Доклады Академии наук СССР
1963. Том 150, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН УзССР С. В. СТАРОДУБЦЕВ, Т. С. ПУГАЧЕВА, В. М. МИХАЭЛЯН, В. М. ЛЕНЧЕНКО

К КИНЕТИКЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СТЕКЛОВИДНОМ СЕЛЕНЕ

Рассматривается одна из возможностей феноменологического описания кинетики образования и роста зародышей кристаллизации в стекловидном селене. Известно, что под воздействием рентгеновского и других ионизирующих излучений процесс кристаллизации аморфного селена значительно ускоряется.

В работе ([1]) обнаружено, что предварительное облучение стекловидного селена приводит к увеличению в нем числа N зерен кристаллизации. При этом наблюдается сложная зависимость N от дозы облучения D. При малых дозах выполняется закон типа реакций первого порядка; при больших дозах кривые относятся к реакциям более высокого порядка и аппроксимируются формулой вида

$$N = aD^n, \tag{1}$$

где $n = (4—5)$, $a = a\ (p)$,— мощность дозы. Обнаружено также увеличение линейной скорости роста зерен кристаллизации при увеличении мощности дозы. Покажем, что перечисленные факты можно качественно объяснить, сделав некоторые весьма общие предположения.

Стекловидный селен является термодинамически неустойчивой модификацией. Тем не менее известно ([2]), что при комнатной температуре эта модификация может храниться неопределенно долго без заметных признаков кристаллизации. Особенность эта связана с полимерным характером строения селена. По данным работы ([3]) стекловидный селен состоит из смеси кольцевых полимерных молекул, содержащих от 8 до 10^3 атомов. Кристаллизация такой системы сильно затруднена; молекулы разных размеров и форм, при условии малой подвижности, не могут перестроиться в правильную кристаллическую решетку, состоящую из вытянутых в длину и лежащих параллельно винтообразных цепей. Для кристаллизации необходима предварительная деструкция полимерных молекул, которая облегчает пространственную перегруппировку цепей. Обычно это достигается путем термической обработки. В нашем случае инициатором деструкции является ионизирующее излучение.

Процесс кристаллизации состоит в образовании зародышей кристаллической фазы и их последующем росте. Предположим, что для образования зародыша необходимо, чтобы в объеме порядка критического * произошло некоторое минимальное (при данной температуре) число разрывов полимерных молекул. При этом возникает соответствующее число обрывков молекулы или «подвижных» сегментов, которые могут в результате перестройки образовать стабильный зародыш. В дальнейшем рост закритических зародышей осуществляется путем последовательного присоединения «подвижных» сегментов, состоящих в среднем из одинакового числа атомов, к поверхности зародыша. Система кинетических уравнений, описывающих процесс образования зародышей на всех этапах роста, имеет общую структуру следующего типа

$$\frac{\partial \nu_i}{\partial t} = \nu_{i-1}\gamma_{i-1} - \nu_i\gamma_i; \tag{2}$$

* Под критическим мы понимаем объем, которым обладает зародыш, находящийся в термодинамическом равновесии с исходной фазой.

здесь ν_i — число зародышей, состоящих из i сегментов; член $\nu_{i-1}\gamma_{i-1}$ означает увеличение этого числа за счет присоединения одного сегмента к зародышу, состоящему из $(i-1)$ сегмента; член $\nu_i\gamma_i$ означает уменьшение ν_i за счет образования зародышей, содержащих $(i+1)$ сегмент; γ_i и γ_{i-1} — соответственно скорости этих процессов. Величина γ_i будет определяться вероятностью образования «подвижного» сегмента вблизи зародыша α_i и вероятностью присоединения его к зародышу f_i

$$\gamma_i = \alpha_i f_i. \tag{3}$$

Решение уравнения (2) рассмотрим отдельно для этапов образования и роста зародышей.

Примем следующие предположения. Образование одного «подвижного» сегмента, или разорванной связи, по-видимому, еще не достаточно для перестройки в конфигурации окружающих молекул. Такой дефект имеет малое время жизни, так что за сравнительно короткий промежуток времени (меньший времени проведения опытов) устанавливается равновесная концентрация их $\nu_i = g\cdot\tau$, где g — скорость генерации «подвижных» сегментов, τ — время их жизни. Скопления из большого числа сегментов будут более стабильными, причем время жизни их увеличивается с увеличением размера скопления. Будем считать, что начиная с $i = 2$ скопления являются устойчивыми по отношению ко времени проведения опытов при условии, что расстояние между рождающимися сегментами будет порядка размеров критического объема. Величина α_i на первом этапе определяется скоростью генерации «подвижных» сегментов g и величиной того критического объема, в котором взаимодействие сегментов между собой приводит к образованию устойчивого при данной температуре зародыша.

