Saint-Petersburg State University

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

тема лекции:
Образование кристаллов

Гуржий В.В.

2021

Образование кристаллов

Изучением закономерностей зарождения, развития и разрушения кристаллов занимается раздел кристаллографии – кристаллогенезис.

Возникновение кристаллов может происходить в разных средах (твердой, жидкой или газообразной), которые могут являться как однокомпонентными, так и многокомпонентными.

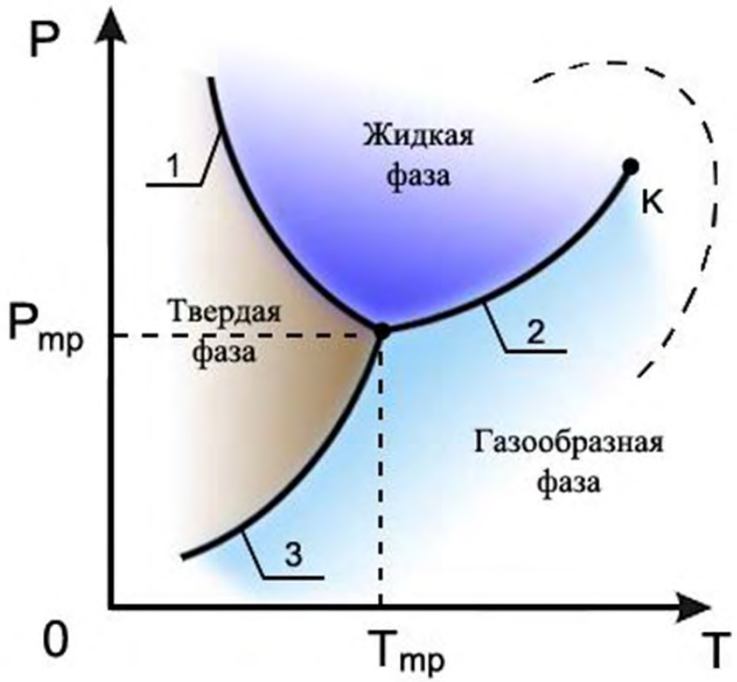
Процесс кристаллизации, или иначе состояние системы, определяется термодинамическими параметрами – *температурой*, *давлением* и *концентрацией* компонентов.

Образование кристаллов

На диаграмме состояния выделяются области различных состояний вещества. Области разделяются линиями фазового равновесия.

Меняя значения термодинамических параметров, можно из среды кристаллизации попасть в область устойчивости кристаллического состояния и вызвать, таким образом, кристаллизацию в системе.

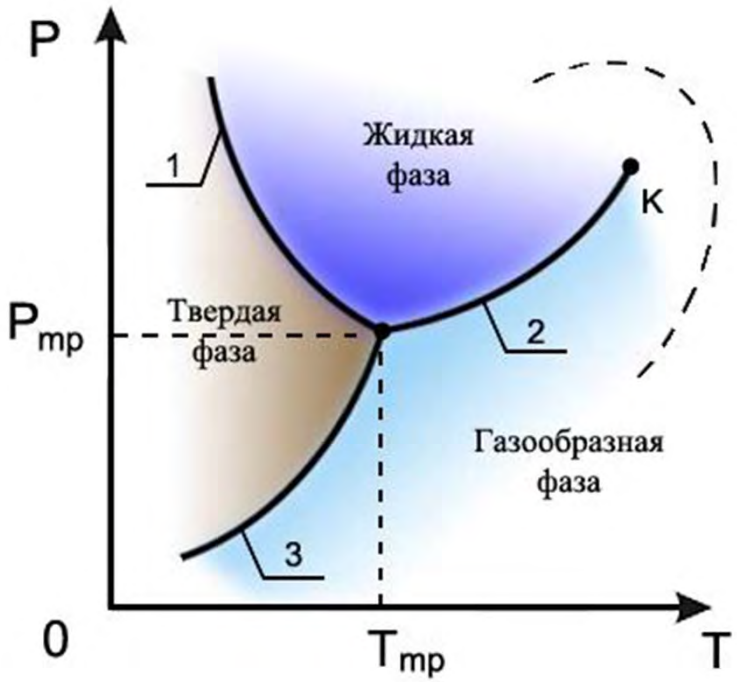
1 – кривая плавления
2 – кривая испарения
3 – кривая возгонки



Образование кристаллов

В случае простейшей однокомпонентной системы попасть в область устойчивости кристаллического вещества из смежных областей можно, снижая температуру, а для газообразной фазы – еще и повышая давление.

1 – кривая плавления
2 – кривая испарения
3 – кривая возгонки



St.Petersburg State University

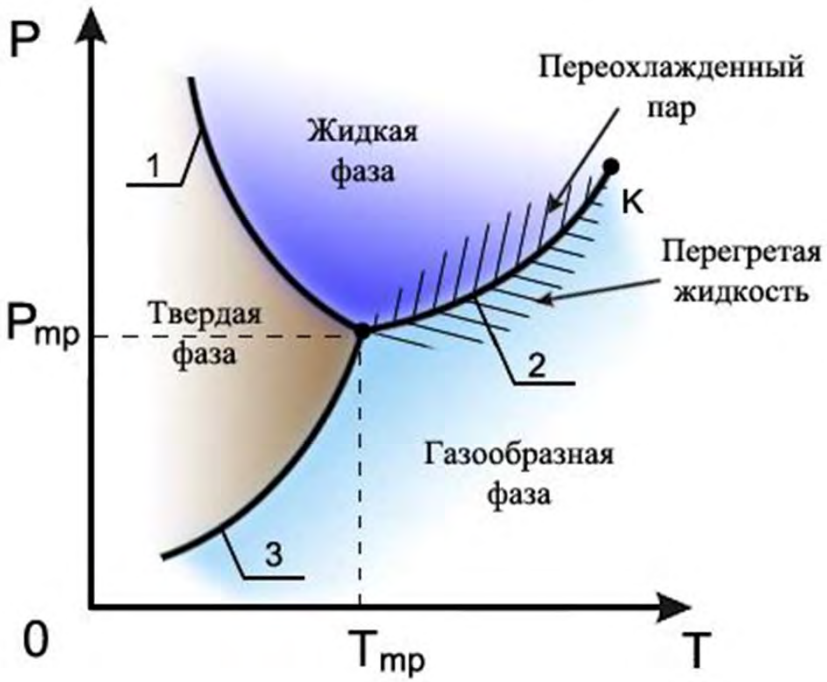
Образование кристаллов

Чем дальше отойти от линии фазового равновесия, тем менее устойчивы будут исходные фазы.

Точкой пересечения равновесных линий является «*тройная точка*», с определенными значениями P и T, при которых фазы могут существовать одновременно. В критической точке (K) исчезают отличия жидкой и газообразной фаз.

1 – кривая плавления
2 – кривая испарения
3 – кривая возгонки

Пунктирной линией показаны метастабильные области при фазовом переходе жидкость – газ.



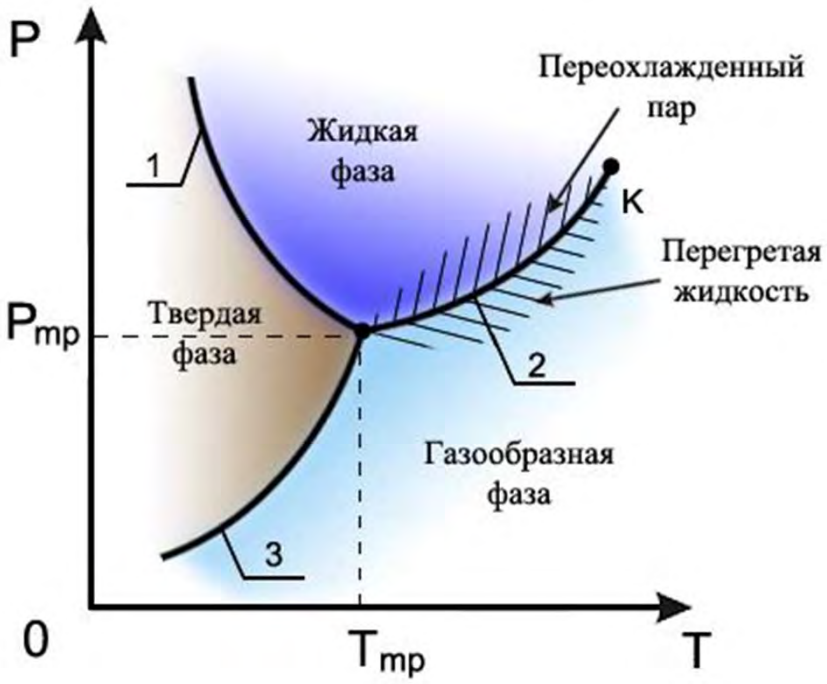
Образование кристаллов

Степень отклонения равновесия «кристалл – среда» называется *пересыщением* (*s*).

Величина пересыщения в однокомпонентной системе пропорциональна переохлаждению исходной фазы $s \sim -(T-T_0) = -\Delta T$, либо перепаду давлений $s \sim (P-P_0) = \Delta P$

1 – кривая плавления
2 – кривая испарения
3 – кривая возгонки

Пунктирной линией показаны метастабильные области при фазовом переходе жидкость – газ.



Образование кристаллов

В природе однокомпонентные системы практически не встречаются. С очень большим приближением можно привести примеры кристаллизации из газовой фазы: минералы вулканических возгонов – сера, нашатырь, гематит и др., или кристаллы льда в атмосфере (снежинки). Но на самом деле все эти среды являются многокомпонентными газовыми смесями.

То же относится и к кристаллизации магматических расплавов, которые являются сложными раствор-расплавами.

Единственный природный случай расплавной кристаллизации – образование льда в пресных водоемах.

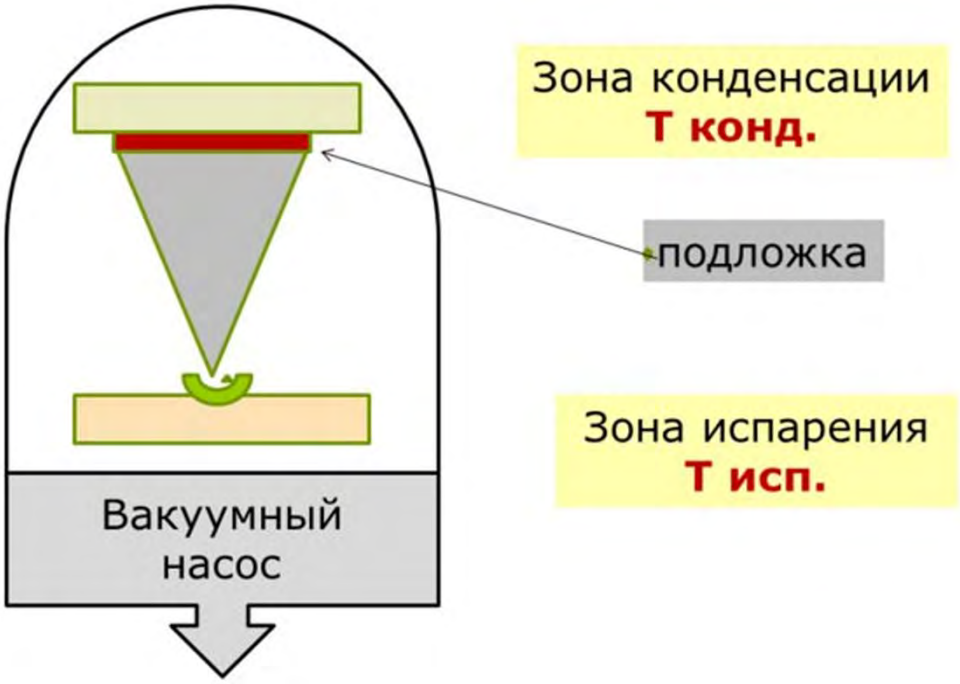
Вместе с тем, синтез из однокомпонентных систем в лабораторных условиях очень распространен.

Образование кристаллов

Метод «испарение – конденсация»

Применяется для получения тонких монокристаллических пленок полупроводников (GaAs, InSb и др.), реже для получения объемных кристаллов (SiC, CdS и др.).

Процесс проводят в вакуумированной камере с двумя температурными зонами: выше и ниже температуры возгонки твердой фазы. В первой зоне шихта испаряется, во второй – кристаллизуется на подложке или на стенках сосуда.

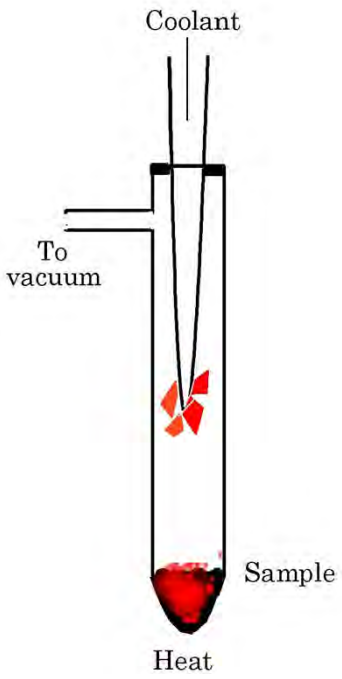


Образование кристаллов

Метод «испарение – конденсация»

Применяется для получения тонких монокристаллических пленок полупроводников (GaAs, InSb и др.), реже для получения объемных кристаллов (SiC, CdS и др.).

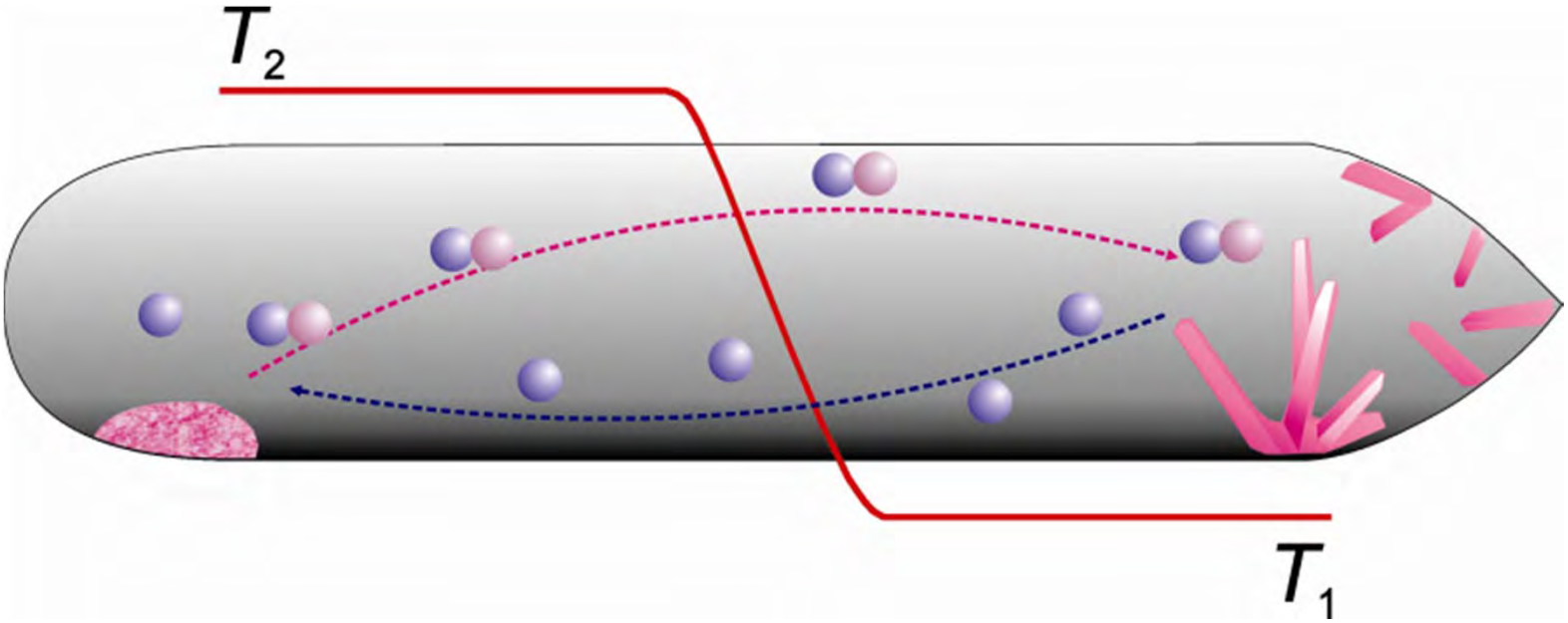
Процесс проводят в вакуумированной камере с двумя температурными зонами: выше и ниже температуры возгонки твердой фазы. В первой зоне шихта испаряется, во второй – кристаллизуется на подложке или на стенках сосуда.



