

## Πυρηνοποίηση και διεπιφάνειες

### Διεπιφάνειες στερεού/ατμού & στερεού/τήγματος

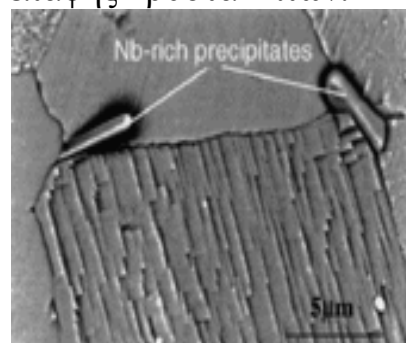
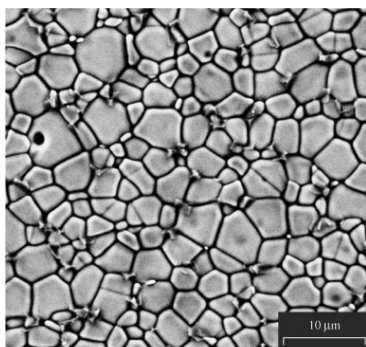
Η ανάπτυξη πυρήνων προάγεται σε διεπιφάνειες στερεού/ατμού, στερεού/υγρού ή μεταξύ διαφορετικών φάσεων σε στερεά. Οι διεπιφάνειες αυτές χαρακτηρίζονται από διαφορετική **ελεύθερη ενέργεια  $\gamma$**  που στα στερεά εξαρτάται από την κρυσταλλική συνάφεια προς την περιβάλλουσα μήτρα και τον σχετικό όγκο που καταλαμβάνει η νέα φάση.

### Είδη διεπιφανειών & ελεύθερη ενέργεια διεπιφανειών.

- Διεπιφάνειες στερεού/ατμού-ανάπτυξη (CVD, MBE)
- Διεπιφάνειες στερεού/υγρού-ανάπτυξη (LPE)
- Διεπιφάνειες μεταξύ διαφορετικών φάσεων στα στερεά-μετασχηματισμοί στερεού-στερεού.

### Παραδείγματα πυρηνοποίησης & ανάπτυξης νέων φάσεων σε διεπιφάνειες κρυσταλλιτών.

Ιζηματοποίηση  $\text{Mn}_2\text{SnO}_4$  σε Εικόνα SEM δείγματος  $\text{SrTiO}_3$  που διεπιφάνειες πολυκρυσταλλικού περιέχει 1 at.% Nb. Τα ιζήματα, που είναι κεραμικού  $\text{SnO}_2\text{-MnO}$  πλούσια σε Nb, εμφανίζονται σε “τριπλά” σημεία επαφής κρυσταλλιτών.



**Διεπιφάνειες στερεού/ατμού (S/V).**

**Η ελεύθερη ενέργεια της διεπιφάνειας προέρχεται από το γεγονός ότι τα άτομα κοντά στην επιφάνεια έχουν λιγότερους γείτονες.**

Π.χ. στην fcc  $\{111\}$  τα άτομα της επιφάνειας έχουν 9 αντί για 12 πρώτους γείτονες.

Αν  $\epsilon$  είναι η ισχύς του δεσμού  $\Rightarrow$  κάθε δεσμός μειώνει την εσωτερική ενέργεια κάθε ατόμου κατά  $(\epsilon/2) \Rightarrow$  **κάθε άτομο της επιφάνειας έχει μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια από τα άτομα του όγκου κατά  $(3\epsilon/2)$ .**

**Αν υποθέσουμε ότι:**

- Η συμβολή των δευτέρων γειτόνων είναι αμελητέα
- Η ενέργεια των δεσμών της επιφάνειας ισούται με την ενέργεια των δεσμών στον όγκο του υλικού
- Τότε η ενέργεια της επιφάνειας  $\{111\}$  θα είναι

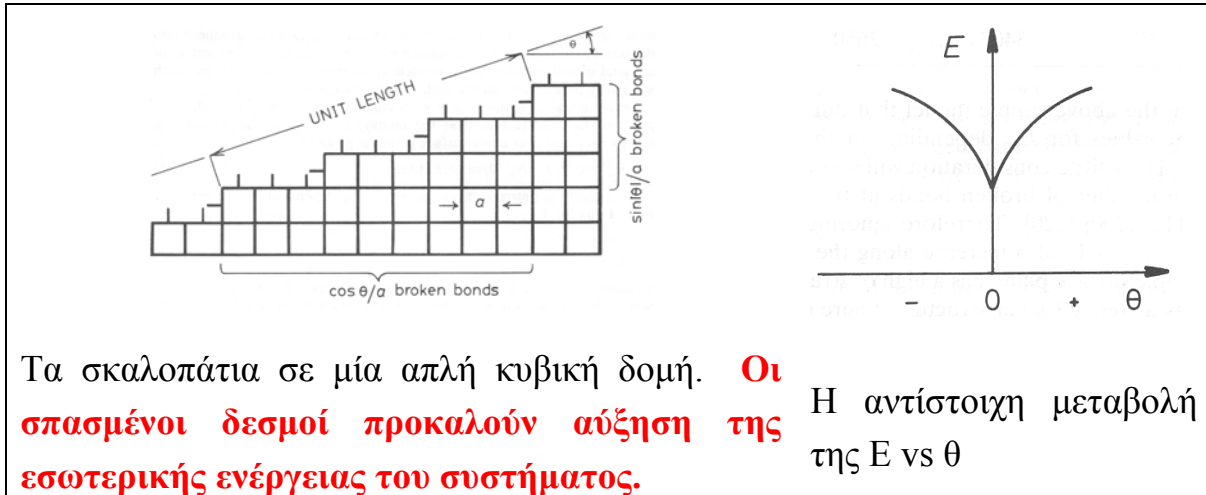
$$E_{SV} = \frac{3}{12} \frac{L_S}{N_A} \quad \text{J/άτομο επιφάνειας}$$

Όπου η λανθάνουσα θερμότητα εξάχνωσης  $L_S$ :  $L_S = L_m + L_v$ ,  $L_m$  η λανθάνουσα θερμότητα τήξης και  $L_v$  η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης.

