной $\Delta \mu$. Значение β можно определить из уравнения $\beta = \frac{\Delta \rho}{\Delta c} v$, где $\Delta \rho$ - разность плотностей кристалла и раствора, $\Delta c \approx \gamma \Delta T$ - пересыщение раствора, v - скорость роста грани.

Из [5] следует, что предельная скорость нарастания по грани $(0 \ 0 \ 0 \ 1)$ составляет 0,4 мм/сут, по грани $+n$ - 0,2 мм/сут, по $-n$ - 0,15 мм/сут. Нарастание по граням стационарной формы: по $(1 \ 0 \ \bar{1} \ 1)$ в 5,5 раз, по $(0 \ 1 \ \bar{1} \ 1)$ в 5,6 раз, и по грани $(1 \ 0 \ \bar{1} \ 0)$ в 11 раз меньше, чем по грани $(0 \ 0 \ 0 \ 1)$. Тогда при $\Delta \rho \approx 2 \text{ г/см}^3$, $\Delta T = 10$ и $\gamma \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$ получим следующие значения: $\beta_c \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ см/с}$, $\beta_R \approx 6 \cdot 10^{-6} \text{ см/с}$, $\beta_m \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ см/с}$. Нарастание по граням стационарной формы роста проходит со скоростью на порядок ниже, чем по поверхностям стадии регенерации.

Для потока с незначительным отклонением от стационарного состояния имеем:

$$\delta \int \sigma dV = 0, \text{ т. е. } \frac{d^2 S}{dt^2} = \min,$$

где δ - знак вариации. Полная скорость производства энтропии с учетом, что при постоянной скорости роста увеличение поверхности пропорционально квадрату времени, составляет [2]

$$\frac{dS}{dt} = \frac{t^2 \Delta \mu^2}{T} f \iint \beta d(\rho, \varphi).$$

В процессе роста скорость производства энтропии возрастает и кристалл должен приобрести форму с минимальной поверхностной энергией, препятствующую скорости возрастания энтропии. В этом случае подинтегральное выражение уравнения должно стремиться к минимуму.

У кристаллов кварца в процессе регенерации формируются поверхности с гранями минимальной поверхностной энергией $R - (1 \ 0 \ \bar{1} \ 1)$, $r - (0 \ 1 \ \bar{1} \ 1)$ и $m - (1 \ 0 \ \bar{1} \ 0)$, которые устойчивы к изменениям условий роста. Следовательно, при отклонении системы от стационарного состояния в ней возникают изменения, возвращающие систему в прежнее состояние согласно второму принципу Ле-Шателье.

Полученное выражение для изменения скорости энтропии в процессе роста кристалла является аналогом уравнения Гиббса-Кюри для равновесного состояния системы кристалл - раствор, определяющим конечную форму роста кристалла:

$$\sum \sigma_i S_i = \min, \quad V = \text{const},$$

где σ - удельная поверхностная энергия, S - площадь соответствующей грани, V - объем кристалла. Преимущество уравнений неравновесной термодинамики в том, что они отражают последовательность формирования внешней формы кристаллов с переходом от неустойчивой формы к устойчивой.

Образование стационарной формы роста лежит в основе самосовершенствования и профилирования кристаллов.

В случае зарастания внутренних полостей кристалла подинтегральное выражение должно стремиться к максимуму, принимая вид [4]:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{t^2 \Delta\mu^2}{T} f \iint \frac{1}{\beta} d(\rho, \varphi).$$

Таким образом, внешняя форма кристаллов ограничивается плоскостями с минимальной поверхностной энергией, а внутренняя полость зарастает поверхностями с максимальной скоростью роста.

Профилирование внешней формы кристаллов кварца и зарастание полостей

Рассмотрим несколько случаев формирования кристаллов на плоской затравке среза (0 0 0 1).

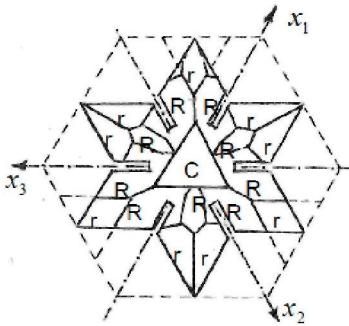


Рис. 1. Формирование кристалла в виде шестиконечной звезды, контуры которой совпадают с пассивными гранями (1 0 1̄ 0)

1. Из пластинки среза (0 0 0 1) вырезана затравка в виде шести лучевой звезды, контуры которой совпадают с плоскостями (1 0 1̄ 0). На поверхности пластинки выполнены надрезы по трем направлениям параллельно пассивным граням (1 0 1̄ 0). В результате поверхность затравки разделится на ромбовидные ячейки, каждая из которых в процессе роста будет формироваться независимо от других гранями ромбоэдров (рис. 1).

Вырезано шесть полостей параллельно граням *m*. По мере роста кристалла три полости в положительном направлении оси *x* за счет трапецоэдра (1 5 6̄ 1) зарастают.

