

Для переходов 2-го рода граница не локализована и  $\alpha = 0$ .

Условия  $\mu_k(p, T, C_k) = \mu_c(p, T, C_c)$  для каждого из компонентов кристалла и среды определяют связь  $p, T$  и концентрации компонентов  $C$ , при к-рых кристалл находится в равновесии со средой, т. е. диаграмму состояния вещества. Разность  $\Delta\mu = \mu_c - \mu_k$ , являющаяся мерой отклонения от равновесия, наз. температурой  $\Delta T$  и в и ж у щ е с и л о й  $K$ . Обычно она создаётся понижением темп-ры ниже равновесного значения  $T_0$ , т. е. переохлаждением системы на  $\Delta T = T_0 - T$ . Если  $\Delta T < T_0$ , то

$$\Delta\mu = \Delta H \Delta T / T_0. \quad (2)$$

Если давление  $p$  паров или концентрация  $C$  в растворе больше равновесных значений  $p_0$  и  $C_0$ , то говорят об абс. пересыщении ( $\Delta p = p - p_0$  или  $\Delta C = C - C_0$ ) либо относит. пересыщении ( $\sigma = \Delta p / p_0$  или  $\Delta C / C_0$ ). В этом случае в разреженных парах и разведённых растворах

$$\Delta\mu \approx kT \ln(1 + \sigma). \quad (3)$$

В процессе выращивания монокристаллов из растворов обычно  $\sigma \ll 0,1$ , из паров и при хим. реакциях  $\sigma \ll 1$ , при конденсации молекулярных пучков  $\sigma \approx 10^2 - 10^4$ .

$K$  может происходить в результате или с участием хим. реакций. Равновесное состояние смеси газов при возможной хим. реакции между составляющими её веществами  $A_i$  можно обобщённо записать в виде  $\sum_i \nu_i A_i = 0$ , где  $\nu_i$  — стехиометрич. коэф. ( $\nu_i < 0$  для прямой реакции,  $\nu_i > 0$  — для обратной). В этом случае

$$\Delta\mu = \frac{KT \ln \prod_i p_i^{\nu_i}}{kT}. \quad (4)$$

Здесь  $K$  — константа равновесия реакции,  $p_i$  — парциальные давления (или концентрации, если реакция протекает в растворе). В случае электролитов

$$\Delta\mu = Ze\eta, \quad (5)$$

где  $Ze$  — заряд иона ( $Z$  — ат. номер),  $\eta$  — отклонение разности потенциалов между кристаллом и раствором от равновесного значения.

**Зародыши кристаллизации.** Пересыщенная или переохлаждённая фаза может сохранять своё состояние чрезвычайно долго ( $K$ . не идёт). Такое состояние наз. метастабильным. Расплавы чистых металлов переохлаждаются на  $\Delta T = (0,3 - 0,5) T_0$ , вода — на  $\Delta T \sim 40K \approx 0,15 T_0$ , пары — до  $\sigma \approx 10$ , растворы — до  $\sigma \approx 3$ . Стёкла могут быть охлаждены до  $0K$  (см. *Аморфное состояние*). Загрязнённые среды кристаллизуются на посторонних частицах (центры  $K$ .) при небольших  $\Delta T$ . Критич. переохлаждение  $\Delta T$  зависит также от темп-ры, материала и состояния стенок сосуда, действия излучений. Причина такой устойчивости — трудности зарождения кристаллов. Атомы и молекулы газа или жидкости могут при соударениях соединяться в агрегаты из 2, 3 и т. д. частиц. Часть их распадается вследствие флуктуации колебат. энергии частиц. Если кол-во частиц  $N$  в агрегате охватывает 2—4 координац. сферы, то к нему можно применять макроскопич. понятия поверхностной энергии и хим. потенциала и др. Ат. структура зародышей пока недостаточно выяснена. Однако есть данные о том, что она может отличаться от структуры устойчивой макроскопической фазы.