Εξάχνωση 1 mole καθαρού στερεού  $\Rightarrow$  δημιουργία  $12 N_A$  σπασμένων δεσμών

$$\Rightarrow L_S = 12 N_A (\epsilon/2)$$

Οι επιφάνειες με μεγάλους ή άρρητους δείκτες  $\{hkl\}$  εμφανίζουν σκαλοπάτια (ledges).



Τα σκαλοπάτια σε μία απλή κυβική δομή. **Οι σπασμένοι δεσμοί προκαλούν αύξηση της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος.** Η αντίστοιχη μεταβολή της  $E$  vs  $\theta$

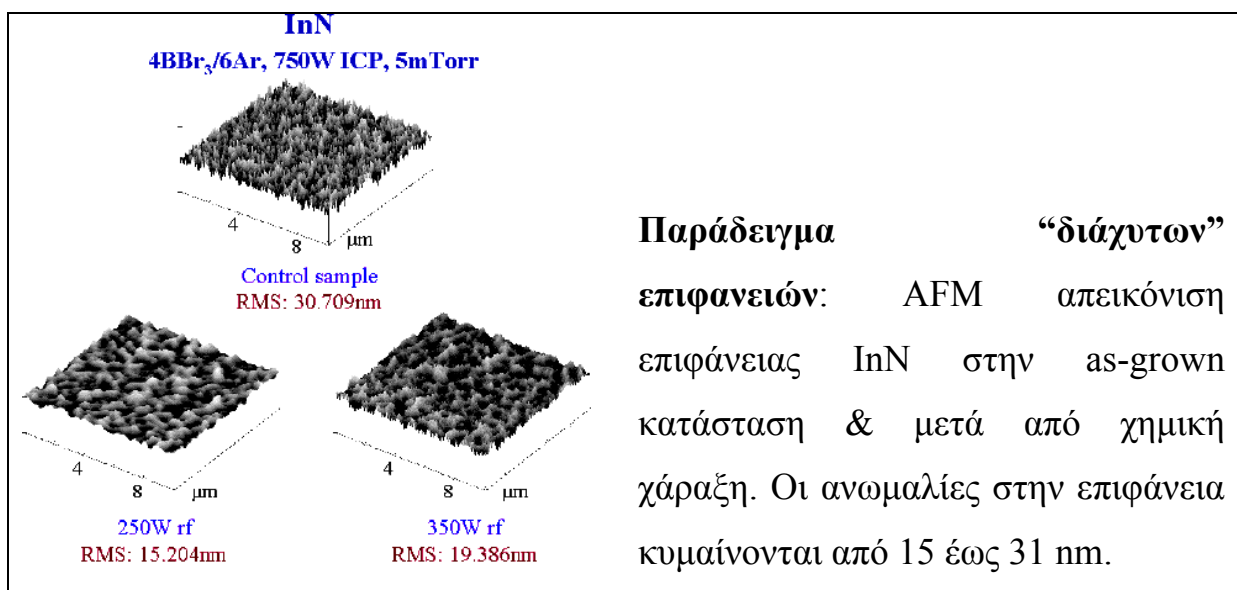
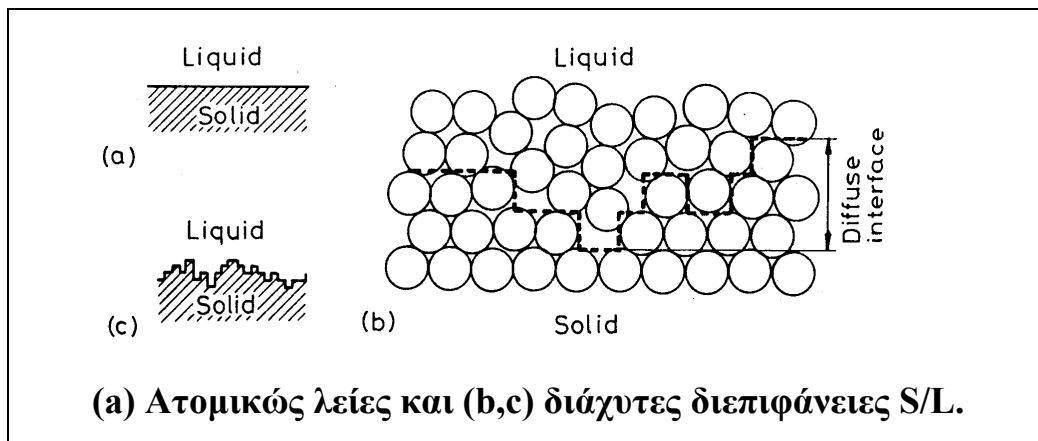
Επίπεδο υπό γωνία  $\theta$  ως προς το επίπεδο συμπαγούς συσσωμάτωσης θα περιέχει περισσότερους σπασμένους δεσμούς λόγω των ατόμων που υπάρχουν

στα σκαλοπάτια => μεγαλύτερη  $E_{SV}$ : 
$$E_{SV} = (\cos \theta + \sin |\theta|) \frac{\epsilon}{2a^2}$$
 όπου  $a$  η πλεγματική σταθερά.

