

6. *Задумкин, С.Н.* Простой метод расчета поверхностной энергии и поверхностного натяжения ионных кристаллов / Задумкин С.Н., Темроков А.И. // Известия ВУЗов. Физика. – 1968. – № 9. – С. 40.
7. *Жарков, В.Н.* Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. / В.Н. Жарков, В.А. Калинин. - М.: Наука, 1968. – 430 с.
8. *Карпенко, С.В.* Оптический пробой щелочно-галлоидных кристаллов / Карпенко С.В., Темроков А.И. // Оптика и спектроскопия. – 2003. – Т. 94. – № 3. – С. 389-395.
9. *Таова, Т.М.* О предельной оптической прочности прозрачных диэлектриков / Т.М. Таова, А.И. Темроков, А.Ю. Кишуков. // Воздействие мощных потоков энергии на вещество / Под ред. В.Е. Фортова и др. – М.: ИВТАН, 1992. – С. 66.
10. *Карпенко, С.В.* О состоянии конденсированного вещества с отрицательной поверхностной энергией / С.В. Карпенко, А.И. Темроков, А.П. Савинцев. // Тр. Межд. симп. «Упорядочение в металлах и оксидах» (ОМА-2003). – Ростов н/Д: Изд-во РГПУ, 2003. – С. 148-151.
11. *Карпенко, С.В.* О возможной связи между оптическим пробоем и металлизацией предельно чистых прозрачных диэлектриков / С.В. Карпенко, А.И. Темроков, А.П. Савинцев // Доклады РАН. – 2003. – Т. 388. – № 1. – С. 41-45.

УДК 548.51 + 536.425

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПОСТАДИЙНОГО ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Б.И. Кидяров

*Институт физики полупроводников СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 13, kidyarov@isp.nsc.ru*

Согласно теоретическим и экспериментальным данным зарождение кристаллов из жидкой фазы протекает через кратковременную стадию «образования–взаимопревращения» иных метастабильных фаз. Выявлены характерные типы временной, и перегретной зависимости скорости нуклеации из жидкой фазы. Знание механизма нуклеации полезно для априорного дизайна технологии роста совершенных кристаллов.

Классическая термодинамическая теория гомогенной нуклеации трактует возникновение устойчивого кристаллического зародыша как следствие гетерофазных флуктуаций в переохлажденной жидкости наряду с флуктуациями температуры и плотности (концентрации), непрерывно протекающими как в стабильной, так и в метастабильной жидкости [1]. Хотя структура исходных дозародышей обычно не конкретизируется, предполагается образование именно кристаллической нанофазы, имеющей теплоту плавления, и межфазное поверхностное натяжение, равные соответствующим значениям для объемной кристаллической фазы. В этом случае энергетический барьер нуклеации $\Delta G(r)$ имеет простую параболическую форму с максимумом, предопределяющим работу образования критического зародыша, а вторая производная $d^2\Delta G(r)/dt^2$ в точке максимума

пропорциональна периоду нестационарности [1]. Предполагается, что зародыш образуется и растет по схеме Сцилларда, случайного последовательного поединичного «присоединения – распада» частиц жидкой фазы (атомов, молекул, ионов) к дозародышу. Математическим моделью кинетики образования устойчивых зародышей является стационарный или нестационарный процесс Пуассона (марковский процесс) [1].

Однако полученные за последние десятилетия экспериментальные и теоретические данные указывают на возможность других механизмов процесса, включающих изменение структуры дозародышей по мере их роста на стадии нано-, и микро-размеров, а также кооперативной ассоциации частиц в зародыш (ветвящиеся марковские, или немарковские процессы) [2-4]. Кроме того, в основе современной нанопизики, и нанотехнологии лежит концепция резкой размерной зависимости физических свойств нанообъектов. Такая зависимость, в частности, предсказана и для размерной зависимости избыточной поверхностной энергии зародыша $\sigma(r)$, Рис. 1-а [5]. Поэтому потребовался отдельный анализ совокупности накопленных разнообразных фактов по уточнению механизма и кинетики нуклеации из жидкой фазы [2]. В данной работе приведена краткая сводка взаимосвязанных решенных и нерешенных проблем в описании нуклеации из жидкой фазы как постадийного процесса самоорганизации «0D-жидкая – 3D-твердая» фаза, и ее нелинейной кинетики, зависящей от большого числа не всегда учитываемых факторов.

