

Ю. В. МНЮХ, Н. А. ПАНФИЛОВА

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ В МОНОКРИСТАЛЛЕ

(Представлено академиком П. М. Лифшицем 12 VII 1974)

Зародышеобразование в твердом теле неотделимо от общей проблемы зарождения любой фазы внутри другой. Количество работ по данной теме значительно, но точно установленных фактов мало (¹⁻⁴). Исключение представляют данные о гетерогенном механизме зарождения. Гомогенное зарождение считается возможным, но не доказано. Исследуются слишком сложные объекты (поликристаллы и сплавы), в результате чего проверка правильности теорий оказывается затруднительной. Параметром при сравнениях теории с экспериментом является скорость возникновения зародышей. Вопрос о природе «каталитических центров» остается открытым; полагают, что ими могут быть границы зерен, их ребра и вершины, инородные частицы, дислокации, различные точечные дефекты. Так, Кан (⁵) оценивает понижение барьера зародышеобразования за счет уничтожения упругой энергии линейной дислокации. При изучении кристаллизации жидкости прибегали к тщательным опытам с изолированными капельками очень чистых веществ, но систематических наблюдений, которые относились бы к зарождению новой кристаллической фазы в индивидуальных одноконтентных монокристаллах, нет. А именно они являются теми простейшими объектами, на которых можно безошибочнее выяснить вопросы зародышеобразования. Эти соображения определили подход, используемый в настоящей работе. Предлагаемые новые ответы на ряд принципиальных вопросов зародышеобразования уже не столь априорны, так как согласуются с приводимыми экспериментальными фактами, а также с конкретным механизмом структурной перестройки решеток (^{6, 7}).

Сводка экспериментальных данных. Мы вынуждены ограничиться сжатой сводкой наблюдений и экспериментов (полученных на *n*-дихлорбензоле (ПДБ) и др. молекулярных кристаллах размером 0,2–2 мм).

1. В прозрачных ограненных монокристаллах число возникающих зародышей так мало, что уместнее говорить о вероятности возникновения одного зародыша, чем о числе зародышей в них.

2. Зародыши обычно возникают в дефекте решетки, видимом в оптическом микроскопе; в ряде случаев удается предсказать, в какой точке кристалла он появится. Другие данные указывают, что зародышеобразование является гетерогенным всегда.

3. Зародыш может многократно возникать в одном и том же месте.

4. Поверхность кристалла не является тем дефектом решетки, который способствует зародышеобразованию.

5. В кристаллах высокого качества вызвать самопроизвольный переход изменением температуры невозможно. Если кристаллы ПДБ оценить визуально по их совершенству в 5-балльной шкале, где балл 1 присвоен самым несовершенным, которые еще можно признать монокристаллами, а балл 4 — самым совершенным среди выращенных за несколько дней из раствора без контроля температуры, то оказывается, что в кристаллах балла 4 вызвать фазовый переход нагреванием * не удается: низкотемпературная форма практически стабильна вплоть до $T_{пл}$.

* Температуры: равновесия фаз $T_0=30,8^\circ\text{C}$, плавления $T_{пл}=53,2^\circ\text{C}$.

6. Температурная задержка начала перехода $\Delta T_3 = T_3 - T_0$, где T_3 — температура возникновения зародыша, тем больше, чем совершеннее кристалл (рис. 1). Отжиг кристалла повышает ΔT_3 .

7. Полиморфный переход может быть вызван внесением «искусственного» дефекта путем слабого укола. В кристаллах балла 4 этим способом можно вызвать фазовый переход, который в противном случае не происходит (п. 5), в кристаллах балла 3 и 2 — понизить ΔT_3 .

8. Существует пороговая величина температурной задержки начала перехода, $\Delta T_{3, \min}$; определять ее следует на кристаллах самого низкого качества (рис. 1).

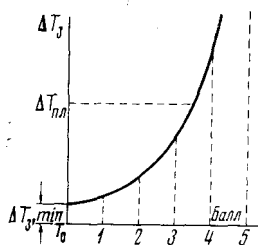


Рис. 1

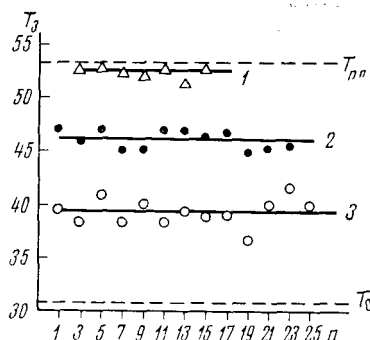


Рис. 2

Рис. 1. Задержка начала полиморфного перехода (возникновения первого зародыша другой фазы) ΔT_3 в зависимости от визуально оцениваемого в 5-балльной шкале совершенства кристаллов