Образование кристаллов

Метод «газотранспортных реакций»

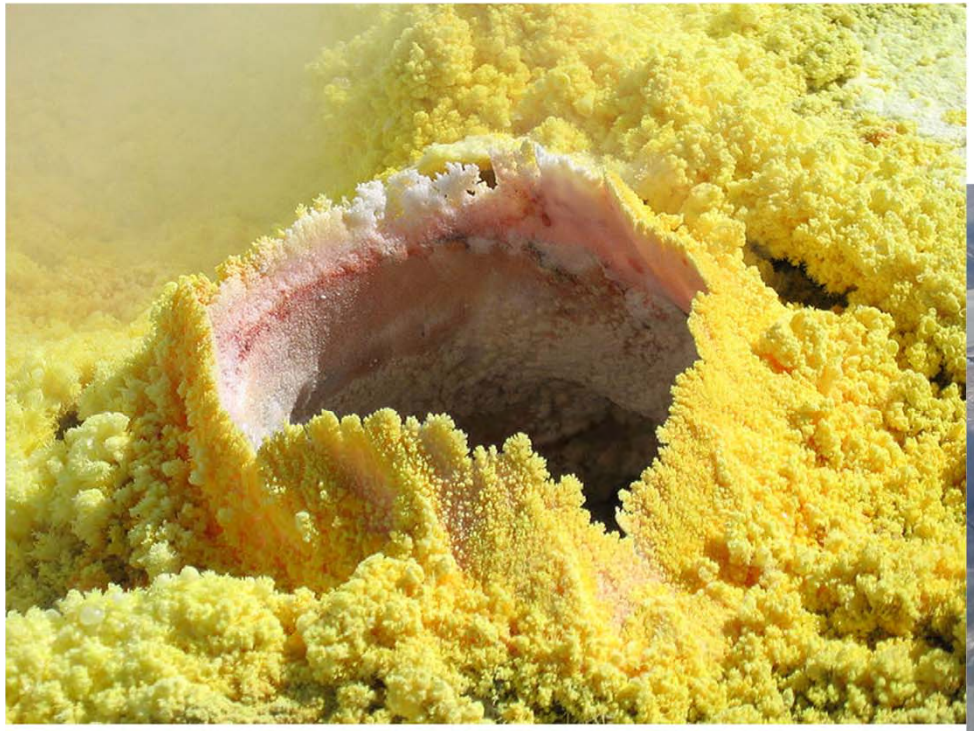
Также используются две температурные зоны. Отличие состоит в том, что через систему пропускается поток газа, при реакции которого с шихтой образуется летучее соединение. Соединение переносится потоком в зону кристаллизации и там разлагается с выделением твердой фазы на подложке.



Образование кристаллов

В природе:

Рост из газовой фазы - вулканические эксгаляции (фумаролы).



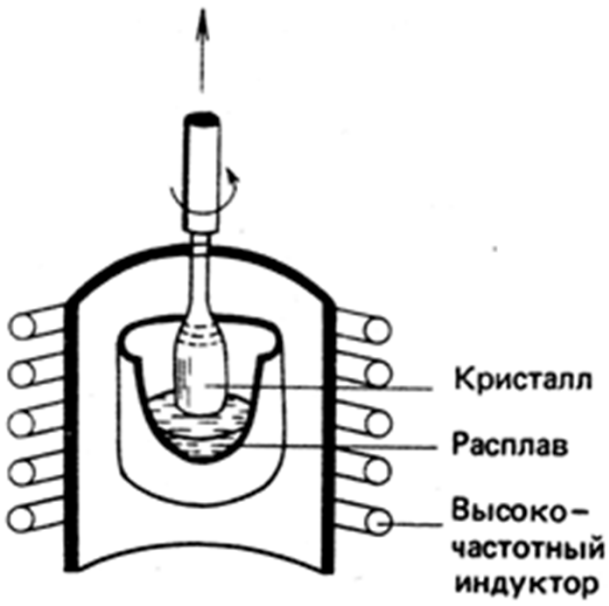
Образование кристаллов

Выращивание кристаллов из однокомпонентных расплавов – самый распространенный способ получения технических монокристаллов.

Образование кристаллов

Метод Чохральского

По этому методу производят вытягивание вверх затравки монокристалла из тигля с расплавом



Расплав вещества, из которого предполагается растить кристалл, помещают в огнеупорный тигель и нагревают выше точки плавления. В расплав на вытяжном валу опускают затравку из материала будущего кристалла, и на ней наращивается синтетический материал до нужной толщины.

Образование кристаллов

Метод Чохральского

По этому методу производят вытягивание вверх затравки монокристалла из тигля с расплавом

Вал с затравкой постепенно поднимают вверх со скоростью 1-50 мм/ч с одновременным вращением с частотой 30-150 об/ч. Вращают вал, чтобы выровнять температуру расплава и обеспечить равномерное распределение примесей. Диаметр кристаллов до 50 мм, длина до 1 м. Таким методом выращивают искуственный гранат, а также корунд, шпинель, хризоберилл, ниобат лития и др.

Образование кристаллов

Метод Чохральского

St.Petersburg State University

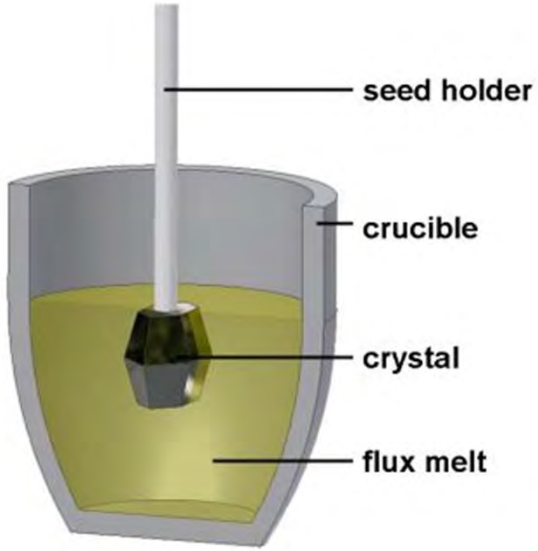
Образование кристаллов

Метод Чохральского

Образование кристаллов

Метод Киропулоса

фронт кристаллизации ниже уровня расплава. Охлаждение осуществляется через стержень.

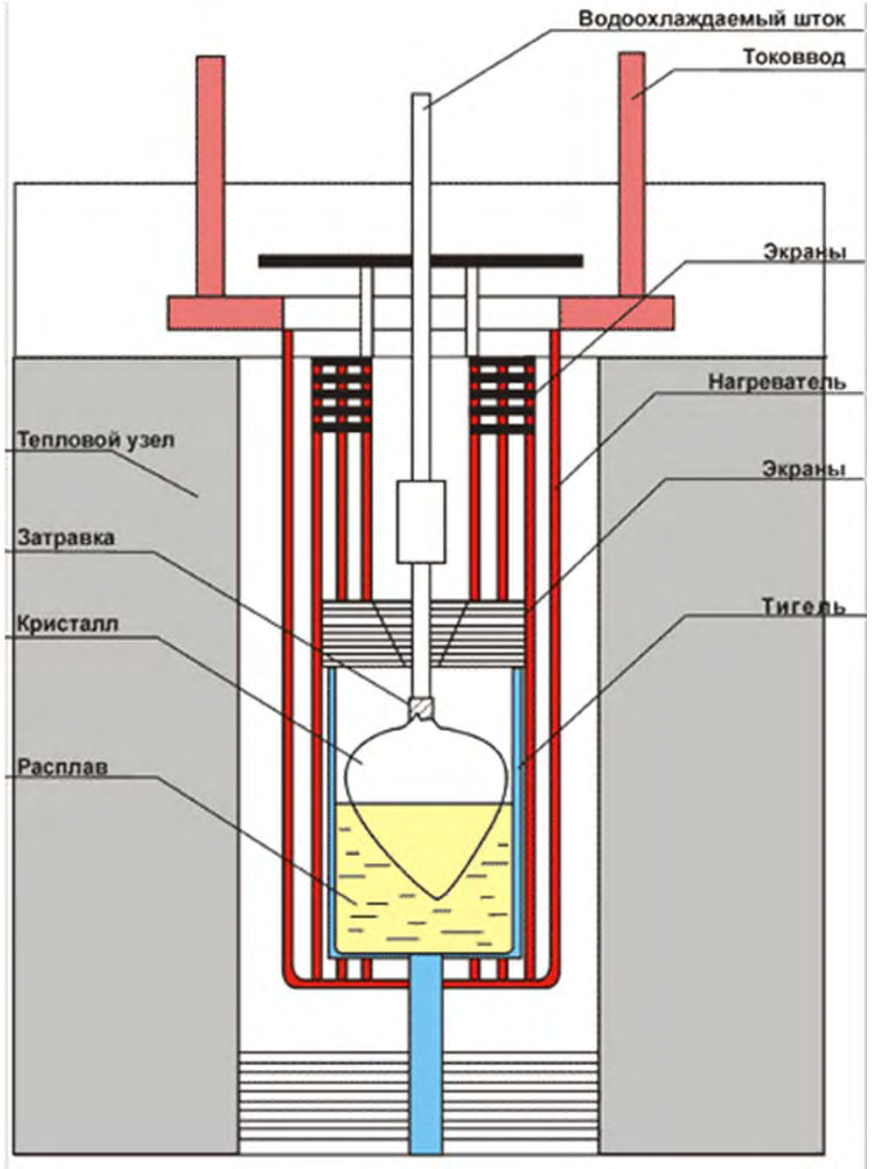


Выращивание крупных кристаллов весом несколько килограммов.

Выращивают кристаллы фторидов, хлоридов, корунда …

Образование кристаллов

Метод Киропулоса



АО «Монокристалл» (Ставрополь) - Глобальный лидер в производстве сапфира для индустрии светодиодов и потребительской электроники, а также металлизационных паст для солнечной энергетики. Каждый 4-й в мире светодиод и каждый 2-й в мире смартфон (по крайней мере линза камеры) созданы из ставропольского синтетического сапфира.

St.Petersburg State University

Образование кристаллов

Метод Киропулоса

St.Petersburg State University

АО «Монокристалл» (Ставрополь) - В конце 2016 года первыми в мире произвели кристалл сапфира весом 350 кг.

Образование кристаллов

Метод Киропулоса

Генеральный директор О. Качалов рядом с 300 кг

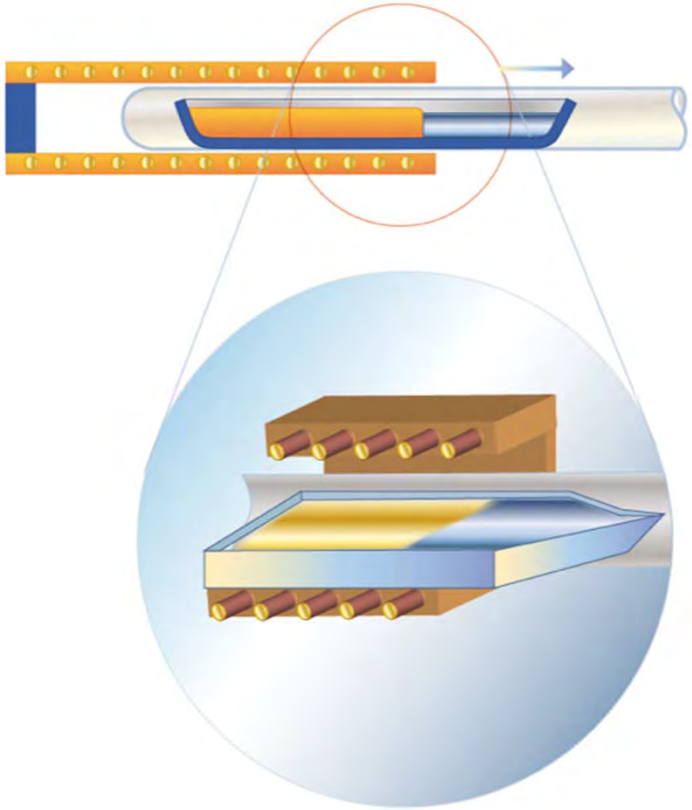
St.Petersburg State University

АО «Монокристалл» (Ставрополь) - В конце 2016 года первыми в мире произвели кристалл сапфира весом 350 кг.

Образование кристаллов

Метод Багдасарова

Метод горизонтальной направленной кристаллизации

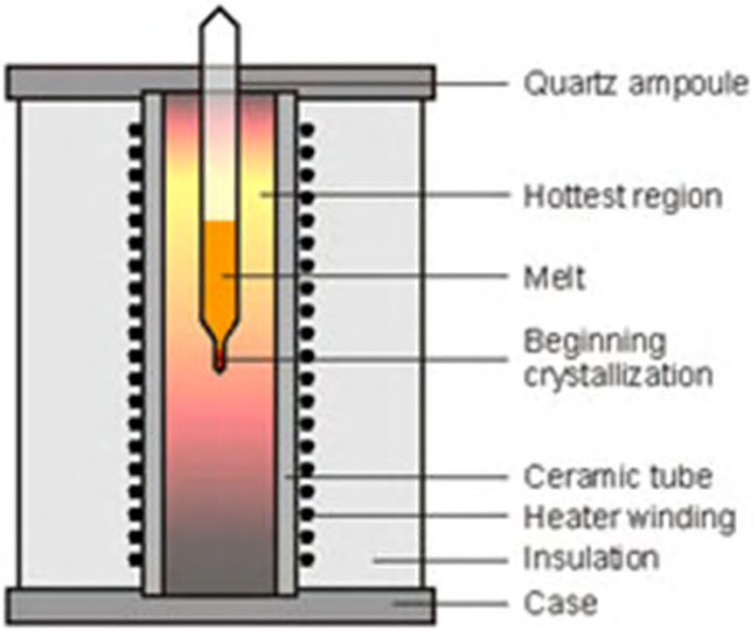


Тигель в форме «лодочки» с расплавом помещается в горизонтальную трубчатую печь, в которой создается градиент температуры. Лодочка постепенно вытягивается из горячей зоны в холодную, при этом фронт кристаллизации перемещается от начала к концу тигля.

Образование кристаллов

Метод Бриджмена – Стокбаргера

Метод вертикальной направленной кристаллизации

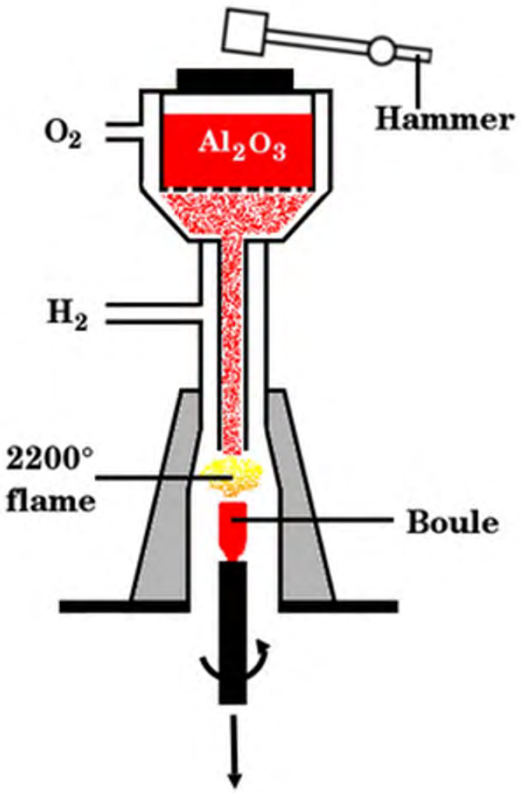


Перемещение контейнера через зону плавления или плавное снижение температуры при постоянном градиенте.

Образование кристаллов

Метод Вернейля

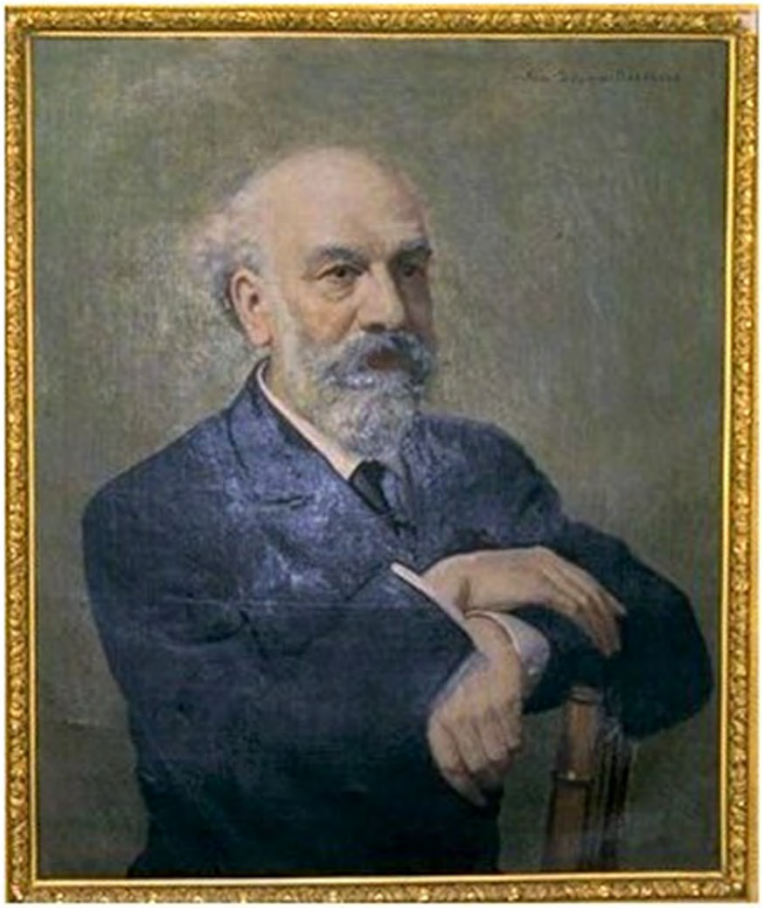
Плавление в пламени; бестигельный метод кристаллизации.

