

## 8. Образование кристаллов.

Рассмотренные в предыдущих разделах морфология кристаллов, их дефектность, изоморфное вхождение примесей во многом определяются закономерностями образования кристаллов. Этими закономерностями занимается раздел кристаллографии, именуемый *кристаллогенезис*, к которому мы и переходим.

### 8.1. Среды кристаллизации. Природная и техническая кристаллизация.

Среда, в которой образуются кристаллы, может быть газообразной, жидкой или твердой, однокомпонентной или многокомпонентной. Состояние системы определяется термодинамическими параметрами – температурой, давлением, концентрациями компонентов. В пространстве координат этих параметров (на диаграммах состояния) выделяются области устойчивости различных состояний (фаз) вещества, разделенные линиями фазового равновесия. Точки этих линий отвечают равновесному существованию разных фаз. Меняя значения термодинамических параметров, мы можем из области устойчивости некристаллической фазы (среды кристаллизации) попасть в область устойчивости кристаллического состояния и вызвать, таким образом, кристаллизацию в системе. Рассмотрим это на примере простейших диаграмм состояния.

#### 8.1.1. Однокомпонентные системы.

Диаграмма состояния чистого вещества в координатах температуры и давления показана на рис.8.1. Линиями фазового равновесия диаграмма разделяется на области существования газа (пара), жидкости(расплава) и твердой фазы (кристаллов). Попасть в область устойчивости кристаллов из смежных областей устойчивости газа или жидкости можно, снижая температуру, а в случае газа – еще и повышая давление. Таким образом, температура и давление являются управляющими параметрами кристаллизации. Чем дальше от линии фазового равновесия мы углубляемся в область кристаллической фазы, тем менее устойчивы исходные газ или жидкость. Степень отклонения от равновесия «кристалл - среда» в кристаллогенезисе называется *пересыщением*, которое мы будем обозначать строчной латинской буквой  $s$ . Величина пересыщения в однокомпонентной системе, выраженная через управляющие параметры, пропорциональна либопереохлаждению исходной фазы относительно температуры фазового равновесия,  $s \sim -(T - T_0) = -\Delta T$ , либо перепаду давлений  $s \sim (P - P_0) = \Delta P$ .

В природе однокомпонентные системы практически не встречаются. Кристаллизацией из газовой фазы образуются минералы вулканических возгонов – сера, нашатырь, гематит и др., а также лед (снег) в атмосфере. Но на самом деле все эти среды кристаллизации – многокомпонентные газовые смеси (растворы). То же относится к кристаллизации магматических расплавов, которые являются сложными раствор-расплавами. Единственный случай расплавной природной кристаллизации – образование льда в пресных водоемах.

В технике искусственные кристаллы из газовой фазы получают как в однокомпонентных, так и в многокомпонентных системах.

Метод «испарение – конденсация» – пример первого варианта. Применяется в основном для получения тонких монокристаллических пленок полупроводников GaSb, GaAs, InP, InSb, реже – для выращивания объемных кристаллов (PbSe, CdS, SiC). Схемы двух разновидностей этого метода показаны на рис.8.2а,б. Процесс проводят в вакуумированном сосуде с двумя температурными зонами – выше и ниже температуры возгонки твердой фазы. В первой зоне исходное вещество (*шихта*) испаряется, во второй – вещество кристаллизуется на подложке из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$  т.п. (тонкие пленки, рис.8.2а) или на стенках сосуда (массивные кристаллы, рис.8.2б).

Метод газотранспортных реакций – пример второго варианта. Схема метода показана на рис.8.2в. Здесь также используется система с двумя температурными зонами. В одной из них помещается шихта, в другой происходит кристаллизация вещества на подложку. Через систему пропускается поток газа-носителя. При реакции газа с шихтой образуется летучее соединение, которое переносится потоком в зону кристаллизации и там разлагается с выделением твердой фазы на подложке:  $A_{\text{тв}} + B_{\text{газ}} = AB_{\text{газ}}$ . Направление реакции (образование или разложение летучего соединения) регулируется температурой. Для разных реакций температура в зоне кристаллизации может быть как выше, так и ниже температуры в зоне шихты. Этим методом выращивают тонкие пленки полупроводников, например, арсенида галлия:

$\text{GaAs}_{\text{тв}} + \frac{3}{2} \text{I}_{2,\text{газ}} = \text{Gal}_{3,\text{газ}} + \text{As}_{\text{газ}}$ . Подключая к устройству ампулы с шихтами разного состава, выращивают гетероструктуры с периодически чередующимися слоями разных полупроводников толщиной 5 – 10 нм. Пример природной газотранспортной реакции – образование гематита в вулканических возгонах:  $\text{Fe}_2\text{O}_3,\text{тв} + \text{HCl}_{\text{газ}} = \text{FeCl}_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$ .

