第六课：晶核的形成

Sunday, March 1, 2020 07:49

1. 成核过程：新相核的发生和长大，在一定的驱动力下，借助于能量涨落越过位垒而形成晶核的过程；
   a. 均匀成核：有体系中直接形成晶核；
   b. 非均匀成核：在外来质点上成核；
2. 均匀成核：
   a. 单个晶核的形成：
      i. 气-固相变过程中：气体分子不停的无规则运动，某些能量较低的分子可能互相连接形成一些晶胚；
         1. 晶胚的发展趋势：
            a. 继续长大成为稳定的晶核；
            b. 重新拆散为单个分子；

         设：晶胚的形成是二分子过程，a_1：一个气体分子；a_2：由两个气体分子连结而形成的晶胚；...；a_i：由i个气体分子连结而形成的晶胚；

         $a_1 + a_1 \rightarrow a_2$
         $a_1 + a_2 \rightarrow a_3$
         ...
         $a_1 + a_{i-1} \rightarrow a_i$

         体系处于过饱和状态时，能量变化可以分为两部分：

         (1).气相转变为晶胚，体积自由能减小ΔG_v；

         (2).新相形成，形成固-气界面，需要一定的表面能ΔG_s

         设：

         Δg_v为形成单位体积晶胚时，自由能的改变量；

         σ为单位面积的表面能；

         一定条件下，形成一个半径为r的球形晶胚时，体系自由能总的改变量为ΔG，有$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v$

         $$\Delta G = 4\pi r^2\sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_v$$

         $$\Delta G = 4\pi r^2\sigma - \left|\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_v\right|$$

         1. 临界半径r^*：开始自发形成晶体时的晶胚半径；
         2. 稳定半径r_0：与$\Delta G = 0$相对应的晶胚半径；
         3. 晶核生长的阶段：
            a. $r < r^*$的晶胚，消失的几率>长大的几率；
               表面能占主导地位，r减小，有利于减小表面能，使体系自由能降低；
            b. $r = r^*$d的晶胚，消失的几率=长大的几率
            c. $r_0 > r > r^*$，消失的几率<长大的几率；
               体积自由能增大到占主导地位，r增大，体系自由能降低，但$\Delta G > 0$，晶胚不稳定；
            d. $r > r_0$时，$\Delta G < 0$，晶胚能稳定长大成晶核；
         4. 按晶胚半径分类：
            a. $r^* < r < r_0$的晶胚为亚稳晶核；
            b. $r > r_0$的晶胚为稳定晶核；
            c. $r = r^*$的晶胚为临界晶胚(核)；

c. $r=r^*$的晶胚为临界晶胚(核)；

临界晶胚处于晶胚到晶核的临界状态，特点是长大与消失的几率刚好相等；

体系自由能ΔG^*，在曲线$\Delta G-r$的极大值处，因此有

$$\left.\frac{d\Delta G^*}{dr}\right|_{r=r^*}=0$$

$$\rightarrow \Delta G=4\pi r^2\sigma+\frac{4}{3}\pi r^3\Delta g_v$$

$$\rightarrow 8\pi r^*\sigma+4\pi r^{*2}\Delta g_v=0$$

$$\rightarrow r^*=-\frac{2\sigma}{\Delta g_v}$$

$$\rightarrow \Delta G^*=\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta g_v^2}=\frac{4}{3}\pi r^{*2}\sigma=\frac{1}{3}\Delta G_s$$

临界状态下，体系自由能刚好是其表面能的，其余与体积自由能降低相抵消；

形核功：临界状态下成核必须提供的表面能，称这部分能量为形核功；

$$r^*=-\frac{2\sigma}{\Delta G_v},\qquad \Delta G^*=\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta g_v^2},\qquad \Delta g_v=\frac{kT}{V_m}\ln\alpha$$

r^*，ΔG^*的大小与Δg_v成反比；Δg_v大小由体系的过饱和度和过冷度决定；

体系的过饱和度、过冷度大，相应的Δg_v就大，造成r^*和ΔG^*小；

生长单晶时希望r^*尽可能大，Δg_v尽可能小，则要求过饱和度、过冷度尽量小；

需要得到微晶，则要求过饱和度大一些，易生成小晶粒；

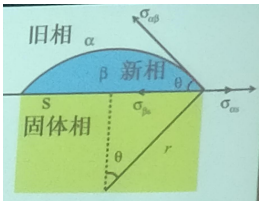
b. 多个晶核生长：

i. 成核率：相变体系中，在单位体积，单位时间内形成的晶核数叫做成核率；

ii. 成长率：新相在单位时间内线性增长值；

3. 非均匀成核：晶体生长体系中，如存在着固体相(尘埃、不溶物或籽晶)，结晶时，晶核将易于依附在这些质点上而形成；

a. 特点：核化在整个体系不是均匀的；



其中：

σ:两相界面的比表面能；

r:β相晶核曲率半径；

θ:晶核与固相平面的接触角；

b. 非均匀成核的原因：旧相中存在着固体相s；

i. 固体相表面上是否有利于新相β晶核的形成，取决于新的界面$\sigma_{\beta s}$代替旧界面$\sigma_{\alpha s}$时所需能量w_s:

$$w_s=\sigma_{\beta s}-\sigma_{\alpha s}=\sigma_{\alpha\beta}$$

ii. $w_s<\sigma_{\alpha\beta}$，S相上成核比在α相中均匀成核所需能量小，有利于相在固体相上成核；

iii. β相晶核形成引起体系的自由能变化，包括体积自由能和表面能两部分，即：

体积自由能变化为：

$$\Delta G_V = V\Delta g_v$$

球冠(晶核)的体积(球缺)为：

$$V = \int_{\theta}^{0} \pi(r\sin\theta)^2 \cdot rd(\cos\theta) = \frac{\pi r^3}{3}(2 - 3\cdot\cos\theta + \cos^3\theta)$$

体积自由能的变化为：

$$\Delta G_V = \frac{\pi r^3}{3}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)\Delta g_V$$

iv. 晶核稳定时，各个界面之间张力达到平衡；

1. 三相交点达到静力学平衡有：

$$\sigma_{\alpha s} = \sigma_{\beta s} + \sigma_{\alpha\beta}\cos\theta$$

或 $$\sigma_{\beta s} - \sigma_{\alpha s} = -\sigma_{\alpha\beta}\cos\theta$$

$$\Delta G_{非均} = \left(4\pi r^2\sigma_{\alpha\beta} + \frac{4}{3}\pi r^3\Delta g_V\right)f(\theta)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2$$

体系状态不变时，θ为常数，$f(\theta)$也为常数；

v. 球冠的表面自由能ΔG_s由$\alpha-\beta$相之间表面能ΔG_{s_1}和$\beta-s$相之间的表面能ΔG_{s_2}两部分组成；

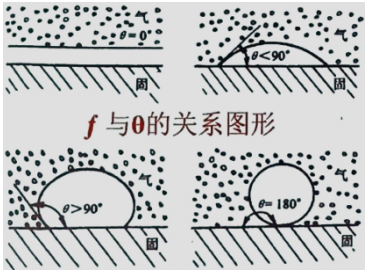
$$\Delta G_{s_1} = \sigma_{\alpha\beta}\int_{\theta}^{0} 2\pi(r\sin\theta)rd\theta = 2\pi r^2(1-\cos\theta)\sigma_{\alpha\beta}$$

$$\Delta G_{s_2} = \pi(r\sin\theta)^2(\sigma_{\beta s} - \sigma_{\alpha s})$$

$$\Delta G_s = \Delta G_{s_1} + \Delta G_{s_2} = 2\pi r^2(1-\cos\theta)\sigma_{\alpha\beta} + \pi(r\sin\theta)^2(\sigma_{\beta s} - \sigma_{\alpha s})$$

vi. 接触角润湿对成核位垒的影响：

	θ	$\cos\theta$	$f(\theta)$	ΔG^*
润湿	0~90°	1~0	$0\sim\frac{1}{2}$	$\left(0\sim\frac{1}{2}\right)\Delta$
不润湿	90~180°	0~−1	$\frac{1}{2}\sim1$	$\left(\frac{1}{2}\sim1\right)\Delta$



1. 接触角：指在气、液、固三相交点处所作的气-液界面的切线穿过液体与固-液交界线之间的夹角θ；
2. 当固相与β相的性质相近，两相间润湿性好，接触角小，$f(\theta)$小，$\Delta G^*_{非均}$也小，容易成核；
   a. $\theta = 0, f(\theta) = 0, \Delta G^*_{非均} = 0$
      不需要三维成核，流体可直接转变成晶体(拉单晶、同质外延)；
   b. $\theta = 180°, f(\theta) = 1, \Delta G^*_{非均} = \Delta G^*_{均} f(\theta)$
      杂质对成核没有贡献，与在α相中均匀成核一样；

c. 结论：非均匀成核较均匀成核要容易得多，非均匀成核所需能量只是均匀成核能量的百分之一左右；

d. 经典理论估算的临界晶核，在通常的过饱和度情况下，大约包括100个原子；

e. 界面与晶体生长状况的关系：

i. 完整突变光滑面：从原子或分子的层次来看没有凹凸不平的现象，固液两相间