## Διεπιφάνειες στερεού/υγρού (S/L).

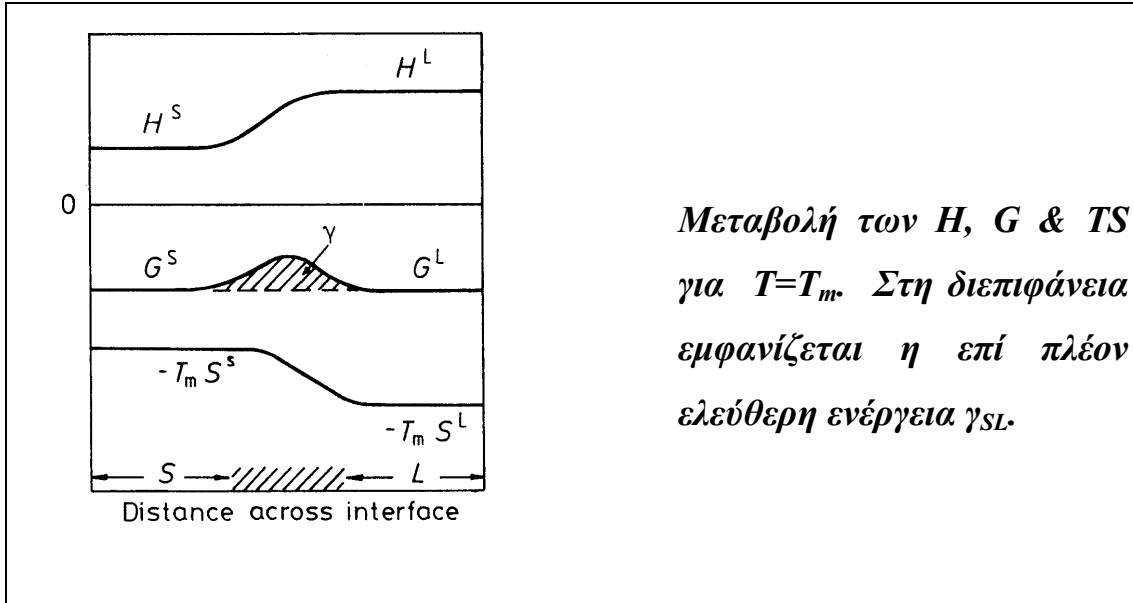
Υπάρχουν 2 τύποι διεπιφανειών S/L:

- **Ατομικώς επίπεδες διεπιφάνειες** με συμπαγή συσσωμάτωση: **πάχος διεπιφάνειας 1 ατομικό επίπεδο** (atomically flat, close packed interfaces, που επίσης αναφέρονται ως smooth ή faceted).
- **Ανώμαλες διεπιφάνειες** (atomically diffuse interfaces που επίσης αναφέρονται ως rough ή non-faceted) : **η μετάβαση από την S  $\rightarrow$  L φάση εκτείνεται σε αρκετά ατομικά επίπεδα.**



**Στις διάχυτες διεπιφάνειες υπάρχει :**

- ⇒ σταδιακή εξασθένιση των δεσμών
- ⇒ αύξηση της αταξίας κατά τη μετάβαση από την S→L φάση
- ⇒ σταδιακή μεταβολή των H & S από τις τιμές όγκου στο στερεό στις τιμές όγκου στο υγρό.



**Πότε σχηματίζονται επίπεδες ή διάχυτες διεπιφάνειες?**

Σύμφωνα με τη θεωρία του Jackson η πιθανότητα σχηματισμού επίπεδης ή διάχυτης διεπιφάνειας εξαρτάται από τον λόγο  $\frac{L_f}{T_m}$  όπου  $L_f$  είναι η λανθάνουσα θερμότητα τήξης.

Κρίσιμη τιμή:  $\frac{L_f}{T_m} \cong 4R$

➤  $\frac{L_f}{T_m} > 4R$   $\Rightarrow$  επίπεδη διεπιφάνεια

- ισχύει σε στοιχεία όπως Si, Ge, Sb, αμέταλλα.

➤  $\frac{L_f}{T_m} < 4R$   $\Rightarrow$  διάχυτη διεπιφάνεια

- ισχύει στην πλειοψηφία των μετάλλων.

## Ανάπτυξη ενός καθαρού στερεού από το τήγμα (διεπιφάνεια S/L)

Η ανάπτυξη της νέας φάσης γίνεται με προσθήκη ατόμων που περνούν μέσα από την διεπιφάνεια και (ταυτόχρονη) κίνηση/μετανάστευση της διεπιφάνειας.

### Τρόποι μετανάστευσης S/L διεπιφανειών:

- διάχυτες /ανώμαλες επιφάνειες → συνεχής ανάπτυξη
- λείες διεπιφάνειες → εγκάρσια μετανάστευση με τη συμμετοχή σκαλοπατιών στην επιφάνεια (ledges)

### Συνεχής ανάπτυξη διάχυτων διεπιφανειών

Η ελεύθερη ενέργεια ατόμου που διέρχεται μέσω μίας S/L διεπιφάνειας αυξάνεται και η αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης είναι  $\cong$  με την ενέργεια ενεργοποίησης για τη διάχυση στην L φάση.