Выращивание из однокомпонентных расплавов – самый распространенный способ получения технических монокристаллов. Разработано много методов расплавной кристаллизации, из которых мы рассмотрим несколько наиболее популярных.

Метод Чохральского (вытягивание из расплава). Схема метода изображена на рис.8.3. Тугоплавкий тигель с расплавом помещен в печь с высокочастотным индукционным или омическим нагревом. Расплав перегрет, рост кристалла происходит за счет отвода тепла через охлаждаемый кристаллодержатель. Фронт кристаллизации располагается либо непосредственно под зеркалом расплава, либо несколько выше – расплав при этом удерживается на фронте силами поверхностного натяжения. По мере нарастания кристалл вытягивают из расплава. Меняя скорость вытягивания, интенсивность теплоотвода и мощность нагрева расплава, регулируют диаметр кристалла. Методом Чохральского выращивают монокристаллы полупроводников Ge и Si, лейкосапфира  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сегнетоэлектриков  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{LiNbO}_3$  и многих других соединений. Вытягивая кристаллы через особые устройства – капиллярные формообразователи, получают профилированные монокристаллы с заданной формой поперечного сечения – ленты, нити, трубы и т.п. Так выращивают, например, ленты лейкосапфира для подложек в пленочных технологиях (см. выше), а также трубчатые сапфировые тигли.

Метод Багдасарова (горизонтальная направленная кристаллизация). Схема метода показана на рис.8.4. Тигель с расплавом, имеющий форму лодочки, помещен 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 лодочки. Этим методом выращивают, например, лазерные кристаллы иттрий – алюминиевого граната  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Существует также метод вертикальной направленной кристаллизации Бриджмена – Стокбаргера, ранее популярный, но сейчас применяемый реже.

Метод Вернейля (плавление в пламени). Схема метода дана на рис.8.5а. Тонкий порошок шихты из бункера сыплется через пламя кислородно-водородной горелки, плавится и попадает на торец затравочного кристалла, образуя на нем расплавленный слой. Затравка медленно опускается, и происходит ее наращивание из расплавленного слоя, непрерывно пополняемого сверху (рис.8.5б). Процесс регулируют скоростью подачи шихты, скоростью опускания кристалла и положением его торца относительно фокуса пламени. Температура пламени до  $2500^{\circ}\text{C}$ . Поэтому метод Вернейля применяется для выращивания тугоплавких кристаллов – рубина, сапфира, шпинели и др.

### 8.1.2. Многокомпонентные системы (растворы).

На рисунке 8.6 приведены простейшие диаграммы состояния двухкомпонентного раствора, состоящего из растворителя и растворенного вещества, в координатах «концентрация – температура». Кривая фазового равновесия раствор-кристалл называется в этом случае *кривой растворимости*. Для разных систем растворимость может как расти, так и падать с повышением температуры – рис. 8.6а и б соответственно. Пересыщение создают в первом случае переохлаждением раствора  $-\Delta T$ , во втором случае его перегревом  $+\Delta T$ . Кроме того, пересыщение можно создать увеличением концентрации растворенного вещества сверх концентрации насыщения,  $\Delta c = c - c_n$ . Проще всего это достигается испарением растворителя. Кроме того, можно снизить концентрацию насыщения путем добавления третьего компонента, например, спирта к водному раствору NaCl. Наконец, можно провести в растворе химическую реакцию с образованием плохо растворимого соединения, например,  $BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2NaCl$ .

Принято выделять три класса растворов, различающихся по термодинамическим параметрам и используемому растворителю: низкотемпературные растворы, гидротермальные растворы и растворы в расплавах.

Низкотемпературные растворы – это преимущественно водные растворы при нормальном давлении и температурах 0–100°C. Гораздо реже используются органические растворители – спирт, гептан и т.п. Природная кристаллизация из низкотемпературных водных растворов распространена довольно широко. Это образование эвапоритов (самосадочных солей) в соляных озерах и заливах (знаменитый Кара-Богаз-Гол) – NaCl, KCl, карналлит, мирабилит, эпсомит, сода и т.п. Из низкотемпературных растворов образуются также гипергенные минералы – малахит, гипс, барит, оксиды и гидроксиды железа, глубоководные железо-марганцевые конкреции, и многие другие. Выращивание искусственных кристаллов из низкотемпературных растворов используется не слишком широко, но зато это такие важные сегнетоэлектрики, как дигидрофосфаты калия и аммония,  $KH_2PO_4$  (KDP) и  $NH_4H_2PO_4$  (ADP), а также  $LiIO_3$  и ряд других соединений. Выращивание проводят либо медленным снижением температуры раствора (рис. 8.7а), либо испарением растворителя (рис. 8.7б). Кристаллы необходимых габаритов растут от нескольких дней до нескольких месяцев.