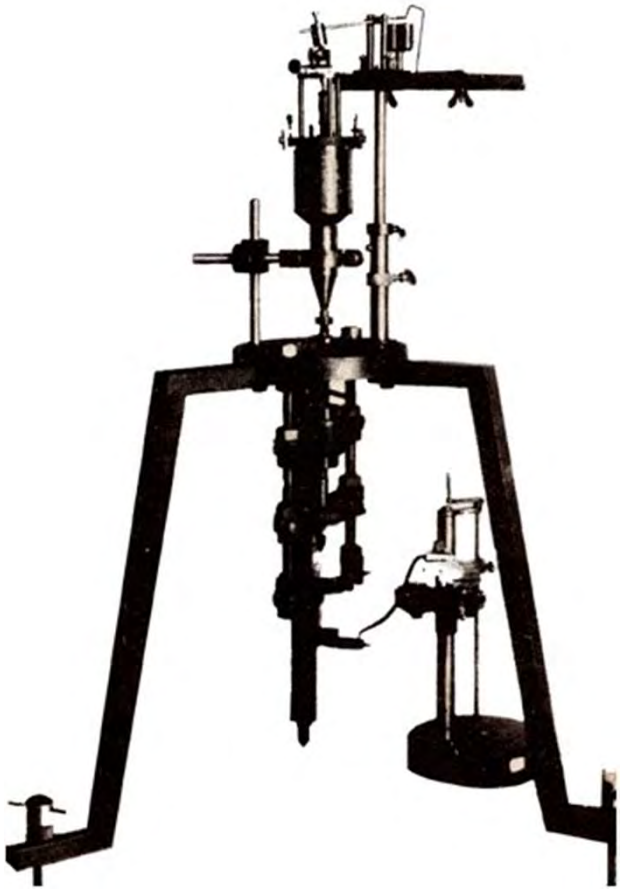


Вещество (например, смесь Al_2O_3 и Cr_2O_3 для получения рубинов) в виде порошка сыплется через пламя гремучего газа, расплавляется и падает на затравку.

Образование кристаллов

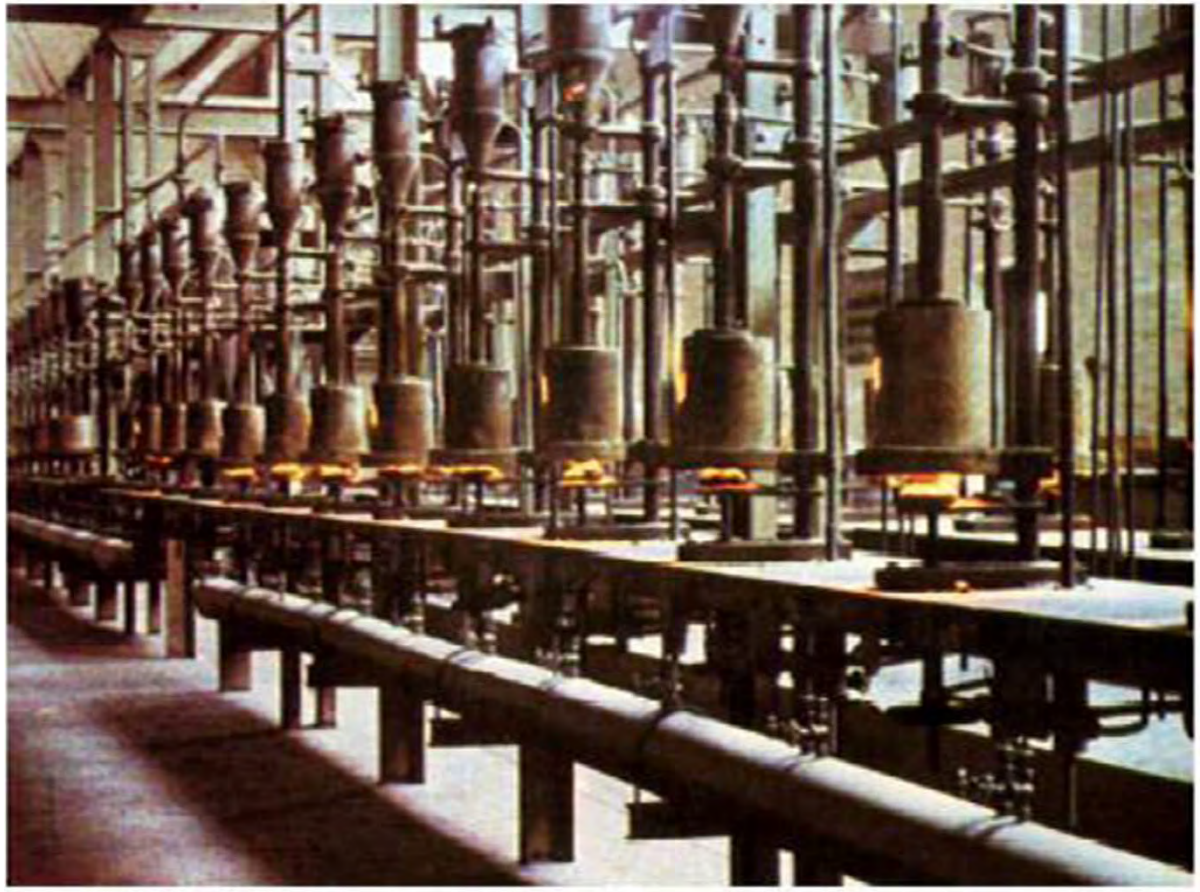
Метод Вернейля





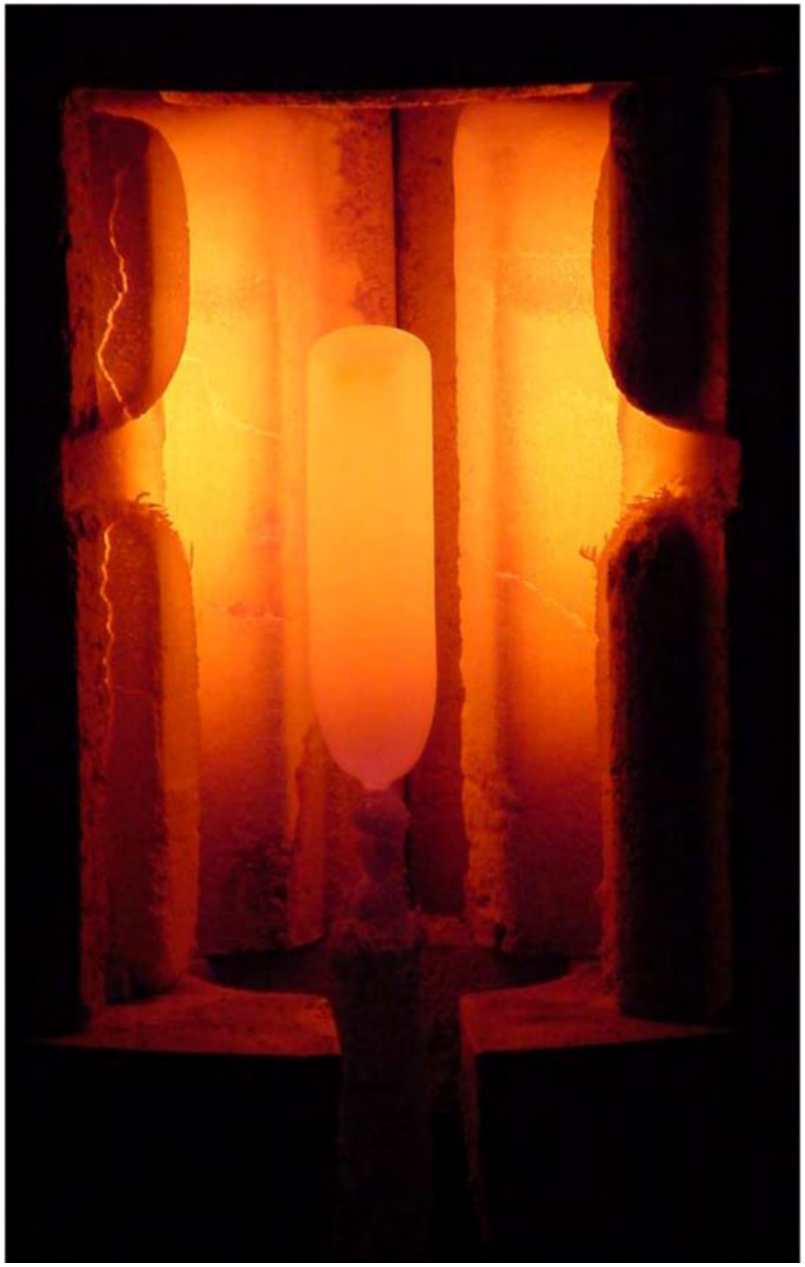
Образование кристаллов

Метод Вернейля



Образование кристаллов

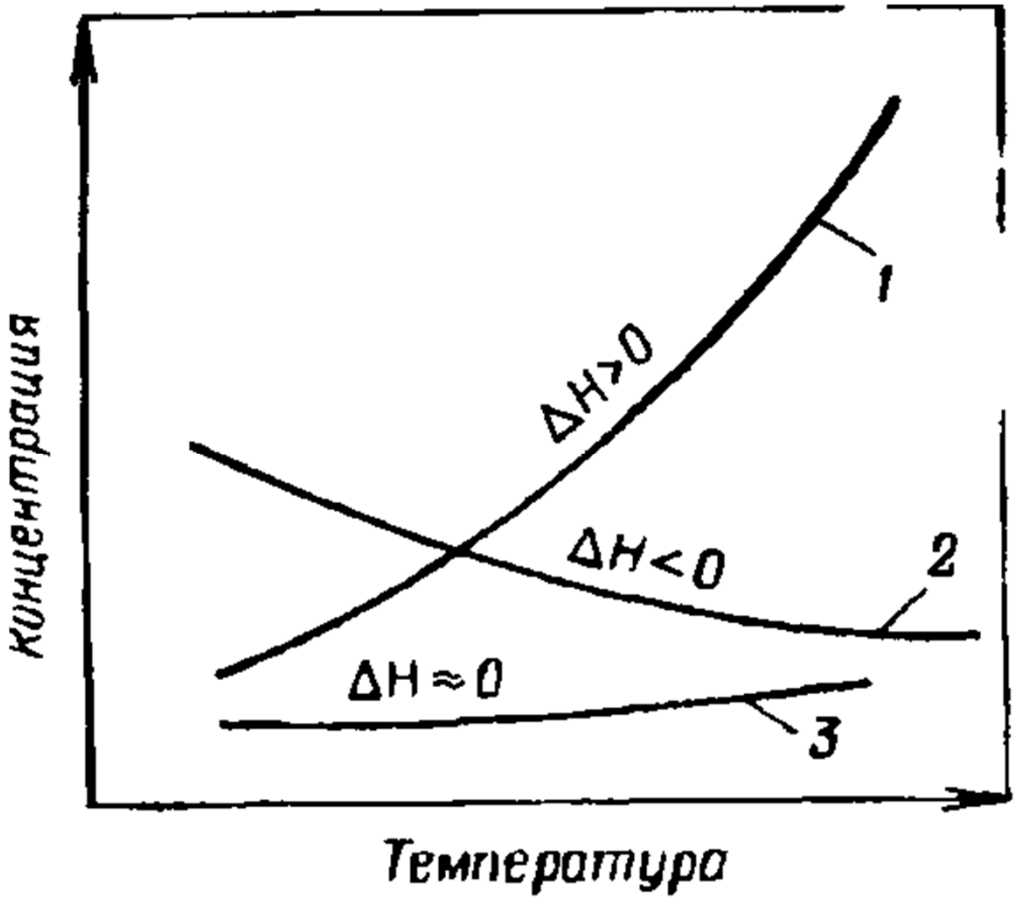
Метод Вернейля



St.Petersburg
State University

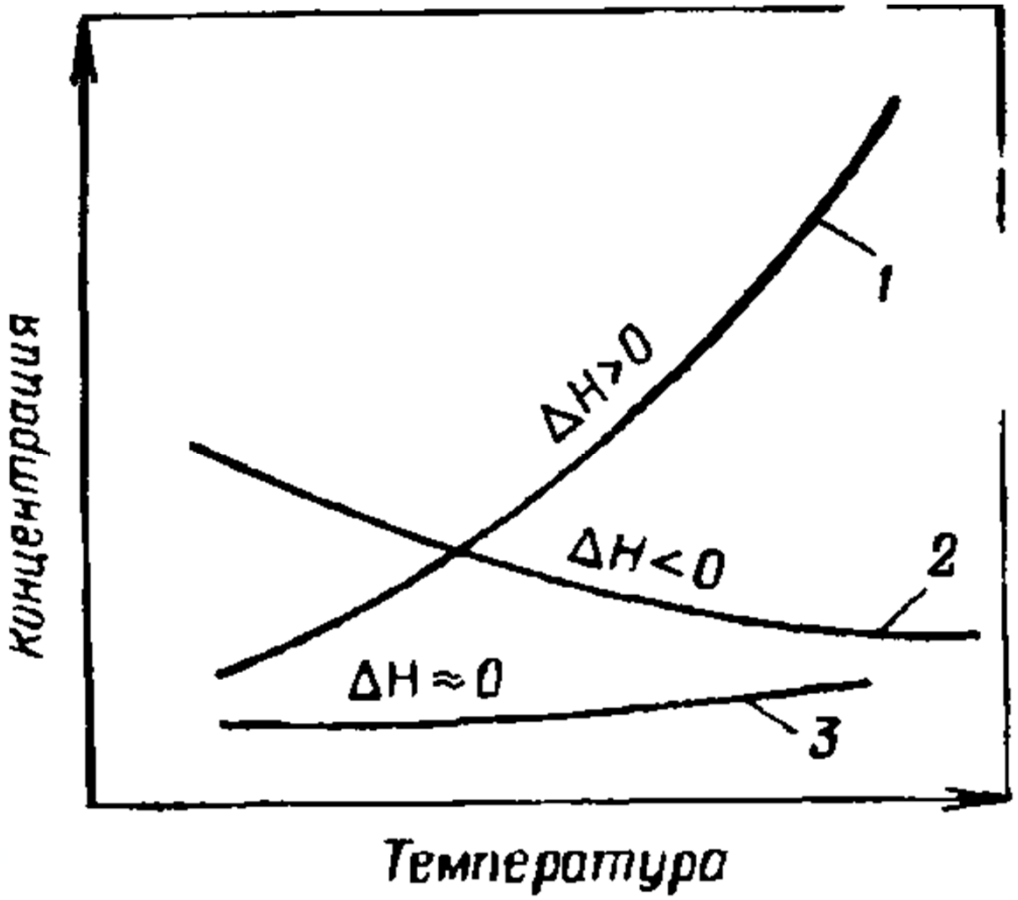
Образование кристаллов

Простейший случай двухкомпонентной системы – диаграмма состояния растворителя и растворенного вещества в координатах «концентрация – температура». Для разных систем растворимость может как расти (1), так и падать (2) с повышением температуры, или мало изменяться (3).



Образование кристаллов

Таким образом, в случае 1 пересыщение создают переохлаждением объема (-ΔT), во втором – его перегревом (ΔT). Также пересыщение можно задать увеличением концентрации растворенного вещества, например, испарением растворителя или проведением реакции химического осаждения.



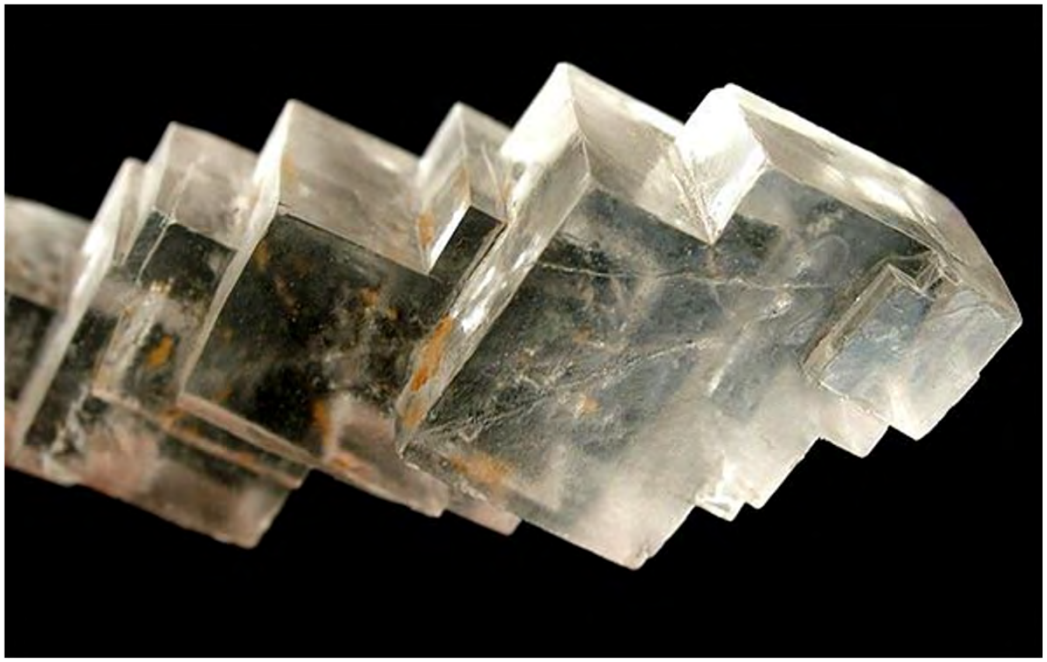
Образование кристаллов

Низкотемпературные растворы.

Водные растворы (основные в природе) при нормальных давлении и температуре (0 – 100°C). В лабораторных условиях очень распространены органические растворители (спирт, гептан, ацетон и др.).