Τα άτομα που φθάνουν σε μία ανώμαλη επιφάνεια δεν διαταράσσουν σημαντικά τη διαμόρφωση της επιφάνειας  $\Rightarrow$  οι ανώμαλες επιφάνειες έχουν **παράγοντα ενσωμάτωσης** (accommodation factor)  $\cong 1$ .

Η οδηγός δύναμη για τη στερεοποίηση είναι:  $\Delta G = \frac{L}{T_m} \Delta T_i$  όπου L η

λανθάνουσα θερμότητα τήξης &  $\Delta T_i$  το undercooling της διεπιφάνειας.

Η ταχύτητα στερεοποίησης δίνεται από σχέση της μορφής:  $v = k_1 \Delta T_i$  όπου η σταθερά  $k_1$  εξαρτάται από την ευκινησία των διεπιφανειών.

**Σχόλιο** : Αποδεικνύεται ότι η  $k_1$  παίρνει πολύ μεγάλη τιμή και η στερεοποίηση αρχίζει όταν το undercooling στη διεπιφάνεια είναι  $\cong 1\text{K} \Rightarrow$  ισχύει η υπόθεση ότι η διεπιφάνεια S/L έχει  $T \cong T_m \Rightarrow$

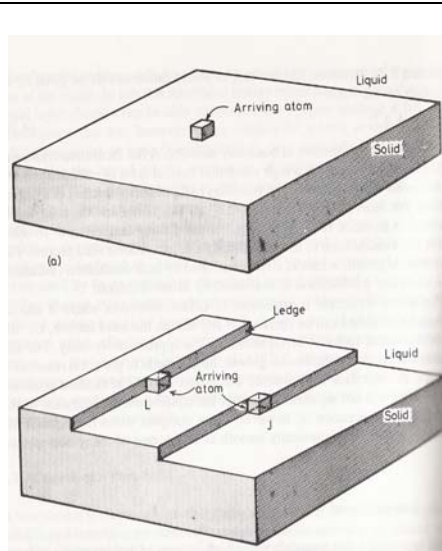
- η στερεοποίηση των μετάλλων συνήθως ελέγχεται από φαινόμενα αγωγής της θερμότητας.
- Κράματα : η ανάπτυξη ελέγχεται από τη διάχυση του διαλύτη.

### **Εγκάρσια (lateral) ανάπτυξη λείων διεπιφανειών**

Τα υλικά με υψηλή εντροπία τήξης σχηματίζουν επίπεδες επιφάνειες με συμπαγή συσσωμάτωση  $\Rightarrow$  στην επιφάνεια υπάρχει ελάχιστος αριθμός σπασμένων δεσμών (db).

- ✿ Όταν ένα άτομο περνά από την L στην S φάση  $\Rightarrow$
- ✿  $\uparrow$  ο αριθμός των σπασμένων δεσμών  $\Rightarrow$
- ✿  $\uparrow$  η ενέργεια της επιφάνειας  $\Rightarrow$
- ✿ υπάρχει υψηλή πιθανότητα το άτομο να επιστρέψει στην L φάση  $\Rightarrow$  οι **λείες επιφάνειες έχουν μικρό παράγοντα ενσωμάτωσης.**

Η κατάσταση αλλάζει όταν η επιφάνεια περιέχει ledges/σκαλοπάτια και jogs/προεξοχές:



✿ προσθήκη 1 ατόμου σε λεία επιφάνεια  
 ⇒ δημιουργία 4 νέων σπασμένων δεσμών (db).

✿ προσθήκη 1 ατόμου σε σκαλοπάτι της επιφάνειας ⇒ δημιουργία 2 db ⇒ μικρή αύξηση της ενέργειας της διεπιφάνειας

✿ δεν σχηματίζονται καινούριοι db όταν το άτομο προστεθεί σε προεξοχή ενός σκαλοπατιού ⇒ η  $\gamma$  της διεπιφάνειας δεν αλλάζει.

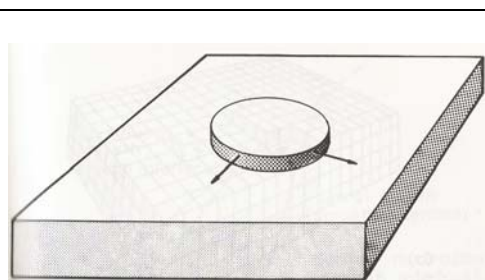
✿ η ανάπτυξη σε λείες S/L διεπιφάνειας & στις σύμφωνες διεπιφάνειες S/S γίνεται με εγκάρσια ανάπτυξη των ledges.

### Τρόποι σχηματισμού ledges & προεξοχών (jogs):

- Εκτεταμένη πυρηνοποίηση στην επιφάνεια
- Σπειροειδής ανάπτυξη
- Από διδυμίες (twin boundaries)

### Εκτεταμένη πυρηνοποίηση στην επιφάνεια

Η πιθανότητα να σχηματιστεί ένας στερεός πυρήνας από το τήγμα σε ένα στερεό υπόστρωμα αυξάνεται όταν ένας μεγάλος αριθμός ατόμων σχηματίσουν ένα «δισκίδιο».