2. Используется затравка в виде кольца. Нарастанием по граням тригональной призмы +*n* и -*n* кристалл в плоскости

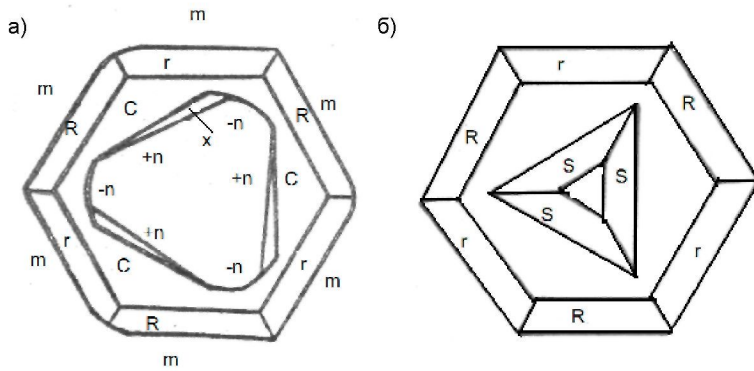


Рис. 2. Зарастивание кристалла в форме кольца:
а) начальный этап зарастивания; б) конечный этап зарастивания

(0 0 0 1) приобретает гексагональную внешнюю форму с гранями *r*, к которым примыкают грани *г* и *R*.

Во внутренней полости кристалла образуются грани тригональной призмы +*n* и -*n*, к которым примыкают грани *s* и *x*. По мере роста кристалла полость постепенно зарастает активными гранями (рис. 2). Таким образом, внешняя форма кристалла образована гранями стационарной формы с минимальной поверхностной энергией, а внутренняя полость зарастает гранями с высокой поверхностной энергией.

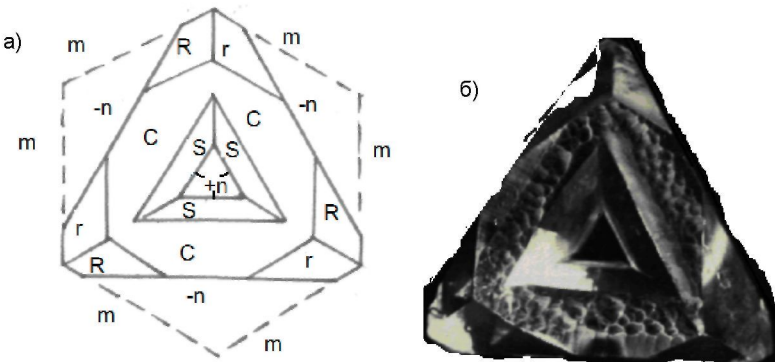


Рис. 3. Формирование кристалла на затравке треугольной формы:
а) схематичный рисунок; б) внешний вид

3. Затравка имеет треугольную форму. Внутренние стороны затравки совпадают с гранями +*n*, а внешние с -*n*. Скорость нарастания по внутренним граням в 1,3 раза больше, чем по внешним. На внутренние грани опираются активные поверхности дипирамиды *s* - (1 1 2̄ 1). Нарастанием по граням отрицательной

тригональной призмы $-n$ формируются пассивные грани $m - \begin{pmatrix} 1 & 0 & \bar{1} & 0 \end{pmatrix}$ и гексагональная форма кристалла. На внутренние поверхности опираются грани трапецоэдра x . Внутренняя полость кристалла постепенно зарастает нарастанием по активным поверхностям $+n$ и x (рис. 3). Таким образом, внешняя форма кристалла независимо от геометрической формы затравки на последней стадии формируется медленно растущими гранями, а внутренняя полость зарастает быстро растущими гранями.

Литература

1. Пригожий, И. Введение в термодинамику необратимых процессов // И. Пригожий. - М: Изд-во иностр. лит., 1960. - 118 с.
2. Трейвус, Е.Б. Термодинамическая трактовка неравновесных форм кристаллов / Е.Б. Трейвус // Кристаллография. - 1967. - Т. 12. - Вып. 3. - С. 508-509.
3. Брызгалов, А.Н. Зависимость дефектности кристаллов кварца от геометрической формы затравки / А.Н. Брызгалов, В.В. Мусатов // Физика кристаллизации: сб. науч. тр. - Тверь: ТГУ, 1999. - С. 104-108.
4. Брызгалов, А.Н. Связь между неравновесными формами роста и растворения кристаллов кварца / А.Н. Брызгалов, В.В. Мусатов // Физика кристаллизации: сб. науч. тр. - Тверь: ТГУ, 1999. - С. 45-48.
5. Брызгалов, А.Н. Свойства и дефекты оптических кристаллов (кварц, корунд, гранат): автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук / А.Н. Брызгалов. - Уфа, 1998. - 32 с.
6. Совершенство, физические свойства и самоорганизация кристаллов кварца / А.Н. Брызгалов, А.В. Фокин, В.В. Мусатов, О.Н. Фалькова // Мир минералов, кристаллов и наноструктур. - Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2008. - С. 258-266.

Поступила в редакцию 3 марта 2009 г.

ON SELF-ORGANISING AND PROFILING OF QUARTZ CRYSTALS IN CONDITIONS OF NON-EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS

By the example of quartz the article considers the issues of quartz crystal self-organization and profiling in conditions of non-equilibrium thermodynamics.

Keywords: crystals quartz, non-equilibrium thermodynamics, self-organization, profiling, formation.

Bryzgalov Aleksandr Nikolaevich - Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Брызгалов Александр Николаевич - доктор физико-математических наук, профессор, кафедры общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

Falkova Olga Nikolaevna - Post-Graduate Student, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Фалькова Ольга Николаевна - аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: falkovaon@mail.ru

Akhmetshin Konstantin Flyurovich - Post-Graduate Student, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Ахметшин Константин Флюорович - аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: axmox@ya.ru