Образование эвапоритов (самоосадочных солей) в соляных озерах и заливах: галит (NaCl), сильвин (KCl), натрит (сода, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) и др.

Галит
NaCl



St.Petersburg State University

Образование кристаллов

Низкотемпературные растворы.

Водные растворы (основные в природе) при нормальных давлении и температуре (0 – 100°C). В лабораторных условиях очень распространены органические растворители (спирт, гептан, ацетон и др.).

натрит (сода) $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ Природные залежи соды в кратере Эра Кохор, горы Тибести, Чад

Образование кристаллов

Низкотемпературные растворы.

Водные растворы (основные в природе) при нормальных давлении и температуре (0 – 100°C). В лабораторных условиях очень распространены органические растворители (спирт, гептан, ацетон и др.).

Образование эвапоритов (самоосадочных солей) в соляных озерах и заливах: галит (NaCl), сильвин (KCl), натрит (сода, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) и др.

Гипс
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$

St.Petersburg State University

Образование кристаллов

Низкотемпературные растворы.

Водные растворы (основные в природе) при нормальных давлении и температуре (0 – 100°C). В лабораторных условиях очень распространены органические растворители (спирт, гептан, ацетон и др.).

Гипс
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Образование кристаллов

Низкотемпературные растворы.

Выращивание монокристаллов используется не сильно широко, зато в случае промышленно важных сегнетоэлектриков: дигидрофосфаты калия, KH_2PO_4 (KDP), аммония, $NH_4H_2PO_4$ (ADP), и ряд других соединений.

Гораздо шире используется массовая кристаллизация – химические реактивы, лекарственные препараты, сахар, соль, и др. поликристаллические продукты.

Образование кристаллов

Гидротермальные растворы.

Высокотемпературные водные растворы. Высокие температуры (до 400 – 500°C) значительно повышают растворимость минералов, а повышение давления (до 100 МПа) за счет водяного пара удерживает такие растворы в жидком состоянии.

Природная гидротермальная кристаллизация очень широко распространена: кварцевые жилы, сульфидно-полиметаллические, золото-серебряные руды и т.п.

Пирит – FeS_2 и

кварц – SiO_2

St.Petersburg State University

Образование кристаллов

Гидротермальные растворы.

Высокотемпературные водные растворы. Высокие температуры (до 400 – 500°C) значительно повышают растворимость минералов, а повышение давления (до 100 МПа) за счет водяного пара удерживает такие растворы в жидком состоянии.

Природная гидротермальная кристаллизация очень широко распространена: кварцевые жилы, сульфидно-полиметаллические, золото-серебряные руды и т.п.

Целестин – $SrSO_4$

St.Petersburg State University

Образование кристаллов

Гидротермальные растворы.

Синтез в лабораторных условиях проводят в автоклавах – сосудах высокого давления с самоуплотняющимися затворами.

Кристалл выделяется из-за разницы температур в верхней и нижней зонах автоклава: на дно автоклава помещают шихту, а верхнюю часть (зону роста) – затравочные кристаллы.

Образование кристаллов

Гидротермальные растворы

Гидротермальный синтез кварца представляет собой процесс перекристаллизации, протекающий в условиях относительно высоких температур и давлений в результате переноса вещества с исходного материала (шихты) на затравку.

Образование кристаллов

Гидротермальные растворы

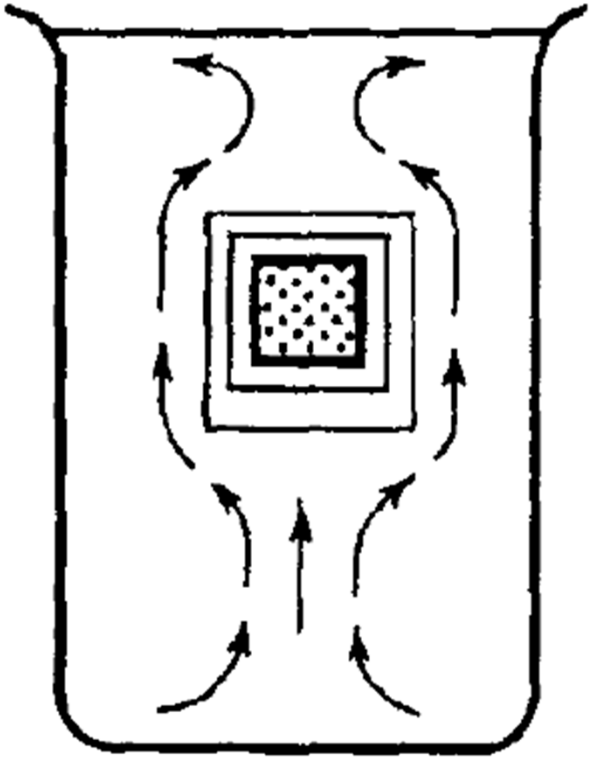
Образование кристаллов

Гидротермальные растворы

Образование кристаллов

Гидротермальные растворы.

Шихта растворяется, насыщенный раствор тепловой конвекцией переносится в зону роста, где, охлаждаясь, становится пересыщенным. Вещество осаждается на затравках, а охлажденный раствор опускается на дно автоклава, где, нагреваясь, растворяет шихту и цикл повторяется.

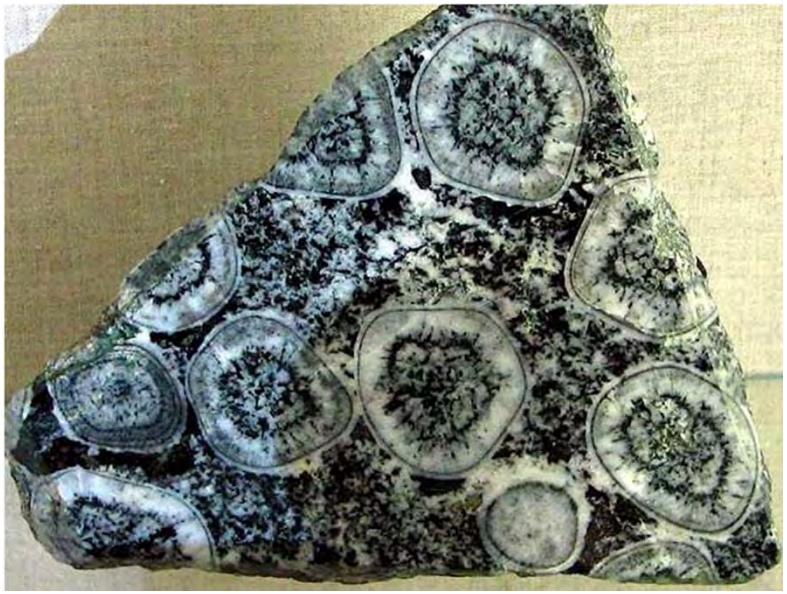


Образование кристаллов

Растворы в расплавах.

Растворителем служат расплавы легкоплавких соединений.

Магма – это сложный по составу раствор-расплав, а следовательно, в природе кристаллизация из растворов в расплавах – преобладает.



Интрузивные породы
(граниты, габбро)

Образование кристаллов

Растворы в расплавах.

Растворителем служат расплавы легкоплавких соединений.

Магма – это сложный по составу раствор-расплав, а следовательно, в природе кристаллизация из растворов в расплавах – преобладает.

Эффузивные породы (базальты)
Остров Стаффа; архипелаг
Внутренних Гебридских островов

St.Petersburg
State University

Образование кристаллов

Растворы в расплавах.

Растворителем служат расплавы легкоплавких соединений.

Магма – это сложный по составу раствор-расплав, а следовательно, в природе кристаллизация из растворов в расплавах – преобладает.

Эффузивные породы (базальты)
Остров Стаффа; архипелаг
Внутренних Гебридских островов

St.Petersburg
State University

Образование кристаллов

Растворы в расплавах.

В технике метод применяется не так широко, но иногда он незаменим.

Используется для кристаллизации трудно растворимых веществ, которые разлагаются при нагревании или плавятся при высоких температурах. К недостаткам метода стоит отнести загрязнение кристаллов элементами флюса.

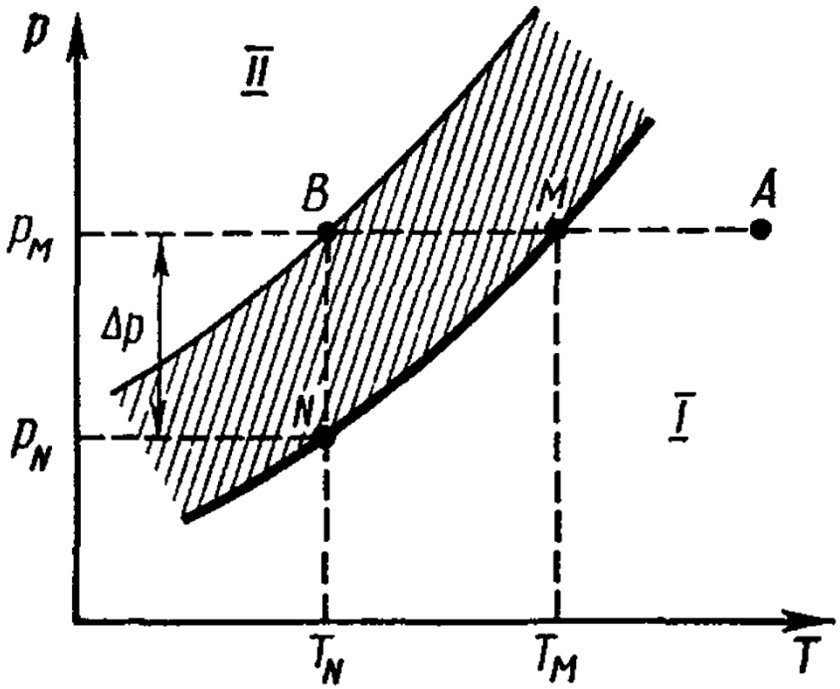
Выращивают: шпинель ($MgAl_2O_4$), изумруд ($Be(Al,Cr)_2Si_6O_{16}$) и др.

К такому же типу кристаллизации относят и получение алмаза из графита. Графит растворяют в расплавах металлов Fe, Co, Ni, Mn при 1600 °C и давлениях 5 – 6 ГПа. Не так давно в природных алмазах были обнаружены включения и поверхностные пленки тех же металлов, поэтому подобных механизм не исключен и в природе.

Зарождение кристаллов

P-T диаграмма для случая существования неупорядоченной жидкой фазы (I) и кристаллической фазы (II).

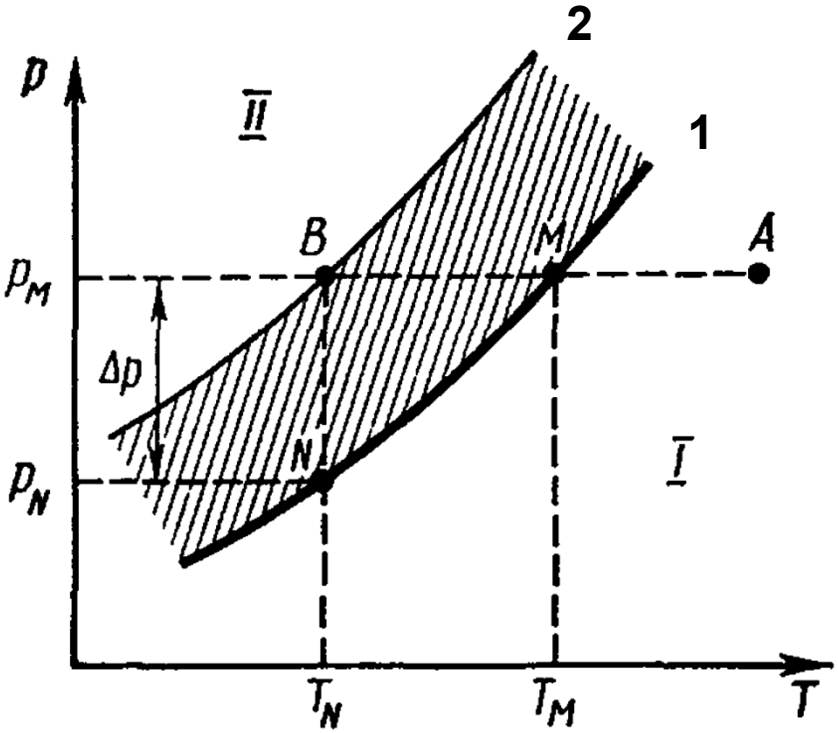
В области выше кривой растворимости (MN) устойчива кристаллическая фаза, однако переохлаждение ненасыщенного раствора (A) сверх насыщения (M) не приведет к кристаллизации – раствор останется в пересыщенном состоянии.



Зарождение кристаллов

P-T диаграмма для случая существования неупорядоченной жидкой фазы (I) и кристаллической фазы (II).

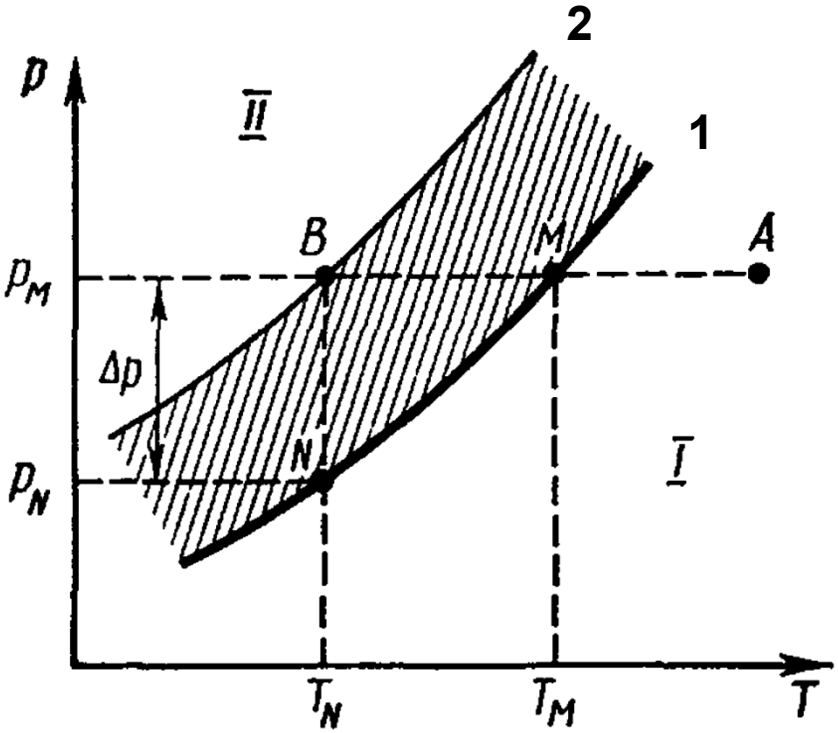
Лишь при достижении критической степени пересыщения (B) происходит кристаллизация. Кривая 2 называется границей метастабильности, а область устойчивых пересыщенных растворов между кривыми 1 и 2 – метастабильной областью.



Зарождение кристаллов

P-T диаграмма для случая существования неупорядоченной жидкой фазы (I) и кристаллической фазы (II).

В метастабильной области не будет происходить самопроизвольная (спонтанная) кристаллизация, но если в этот раствор поместить затравку, то кристалл будет расти.



Зарождение кристаллов

Устойчивость метастабильных фаз связана с существованием энергетического барьера ΔU^*, природа которого связана с поверхностной энергией (γ, избыточной энергией нескомпенсированных связей) на поверхности кристалла.

При образовании в пересыщенной среде кристаллического зародыша изменение энергии $\Delta U = -\Delta U_V + \Delta U_S$ (отрицательная объемная часть, т.к. кристалл устойчивее метастабильной среды, и положительной поверхностной части).

Суммарный результат зависит от размера кристаллика, т.к.

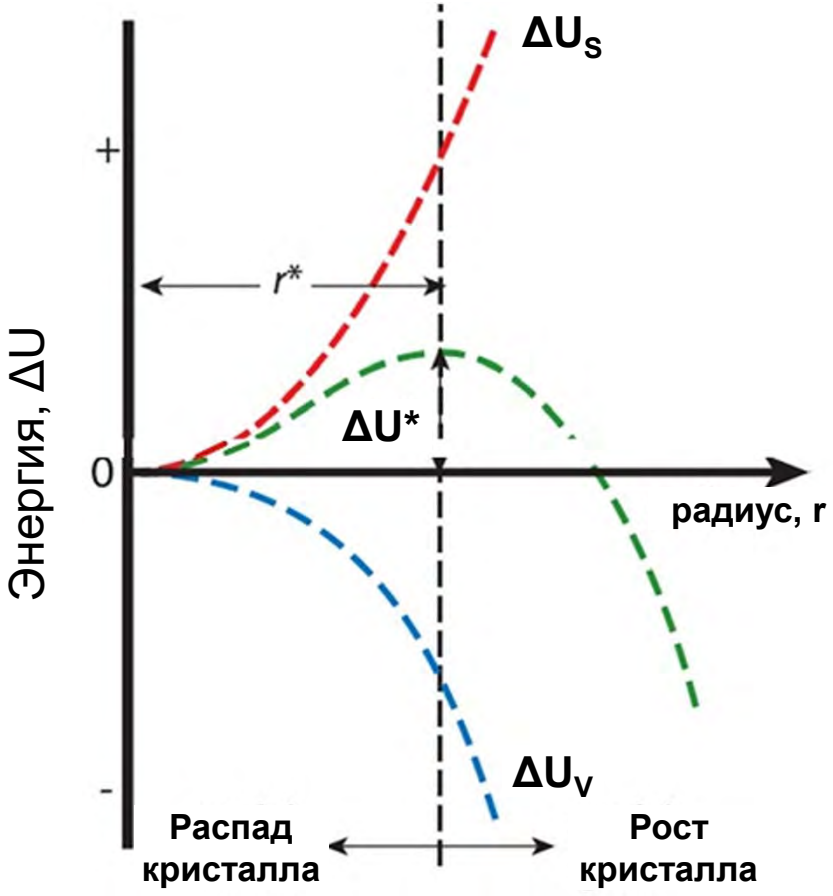
$\Delta U_V/\Delta U_S \sim V/S \sim r$ (радиус кристаллического зародыша)

При малых r, $\Delta U>0$, образование зародыша энергетически не выгодно, и он распадется под действием теплового движения частиц.