Σχηματισμός ledge με πυρηνοποίηση στην επιφάνεια. **Οι ακμές του δίσκου αυξάνουν την ενέργεια που πρέπει να αντισταθμιστεί από την ελεύθερη ενέργεια όγκου.**



Το πρόβλημα της ανάπτυξης του δίσκου είναι το 2D ανάλογο της ομογενούς ανάπτυξης ενός εμβρύου  $\Rightarrow$  ορίζεται  $r^*$  που  $\downarrow$  όταν το undercooling  $\uparrow$ .

Όταν σχηματισθεί ο κρίσιμος πυρήνας η ταχύτητα ανάπτυξης κάθετα στη διεπιφάνεια ελέγχεται από την ταχύτητα πυρηνοποίησης στην διεπιφάνεια.

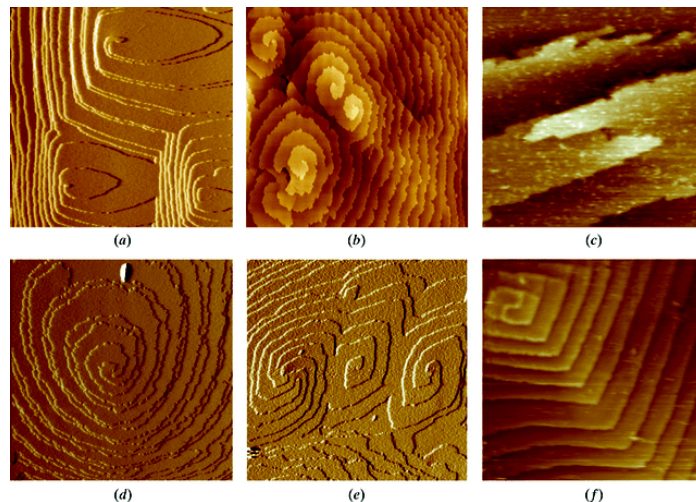
Αποδεικνύεται ότι :  $v \approx \exp\left(-\frac{k_2}{\Delta T_i}\right)$  όπου  $k_2 \cong \text{σταθ.}$

Ο μηχανισμός αυτός είναι **αναποτελεσματικός** για μικρές τιμές του  $\Delta T_i$ .

### Σπειροειδής ανάπτυξη

Όταν το στερεό περιέχει εξαρμώσεις που τέμνουν την επιφάνεια τότε στο σημείο τομής δημιουργούνται βήματα.

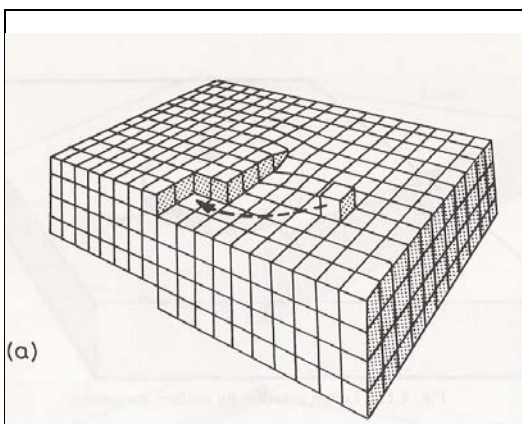
Αποδεικνύεται ότι η ομαλή ταχύτητα ανάπτυξης  $v$  για τη σπειροειδή ανάπτυξη είναι:  $v = k_3(\Delta T_i)^2$  όπου  $k_3$  σταθερά χαρακτηριστική του υλικού.



Εξαρμώσεις ελίκωσης σε μακρομοριακούς κρυστάλλους

Προσθήκη ατόμων στο ledge  $\Rightarrow$  the ledge περιστρέφεται γύρω από το σημείο τομής της εξάρμωσης & της επιφάνειας.

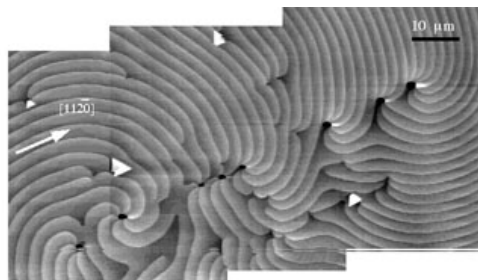
Εάν κατά μέσο όρο τα άτομα προστίθενται με ίση ταχύτητα σε όλα τα σημεία του ledge τότε η γωνιακή ταχύτητα αύξησής του θα είναι αρχικά μεγίστη κοντά στον πυρήνα της εξάρμωσης  $\Rightarrow$  προϋούσης της ανάπτυξης το ledge εξελίσσεται σε μία σπείρα. Σταδιακά η σπείρα κλείνει μέχρις ότου φθάσει μία ελάχιστη ακτίνα καμπυλότητας  $r^*$ .



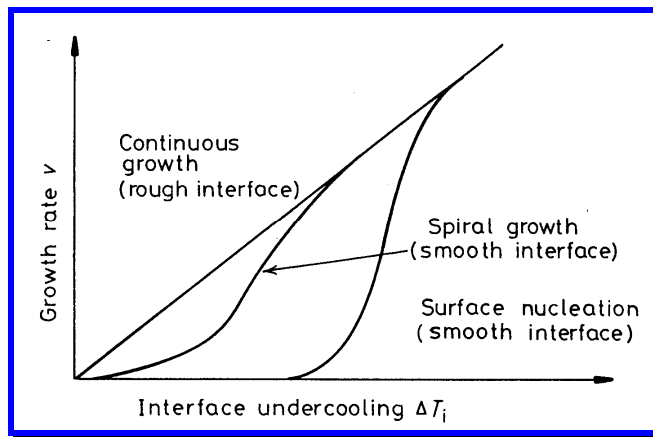
(a)

**Σπειροειδής ανάπτυξη.** Μία εξάρμωση ελίκωσης που φθάνει στη διεπιφάνεια S/L δημιουργεί το κατάλληλο ledge όπου αρχίζει η σπειροειδής ανάπτυξη. Η προσθήκη ατόμων στο ledge προκαλεί περιστροφή του με γωνιακή ταχύτητα που μειώνεται αυξανόμενης της απόστασης

από τον πυρήνα της εξάρμωσης.