Массовая кристаллизация из водных растворов используется несравненно шире. Это производство минеральных удобрений, химических реагентов, сахара и поваренной соли, лекарственных препаратов и других поликристаллических продуктов.

Гидротермальные растворы. Как следует из названия, это высокотемпературные водные растворы (греч. гидро – вода, терме – жар). Высокие температуры (до 400–500°) существенно повышают растворимость минералов. Повышение давления (до 100 МПа) удерживает такие растворы в жидком состоянии. Дополнительному увеличению растворимости способствует наличие в растворе минерализаторов – соединений, образующих комплексы с основным веществом. В природных гидротермальных растворах минерализаторы (хлориды, фториды, гидрокарбонаты щелочных металлов) присутствуют естественным образом, при выращивании монокристаллов минерализаторы добавляют специально.

Природная гидротермальная кристаллизация распространена чрезвычайно широко. Это образование кварцевых жил, сульфидно-полиметаллических, золото-серебряных, сурмяно-рутутных, оловянно-вольфрамовых руд и т.п.

Искусственное выращивание кристаллов из гидротермальных растворов проводят в *автоклавах* – специальных сосудах высокого давления с самоуплотняющимися затворами, откуда и название (греч. аутос – сам, лат. клавес – ключ). Высокое давление создается нагревом растворителя и регулируется степенью заполнения автоклава. Выращивание производят методом *температурного перепада* – см. схему на рис. 8.8. На дно автоклава помещают шихту, в верхнюю часть (зону роста) – затравочные

кристаллы. Температура дна выше температуры зоны роста. Шихта растворяется, насыщенный раствор тепловой конвекцией переносится в зону роста, где, охлаждаясь, становится пересыщенным. Вещество осаждается на затравках, а охлажденный раствор вновь опускается на дно автоклава, где, нагреваясь, растворяет шихту. Происходит непрерывный перенос вещества от шихты на растущие кристаллы. Скорости выращивания невелики, и кристаллы нужных габаритов растут несколько месяцев. Гидротермальным методом выращивают прежде всего искусственный кварц, а также корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сфалерит  $\text{ZnS}$ , цинкит  $\text{ZnO}$  и целый ряд других технически важных монокристаллов.

Растворы в расплавах. Растворителем служат расплавы относительно легкоплавких соединений. Как уже говорилось, магма – это не что иное, как сложный раствор-расплав. Поэтому в природе кристаллизация из растворов в расплавах абсолютно преобладает. Это образование магматических силикатных пород, карбонатитов, пегматитов и связанных с этими породами полезных минералов (алмазы, платина, хромиты, магнетит, сульфиды, апатит и т.д.).

В технике раствор-расплавная кристаллизация используется не слишком широко, но иногда она незаменима. В качестве растворителей применяют  $\text{KF}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и другие соединения. Способы выращивания те же, что и для других растворов – снижение температуры, испарение растворителя, температурный перепад, но необходимо использование высокотемпературного оборудования и тугоплавких тиглей. Этим методом выращивают, например, иттриево-железистый гранат (ИЖГ)  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , изумруд ( $\text{Be}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$  и многие другие вещества.

К раствор-расплавной кристаллизации относится также синтез алмаза. Для получения алмаза из графита применяют «катализаторы» - металлы  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$ . Эти металлы служат растворителями графита при температуре  $1600^\circ$  и давлениях 5 – 6 ГПа. Из раствора углерода в расплаве металла и кристаллизуется алмаз. Заметим, что недавно в природных кристаллах алмазов обнаружили включения и поверхностные пленки тех же и некоторых других металлов. Следовательно, такой механизм кристаллизации не исключен и для природного алмаза.

## 8.2. Зарождение кристаллов.

Кристаллизация пересыщенной маточной среды происходит в два этапа – *зарождение кристаллов и их рост*.

