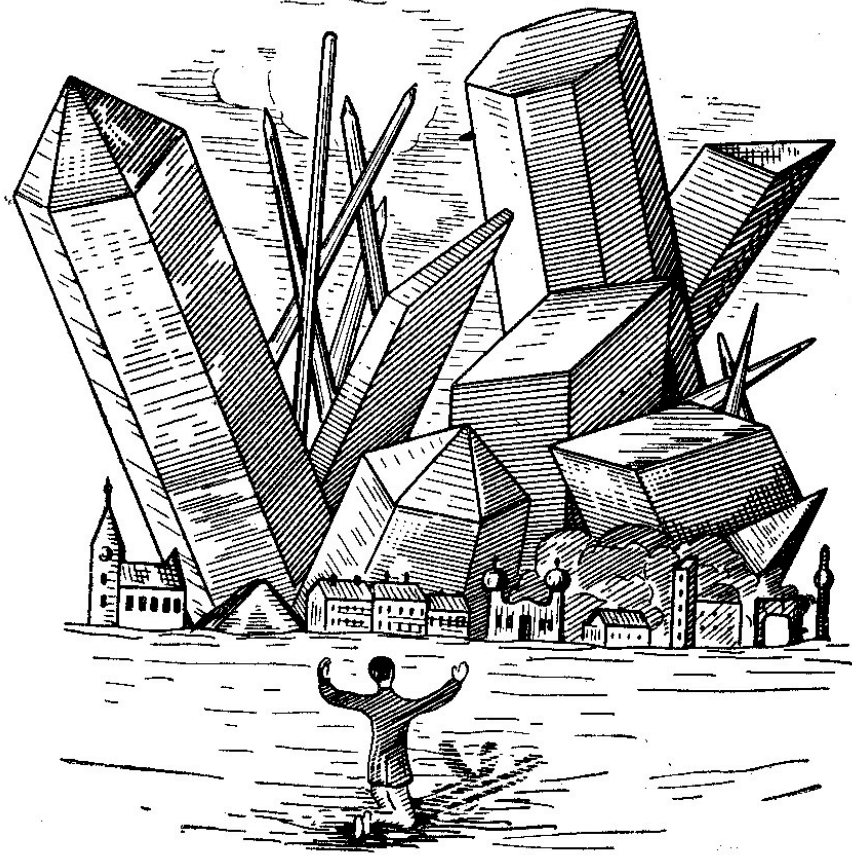


# Лекция 14

**ОСНОВЫ РОСТА И МОРФОЛОГИИ  
КРИСТАЛЛОВ**

**МЕТОДЫ СИНТЕЗА КРИСТАЛЛОВ**



Кто не понимает камни, тот мало знает  
о красоте и гармонии мира!

К. Чапек

**Кристаллы – самые прекрасные творения неживой природы.**

Еще с глубокой древности люди восхищались удивительно  
правильной огранкой природных кристаллов, порой кристаллам  
приписывали магическую силу, которая выше возможностей  
человеческого познания.

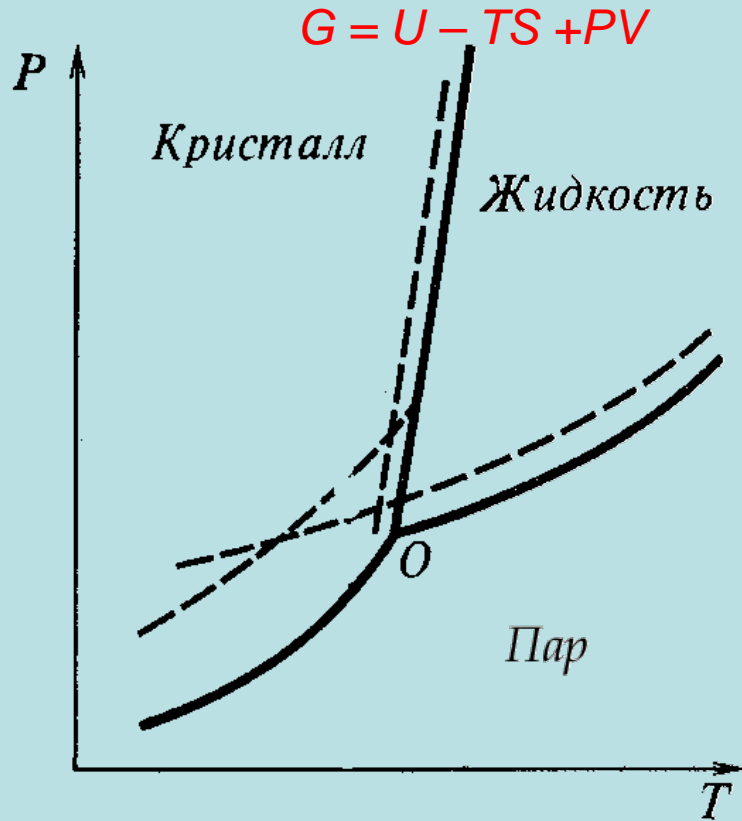




# Образование кристаллов в природе



# Причины и условия образования кристаллов



Фазовая диаграмма пар – кристалл – жидкая фаза с границами метастабильности, показанными штриховыми линиями

**Процесс кристаллизации энергетически выгоден!**

На форму кристалла накладывают отпечаток изменяющиеся условия кристаллизации: температура, давление, химизм и динамика среды и т.д.

Кристаллы, приспособляясь к изменяющимся условиям и используя все возможности для быстрого роста, меняют свой облик.