При больших r, $\Delta U<0$, и зародышу выгоднее расти.

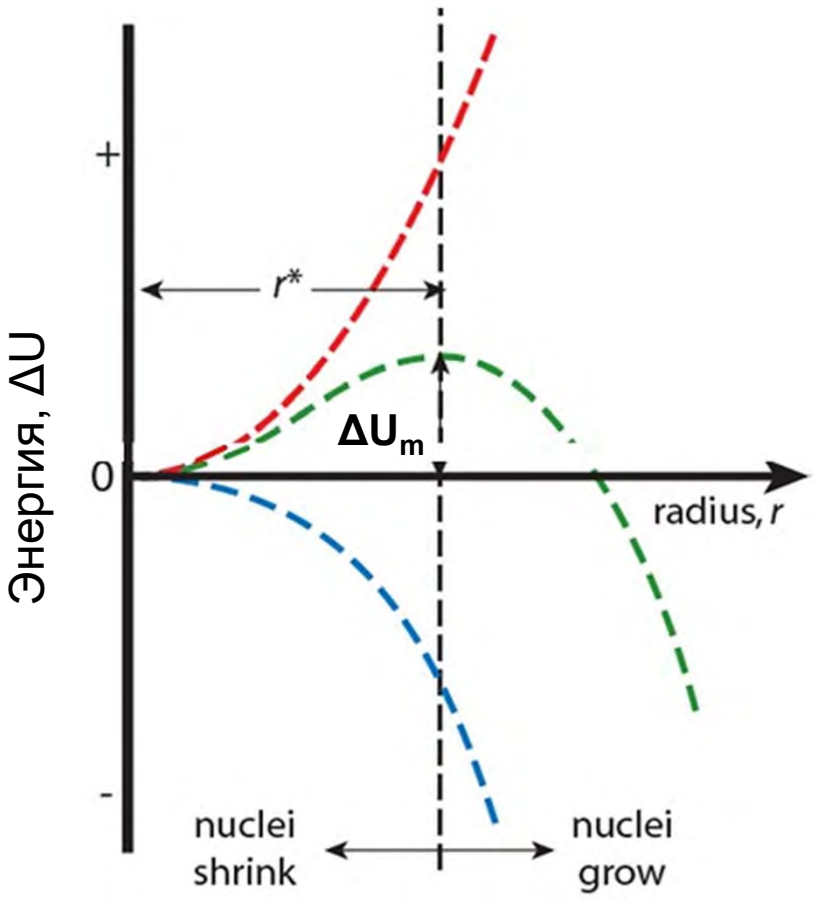
Зарождение кристаллов

Максимальное значение ΔU* и есть энергетический барьер, а отвечающий ему кристаллик размера r* называется критическим зародышем. Кристаллики меньшего размера – распадаются, большего – растут.



Зарождение кристаллов

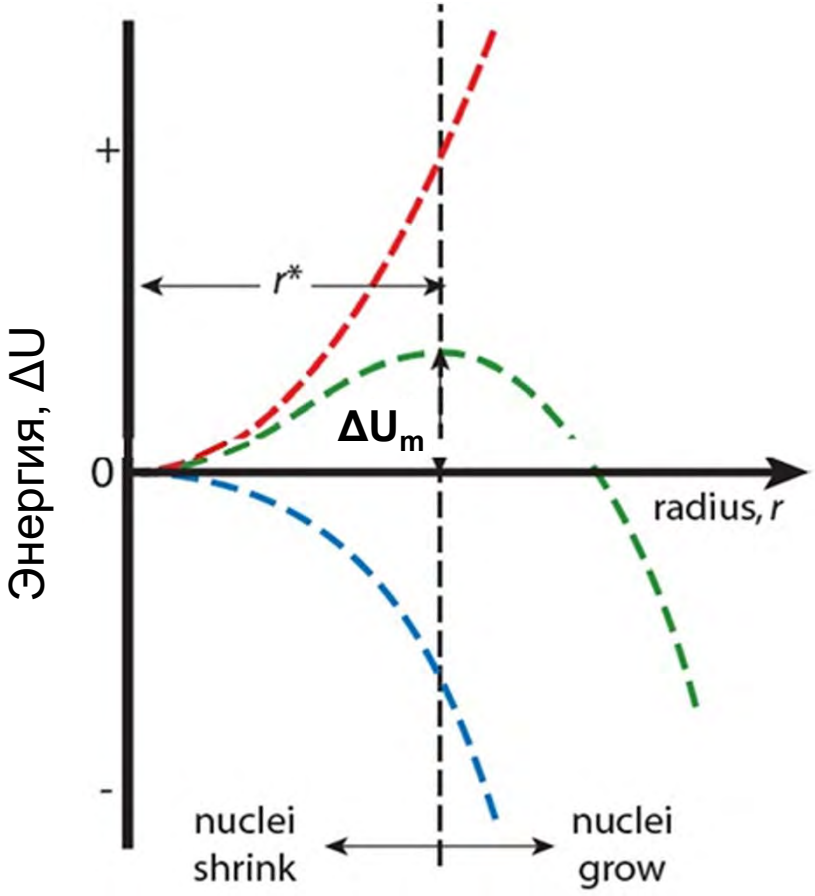
С увеличением пересыщения уменьшаются размер критического зародыша $r^* \sim \gamma/s$ и высота энергетического барьера $\Delta U \sim \gamma^3/s^2$.



St.Petersburg State University

Зарождение кристаллов

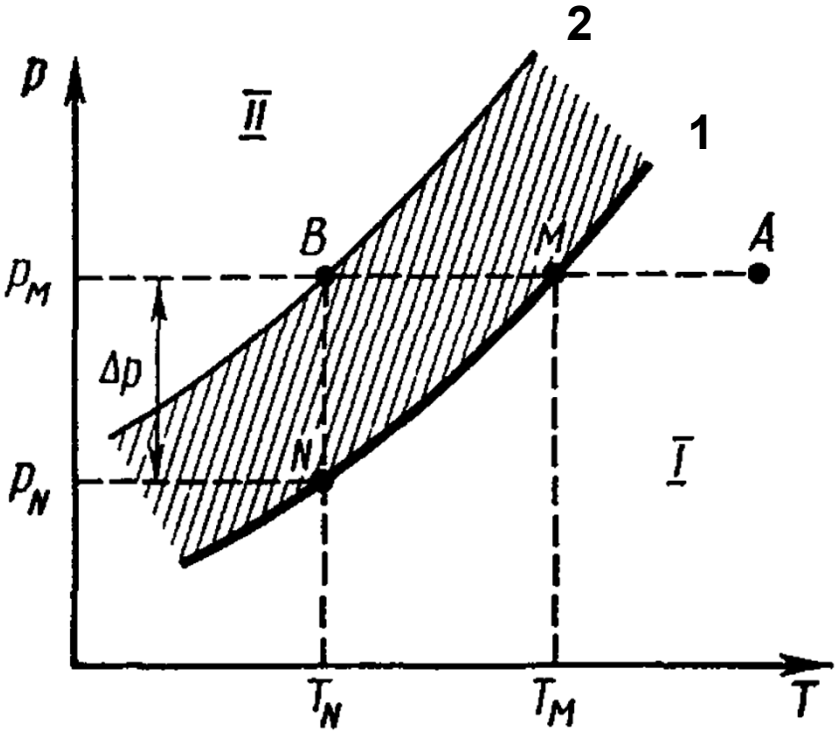
Вероятность преодоления энергетического барьера, а значит и вероятность зародышеобразования (W), экспоненциально зависит от высоты барьера: $W \sim e^{-\Delta U^*/kT} \sim e^{-\gamma^3/s^2kT}$, где T – абсолютная температура и k – константа Больцмана.



St.Petersburg State University

Зарождение кристаллов

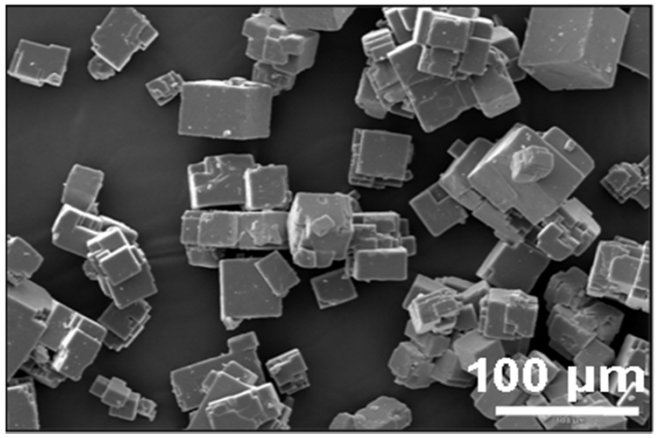
Ниже определенного критического пересыщения s_k вероятность зародышеобразования практически равна 0, то есть s_k и есть граница метастабильности. Область пересыщений выше границы метастабильности называется лабильной областью (пересыщенная фаза абсолютно неустойчива).

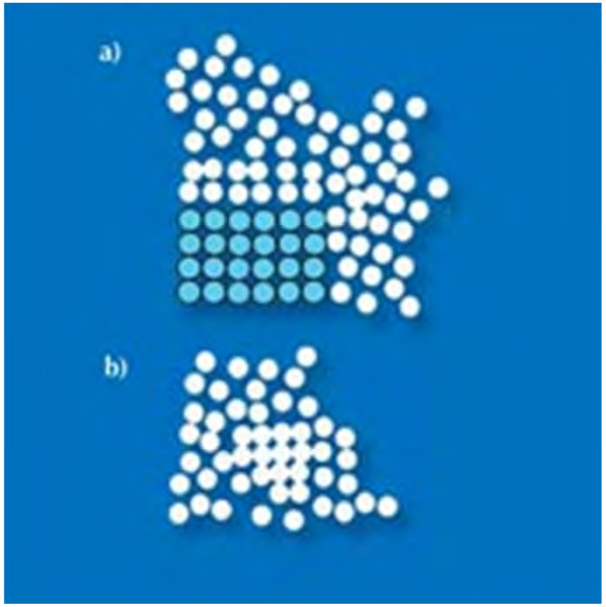


Зарождение кристаллов

Предполагается, что вначале зародыш представляет собой неупорядоченное скопление атомов, ионов или молекул. Постепенно внутри этого скопления частички упорядочиваются, располагаясь в узлах кристаллической решетки.

Образованию зародышей способствуют примеси в растворе, например пыль, мельчайшие неровности на стенках сосуда.





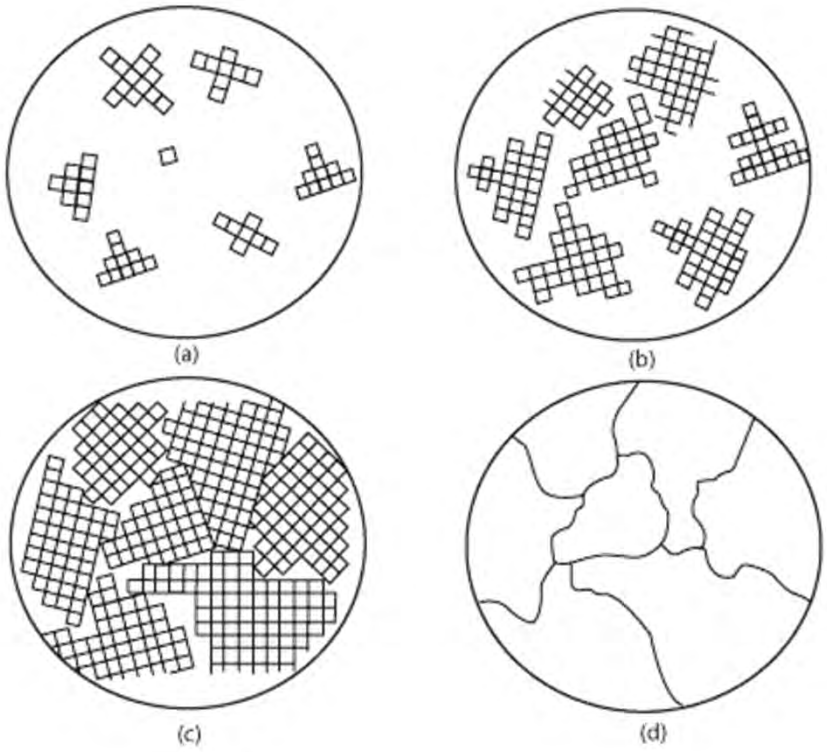
Зарождение кристаллов

Зародыш кристалла растет вследствие диффузии атомов из окружающей среды.

Рост зерен происходит до их столкновения друг с другом. Размер образующихся зерен обратно пропорционален числу зародышей.

Движущей силой собирательной рекристаллизации является стремление системы иметь наименьший запас поверхностной свободной энергии.

Зерна увеличиваются путем диффузионного присоединения атомов из соседних зерен к кристаллической решетке растущего зерна.



Зарождение кристаллов

Образование зародышей путем случайного столкновения частиц в однородной пересыщенной фазе называется гомогенным зарождением.

В реальности зародыши образуются на поверхностях посторонних твердых частиц (пыль, кристаллики других минералов), на стенках кристаллизаторов, а также полостей и трещин. Такой тип зарождения называется гетерогенным.

Критическое пересыщение гетерогенного зарождения значительно меньше гомогенного, а вероятность зарождения при равных пересыщениях гораздо выше благодаря частичной компенсации ненасыщенных связей зародыша при его адгезии (прилипании) к твердой поверхности.

Зарождение кристаллов

Особенно активны в отношении гетерогенного зарождения частицы, имеющие 2^x или 3^x мерное структурное сходство с кристаллизующейся фазой.

Например, частицы AgI, имеющие структурное сходство сеток {111} с сетками {0001} кристаллов льда, резко снижают критическое переохлаждение водяного пара в атмосфере, что активно применяется для «управления» погодой.

Зарождение кристаллов

Нарастание кристаллов на структурно подобные им инородные поверхности (другие кристаллы) называют эпитаксией.

Эпитаксиальные подложки широко используются при получении тонких пленок полупроводников. А эпитаксиальные срастания минералов распространены и в природе.

Графическое срастание кварца и полевого шпата в письменных гранитах

St.Petersburg State University

Зарождение кристаллов

Нарастание кристаллов на структурно подобные им инородные поверхности (другие кристаллы) называют эпитаксией.

Эпитаксиальные подложки широко используются при получении тонких пленок полупроводников. А эпитаксиальные срастания минералов распространены и в природе.

Нарастание рутила (TiO_2) на таблитчатые кристаллы гематита (Fe_2O_3)

St.Petersburg State University

Рост кристаллов

Рост кристаллов складывается из переноса вещества или тепла в среде кристаллизации и присоединения частиц к поверхности кристалла.

Рост кристаллов

В случае роста из чистого расплава переносом вещества можно пренебречь, тогда как на первый план выходит отведение тепла, выделяемого на поверхности растущего кристалла.

Отведение тепла осуществляется от поверхности кристалла в расплав путем теплопроводности.

Рост кристаллов

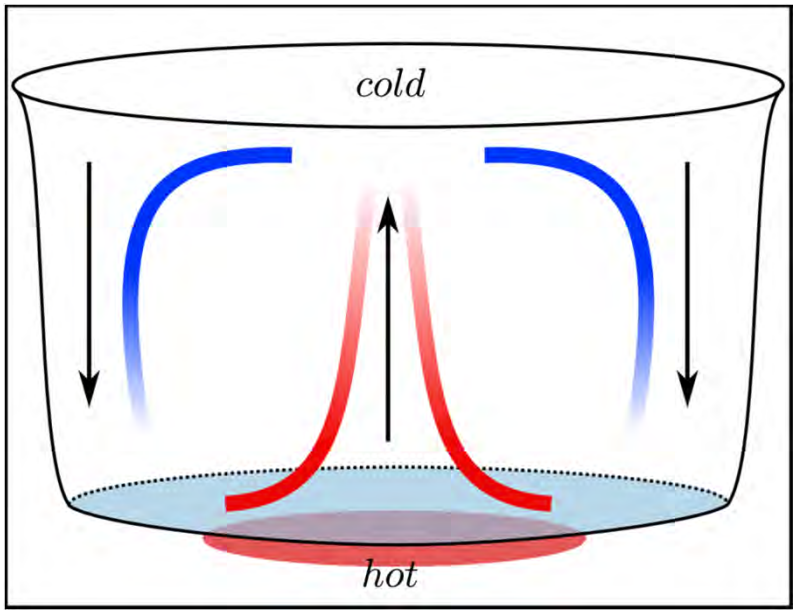
В процессе роста из пересыщенного раствора кристалл «собирает» растворенное вещество, концентрация которого у поверхности кристалла начинает понижаться.