Рассмотрим сначала процесс образования кристаллических зародышей. На рис.8.9 показана диаграмма состояния двухкомпонентного раствора. В области выше кривой растворимости  $PQ$  устойчива кристаллическая фаза. Однако переохлаждение или концентрирование ненасыщенного раствора (точка A) сверх насыщения (точки B и C) не приводит к кристаллизации – раствор остается в пересыщенном состоянии. Лишь по достижении определенной критической степени пересыщения (кривая  $ML$ ) происходит кристаллизация. Кривая  $ML$  называется *границей метастабильности*, а область устойчивых пересыщенных растворов между кривыми  $ML$  и  $PQ$  – *метастабильной областью*. Обращаем внимание, что не происходит именно *самопроизвольная*

*(спонтанная)* кристаллизация метастабильного раствора, а помещенный в этот раствор кристалл будет, конечно, расти.

Устойчивость метастабильных фаз связана с существованием энергетического барьера  $\Delta U^*$ , препятствующего кристаллизации. Природа этого барьера – *поверхностная энергия*  $\gamma$  – избыточная энергия нескомпенсированных связей на поверхности кристалла. При образовании в пересыщенной среде микроскопического кристаллика (зародыша) изменение энергии системы  $\Delta U$  складывается из отрицательной объемной части  $-\Delta U_V$  (энергия снижается, так как кристалл устойчивее метастабильной среды) и положительной поверхностной части  $+\Delta U_S$ . Суммарный результат  $\Delta U_z = -\Delta U_V + \Delta U_S$  зависит от размера кристаллика, т.к.  $\Delta U_V/\Delta U_S \sim V/S \sim r$ , где  $r$  – радиус,

$V$  – объем,  $S$  – площадь поверхности зародыша. При малых  $r$ ,  $\Delta U_{\Sigma} > 0$ , образование зародыша энергетически не выгодно, и он распадается под действием теплового движения частиц. При больших  $r$ ,  $\Delta U_{\Sigma} < 0$ , и зародышу выгоднее расти. На рис.8.10 показана зависимость суммарного изменения энергии системы при образовании зародыша от его размера, для двух значений пересыщения. Максимальное значение  $\Delta U_{\Sigma}$  есть энергетический барьер зарождения  $\Delta U^*$ , а отвечающий ему критический размер  $r_k$  называется *критическим зародышем*. Агрегаты меньшего размера  $r < r_k$  распадаются, кристаллики большего размера  $r > r_k$  растут. С увеличением пересыщения  $s$  уменьшаются размер критического зародыша  $r_k \sim \gamma/s$  и высота энергетического барьера  $\Delta U^* \sim \gamma^3/s^2$  (рис.8.10). Вероятность преодоления энергетического барьера, а значит, и вероятность зародышеобразования  $W$ , экспоненциально зависит от высоты барьера, т.е. от квадрата обратного пересыщения:  $W \sim e^{-\Delta U^*/kT} \sim e^{-\gamma^3/s^2 kT}$ , где  $T$  – абсолютная температура,  $k$  – константа Больцмана. Эта зависимость показана на рис.8.11, кривая 1. Ниже определенного *критического пересыщения*  $s_k$  вероятность зарождения практически равна нулю, а выше этого пересыщения резко возрастает, и происходит лавинообразная кристаллизация. Критическое пересыщение  $s_k$  есть граница метастабильности. Область пересыщений выше границы метастабильности называется *лабильной областью*, здесь пересыщенная фаза абсолютно неустойчива.

Образование кристаллических зародышей путем случайного столкновения частиц в гомогенной (греч. *гомогенез* – однородный) пересыщенной фазе так и называется – *гомогенное зарождение*. Однако реально зародыши образуются на поверхностях посторонних твердых частиц (пыль, кристаллики других минералов), на стеклах кристаллизаторов, а также полостей и трещин, в которых кристаллизуются минералы. Такое зарождение именуется *гетерогенное* (греч. *гетерогенез* – неоднородный). Критическое пересыщение гетерогенного зарождения существенно меньше, чем гомогенного, а вероятность зарождения при равных пересыщенных гораздо выше (кривая 2 на рис.8.11). Причиной этого является частичная компенсация ненасыщенных связей зародыша при его адгезии (лат. *адгезио* – прилипание) к твердой поверхности. Это снижает эффективную поверхностную энергию и энергетический барьер зарождения  $\Delta U_{\text{гет}}^* < \Delta U_{\text{гом}}^*$ .

Особенно активны в отношении гетерогенного зарождения частицы, имеющие трехмерное или двумерное структурное подобие с кристаллизующейся фазой. Например, кристаллики PbS, изоструктурные с NaCl, существенно уменьшают ширину метастабильной области растворов хлорида натрия. Частицы AgI, имеющие двумерное структурное сходство сеток {111} с сетками {0001} кристаллов льда, резко снижают критическое переохлаждение водяного пара в атмосфере. Этот эффект используют для управления погодой.