# Образование кристаллов в природе

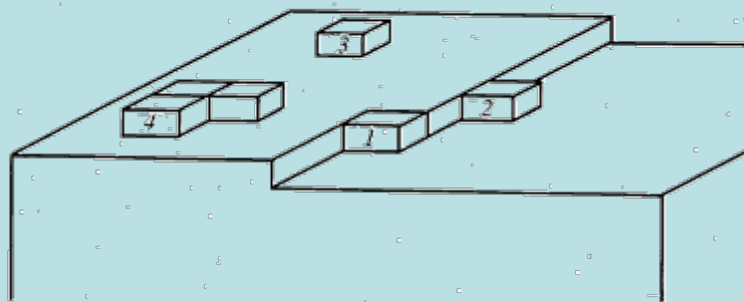
- В природе кристаллы образуются при различных геологических процессах из растворов, расплавов, газовой или твердой фазы:
  - - *из водных растворов,*
  - - *из расплава – огненно-жидкой магмы,*
  - - *из газов и паров,*
  - - *при перекристаллизации твердых веществ.*

# Теория кристаллизации

В конце XIX в. Джоза́ем Гиббсом, Пьером Кюри и Георгием Васильевичем Вульфом на термодинамической основе была разработана первая количественная теория зарождения и роста кристаллов.

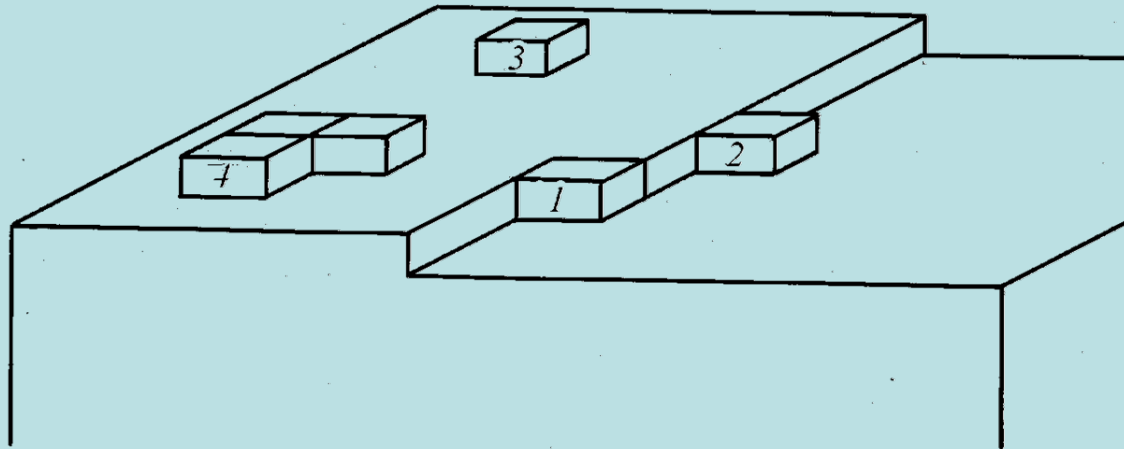


В 20-х гг. XX в. немецким физиком **Максом Фольмером** (*Max Volmer*, 1885-1965 гг.) была предложена теория самопроизвольного зарождения и роста кристаллов в дальнейшем развитая болгарскими учёными **Иваном Странским** (1897 – 1979 гг.) и **Любомиром Крыстановым** (1908 – 1998 гг.).



В 1927 г. одновременно **Странским** и немецким физиком **Вальтером Косселем** (*Walther Kossel*, 1888 – 1956 гг.) была предложена молекулярно-кинетическая теория роста кристаллов.

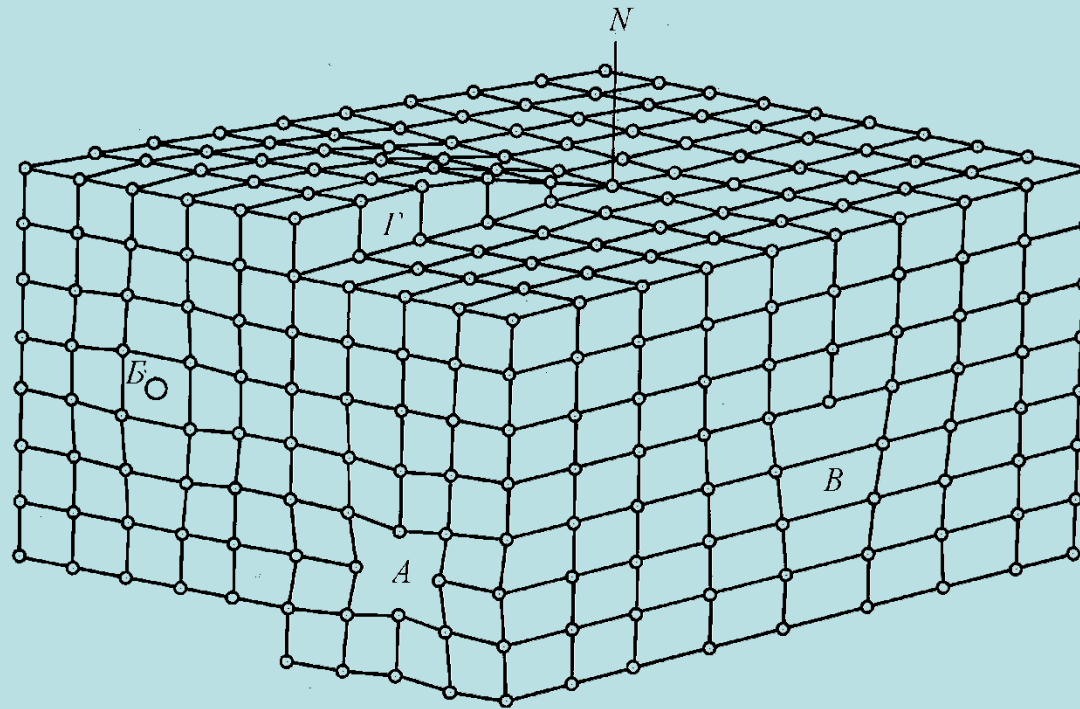
# Молекулярно-кинетическая теория роста кристаллов