Термодинамика образования кристаллов из жидкой фазы

Работа образования стабильного кристаллического зародыша радиуса r (или энергетический барьер нуклеации $\Delta G(r)$ при $r = r_k$) является суммой его поверхностной $\sigma \cdot S$ и объемной энергии $\Delta h \cdot V$ [1-2]:

$$\Delta G(r) = \sigma(r) \cdot S(r) + \Delta h(r) \cdot V(r) \quad (1)$$

Поверхность S и объем V зародыша легко вычисляются при его шарообразной или полиэдрической форме. Однако реальная зависимость $\sigma(r)$ и $\Delta h(r)$ обычно не учитываются в расчетах [1]. Известна формула Толмена для асимптотически возрастающей от 0 до σ_m функции $\sigma(r)$, Рис.1-б, кривая 1. Позднее было показано, что даже при конденсации в каплю $\sigma(r)$ имеет слабый пологий максимум при некотором r_m , Рис.1-б, кривая 2 [2, 6]. Зависимость $\Delta h(r)$ представляет слабую асимптотически убывающую зависимость от некоторого максимального значения мельчайшего кластера до теплоты плавления объемной фазы [7]. С понижением температуры зависимость $\Delta h(T)$ предопределяется разностью теплоемкостей жидкой и твердой фазы, и ее учет частично изменяет вид

зависимости скорости нуклеации от переохлаждения расплава, ее величину [1]. Учет перечисленных зависимостей $\sigma(r)$ (Рис.1-б) и $\Delta h(r)$ в расчете $\Delta G(r)$ только слабо изменяет форму параболы, не внося принципиальных изменений в описание кинетики процесса, (Рис.2-а) [8].

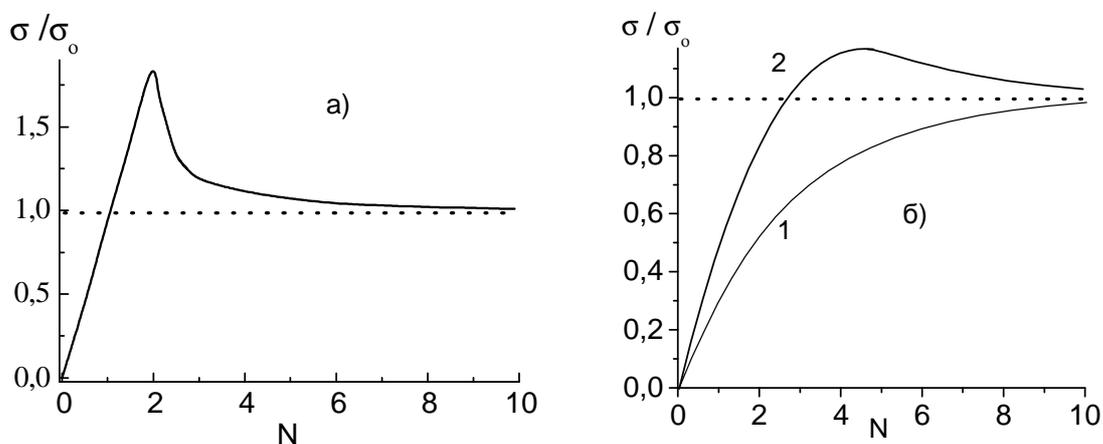


Рис.1. Зависимость поверхностного натяжения от радиуса зародыша: а) по данным [7], б) кривая 1- по формуле Толмена, кривая 2 - по данным [8]