Образующиеся путем гетерогенного зарождения кристаллы нарастают на структурно подобные им инородные поверхности ориентированно – это явление называется *эпитаксия* (греч. *эпи* – на, *таксис* – расположение). Эпитаксиальные подложки широко используются при получении тонких пленок полупроводников (раздел 8.1). Эпитаксические срастания минералов распространены и в природе, самый известный пример – графические срастания кварца и полевого шпата в письменных гранитах.

### 8.3. Рост кристаллов.

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

#### 8.3.1. Процессы переноса вещества и тепла.

На поверхности кристалла, растущего из переохлажденного расплава, выделяется теплота кристаллизации, которая отводится в расплав путем теплопроводности. Распределение температуры

около поверхности кристалла показано на рис.8.12.а. Переносом вещества при кристаллизации из чистых расплавов можно пренебречь.

Кристалл, растущий из пересыщенного раствора, выбирает растворенное вещество, концентрация которого на поверхности кристалла понижается. Вещество доставляется к растущей поверхности из объема раствора путем диффузии. Распределение концентрации у поверхности кристалла показано на рис.8.12.б. Переносом тепла в этом случае можно пренебречь.

Кроме молекулярных процессов теплопроводности и диффузии, вещество и тепло переносится также путем конвекции (лат.конвектио – принесение), т.е. течения жидкости или газа. Отношение скорости присоединения вещества к кристаллу к скорости процессов переноса тепла или вещества называется диффузионным сопротивлением росту. Чем больше диффузионное сопротивление, тем сильнее процессы переноса контролируют рост кристалла.

Тепловые, диффузионные и конвекционные поля вокруг растущего кристалла, как правило, неоднородны. Это приводит к неоднородному распределению пересыщения вдоль поверхности кристалла и к неравномерному его росту. Идеальная форма кристалла искажается.

В разделе 4.8 мы рассмотрели *нарушения внешней симметрии* кристалла и возникновение ложных простых форм вследствие неравномерного роста в средах с пониженной симметрией. Помимо этих эффектов, неоднородность процессов переноса в среде кристаллизации приводит к *нарушению плоскогранности* кристалла – одного из его основных свойств (раздел 1).

Даже в абсолютно однородной среде кристаллизации (симметрия шара) подвод вещества к поверхности кристалла или отвод от нее тепла не могут быть однородными именно в силу полиздрической формы кристалла. Выступающие части (вершины и ребра) оказываются в более выгодных условиях по отношению к переносу тепла и вещества, чем центры граней. В результате вершины и ребра растут более быстро, тогда как центры граней отстают. Возникают вогнутые формы с воронкообразными углублениями на гранях – *реберные скелеты* (рис.8.13а). При большом диффузионном сопротивлении кристалл нарастает только по вершинам, и образуются разветвленные формы – *вершинные скелеты* (рис.8.13.б). Хорошо известный пример вершинных скелетов – снежинки. Несмотря наенную разветвленность, скелеты – это монокристаллы, причем они могут полностью сохранять присущую данному веществу симметрию (что часто наблюдается у снежинок). От скелетов следует отличать *дендриты* (греч.дэндрон – дерево), также разветвленные образования, ветви которых разориентированы, и часто состоят из отдельных мелких кристаллов (дендриты самородных металлов, дендриты окислов марганца в трещинах пород). Таким образом, дендриты – это поликристаллические образования. Понятия *дендрит* и *скелет* зачастую путают.

### 8.3.2. Процессы присоединения частиц. Механизмы роста.

Рост кристалла происходит путем присоединения частиц к его поверхности. Частицы встраиваются в позиции на поверхности, в которых число нескомпенсированных связей больше половины связей, образуемых частицей внутри кристалла. Такие позиции называются *изломами* (рис. 8.14). Плотность изломов на поверхности определяется ее ретикулярной плотностью, а значит, кристаллографической ориентацией (символом Миллера). На поверхностях с малой ретикулярной плотностью (большими или иррациональными индексами Миллера) любая позиция является изломом (плотность изломов равна единице). Такие поверхности называются *атомно-шероховатыми*. На гранях с большой ретикулярной плотностью (малыми индексами Миллера) плотность изломов практически равна нулю. Такие грани называются *атомно-гладкими*. Атомно-шероховатые поверхности растут с большими скоростями и быстро застают. В результате любой кристаллический обломок или подрастворенный кристалл через небольшой период роста покрывается атомно-гладкими гранями с малыми индексами

Миллера (рис.Л.15). Этот процесс называется *регенерацией*. Отсюда и вытекает существование закона Браве (разделы 4.8 и 5.10.1).