В поле ионизирующего излучения образование разорванных связей идет в основном двумя путями (для рентгеновских и мягких γ-лучей): 1) через рекомбинацию ионов, при которой выделяется энергия, достаточная для разрыва связи —Se—Se—, и 2) при возбуждении вторичными электронами молекул и последующей их диссоциации. Можно показать, что в обоих случаях скорость генерации пропорциональна мощности дозы, следовательно

$$\gamma_i \sim \alpha_i \sim g \sim P. \tag{4}$$

Решение системы уравнений (2) приближенно запишется в следующем виде

$$\gamma_i = \frac{1}{(i-1)!}\gamma_1\gamma_2\ldots\gamma_{i-1}g\tau t^{i-1} \tag{5}$$

при условии $\gamma_i t \ll 1$, которое выполняется в опытах ([1]). Принимая во внимание (4), получим зависимость числа критических зародышей от времени облучения

$$\nu_{i_0} = AP^i t^{i-1}, \tag{6}$$

где значок «0» относится к зародышу критических размеров, A — константа (в нашем приближении).

Зародыши с размерами выше критического ($i > i_0$) монотонно растут с постоянной линейной скоростью. Величина α_i теперь пропорциональна поверхности зародыша s_i, согласно принятым нами представлениям о механизме роста закритических зародышей. Структура уравнений кинетики роста зародышей в данном случае такого же типа как и (2), однако, учитывая, что нас интересует решение для больших i ($i > i_0$), разностные уравнения (2) можно в первом приближении заменить эквивалентными им дифференциальными уравнениями первого порядка

$$\frac{\partial \nu_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial i}(\gamma_i \nu_i). \tag{7}$$

Используя граничные и начальные условия

$$\nu_i|_{i=i_0} = \nu_{i_0} = AP^i t^{i-1}, \qquad \nu_i|_{t=0} = \varphi(i),$$

где $\varphi(i)$ есть функция распределения зародышей, имевшихся в образце до облучения, решение системы (7) найдем в виде суммы двух членов

$$\nu_i(t) = \nu_i^{(1)}(t) + \nu_i^{(2)}(t),$$

где член

$$\nu_i^{(1)}(t) = \left(\frac{S_0}{S}\right)\nu_{i_0}\left(t - \frac{S^{1/2} - S_0^{1/2}}{b}\right), \tag{8}$$

определяет зависимость числа зародышей, созданных облучением, от времени облучения, а член

$$\nu_i^{(2)}(t) = S^{-1}(S^{1/2} - bt)^2\,\varphi\,[(S^{1/2} - bt)^3] \tag{9}$$

определяет зависимость числа зародышей, выросших на центрах нерадиационного происхождения. Здесь

$$b = \frac{1}{t}\int_0^t C(P, T)\,dt, \tag{10}$$

где $C(P, T)$ — величина, пропорциональная линейной скорости роста зародышей. Выполняя интегрирование выражения (8) с учетом (4), получим для числа проявленных зародышей, родившихся под облучением

$$N^{(1)}(t) = Bb(T, P)(D - D_k)^{i_0};$$

здесь $B = \text{const}$ (в нашем приближении, $D = Pt$ — доза облучения, $D_k = Pt_k$ — доза, соответствующая некоторому индукционному периоду, в течение которого зародыши с $i = i_0$ достигают размеров, соответствующих величине $i = i_k$. Что касается величины $N^2(t)$, то, как нетрудно видеть при помощи (9), она представляет собою монотонно возрастающую функцию вплоть до доз порядка $S_k^{1/2} P/b$, при которых достигается насыщение. Из сравнения формулы (11) с экспериментальной (1) находим для i_0 значение $4 \div 5$. В соответствии с принятым выше представлением об образовании зародышей кристаллизации это означает, что для возникновения зародыша критических размеров (при температуре облучения) необходимо, чтобы скопилось по крайней мере 4—5 «подвижных» сегментов. Этот вывод вполне согласуется с известными литературными данными ([4]) о том, что при температурах, достаточно далеких от точки плавления полимера, критический зародыш должен иметь размеры порядка элементарной ячейки, которая для гексагонального селена состоит из четырех цепочек.

Институт ядерной физики
Академии наук УзССР

Поступило
8 I 1963

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. В. Стародубцев, В. М. Михаэлян, Сборн. Радиационные эффекты в твердых телах, Ташкент, 1963, стр. 32. [2] S. R. Das, Indian J. Phys., **12**, 163 (1938). H. Krebs, W. Morsch, Zs. anorg. Chem. **263**, 305 (1950). [4] J. I Lauritzen, Jr., J. D. Hoffman, J. Res. Nat. Bur. Stand., **64A**, № 1, 73 (1960).