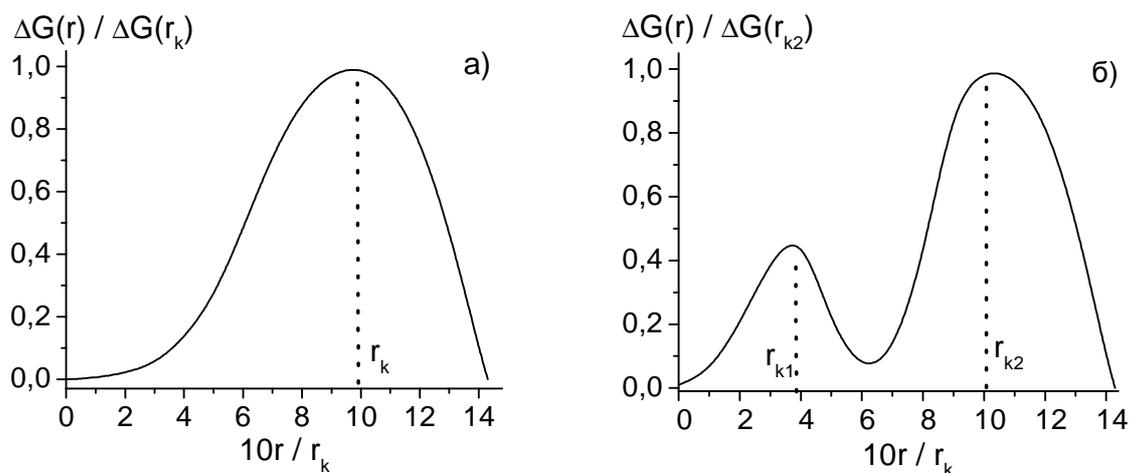


Рис.2. Зависимость работы образования зародыша по Гиббсу от радиуса зародыша: а) по классической теории [1-2]. б) при фазовом переходе в зародыше [8]

Существенные изменения простой формы $\Delta G(r)$ наблюдаются только в случае резкого излома зависимости $\sigma(r)$ в максимуме, который предсказан в работе [5], Рис.1.-а. В этом случае $\Delta G(r)$ имеет вид двух парабол, и соответственно два критических радиуса зародыша при максимумах этих парабол, рис.2-б [8]. Физической причиной, предопределяющей возникновение двухбарьерной формы $\Delta G(r)$, является фазовое превращение в исходном дозародыше по достижении им первого критического размера r_{k1} . То есть, зарождающийся первоначальный

дозародыш имеет другую структуру, чем стабильный макрозародыш данного вещества. Структура такого дозародыша является относительно стабильной только для нано- или микрообъема вещества. Следствия, вытекающие в этом случае для кинетики процесса, рассмотрены в работах [1-2, 8]. При двух- и трехбарьерном процессе нуклеации выявлены пять возможных типов временной зависимости скорости нуклеации [1, 8]. Зависимость скорости нуклеации от предварительного перегрева жидкости может быть возрастающей или убывающей для многобарьерного процесса, или независимой от перегрева для однобарьерного процесса, преимущественно при зарождении простых кубических фаз [10].

Типичные варианты постадийного процесса нуклеации

Итак, на первой стадии нуклеации в жидкости образуются зародыши некоторой промежуточной метастабильной (для макрообъема) модификации вещества. Ниже приведен список возможных вариантов промежуточного преобразования структуры исходных зародышей при росте их до микроскопического размера стабильного кристалла, выявленный в результате теоретических предсказаний, и экспериментальных исследований ряда авторов:

1. Исходная жидкость – жидкий кристалл – кристалл [2, 8].
2. Исходная жидкость – «полиморфная» жидкость – (аморфная, поли – аморфная фаза) – кристалл [10-12].
3. Исходная жидкость – метастабильный кристалл – стабильный кристалл [2, 13-14].
4. Исходная жидкость – квазикристалл – кристалл [15].
5. Исходная поликомпонентная жидкость – метастабильный зародыш нестабильного состава – кристалл стабильного состава [16].
6. Исходный раствор электролита – кристаллогидрат – кристалл соли [17].
7. Исходный раствор белка – жидкий зародыш белка – кристалл белка [18].
8. Различные комбинации 1–7 вариантов.

Большое разнообразие элементарных, неорганических и органических веществ и режимов, при которых проводятся процессы кристаллизации, неизбежно предполагает те или иные особенности в механизме и кинетике протекания обсуждаемых процессов. Число и характер возможных стадий также зависит от природы жидкого и кристаллического состояния, и параметров процесса кристаллизации. При анализе кинетики реальных процессов кристаллизации необходимо еще учитывать глубину переохлаждения расплавов ΔT , скорость охлаждения расплава v , а также величины других физических свойств жидкой, и твердой фазы: коэффициент диффузии (вязкости) в жидкости D , разницу теплоемкостей веществ в жидком C_p^L , и в кристаллическом C_p^S состоянии,