Атомно-гладкие грани теоретически вообще не должны расти, поскольку на них отсутствуют позиции для встраивания частиц. Поскольку в реальности они растут, то должны существовать механизмы, обеспечивающие достаточную плотность изломов на этих гранях. Таких механизмов известно три: тепловое размытие поверхности, двумерное зарождение и дислокационный рост.

Тепловое размытие поверхности. При температуре, близкой к температуре плавления, резко возрастает интенсивность тепловых колебаний атомов. Если энергия связи частиц в кристалле не слишком велика (металлы, ионные соединения), то на атомно-гладкой поверхности возникает большое количество изломов, и она становится атомно-шероховатой (рис.8.16). Частицы могут встраиваться в любой точке поверхности, и анизотропия скоростей роста исчезает – по всем направлениям кристалл растет со скоростями, определяемыми только теплоотводом. Каждый участок поверхности перемещается по нормали к самому себе, и поэтому такой способ роста именуется *нормальным*. При этом образуются округлые, некристаллографические формы роста, которые описываются предельными группами симметрии (раздел 2.7). Такие формы характерны для кристаллов, выращиваемых из расплавов, но практически не встречаются в минеральном мире. Если энергия связи частиц в кристалле высока, то наиболее плотные грани остаются атомно-гладкими, и проявляются в виде плоских участков на округлом фронте роста. Так растут, например, германий и кремний.

Двумерное зарождение. Атомно-гладкие грани растут путем распространения по ним слоев (ступеней). Торцы ступеней служат местами встраивания частиц, так как они, в отличие от граней, легко размываются тепловым движением даже при невысоких температурах (рис.8.17). Такой способ роста называется *тангенциальным*, или *послойным*. Проблема заключается лишь в том, каким образом на атомно-гладких гранях возникают ступени. Один из механизмов образования ступеней – *двумерное зарождение*. Единичная частица связана с атомно-гладкой гранью очень слабо. Она не принадлежит кристаллу, а находится в *адсорбированном* состоянии, пребывая на поверхности ограниченное время и легко от нее отрываясь. Однако несколько адсорбированных рядом частиц связаны не только с поверхностью, но и друг с другом (рис.8.18). Отрыв частицы от такого островка, а тем более отрыв всего островка затруднены. Начиная с некоторого критического размера  $r_c$  такие островки устойчивы и служат зародышами ступеней роста. Это и есть *двумерные зародыши*. Однако обеспечить тангенциальный рост атомно-гладкой грани двумерные зародыши способны лишь в том случае, если они образуются достаточно часто. Аналогично трехмерному зарождению (раздел 8.2), вероятность  $W$  образования двумерного зародыша размером больше критического экспоненциально зависит от обратного пересыщения  $1/s$ , т.е.  $W \sim e^{-B/s}$ , где  $B$  – константа. Эта вероятность, а значит, и скорость роста грани, практически равна нулю вплоть до очень больших пересыщений. Механизм двумерного зарождения реально существует и экспериментально доказан. Но рост кристаллов при обычных пересыщениях, используемых на практике и реализующихся в природе, он объяснить не может.

Дислокационно-спиральный механизм. Этот механизм образования ступеней на атомно-гладких гранях обеспечивается винтовыми дислокациями. В разделе 7 было показано, что винтовая дислокация превращает дискретную последовательность плоскостей решетки в одну геликоидальную плоскость (закрученную по винту). Таким образом, выходящая на грань винтовая дислокация создает на ней незаастающую ступень (рис.8.19а), в торец которой могут встраиваться частицы. Ступень «закреплена» в точках выхода дислокации, которая смещаться не может. Поэтому, распространяясь по грани, ступень закручивается в спираль (рис.8.19б,г). Возникает большая плотность ступеней, а значит, и мест присоединения частиц к кристаллу – изломов. Одна-единственная винтовая дислокация способна обеспечить непрерывный рост атомно-гладкой грани при любых, самых малых

пересыщении. Пологие спиральные холмики, образующиеся на грани при таком росте, называются *холмы роста*, или *вицинали* (лат. *вицинус*—соседний) – так как склоны этих холмов близки по ориентации к исходной грани (рис.8.19г,д).

Чем больше плотность винтовых дислокаций, выходящих на грань, тем больше плотность ступеней, и тем, в общем, выше скорость роста грани при том же пересыщении. Хорошо известно, что дефектные кристаллы растут быстрее совершенных. Поскольку дефектность разных граней одной простой формы, как правило, различна, то различны и скорости роста этих граней. Это приводит к искажению внешней симметрии кристалла (гипоморфии) – так же, как и в случае неоднородного тепло- и массопереноса.