Различные способы присоединения частиц к поверхности растущего кристалла

*Время зарождения и достройки новых слоев определяют скорость роста граней кристалла.*

# Структурные дефекты в кристаллах

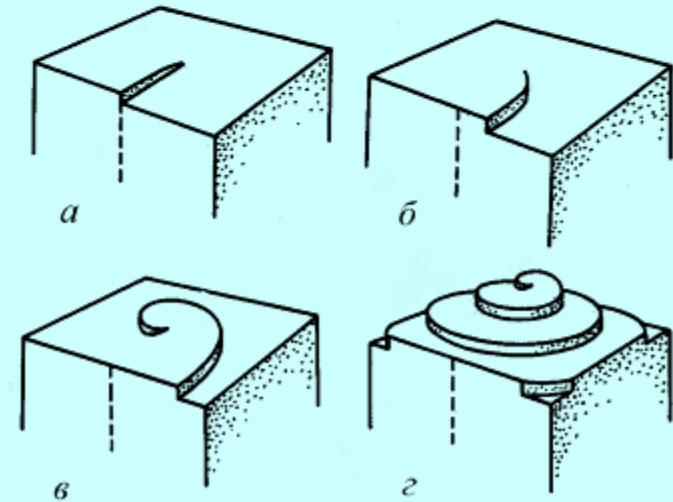
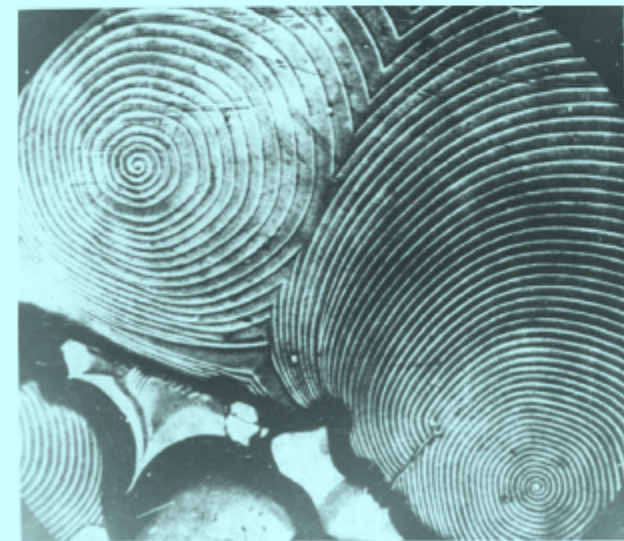
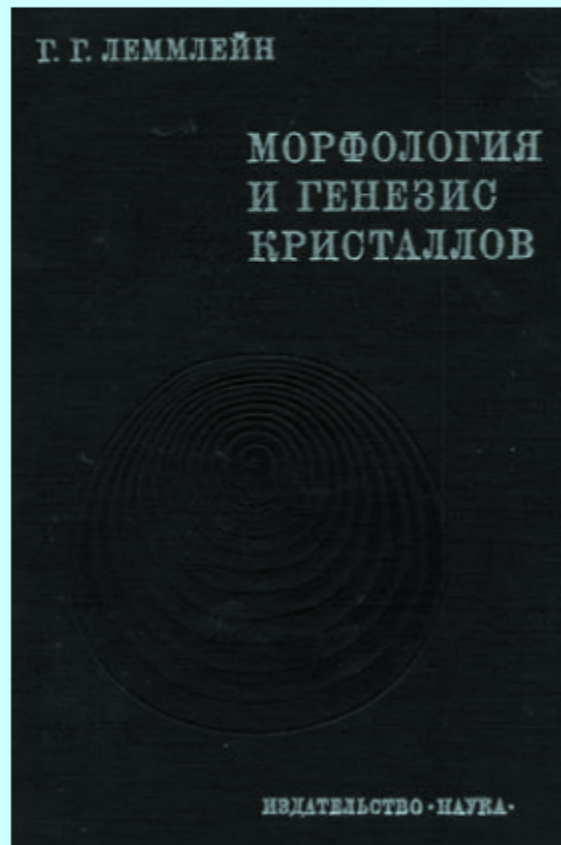


Типы дефектов кристаллических структур: *точечные* дефекты – вакансия (А), внедрение атома в междоузлие (Б); *линейные* дефекты – краевая дислокация (В), *винтовая дислокация* (Г)