Рис. 2. Повторяемость температуры начала фазового перехода T_3 в условиях, когда зародыш всякий раз возникает в прежней точке (том же дефекте) кристалла. В каждом дефекте, играющем роль центра кристаллизации, «закодирована» своя, присущая только ему, температура T_3 . n — порядковый номер перехода. Представлены графики для трех монокристаллов ПДБ

9. В дефекте решетки, являющемся центром кристаллизации, «закодирована» температура возникновения зародыша T_3 (и ΔT_3). Это иллюстрирует рис. 2, содержащий три ряда измерений на монокристаллах одного вещества. В каждом образце многократно вызывали начало перехода в высокотемпературную фазу в одной и той же точке, регистрируя T_3 и возвращая в исходную фазу. Пока зародыш возникает в данном дефекте решетки, температура T_3 остается той же самой. Другому центру кристаллизации соответствует другая температура T_3 . Экспериментальный разброс не превышает ошибки опыта.

10. В дефекте решетки, являющемся центром кристаллизации, «закодирована» индивидуальная ориентация решетки новой фазы (рис. 3). Как показано ранее ⁽⁸⁾, многие полиморфные переходы характеризуются тем, что кристаллы дочерней фазы иррационально и случайно ориентированы в исходном кристалле, так же как и по отношению один к другому. Новое утверждение сводится к следующему: информация об ориентации дочернего кристалла заранее содержится в структуре дефекта; по отношению к нему данная ориентация воспроизводима (явление «ориентационной памяти»); индивидуальность ориентации каждого дочернего кристалла есть следствие (и свидетельство) неповторимости структуры каждого такого дефекта.

11. Дефект решетки, служащий центром кристаллизации, обладает устойчивостью. Имеется в виду некоторая устойчивость во времени и к различным воздействиям таким, как изменение поля внутренних напряжений (сопутствующих любому полиморфному переходу), умеренный отжиг, прохождение фазовой границы в обратном направлении. Эта устойчивость обеспечивает повторение места возникновения, температуры возникновения и ориентации зародыша, о которых говорилось выше. Но следует от-

метить и возможность исчезновения дефекта в результате указанных воздействий или утраты им роли центра кристаллизации.

Детерминированность зародышеобразования. Важной выявленной особенностью картины зародышеобразования является то, что еще до перехода predeterminedены: а) место возникновения зародыша, б) температура возникновения зародыша T_z , в) число, местонахождение и температуры T_z всех потенциальных центров кристаллизации, г) пространственная ориентация каждого реального и потенциального зародыша. Обращает на себя внимание, как мало вероятностного в ситуации,

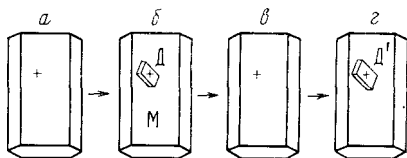


Рис. 3

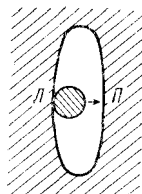


Рис. 4

Рис. 3. Повторяемость формы и ориентации дочернего кристалла Д при условии возникновения зародыша в одном и том же дефекте решетки: а — исходный кристалл М с локальным дефектом (+); б — возникновение и рост Д; в — полный возврат в исходную фазу; г — начало повторного перехода: Д' дублирует огранку и ориентацию Д; а, в — T_z , б, г — T_z

Рис. 4. Понижение энергии активации перехода молекул с одной стенки (Л) микрополости на другую (П) за счет притяжения последней, если параметры микрополости оптимальны. Предполагается, что схема отражает принцип, лежащий в основе молекулярного механизма зародышеобразования в кристалле

когда зародыш воспроизводимо возникает в той же точке, в той же индивидуальной ориентации, при одной и той же свойственной только ему температуре. Далеким от реальности оказываются не только представление о флуктуационном зарождении в случайной точке, но и о флуктуационном зарождении на одном из многочисленных равноправных дефектов.

Неосуществимость гомогенного зарождения. Приведенные выше и другие данные указывают на то, что утверждение о преобладании гетерогенного зарождения над гомогенным может быть заменено более категоричным: гетерогенное зарождение является единственно возможным. Этот вывод подкрепляется фактом, что даже двумерное зарождение на уже существующей фазовой границе, барьер которого много ниже, не может осуществляться в отсутствие решеточных дефектов (⁷).