Εξαρμώσεις ελίκωσης σε SiC



**Η επίδραση του undercooling  $\Delta T_i$  στην ταχύτητα ανάπτυξης σε λείες & ανώμαλες επιφάνειες.**

- Στις ανώμαλες διεπιφάνειες η ταχύτητα ανάπτυξης αυξάνεται γραμμικά με το undercooling.  $v = k_1 \Delta T_i$

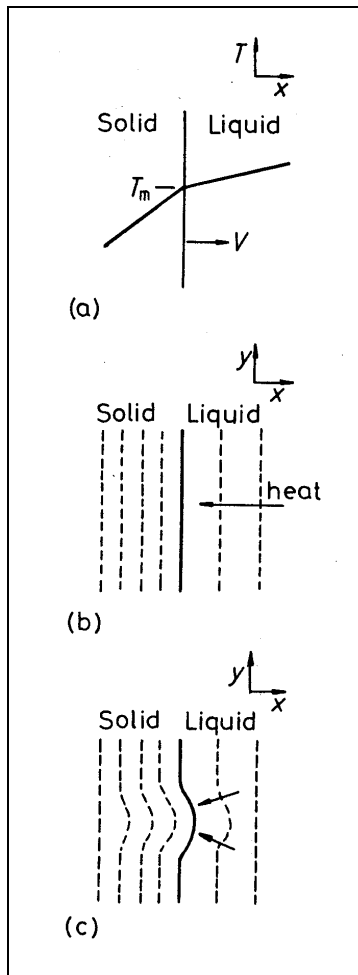
- Στις λείες διεπιφάνειες η πυρηνοποίηση αρχίζει για μεγάλες τιμές του  $\Delta T$ .  $v \approx \exp\left(-\frac{k_2}{\Delta T_i}\right)$

- Στην σπειροειδή ανάπτυξη  $v \propto \Delta T^2$   $v = k_3 (\Delta T_i)^2$

## Ανάπτυξη δενδριτών-Ρεύματα θερμότητας & σταθερότητα της διεπιφάνειας-

Στα μέταλλα η στερεοποίηση ελέγχεται από την **ταχύτητα απαγωγής της λανθάνουσας θερμότητας στερεοποίησης** από τη διεπιφάνεια S/L.

**Οι βαθμίδες θερμοκρασίας** στο υγρό & στο στερεό καθορίζουν το εάν η απαγωγή θα γίνει προς την L ή S φάση.



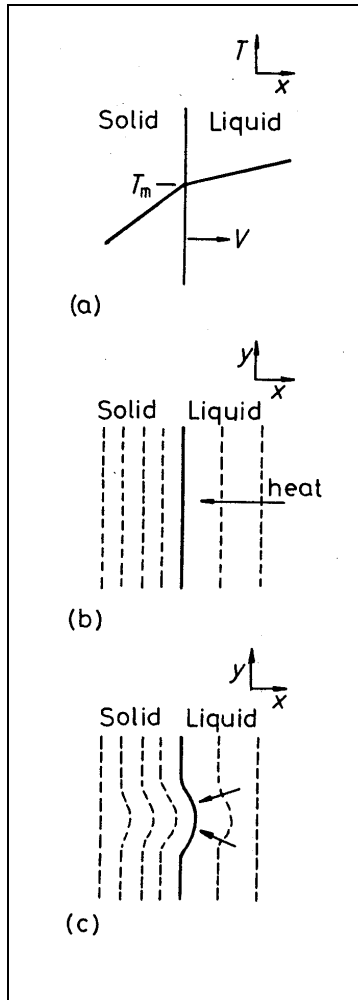
**1<sup>η</sup> περίπτωση** : Θεωρούμε επίπεδη επιφάνεια στερεού που αναπτύσσεται με ταχύτητα  $v$  μέσα σε ένα υγρό που έχει υψηλότερη  $T$  (υπέρθερμο).

Τα ρεύματα θερμότητας πρέπει να ικανοποιούν τη σχέση:

$$K_S \left( \frac{dT}{dx} \right)_S = K_L \left( \frac{dT}{dx} \right)_L + vL_V$$

όπου  $K$  είναι η θερμική αγωγιμότητα και  $L_V$  η λανθάνουσα θερμότητα τήξης ανά μονάδα όγκου.

Η ίδια εξίσωση ισχύει και όταν  $(dT/dx) < 0 \Rightarrow$  η θερμότητα ρέει προς την υγρή φάση.



Εάν συμβεί μία τοπική αύξηση της ταχύτητας ανάπτυξης  $\Rightarrow$  στη διεπιφάνεια σχηματίζεται μια προεξοχή.