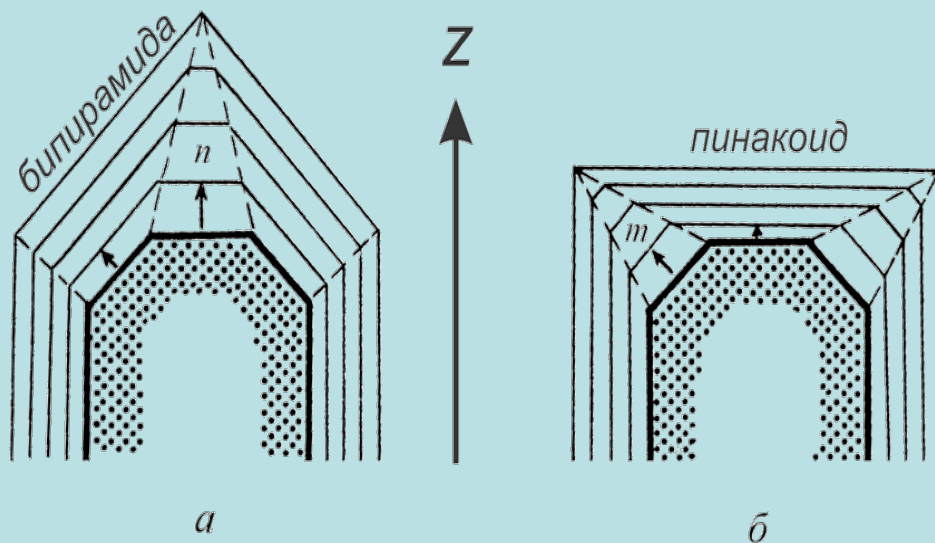
+ сама поверхность кристалла – *это двумерный дефект*

В 1945 г. Георгий Глебович Леммлейн (1901 – 1963 гг.), работавший в Институте кристаллографии АН СССР, обнаружил спирали роста на поверхности граней кристаллов.

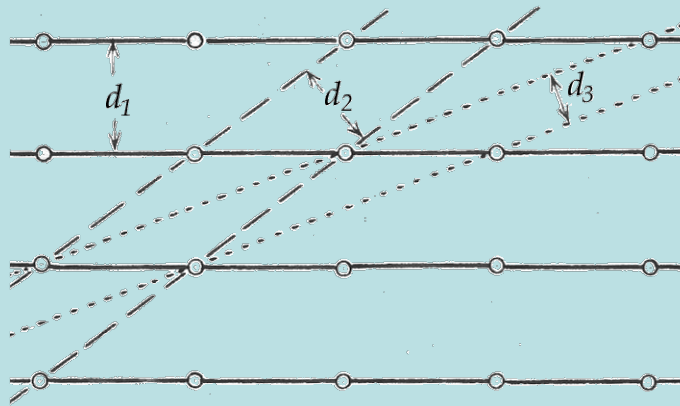
В 1949 г. английский физик-теоретик Фредерик Франк (*Sir Frederick Charles Frank*, 1884 – 1966 гг.) предложил теорию несовершенного роста кристаллов – роста граней на основе представлений о винтовых дислокациях.



Главнейший фактор, определяющий огранку – внутреннее строение кристалла, так как внешняя форма кристалла является отражением его внутреннего строения. Наблюдения этой взаимосвязи привели в начале 20-ого века к **правилу Кюри-Вульфа**: наиболее развитыми на поверхности кристалла являются грани с наименьшими скоростями роста



# Факторы, влияющие на внешний облик кристаллов



Схема, иллюстрирующая различные межплоскостные расстояния ( $d$ ) в структуре кристалла

## **Закон Браве:**

*границы кристалла растут со скоростями, обратно пропорциональными плотностям их узловых сеток – ретикулярным плотностям граней.*

**Минимальными скоростями** роста обладают грани, параллельные тем атомным сеткам в структуре кристалла, расстояние ( $d$ ) между которыми **наибольшее**, а следовательно, узловые сетки **самые плотные**

# Равновесная огранка кристалла

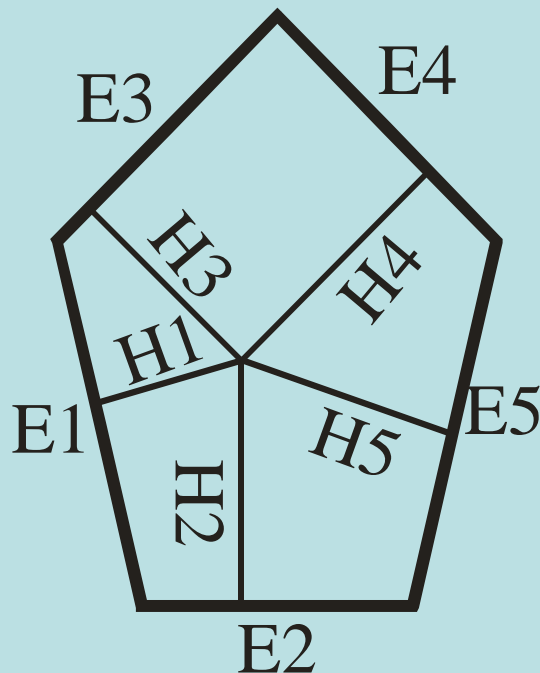
Определяется отношением **поверхностных энергий** граней различных простых форм. Она является мерой термодинамической стабильности грани кристалла. Стабильные грани кристалла характеризуются малыми положительными величинами  $E_{нов}$  (не больше нескольких Дж/м<sup>2</sup>).

Согласно Гиббсу кристалл, находящийся в термодинамическом равновесии со средой имеет форму, отвечающей минимуму его поверхностной энергии при постоянном объеме

Развив это положение **Вульф вывел теорему**: минимум поверхностной энергии достигается при таком взаимном расположении граней, когда они удалены от центра на расстояния, пропорциональные их  $E_{нов}$

# Равновесная огранка кристалла

Для определения огранки необходимо рассчитать энергии всех возможных граней, которые могут принимать участие в огранке. Давно известно, что в огранке кристалла принимают участие лишь грани с максимальными межплоскостными расстояниями (небольшими индексы Миллера)