К растущей поверхности вещество доставляется из объема растворителя путем диффузии.

В таком случае можно пренебречь переносом тепла.

Рост кристаллов

Также вещество может переносится путем конвекции (т.е. течения) жидкости или газа.

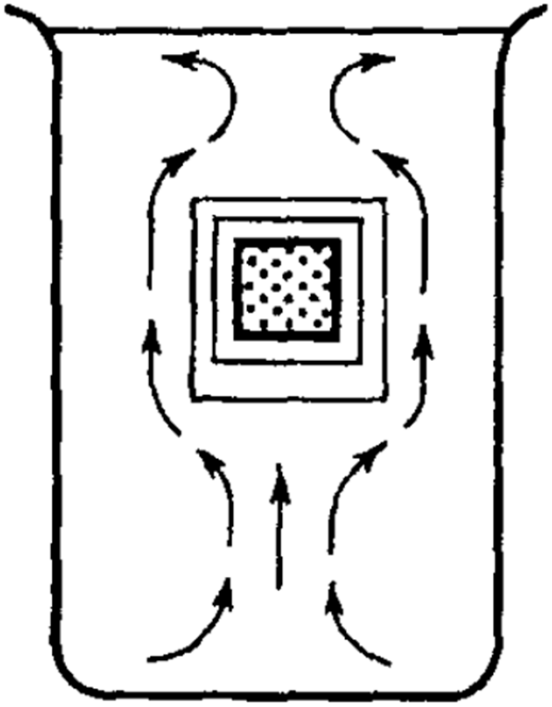


Отношение скорости присоединения вещества к кристаллу к скорости процессов переноса тепла или вещества называется диффузионным сопротивлением росту. Чем оно выше, тем сильнее процессы переноса контролируют рост кристалла.

Рост кристаллов

Тепловые, диффузионные и конвекционные поля вокруг растущего кристалла как правило неравномерны. Это приводит к неоднородному распределению пересыщения у поверхности кристалла, а следовательно, и к неравномерному росту.

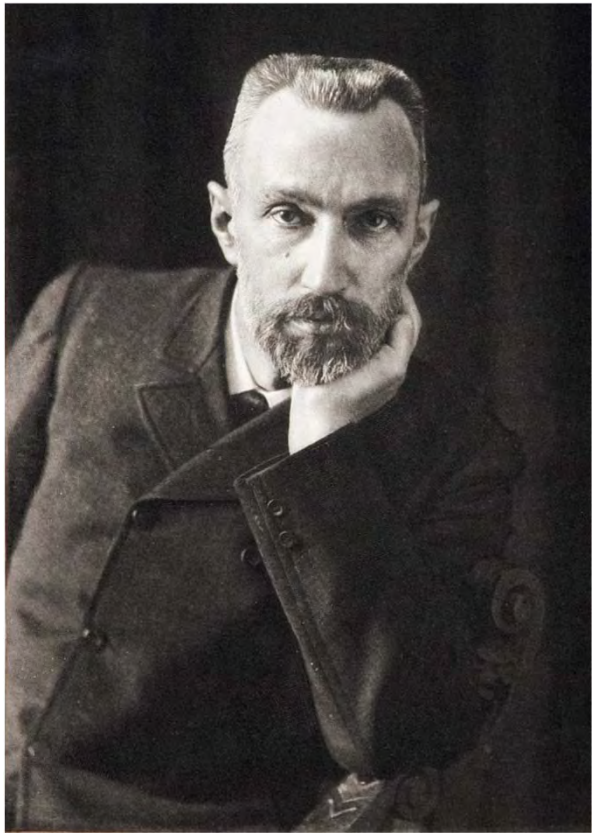
Таким образом искажается идеальная форма кристалла. Причем изменения могут происходить довольно существенные: появление ложных простых форм вследствие роста в средах с пониженной симметрией и даже нарушение плоскогранности.



Рост кристаллов

Принцип диссимметрии (закон Кюри).

Любой развивающийся объект (в том числе растущий кристалл) сохраняет лишь те свои элементы симметрии, которые оказываются общими как для него, так и для среды (питающего раствора), в которой он развивается.

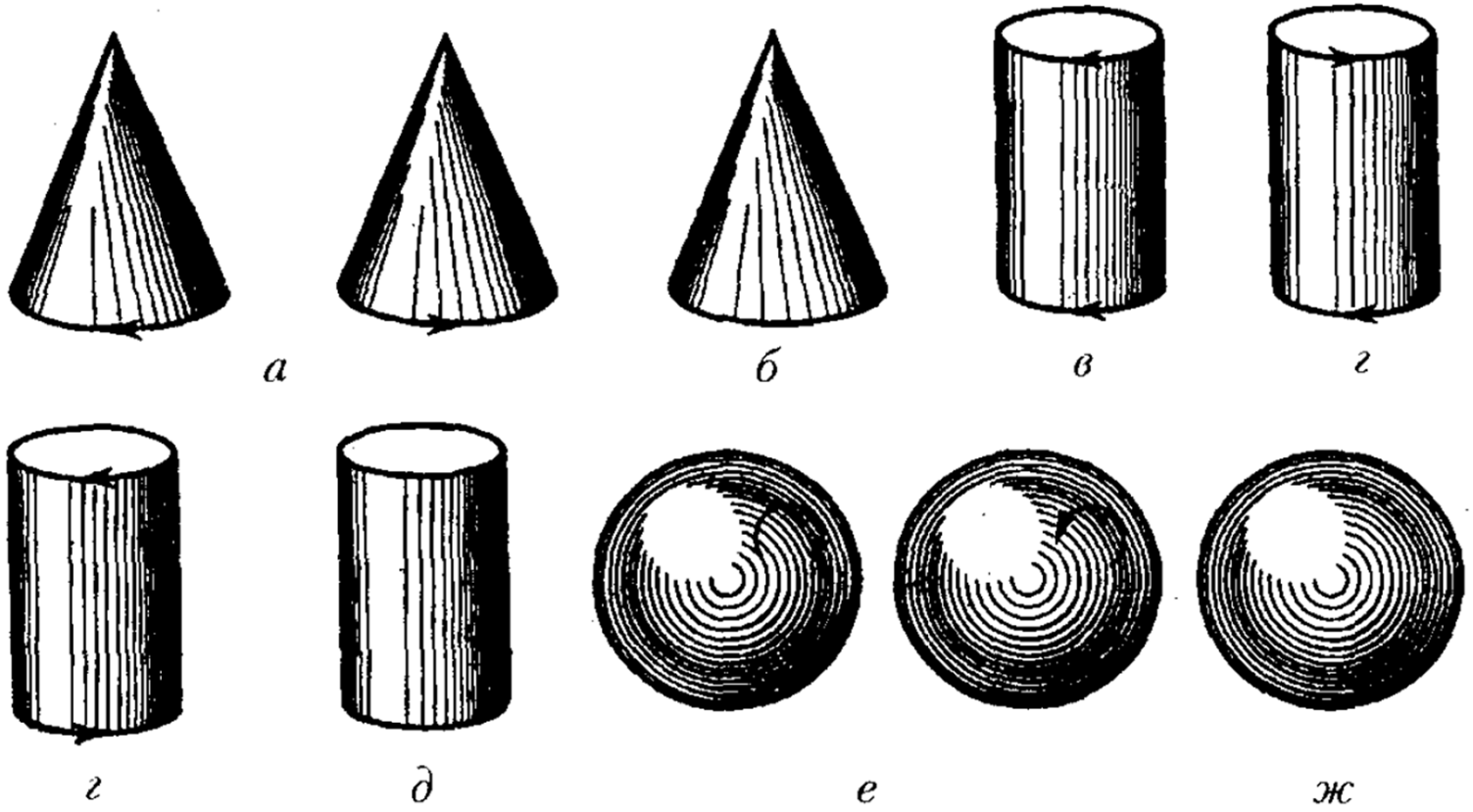


Пьер Кюри
(1859 - 1906)

Рост кристаллов

Предельные точечные группы – группы Кюри.

Точечные группы симметрии, содержащие оси бесконечных порядков.



Рост кристаллов

Предельные точечные группы – группы Кюри.

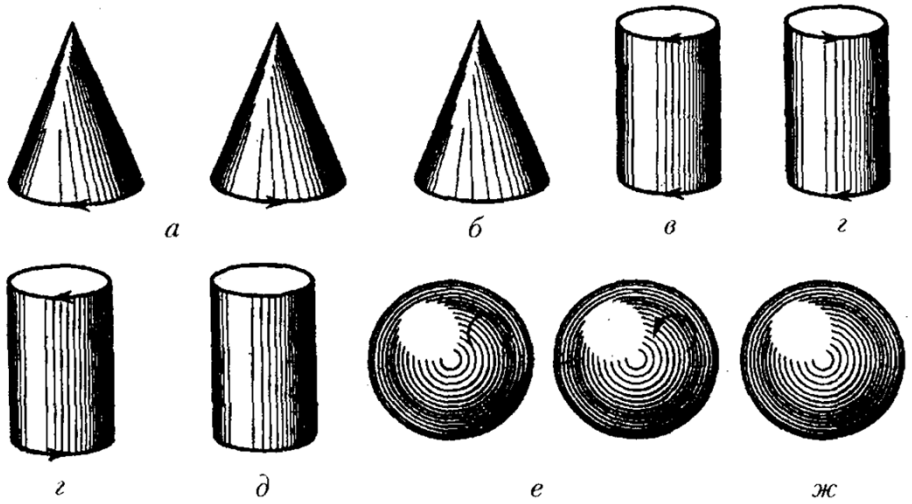
а – вращающийся конус, предельная группа для классов с единственной полярной осью L_∞; группа ∞.

б – неподвижный конус; группа ∞mm с главной полярной осью.

в – вращающийся цилиндр; группа ∞/m.

г – цилиндр, торцы которого закручены в разные стороны; группа ∞22.

д – неподвижный цилиндр; группа ∞/mmm.



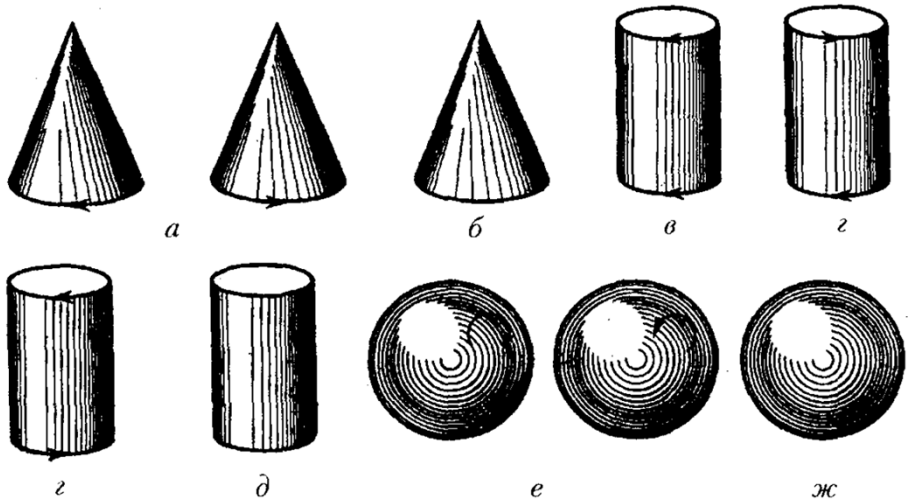
St.Petersburg State University

Рост кристаллов

Предельные точечные группы – группы Кюри.

е – сфера, все радиусы которой закручены в одну сторону, также называется группой вращений; группа ∞/∞. Является предельной для групп ∞ и ∞22.

ж – неподвижный шар; группа ∞/∞*mm*. Предельная для всех групп.

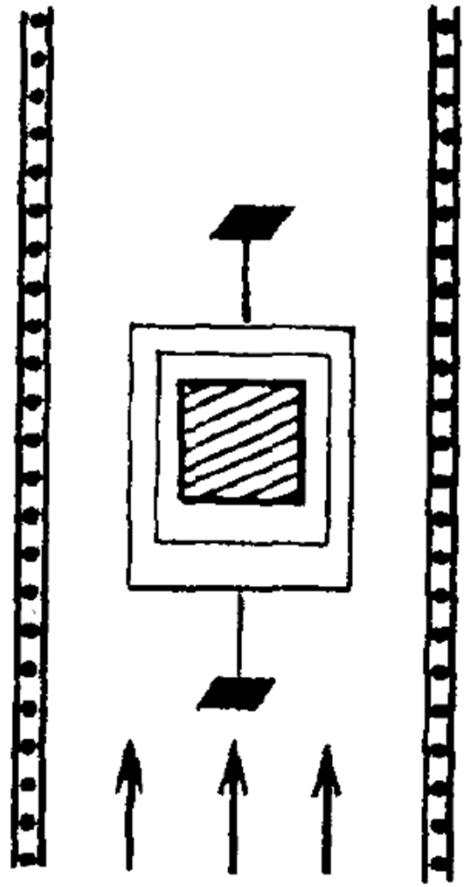


St.Petersburg State University

Рост кристаллов

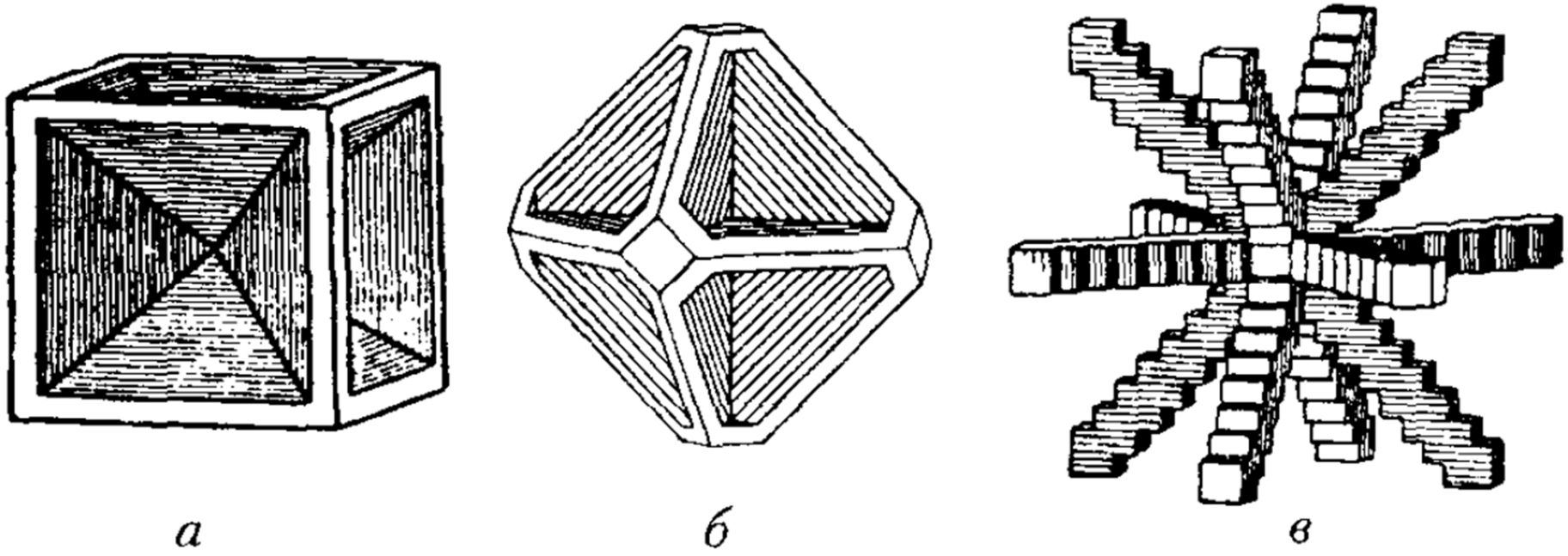
Например, если кубический кристалл NaCl, симметрия которого описывается группой m-3m ($3L_4 4L_3 6L_2 9mC$), растет в движущемся потоке с симметрией конуса так, что с направлением движения потока L_∞ будет совпадать одна из осей L_4, то результирующая симметрия кристалла понизится до тетрагональной 4mm ($L_4 4m$).

Если же кристалл будет ориентирован в таком потоке по одной из осей L_3, то результирующая симметрия кристалла станет тригональной 3m ($L_3 3m$).