теплопроводность жидкой κ_L , и твердой κ_S фазы [1, 19]. Кроме того, при анализе кинетики образования кристаллов в поли-компонентной жидкой фазе (расплавы, растворы) необходимо знание температурных зависимостей выше перечисленных величин в большом интервале температур, поскольку температуры плавления эвтектик значительно ниже температуры T_m простых веществ. Еще меньше значения эвтонических температур для водно-солевых систем (растворов электролитов). Поэтому во многих случаях необходим учет температурной зависимости теплоемкости твердой фазы в соответствии с законом Дебая [19]. Теплоемкость жидкой фазы имеет минимальное значение несколько выше T_m , и снова возрастает при уменьшении и повышении температуры. В точке плавления $C_p^L \approx C_p^S$. Это означает, что в переохлажденном состоянии $\Delta(C_p^L - C_p^S) > 0$, а величина теплоты кристаллизации L уменьшается с понижением температуры. Таким образом, полное число факторов, предопределяющих процесс образования зародышей кристаллов, значительно больше, чем обычно учитываемых величин: T_m , ΔH_m , σ_m , ΔT_m . Поэтому нами проведено сравнение различных веществ по основным параметрам, определяющим характеристики процессов «плавления (растворения) – кристаллизации»: температуре T_m , теплоте плавления ΔH_m , и предельному переохлаждению расплавов (растворов) этих веществ ΔT_m с учетом структуры жидкости и образующейся твердой фазы [9, 19-20]. Таксономия веществ по этим характеристикам отражает разнообразие природы химических связей в кристаллических веществах, и, соответственно, различается для элементарных и различных групп неорганических и органических веществ. Дальнейшее расширение теории нуклеации из жидкой фазы должно принимать во внимание указанное разнообразие свойств веществ, более широкие условия (режимы) проведения процессов кристаллизации, и структурно-физические аспекты превращения «жидкость – кристалл». Отметим при этом, что совокупность возможных фазовых превращений в образующихся зародышах весьма велика, а полный конденсат параметра порядка, ПП в настоящее время установлен еще не для всех 230 пространственных групп кристаллов [21].

Изучение и уточнение механизма этих процессов с учетом структурно-физического фактора и таксономии объектов по параметрам «плавления (растворения) – кристаллизации» является полезным, и крайне необходимым для априорного дизайна технологии получения тех, или иных кристаллических материалов, и, прежде всего, совершенных кристаллов для прикладной физики и электроники [22].

Работа частично поддержана РФФИ (гранты №№ 07-05-00113-а, 07-08-0091-а).

Библиографический список

1. *Кидяров, Б.И.* Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы / Б.И. Кидяров. – Новосибирск: Наука. 1979. – 135 с.
2. *Цветков, Е.Г.* Наноразмерные стадии кристаллогенезиса из жидкой фазы. / Е.Г. Цветков, Б.И. Кидяров // Записки Российского минералогического общества. – 2007. – Т. 136 (Специальный выпуск). – С.66-76.
3. *Шелепин, А.Л.* Процессы с памятью как основа новой парадигмы в науке. Часть II. / А.Л. Шелепин, Л.А. Шелепин // Прикладная физика. – 2005. – № 4. – С.5-22.
4. *Бушуев, Ю.Г.* Молекулярно-динамическое моделирование кинетики нуклеации кластеров переохлажденного расплава NaCl. / Ю.Г. Бушуев, С.В. Давлетбаева // ЖФХ. – 2009. – Т. 83. – № 6. – С. 1135-1119.
5. *Самсонов, В.М.* О поверхностном натяжении малых объектов. / В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Н.Ю. Сдобняков // X Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ. Материалы конференции. – Казань: КГТУ. – 2002. – С. 267-271.
6. *Быков, Т.В.* Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности. / Т.В. Быков, А.К.Щекин // Коллоидный журнал. – 1999. – Т.С 61. – № 2, – С.164-171.
7. *Бынков, К.А.* Поверхностная энергия металлов и ультра - дисперсных частиц. Автореферат дисс. ... к.ф.-м.н.: 01.04.07 / К.А. Бынков.– Томск. ИФПиМ. – 1990. – 18 с.
8. *Kidyarov, B.I.* Thermodynamics of crystalline nano-nucleus formation from liquid phase / B.I. Kidyarov // Journal of the Structural Chemistry. – 2004. – V. 45. Suppl. – S. 31-35.
9. *Kidyarov, B.I.* Structural physical regularities of the mechanism and kinetics of formation of the piezoelectric and ferroelectric crystals from a liquid phase / B.I. Kidyarov // Physics of the Solid State. – 2009. – V..51. – № 7. – P.1357-1360.
10. *Бражкин, В.В.* Исследование поли- аморфизма под давлением в стекле методом прямого измерения плотности / В.В. Бражкин, О.Б. Цион, Й. Катаяма // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 89. – № 5. – С.285-290.
11. *Вассерман, И.М.* Химическое осаждение из растворов / И.М. Вассерман. –Л: Химия, 1980, – 207 с.
12. *Aldiyarov, A.* Investigation of dynamic glass transitions and structure transformations in cryovacuum condensates of ethanol. / A. Aldiyarov, M. Aryutkina, A. Drobyshev at al. // Fizika Nizkikh Temperatur. – 2009. – V.35. – № 4. – P.333-338.
13. *Астахов, М.В.* Ядерная гамма резонансное исследование процессов кристаллизации ферроцианида калия и железоаммонийных квасцов из водных растворов в микрокапсулах. / М.В.Астахов, И.В. Стельмух, М.Г.. Капустин // Неорганические материалы. – 1996.. – Т. 32. – № 10. – С. 1250-1254.
14. *Кидяров, Б.И.* Исследование кристаллизации расплава теллура методом радиационного и термического анализа. / Б.И. Кидяров, И.В Николаев, А.П.Кожаро // Фундаментальные проблемы современного материаловедения.. – 2005. – Т.2. № 2.. – С. 70-73.
15. *Ясников, И. С.* Структурообразование в малых частицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов. Автореферат дисс. ... д.ф.-м.н: 01.04.07 / И.С. Ясников. – Барнаул: АлтГТУ им. И.И. Ползунова. – 2007. – 35 с.
16. *Kaplun, A.B.* Extent of the oxide compound dissociation and nucleation kinetics in melts of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ system: experimental study and theoretical analysis. / A.B. Kaplun,