В соответствии с этим экспериментальным заключением, гомогенное зарождение представляется неосуществимым также и с точки зрения контактной модели фазовой границы (⁶, ⁷). Контактная поверхность раздела фаз является как бы сеткой «полувакансий», что эквивалентно удалению с поверхности зародыша $1/2$ толщины окружающего молекулярного слоя. Возникает вопрос об источнике необходимого свободного пространства (вероятно, эквивалентного десяткам вакансий) в идеальной решетке, где все связи уравновешены. Без численных оценок ясно, что упругая энергия «раздвигания» решетки для создания указанного пространства слишком велика. Возникает предположение, что условием зародышеобразования в решетке является дефект в форме микрополости.

Оптимальная микрополость — необходимое условие возникновения зародыша. Структура центра гетерогенного зарождения — один из центральных вопросов зародышеобразования в твердых телах. Приведенные экспериментальные данные позволяют сделать ряд заключений как негативного, так и позитивного характера.

Негативные заключения. 1) Искомый тип решеточных дефектов — не инородные включения, так как этому противоречат пункты 6, 7,

11 и некоторые другие данные. 2) Это не линейные дислокации и не вакансии, ибо иначе нельзя объяснить такие факты, как: а) невозможность спонтанного зародышеобразования в кристаллах, хотя весьма совершенных, но безусловно содержащих большое количество указанных дефектов (п. 5), в то время как внесение дефекта извне вызывает переход (п. 7); б) многократно повторяющееся зарождение в одной точке (п. 2 и 3), в то время как множество равноценных дислокаций и вакансий распределено по объему; в) относительная устойчивость центра кристаллизации (п. 11), в то время как дислокации и вакансии лабильны и несомненно будут менять местоположение под действием напряжений, сопутствующих переходам, г) «закодированный» в центре кристаллизации большой объем информации (п. 9 и 10), каковой не может содержаться в дефектах этого типа. 3) Это не поверхность кристалла (п. 4).

Позитивные заключения основаны на пунктах 1, 9, 10 и 11 и представляются ответами на вопрос: что можно сказать о характере дефектов на основании того, что они крайне редки, что каждый относительно устойчив и содержит строго определенную, воспроизводимую индивидуальную информацию большого объема? Очевидно, то, что структура каждого дефекта в определенной степени индивидуальна и то, что он не так мал как, скажем, вакансия, ибо должен описываться достаточным числом «элементов кода», чтобы вмещать указанную информацию. В то же время лишь относительная, а не полная устойчивость дефекта указывает, что он не является макроскопическим.

Всем требованиям отвечает решеточный дефект в виде микрополости (конгломерата вакансий) оптимальных размеров и формы. Она снимает вопрос о непомерно больших внутренних напряжениях, препятствующих зародышеобразованию; она может обладать необходимой степенью позиционной и структурной устойчивости; вариации ее размеров и формы могут обеспечивать «кодирование» большого объема информации; обладая поверхностью, она уменьшает затрату энергии на возникновение поверхности раздела зародыш — среда. Ясно, почему размеры микрополости не должны быть слишком малы. Но они не должны быть и слишком велики: против больших размеров говорят ее (микрополости) не полная устойчивость и то, что поверхность кристалла не обеспечивает условий для зародышеобразования. Причину мы усматриваем в том, что только оптимальный размер микрополости решает проблему минимума энергии активации E_a перехода молекул от материнской фазы к зародышу. Принцип полиморфного перехода на контактной фазовой границе, сформулированный в (7) как «сублимация в поле отрывающих сил», обеспечивает минимальную величину E_a . Этот же принцип сохранится и при зародышеобразовании, если полость достаточно мала, чтобы при формировании зародыша перебрис молекул со стенки I на стенку II стимулировался притяжением со стороны II (рис. 4).

Зародышеобразование в оптимальной микрополости связывает воедино механизмы возникновения зародыша и перестройки решеток на фазовой границе. К тому же вряд ли можно представить себе структуру решеточного дефекта, которая дала бы больше энергетических преимуществ при зародышеобразовании и так успешно согласовалась с опытными данными.

Институт биологической физики
Академии наук СССР
Пушкино-на-Оке Московской обл.

Поступило
27 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. C. Russell, In: Phase Transformations, Am. Soc. Met., London, 1970, p. 249.
² R. B. Nicholson, *ibid.*, p. 269. ³ D. Turnbull, In: Materials Research in the NATO Nations, 1963, p. 55. ⁴ Дж. У. Кристиан, В сб.: Физическое металловедение, в. 2, М., «Мир», 1968, стр. 227. ⁵ J. W. Cahn, Acta Met., v. 5, 168 (1957). ⁶ Ю. В. Мнюх, ДАН, т. 201, 573 (1974). ⁷ Yu. V. Mnyukh, N. A. Panfilova, J. Phys. Chem. Solids, v. 34, 159 (1973). ⁸ Yu. V. Mnyukh, N. N. Petropavlov, *ibid.*, v. 33, 2079 (1972).