Рост кристаллов

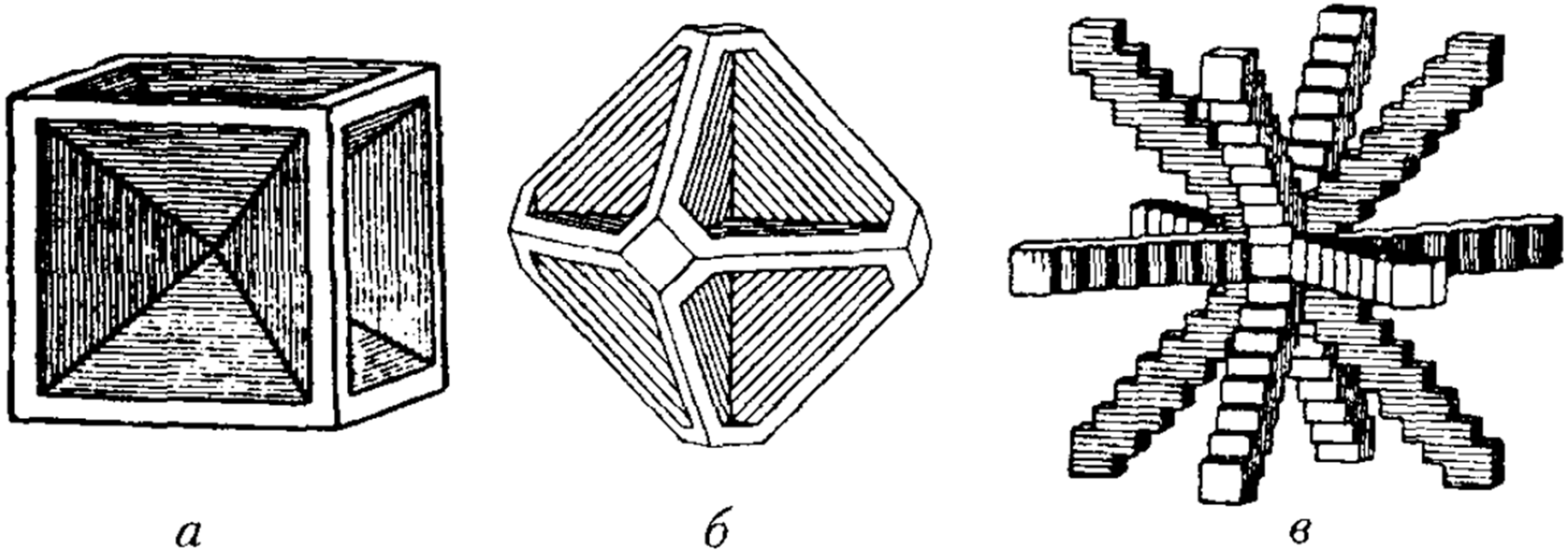
Даже в абсолютно однородной среде кристаллизации (симметрия шара, $\infty/\infty mm$) подвод вещества к поверхности кристалла (или отвод тепла от нее) не могут быть однородными именно в силу полиэдрической формы кристалла. Выступающие части (вершины и ребра) оказываются в более выгодных условиях, чем центры граней.



Реберные и вершинные формы скелетных кристаллов галита (а, б) и меди (в).

Рост кристаллов

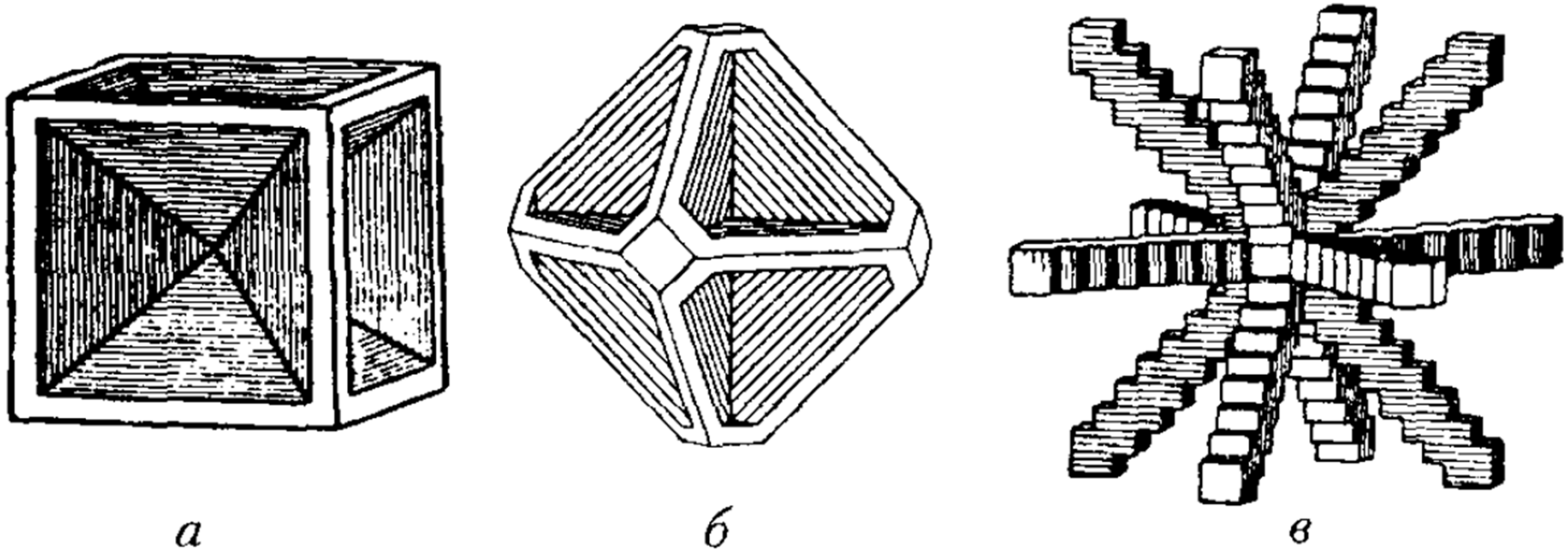
В результате вершины и ребра растут быстрее и на кристаллах начинают образовываться вогнутые формы с углублениями и воронками на гранях – реберные скелеты.



Реберные и вершинные формы скелетных кристаллов галита (а, б) и меди (в).

Рост кристаллов

При большом диффузионном сопротивлении кристалл будет нарастать только во вершинам с образованием вершинных скелетов.



Реберные и вершинные формы скелетных кристаллов галита (а, б) и меди (в).

Рост кристаллов

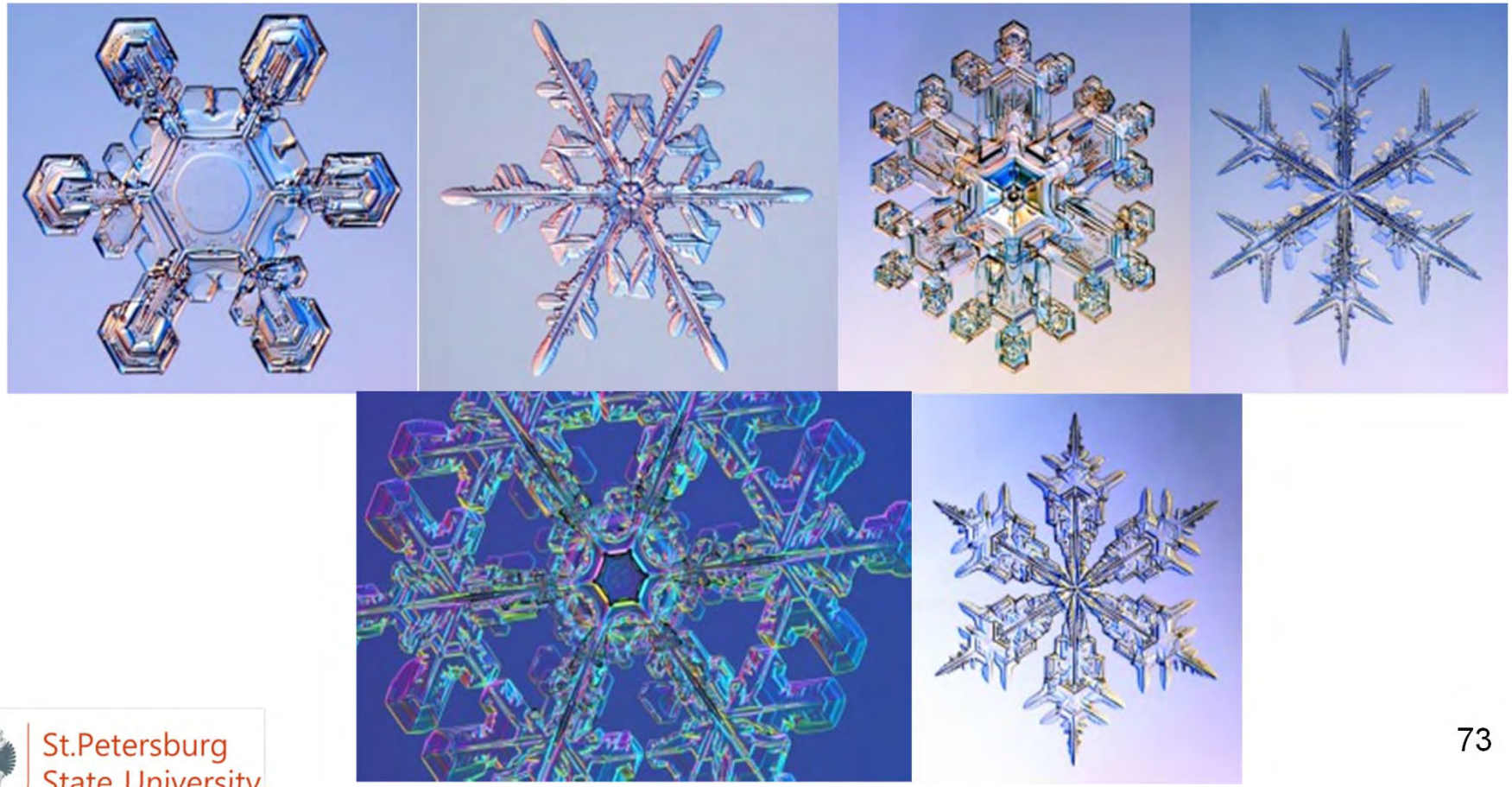
Скелетный кристалл висмута.

St.Petersburg State University

Рост кристаллов

Примером вершинных скелетов могут также служить …..

снежинки



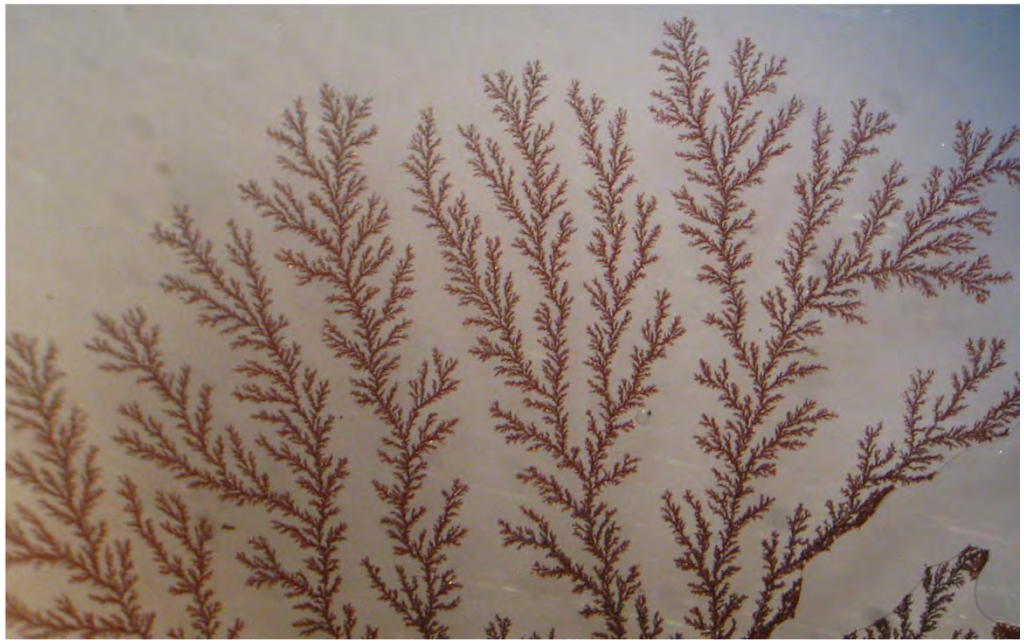
St.Petersburg State University

Рост кристаллов

Несмотря на сильную разветвленность, скелетные кристаллы являются монокристаллами.

Существует еще одна форма существования «разветвленных» кристаллов – дендриты. Ветви дендритных кристаллов разориентированны и часто состоят из отдельных мелких кристаллов.

Т.е. «скелеты» – это монокристаллы, а «дендриты» – поликристаллы.



Дендриты золота и меди.

Рост кристаллов

Рост кристалла происходит путем присоединения частиц к его поверхности. Причем частицы охотнее встраиваются в позиции на поверхности, в которых число нескомпенсированных связей больше половины, образуемых частицей внутри кристалла.

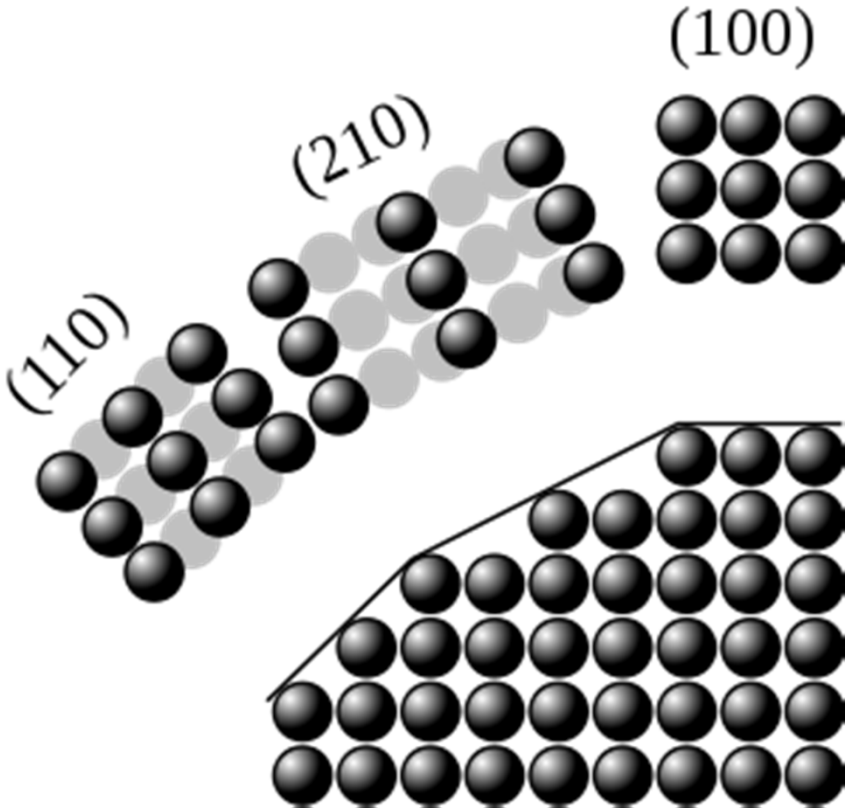
Такие позиции называются изломами. Плотность изломов на поверхности определяется ретикулярной плотностью, а следовательно ее кристаллографической ориентировкой (индекс *hkl*).

На поверхностях с малой ретикулярной плотностью (большие индексы) любая позиция является изломом (их плотность равна 1). Такие поверхности называют атомно-шероховатыми.

На гранях с большой ретикулярной плотностью (малыми индексами) плотность изломов практически равна 0. Такие грани называют атомно-гладкими.

Рост кристаллов

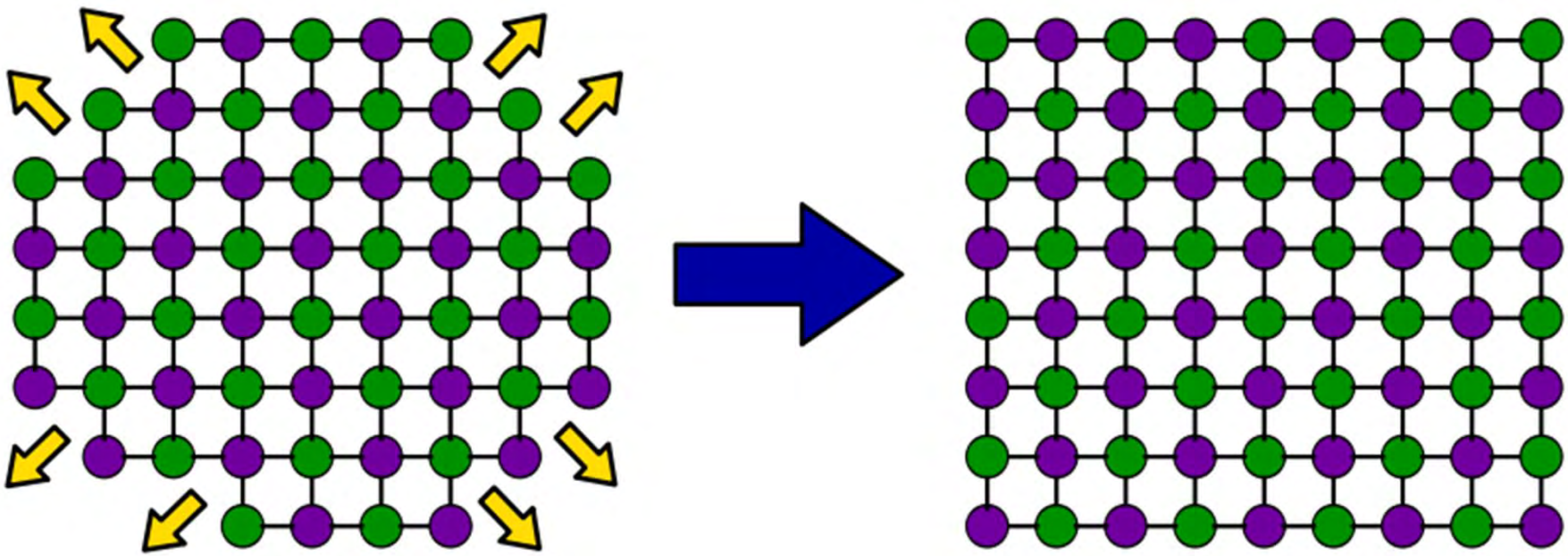
Закон Бравэ – грани кристалла растут со скоростями, обратно пропорциональными плотностям их узловых сеток (ретикулярным плотностям граней).