• Εάν η ακτίνα καμπυλότητας της προεξοχής είναι αρκετά μεγάλη τότε η διεπιφάνεια παραμένει ισόθερμη με  $T=T_m \Rightarrow$

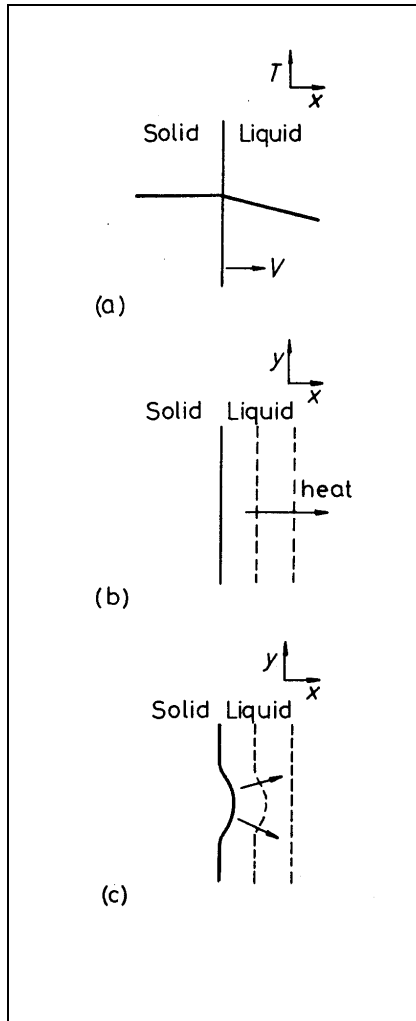
• Η βαθμίδα θερμοκρασίας στην L- φάση στη γειτονία της προεξοχής θα αυξηθεί  $\Rightarrow$

• αυξάνεται η ροή θερμότητας προς την προεξοχή

• η ταχύτητα ανάπτυξης μειώνεται σε σχέση με αυτή των επίπεδων περιοχών  $\Rightarrow$

• η προεξοχή εξαφανίζεται.

Η περίπτωση αυτή εμφανίζεται όταν η στερεοποίηση γίνεται σε καλούπι (mould) του οποίου τα τοιχώματα είναι πιο ψυχρά από το τήγμα.

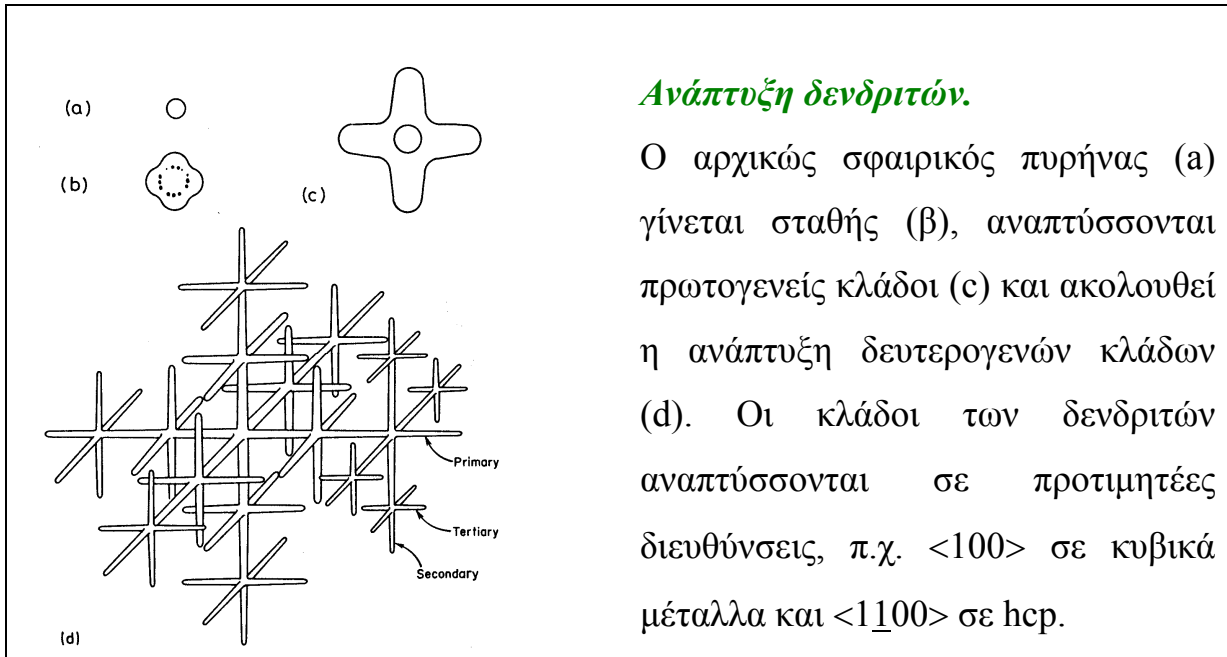


**2<sup>η</sup> περίπτωση :** Το αντίθετο συμβαίνει όταν το στερεό αναπτύσσεται σε ένα supercooled υγρό με  $T < T_m$ .

- Η θερμότητα στη γειτονία της προεξοχής απομακρύνεται πιο αποτελεσματικά  $\Rightarrow$
- προτιμητέα ανάπτυξη του tip  $\Rightarrow$
- η διεπιφάνεια S/L που αναπτύσσεται σε ένα supercooled τήγμα είναι ασταθής.