- V.I.Kidyarov, A.V. Meshalkin // Journal of. Crystal Growth. – 2005. – V. 275. – P. e165-e175.
17. *Зубова, К.В.* Спектры осцилляций зародышевых кристаллов NaCl в водных растворах. / К..В. Зубова, А.В. Зубов, В.А.. Зубов // Журнал прикладной спектроскопии. – 2005. – Т.72. – № 6. – С. 766-772.
18. *Vekilov, P.G.* Two-step mechanism for the nucleation of crystals from solution. / P.G Vekilov // Journal of. Crystal Growth. – 2005. – V. 275. –№ 1-2. – P. 65-76.
19. *Кидяров, Б.И.* Температура и теплота плавления как основные критерии морфологической устойчивости роста кристаллов. / Б..И. Кидяров // Труды II международного симпозиума «Плавление, кристаллизация металлов и оксидов» (МСМО-2009). – Ростов-на-Дону (п. Лоо): Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ. – 2009. – С. 64-67.
20. *Кидяров, Б.И.* Предельная область метастабильности при кристаллизации расплавов неорганических и органических веществ. / Б..И. Кидяров // Труды I международного, междисциплинарного симпозиума «Плавление-кристаллизация металлов и оксидов» (МСМО-2007). – Ростов-на-Дону (п. Лоо): Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ. – 2007. – С.94-97.
21. *Мисюль С.В.* Симметричные и рентгенодифракционные исследования фазовых переходов в перовскитоподобных соединениях. Автореферат дисс. ... д.ф.-м.н: 01.04.07 / С..В. Мисюль. – Красноярск: Изд-во ИФ СО РАН. – 2009. – 39 с.
22. *Kidyarov, V.I.* Nucleation kinetics and technology design for crystal growth from aqueous solutions. / V.I. Kidyarov // Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology. – 2003. – V. 13. № 2. – P. 51-55.

УДК 621.36:539.216.2:669.782

О ТЕХНОЛОГИЯХ НАНЕСЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА КЕРАМИЧЕСКУЮ ПОДЛОЖКУ

В.К. Кумыков

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
360000, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, kumykov@hotmail.com*

В работе дается обзор методов металлизации керамики, разработанных в последние годы. Наиболее эффективными из них являются нанесение металлосодержащей пасты на подготовленную поверхность с последующим отжигом покрытия в вакууме световым пучком; создание двухслойного металлического покрытия, в котором нижний слой выполняет буферные функции; использование для металлизации керамики с поверхностным слоем, армированным металлом.

Одной из актуальных задач микроэлектроники является разработка технологий металлизации керамики. При этом одним из основных требований технологического процесса является обеспечение высоких адгезионных свойств металлического покрытия на керамической подложке.

Распространенным способом металлизации керамики является покрытие ее поверхности металлосодержащей пастой с последующим лазерным отжигом в вакууме или отжигом в вакуумных печах [1-3]. При