Огюст Бравэ
(1811-1863)

Рост кристаллов

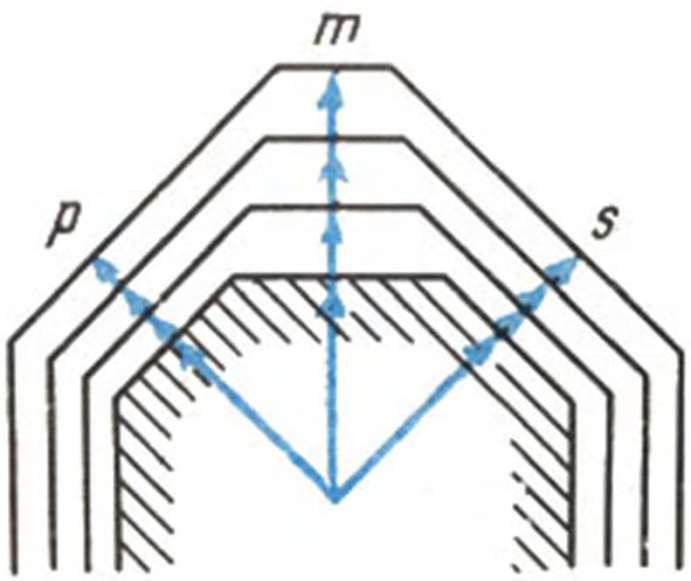
По мере роста кристалла NaCl, новые атомы могут довольно легко присоединяться к атомно-шероховатым участкам. Поэтому эти части кристалла растут очень быстро (желтые стрелки). В конечном счете, вся поверхность состоит из гладких, стабильных граней, где новые атомы не могут так же легко присоединиться.

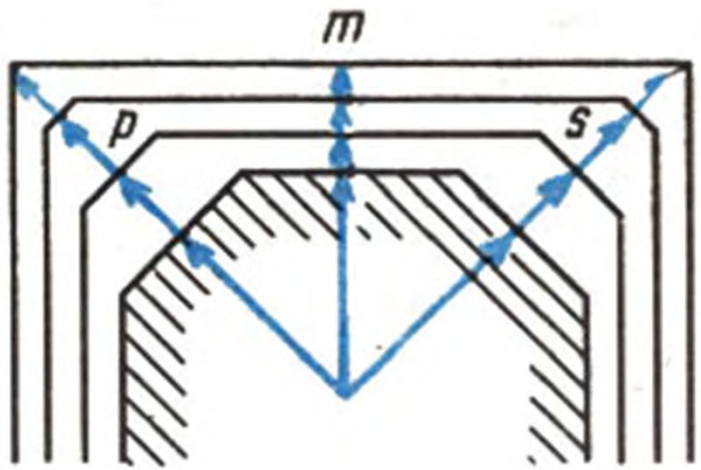


Рост кристаллов

Минимальные скорости роста у граней, параллельных атомным сеткам с наибольшим межплоскостным расстоянием.

Огранка кристалла определяется медленно растущими гранями, а быстро растущие грани – выклиниваются (зарастают).





Слева – грань m растет быстрее граней p и s, справа – медленнее

Рост кристаллов

В результате любой кристаллический обломок или подрастворенный кристалл через некоторый период роста покроются атомно-гладкими гранями. Такой процесс называется регенерацией.

Образование щетки

Образование друзы

Рост отдельных кристаллов

Механизмы роста кристаллов

Атомно-гладкие грани теоретически вообще не должны расти, поскольку на них отсутствуют позиции для встраивания частиц, но так как в реальности они развиваются, значит должны быть механизмы, обеспечивающие достаточную плотность изломов на этих гранях.

Таких механизмов известно три:

- тепловое размытие поверхности;
- двумерное зарождение;
- дислокационный рост.

Механизмы роста кристаллов

Тепловое размытие поверхности.

При температуре близкой температуре плавления резко возрастает интенсивность тепловых колебаний атомов. Если энергия связи частиц не слишком велика (металлы, ионные кристаллы), то на гладких гранях образуется большое количество изломов; частицы могут встраиваться в любой точке; исчезает анизотропия скоростей роста (скорость определяется только теплоотводом); каждый участок будет перемещаться параллельно самому себе, отсюда и название метода – нормальный рост.

При этом образуются округлые кристаллы с предельными видами симметрии; иногда наиболее плотные грани проявляются в виде плоских участков на округлом фронте роста.

Так растут, например, кристаллы кремния и германия.

Механизмы роста кристаллов

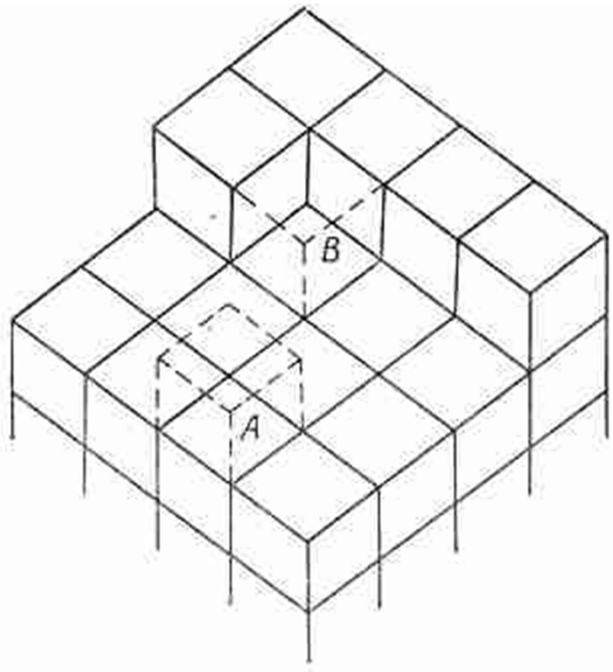
Двумерное зарождение.

Однако, обеспечить постоянный рост атомно-гладкой грани двумерные зародыши могут только при их очень частом образовании. Вероятность образования экспоненциально зависит от обратного пересыщения:

$W \sim e^{-B/s}$ (где B - константа),

а значит и скорость роста грани практически равна нулю вплоть до очень больших пересыщений.

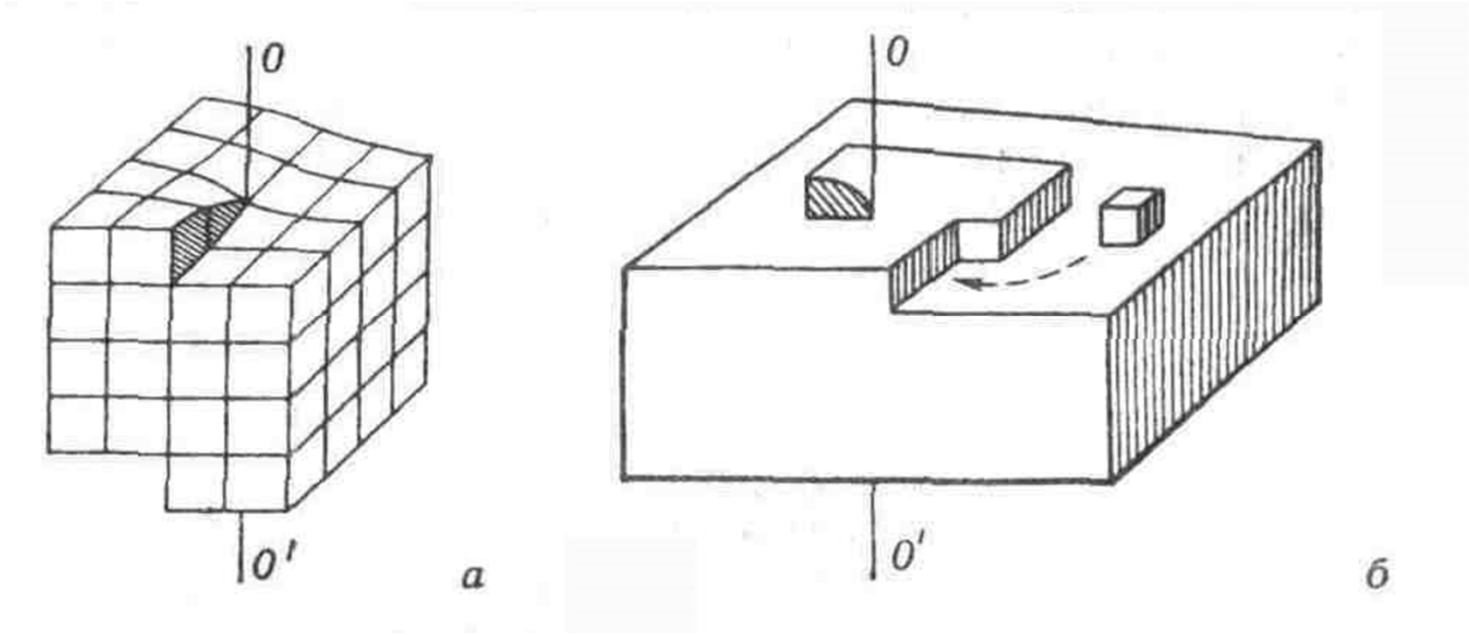
Данный механизм роста реально существует и доказан экспериментально, но он не может объяснить рост кристаллов при обычных пересыщениях.



Механизмы роста кристаллов

Дислокационный рост.

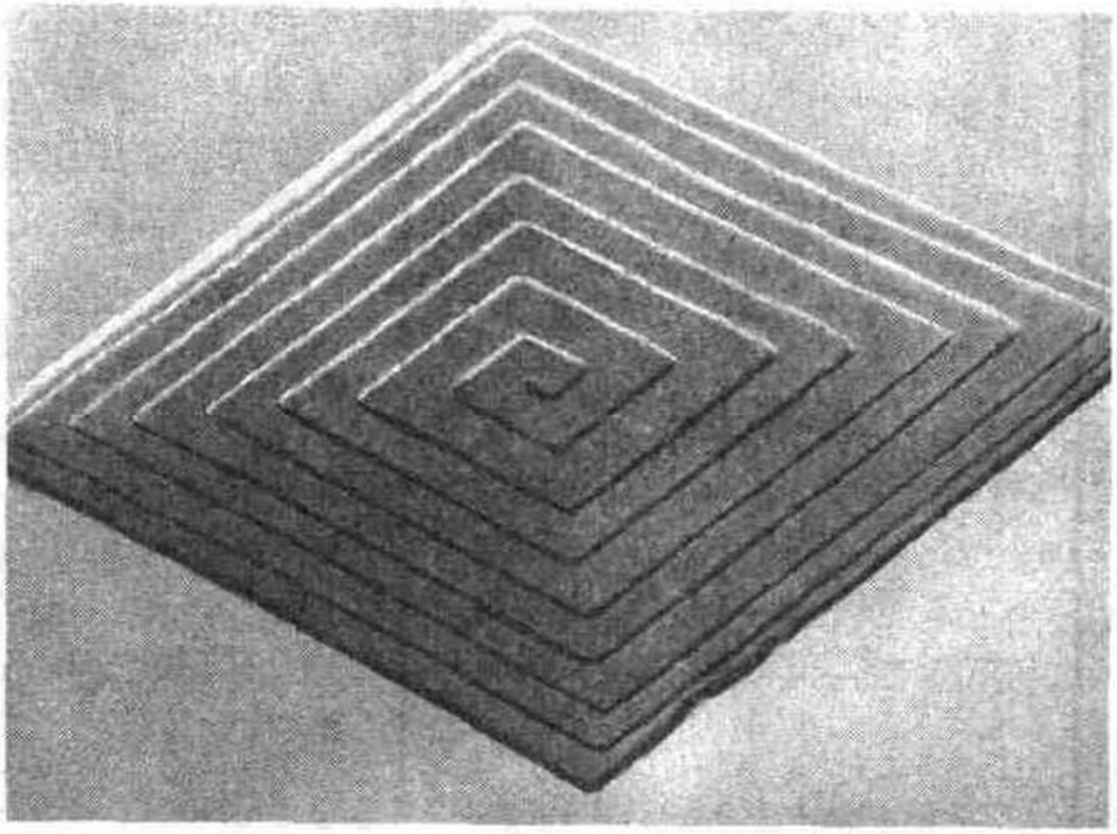
Механизм роста грани обеспечивается винтовыми дислокациями. Распространяясь по грани, ступень закручивается в спираль. Одна дислокация способна обеспечить непрерывный рост грани при любых, даже очень малых, пересыщениях.



Механизмы роста кристаллов

Дислокационный рост.

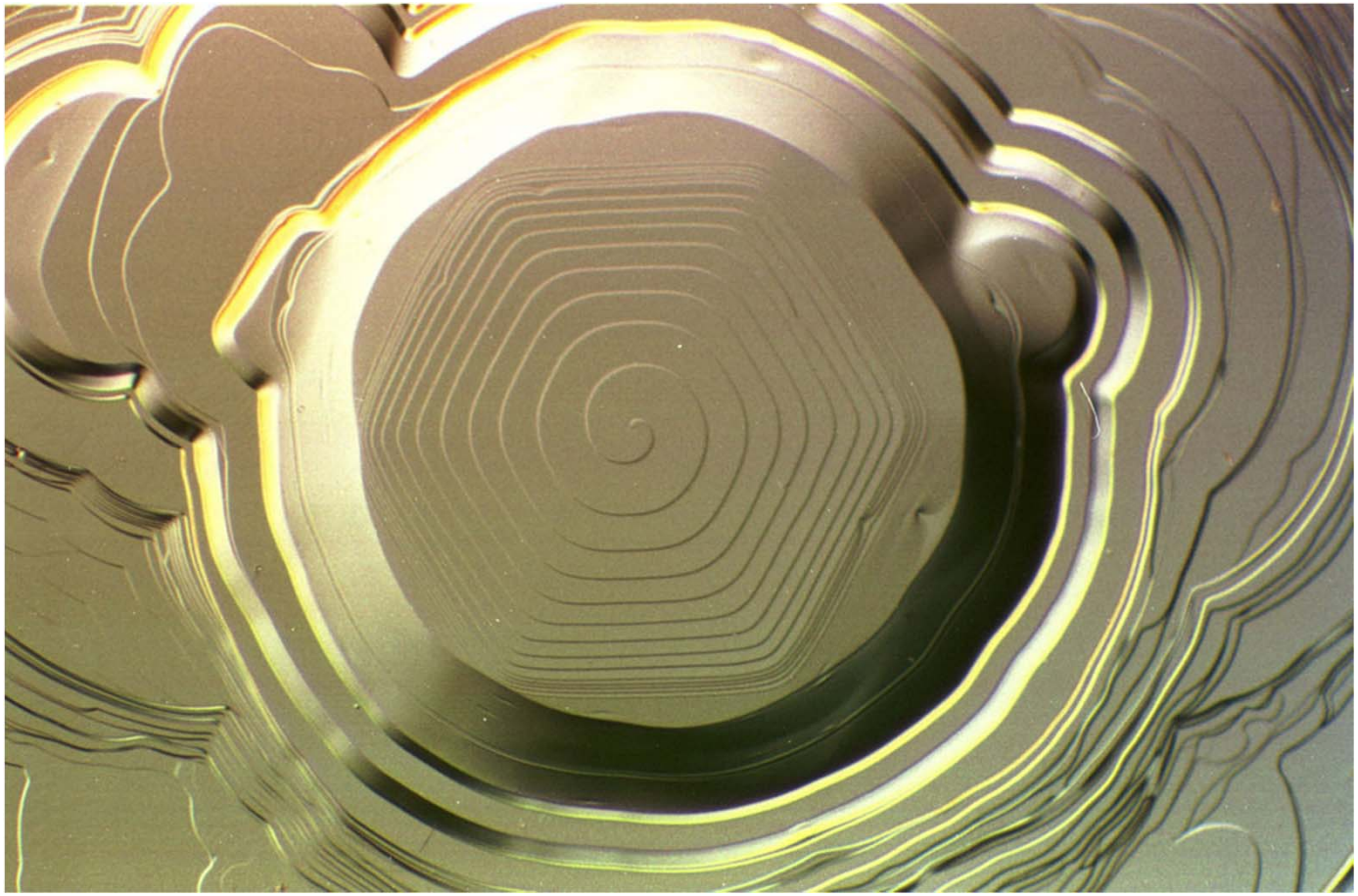
Благодаря дислокациям отпадает необходимость возникновения двумерных зародышей.



Спираль роста в кристалле **парафина**, возникшая на выходе винтовой дислокации

Механизмы роста кристаллов

Дислокационный рост.



St.Petersburg State University

Спираль роста в кристалле **карбида кремния**, возникшая на выходе винтовой дислокации

Механизмы роста кристаллов

Дислокационный рост.

Рост в реальном времени винтовой дислокации на грани (010) одноводного оксалата кальция ($CaC_2O_4 \cdot H_2O$) – атомно-силовая микроскопия

www.nyu.edu/fas/dept/chemistry/wardgroup/movies.php

Механизмы роста кристаллов

Дислокационный рост.

Рост в реальном времени винтовой дислокации на грани (100) одноводного оксалата кальция ($CaC_2O_4 \cdot H_2O$) – атомно-силовая микроскопия

www.nyu.edu/fas/dept/chemistry/wardgroup/movies.php

Механизмы роста кристаллов

Дислокационный рост.

Рост в реальном времени винтовой дислокации на гексагональной грани (0001) L-цистина ($C_6H_{12}N_2O_4S_2$) – атомно-силовая микроскопия

www.nyu.edu/fas/dept/chemistry/wardgroup/movies.php