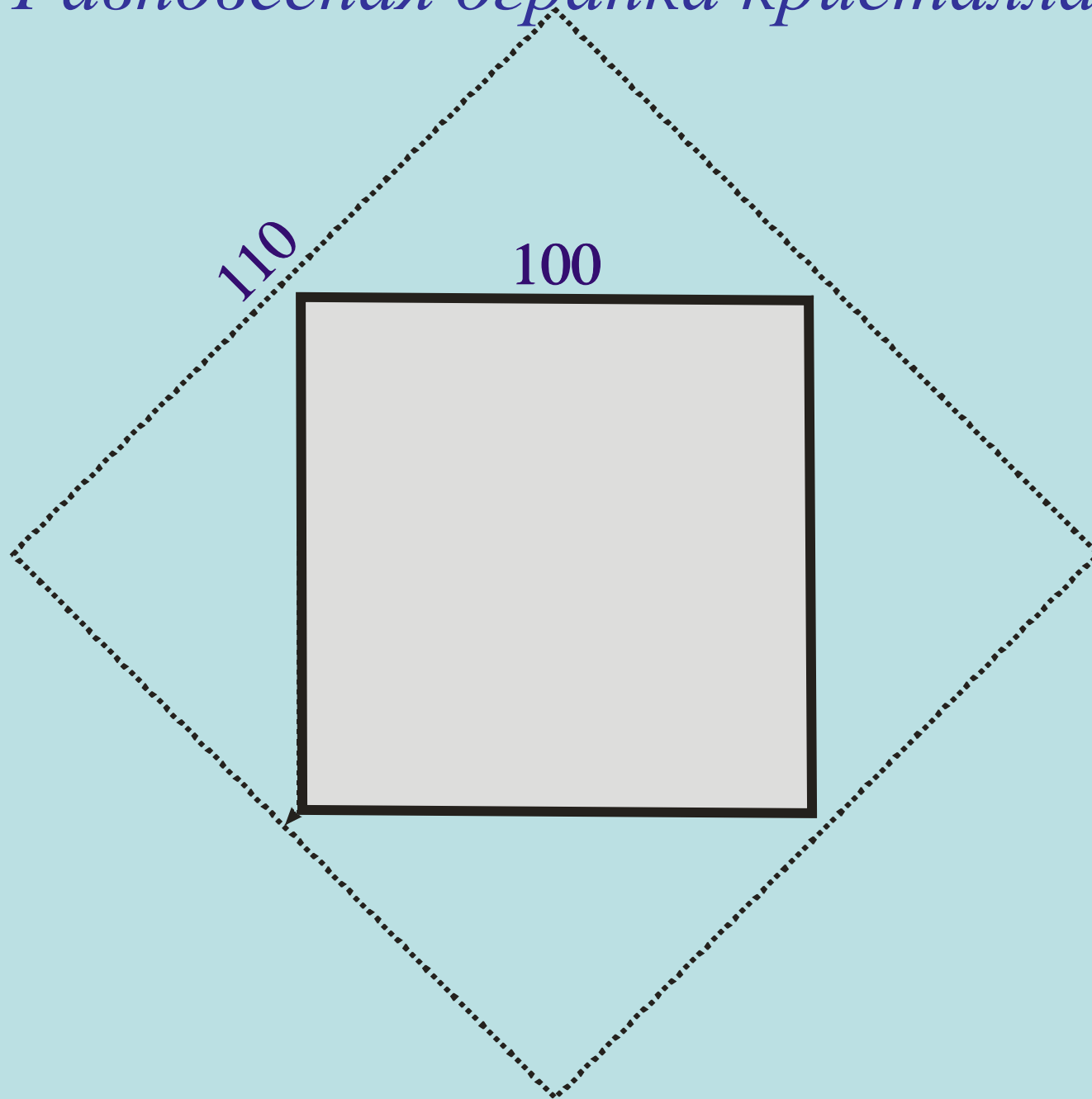


$$H1:H2:H3 = E1:E2:E3$$

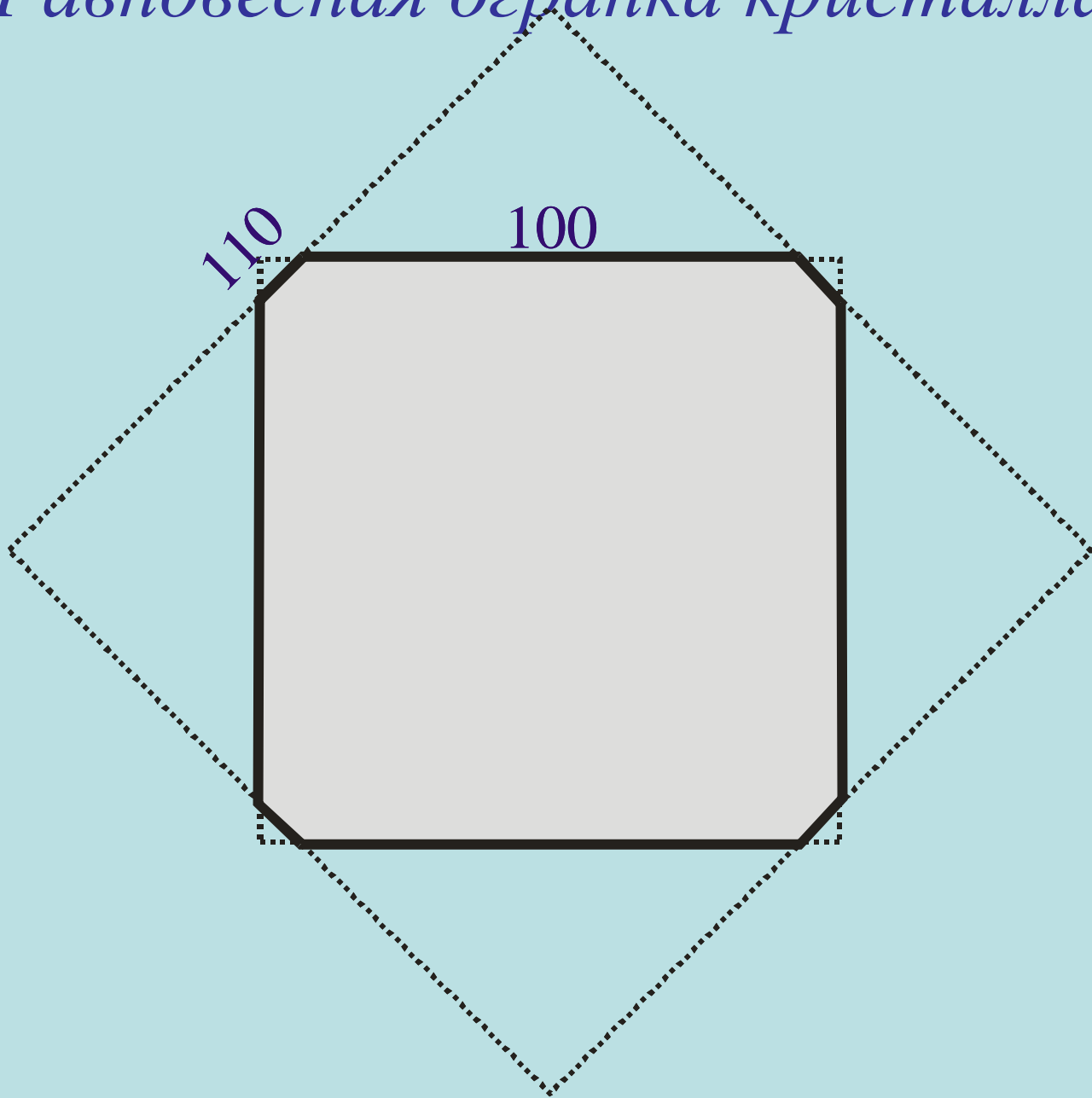
Те плоскости, которые расположены близко к 0 образуют огранку

Грани удаленные дальше не пересекаются с ближайшими и в огранке не участвуют

# *Равновесная огранка кристалла*

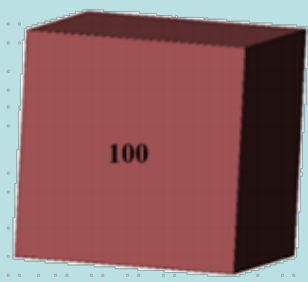


# *Равновесная огранка кристалла*



# Равновесная огранка кристалла

Геометрический габитус силикатов группы граната:  
А - Б -