### 8.3.3. Влияние примесей на рост и форму кристаллов.

В среде кристаллизации всегда присутствуют посторонние вещества – *примеси*. Особенно сложен состав природных сред кристаллизации. Примеси могут чрезвычайно сильно воздействовать на рост кристаллов. Иногда достаточно присутствия миллионной доли примеси в растворе, чтобы полностью становить рост кристалла или радикально изменить его форму.

Механизм действия примесей на рост кристалла заключается в их адсорбции на гранях, что препятствует присоединению собственных частиц. Интенсивность адсорбции характеризуется степенью покрытия грани примесью  $\theta = N_a/N$ , где  $N$  – полное число доступных для адсорбции позиций,  $N_a$  – число позиций, занятых адсорбированной примесью. Степень покрытия зависит как от концентрации примеси в растворе  $c_{\text{пр}}$ , так и, гораздо сильнее, от энергии связи примеси с поверхностью – энергии адсорбции  $U_a$ :  $\theta \sim c_{\text{пр}} e^{U_a/kT}$ . Энергия адсорбции для данной пары «кристалл – примесь» зависит от атомной структуры грани, т.е. от ее кристаллографической ориентации,  $U_a = U_a(hkl)$ , поэтому и степень покрытия граней разных простых форм примесью различна. Это явление называется *избирательная*, или *специфическая адсорбция*. Понятно, что наиболее сильно примесь тормозит рост тех граней, на которых она адсорбируется наиболее интенсивно. Часто это грани с малой ретикулярной плотностью, которые в чистой среде растут быстро и выклиниваются (рис.8.20). Соотношения скоростей роста граней разных простых форм меняются, и изменяется форма кристалла. Она уже не соответствует закону Браве – кристалл покрывается гранями с малой ретикулярной плотностью. Так, кристаллы NaCl, растущие из чистых растворов в форме кубов {100}, в присутствии примесей мочевины CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> или PbCl<sub>2</sub> вырастают в форме октаэдров {111}. Алмаз, напротив, меняет свою обычную октаэдрическую форму на кубическую под действием адсорбции воды или азота. Разнообразие форм кристаллов данного минерала – например, кальцита CaCO<sub>3</sub> – связано с разнообразием составов природных сред кристаллизации и избирательной адсорбцией компонентов среды.

При очень большой энергии адсорбции примеси может нарушаться плоскогранность кристаллов. Тормозящиеся примесью слои роста не доходят до ребер, грани становятся выпуклыми. Образуются *антискелетные* формы роста (рис.8.21) – например, округлые кристаллы алмаза. Отравление роста бывает настолько сильным, что грань растет лишь в отдельных участках. Возникают псевдокоррозионные формы, а также локальные выросты на грани, вплоть до очень тонких *нитевидных кристаллов*, или *усов*.

### 8.3.4. Захват примесей кристаллом.

Примеси не только меняют форму кристалла, но и включаются в объем кристалла при его росте. Как захваченные кристаллом примеси размещаются в его структуре, мы рассматривали в разделах, посвященных изоморфизму и дефектам кристаллов (разделы 6 и 7). Здесь нас интересует распределение примеси в объеме кристалла на макроуровне. Количество входящей в кристалл

примеси при его равновесии со средой определяется *изоморфной емкостью* структуры в отношении этой примеси, и может быть выражено *равновесным коэффициентом распределения*  $K_0 = c_K^{\text{II}}/c_{\text{ср}}^{\text{II}}$ , где  $c_K^{\text{II}}$  и  $c_{\text{ср}}^{\text{II}}$  – концентрации примеси в кристалле и в среде кристаллизации соответственно. Однако захват примесей растущим кристаллом может очень сильно отличаться от равновесного, и *эффективный коэффициент захвата*  $K_{\text{эф}} \neq K_0$ . Захватывается примесь, адсорбированная на гранях растущего кристалла, и потому  $K_{\text{эф}} \sim \theta \sim e^{U_a/kT}$ . Чем выше энергия адсорбции примеси, тем больше ее входит в кристалл. А поскольку адсорбция избирательна, и  $U_a = U_a(hkl)$ , то эффективный коэффициент захвата может на порядки различаться для граней разных простых форм. Поэтому содержание примесей, как правило, различно в разных секторах, или *пирамидах роста* кристалла – т.е. в областях кристалла, формируемых нарастанием разных граней (рис.8.22а). Такое неоднородное распределение примесей по объему кристалла носит название *секториальность*. Это явление чрезвычайно характерно для природных и синтетических кристаллов.