Переохлаждение в однородной гомогенной фазе определяется работой образования границы раздела при появлении кристаллич. фазы внутри материнской. Эта работа положительна, если удельная свободная энергия границы  $\alpha > 0$ . Образование агрегата новой кристаллич. фазы из  $N$  частиц с поверхностью  $\gamma (\omega_k N)^{2/3}$  увеличивает термодинамич. потенциал  $\Phi$  системы на величину, равную  $\alpha \gamma (\omega_k N)^{2/3}$ , где число  $\gamma$  зависит от формы агрегата. Одновременно  $\Phi$  уменьшается на  $N \Delta\mu$ ,

т. к. новая фаза «выгоднее» старой ( $\mu_c > \mu_k$ ). В результате работа образования зародыша  $\delta\Phi = -N \Delta\mu + \alpha \gamma (\omega_k N)^{2/3}$  достигает максимума  $\delta\Phi_{кр} = 4(\alpha \gamma)^2 \omega_k / 27 \Delta\mu^2$ , когда размер зародыша приобретает критич. значение  $N_{кр} = 2\alpha \gamma / 3 \Delta\mu$  (рис. 1). Работа образования критич. зародыша  $\delta\Phi_{кр}$  минимальна для кристалликов равновесной формы, у к-рых минимальна поверхностная энергия при данном объёме. Критич.

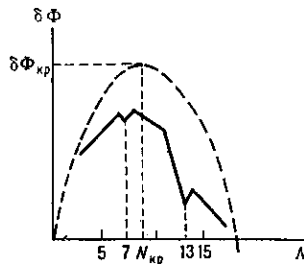


Рис. 1. Работа образования зародыша кристаллизации  $\delta\Phi_{кр}$  как функция числа частиц в нём  $N_{кр}$  для феноменологической (пунктир) и микроскопической (сплошная линия) моделей.

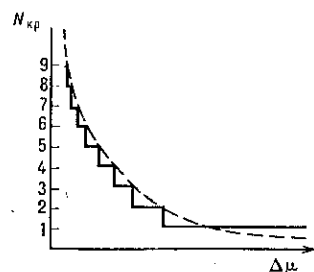


Рис. 2. Зависимость числа частиц в критическом зародыше  $N_{кр}$  от переохлаждения для феноменологической (пунктир) и микроскопической (сплошные линии) моделей.

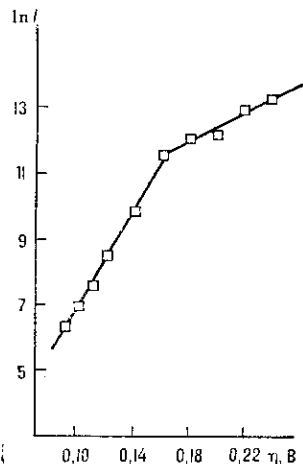
зародыши образуются в результате тепловых флуктуаций. Увеличение степени отклонения от равновесия  $\Delta\mu$  уменьшает работу образования зародыша. Скорость зарождения

$$I = B \exp(-\delta\Phi_{кр} / kT), \quad (5)$$

где  $B$  пропорционально плотности частиц в среде и скорости их присоединения к критич. зародышу (в очищенных парах и растворах  $B \approx 10^{25} - 10^{30} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ , в расплавах  $B \approx 10^{37} - 10^{42} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ ). Число частиц в критич. зародыше убывает с переохлаждением (в расплаве Ga при  $\Delta T = 0,5 T_0$ ,  $N_{кр} \approx 10$  атомов, радиус зародыша  $r_s \approx 4 \text{ \AA}$ ). Т. к.  $N_{кр}$  не может меняться меньше чем на 1, то существуют интервалы изменения  $\Delta\mu$ , в пределах к-рых  $N_{кр}$  постоянно (рис. 2). Эти интервалы малы в области умеренных пересыщений, но проявляются при больших, напр. в условиях конденсации молекулярных пучков и электролитич. осаждения, когда  $N_{кр} \sim 1 - 10$ . В результате зависимости  $\delta\Phi_{кр}(\Delta\mu)$  и  $I(\Delta\mu)$  становятся ломаными линиями (рис. 1).

К зародышам из неск. атомов понятие поверхност-

Рис. 3. Скорость зарождения  $\ln I$  на аморфном угледе при электролитической кристаллизации в зависимости от перенапряжения  $\eta$ : левая прямая отвечает первому атому в зародыше, правая — второму.



ной энергии не применимо, и описание зарождения ведётся на конкретных микроскопич. моделях. Однако для оценки можно пользоваться феноменологич. представлениями, дающими несколько заниженную скорость зарождения (рис. 1, 2).

Упаковка частиц в малых зародышах может не совпадать с упаковкой в массивном кристалле, напр. обнаружено неск. метастабильных фаз в каплях Ga и Вг, замёрзших при глубоких переохлаждениях. Масс-спектральный анализ агрегатов в парах Pb и в Xe обнаружил