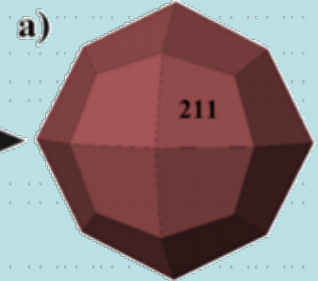
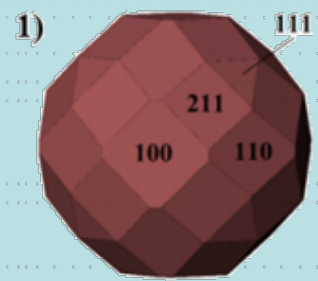
А  
по Браве



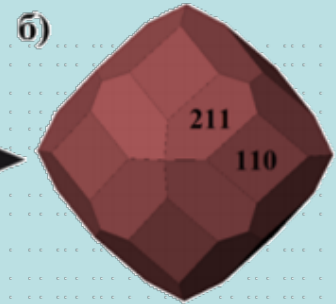
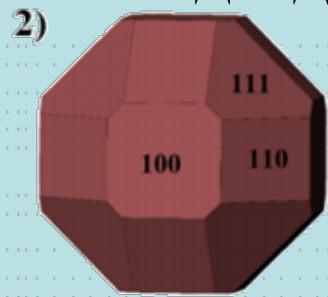
Б  
по Доннею Харкеру



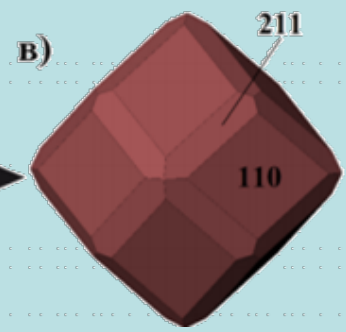
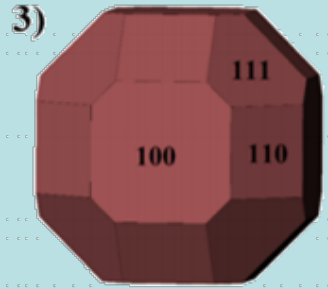
ПИРОП



АНДРАДИТ



ГРОССУЛЯР



Габитус, рассчитанный с использованием значений поверхностной энергии

Габитус, рассчитанный на основе «комбинационного подхода»