**Η κατάλληλη συνθήκη δημιουργείται όταν η πυρηνοποίηση συμβαίνει σε σωματίδια προσμείξεων στον όγκο του τήγματος.**

Δεδομένου ότι η πυρηνοποίηση προϋποθέτει supercooling οι πρώτοι πυρήνες αναπτύσσονται μέσα σε supercooled τήγμα και η λανθάνουσα θερμότητα τήξης απάγεται σε αυτό  $\Rightarrow$  ένα σφαιρικό σωματίδιο θα αναπτύξει κλάδους προς αρκετές διευθύνσεις.



**Ανάπτυξη δενδριτών.**

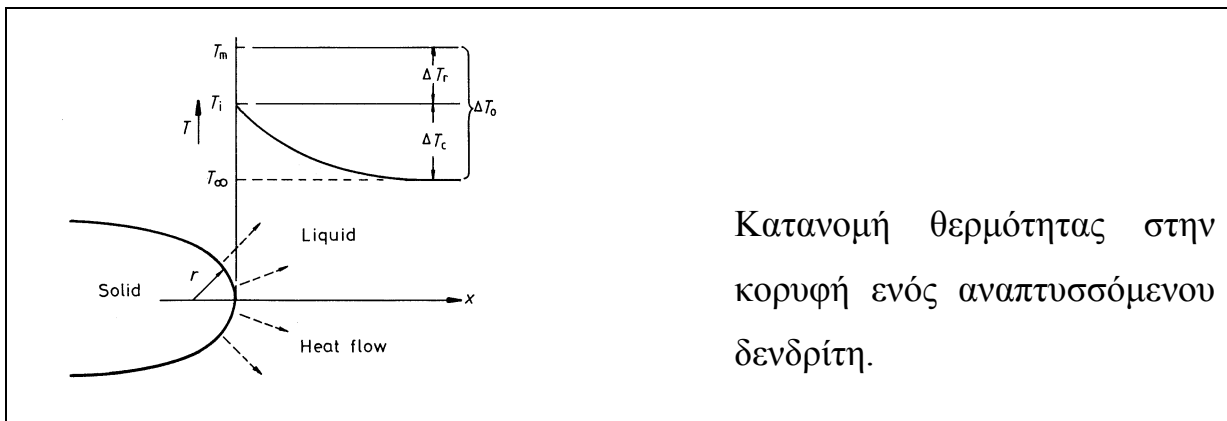
Ο αρχικός σφαιρικός πυρήνας (α) γίνεται σταθής (β), αναπτύσσονται πρωτογενείς κλάδοι (c) και ακολουθεί η ανάπτυξη δευτερογενών κλάδων (d). Οι κλάδοι των δενδριτών αναπτύσσονται σε προτιμητέες διευθύνσεις, π.χ. <100> σε κυβικά μέταλλα και <110> σε hcp.

Η απαγωγή θερμότητας από την κορυφή του δενδρίτη γίνεται σε 3D σε αντίθεση με όσα ισχύουν για μία 2D διεπιφάνεια.

Αν υποθέσουμε ότι το στερεό είναι ισόθερμο, η ταχύτητα ανάπτυξης του δενδριτικού κλάδου δίδεται από εξίσωση ανάλογη της

$$K_S \left( \frac{dT}{dx} \right)_S = K_L \left( \frac{dT}{dx} \right)_L + vL_V$$

όπου όμως η βαθμίδα θερμοκρασίας  $(dT/dx)_L$  μετράται κατά τη διεύθυνση ανάπτυξης του δενδρίτη.



Κατανομή θερμότητας στην κορυφή ενός αναπτυσσόμενου δενδρίτη.

**Αποδεικνύεται ότι :**  $\left(\frac{dT}{dx}\right)_L \cong \frac{\Delta T_c}{r}$

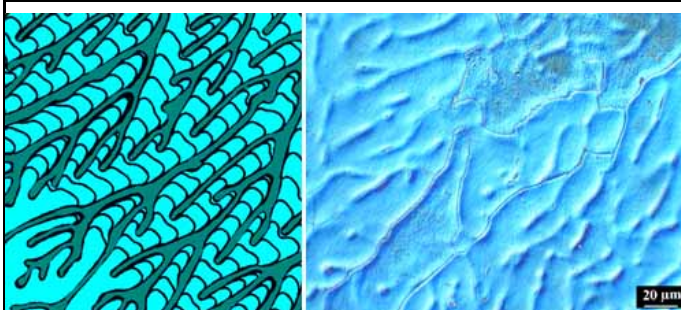
Οπου  $\Delta T_c$  είναι η διαφορά της θερμοκρασίας ανάμεσα στη διεπιφάνεια ( $T_i$ ) και το supercooled τήγμα μακριά από τον δενδρίτη ( $T_\infty$ ).

Επομένως  $K_S \left(\frac{dT}{dx}\right)_S = K_L \left(\frac{dT}{dx}\right)_L + vL_V \Rightarrow v = -\frac{K_L}{L_V} \left(\frac{dT}{dx}\right)_L \cong \frac{K_L}{L_V} \frac{\Delta T}{r}$

⇒ για δεδομένο  $\Delta T$  η ταχύτητα ανάπτυξης αυξάνει για μικρή τιμή του  $r$  που επιτρέπει πιο αποτελεσματική απαγωγή θερμότητας.



Προσομείωση δενδριτικής ανάπτυξης.



Δενδριτική ανάπτυξη σε supercooled Cu κατά 280 K. Αριστερά φαίνεται η προσομοίωση ενώ δεξιά φαίνεται το πραγματικό υλικό.





Δενδρίτες σε νυφάδες χιονιού.