Другой, также очень распространенный тип примесной неоднородности кристаллов – *зональность*. В зональном кристалле хронологически разные его участки (*зоны роста*) имеют разный состав (рис.8.22б,в). Причины зональности – либо изменение во времени состава среды кристаллизации, либо вариации скорости роста кристалла. Эффективный коэффициент захвата зависит от скорости роста кристалла (рис.8.23). Если скорость роста падает во времени из-за исчерпания пересыщения, концентрация примеси постепенно меняется от центра кристалла к его периферии (растет при  $K_0 > 1$  и падает при  $K_0 < 1$ ). Это *непрерывная*, или *трендовая зональность* (рис.8.22б). Если скорость роста кристалла колеблется во времени из-за колебаний температуры, давления или концентрации вещества в среде, то возникает *колебательная*, или *осцилляционная зональность* (рис.8.22в).

Итак, состав кристалла всегда в той или иной степени неоднороден. Но от состава кристалла зависят параметры его элементарной ячейки. Поэтому в разных участках кристалла различается метрика его решетки – возникает явление, именуемое *гетерометрия* (греч. *гетерос* – другой, *метро* – мера). Необходимость сопряжения разноразмерных частей в одном твердом теле приводит к взаимной подгонке их параметров решетки, а значит – к возникновению в кристалле *внутренних напряжений*. Точно так же напряжения могут порождаться неоднородностью температуры кристаллов при их росте из расплавов. Напряжения гетерометрии могут достигать громадных значений – до  $10^9$  Па. Результатом является частое растрескивание кристаллов во время или после роста, а также образование пластических дефектов, рассмотренных в разделе 7 - дислокаций, блоков, двойников. Иногда для этого достаточно совершенно незначительных вариаций параметров элементарной ячейки – всего на стотысячные доли нанометра.

## Подписи к рисункам к разделу 8 - «Образование кристаллов»

Рис.8.1. Диаграмма состояния однокомпонентной системы.

Рис.8.2. Схемы методов выращивания кристаллов из газовой фазы: а, б - метод «испарение – конденсация», в – метод газотранспортных реакций.

Рис.8.3. Схема выращивания кристаллов из расплава методом Чохральского (а) и способ получения профицированных кристаллов (б).

Рис.8.4. Схема метода горизонтальной направленной кристаллизации.

Рис.8.5. Схема метода Вернейля (а) и кристалл со слоем расплава на торце (б).

Рис.8.6. Диаграммы растворимости с прямой (а) и обратной (б) зависимостью растворимости от температуры.

Рис.8.7. Схемы методов выращивания кристаллов из низкотемпературных растворов: а – метод снижения температуры, б – метод испарения растворителя.

Рис.8.8. Схема гидротермального метода.

Рис.8.9. Области стабильных, метастабильных и лабильных растворов на диаграмме растворимости.

Рис.8.10. Энергетический барьер при образовании кристаллического зародыша (для двух пересыщений).

Рис.8.11. Зависимость вероятности зародышеобразования от пересыщения: а – гомогенное, б – гетерогенное зарождение.

Рис.8.12. Распределение температуры (а) и концентрации (б) в среде кристаллизации у поверхности растущего кристалла; индексы означают температуру или концентрацию при равновесии ( $p$ ), на грани кристалла ( $gr$ ) и в объеме среды ( $o$ );  $J_Q$ ,  $J_M$  – потоки тепла и массы соответственно.

Рис.8.13. Скелетные кристаллы: а – реберный, б – вершинный.

Рис.8.14. Структуры атомно-шероховатой (а) и атомно-гладкой (б) граней на кристалле с простой кубической решеткой; заштрихованы частицы в изломах.

Рис.8.15. Регенерация кристаллического шара.

Рис.8.16. Тепловое размытие атомно-гладкой грани: а – обычная температура, б – температура, близкая к точке плавления.

Рис.8.17. Тепловое размытие торца ступени на атомно-гладкой грани (обычная температура).

Рис.8.18. Двумерный зародыш на атомно-гладкой грани.

Рис.8.19. Последовательные стадии движения ступени вокруг точки выхода винтовой дислокации (а – г) и холмик роста (вициналь) в профиль.

Рис.8.20. Адсорбция примеси на атомно-гладкой грани (а) и в изломе атомно-шероховатой грани (б).

Рис.8.21. Антискелетный (округлый) кристалл алмаза – форма роста при примесном отравлении, имитирующая форму растворения.

Рис.8.22. Примесная неоднородность кристаллов: а – секториальность, б – трендовая зональность, в – осцилляционная зональность.

Рис.8.23. Зависимость эффективного коэффициента распределения от скорости роста кристалла.