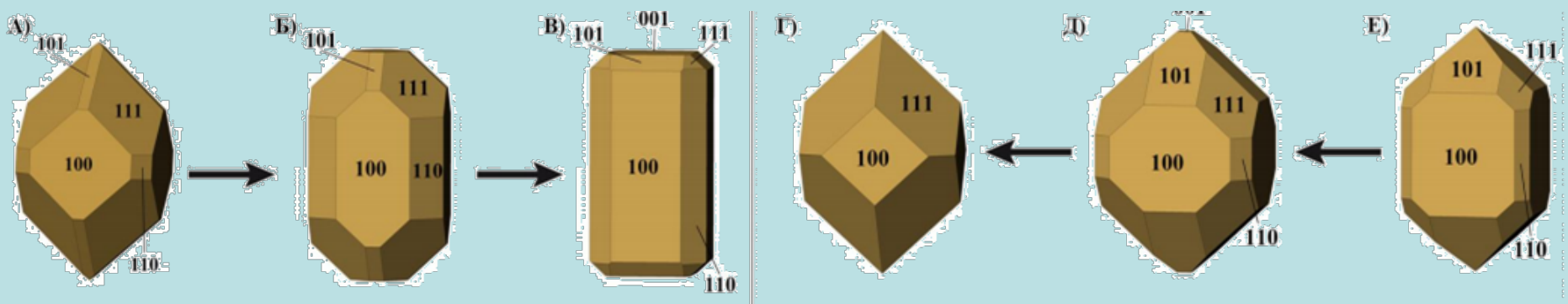
# Равновесная огранка кристалла

## Циркон $ZrSiO_4$

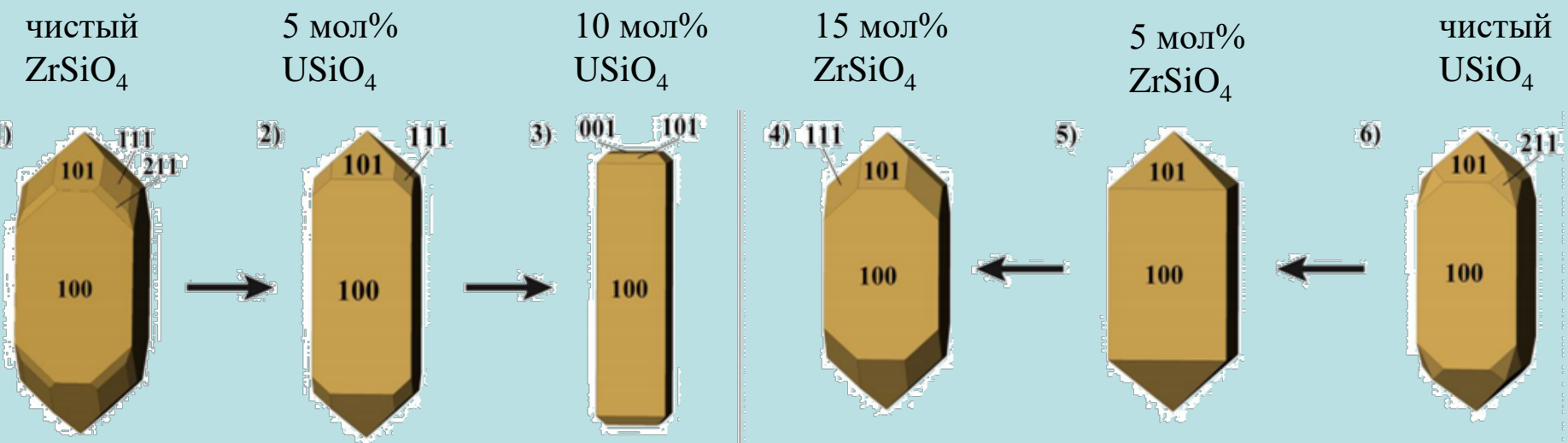
## Коффинит $USiO_4$

чистый  $ZrSiO_4$     
 5 мол%  $USiO_4$     
 10 мол%  $USiO_4$     
 15 мол%  $ZrSiO_4$     
 5 мол%  $ZrSiO_4$     
 чистый  $USiO_4$

Теоретический габитус, основанный на использовании значений поверхностной энергии.



Теоретический равновесный габитус, полученный на основе комбинационного подхода



# *Морфологические особенности реальных кристаллов*

На изменение внешних условий кристаллы реагируют не только изменением своей внешней формы, но и появлением на гранях различных образований в виде слоев, штриховки, фигур растворения (травления) и т. д. Такая скульптура может отражать симметрию грани, на которой она возникла, и являться чутким индикатором условий кристаллизации

## Формы роста кристаллов в природе

Известный советский минералог и геохимик А.Е. Ферсман писал:

*«Кристалл неизменно несет на себе следы предыдущих моментов своего существования, и по его форме, по скульптуре его граней, мелочам и деталям его поверхности мы можем читать его прошлое».*

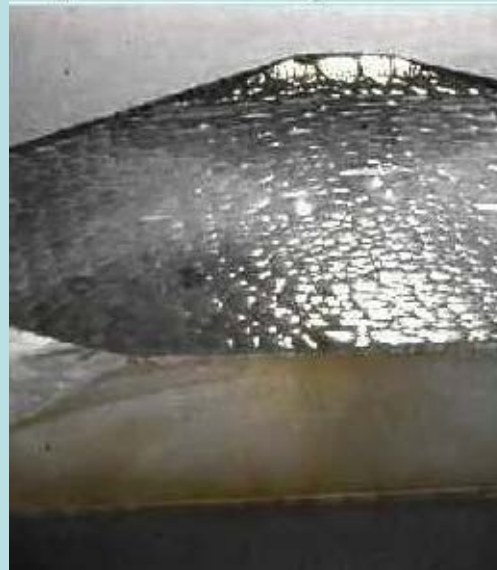
Таким образом, огранка и форма реальных кристаллов, хотя и нарушает его внутреннюю идеальную красоту, но несет в себе информацию о целом ряде вопросов, на которые идеальная модель ответить не может.

Хорошо известна штриховка на гранях пирита  $\text{FeS}_2$ . Штрихи, параллельные ребрам куба (представляющие собой фрагменты граней пентагон-додекаэдра), указывают не только на истинную симметрию кристаллов пирита но и на быструю смену условий кристаллизации при их образовании

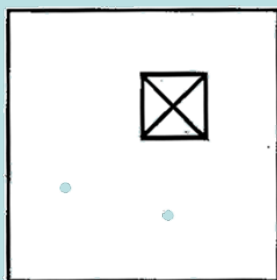


Характерная штриховка на гранях кристаллов пирита, турмалина, кварца и граната

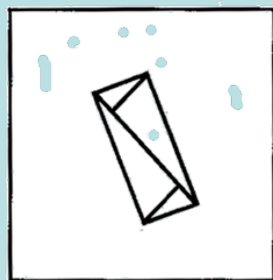
Иногда на поверхности растущих граней образуются *холмики роста*, появление которых объясняется наличием механических примесей, выходом винтовых дислокаций и другими факторами. Такие *вицинальные холмики* имеют самую разнообразную форму и ориентацию



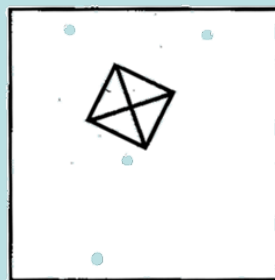
Если все грани кристалла гладкие, реальную симметрию можно выявить по **фигурам растворения**, образующимся под действием природных растворов. Кроме того, подобрав соответствующий растворитель и нанеся его капли на разные по симметрии грани кристалла, получим, как результат растворения поверхности кристалла, фигуры травления, отличающиеся по форме и указывающие на их истинную симметрию



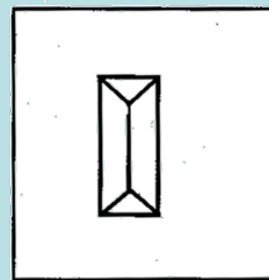
$m\bar{3}m$



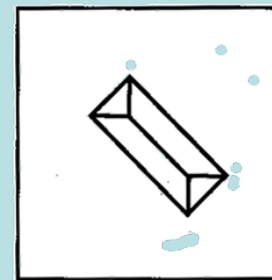
$23$



$432$



$m\bar{3}$

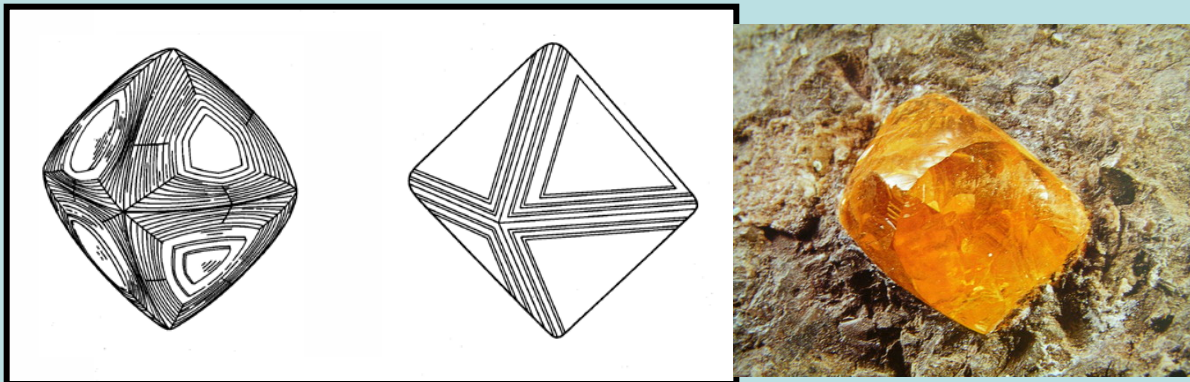


$\bar{4}3m$

Фигуры травления на гранях куба различной симметрии

Анизотропия скоростей роста граней кристалла приводит к образованию выпуклых многогранников, тогда как анизотропия скоростей растворения – к образованию отрицательных форм – многогранных углублений – *фигур растворения*

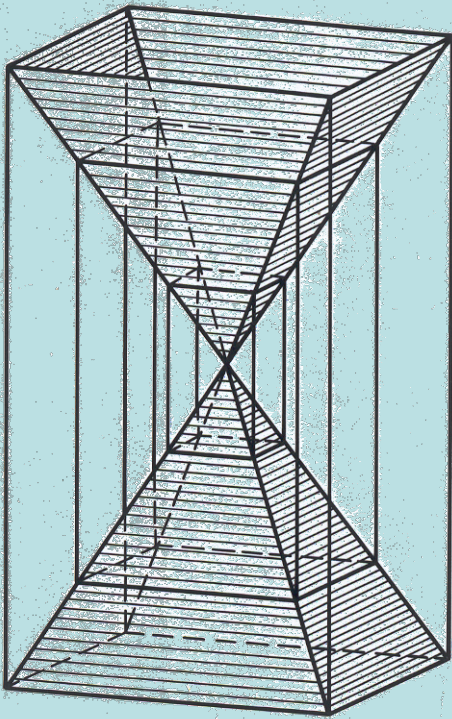
Если кристалл целиком поместить в ненасыщенный раствор, он сразу начнет растворяться, причем в первую очередь растворяться будут наиболее выступающие его части – вершины и ребра, вследствие чего кристалл приобретает округлую форму



Фигуры растворения на гранях алмаза

Кристалл,  
помещенный в  
пересыщенную среду,  
начинает  
восстанавливать свою  
форму – «залечивать»  
искажения,  
*регенерация.*

Признаки, указывающие на историю развития кристалла, называются *типоморфными признаками (онтогенеза)*.

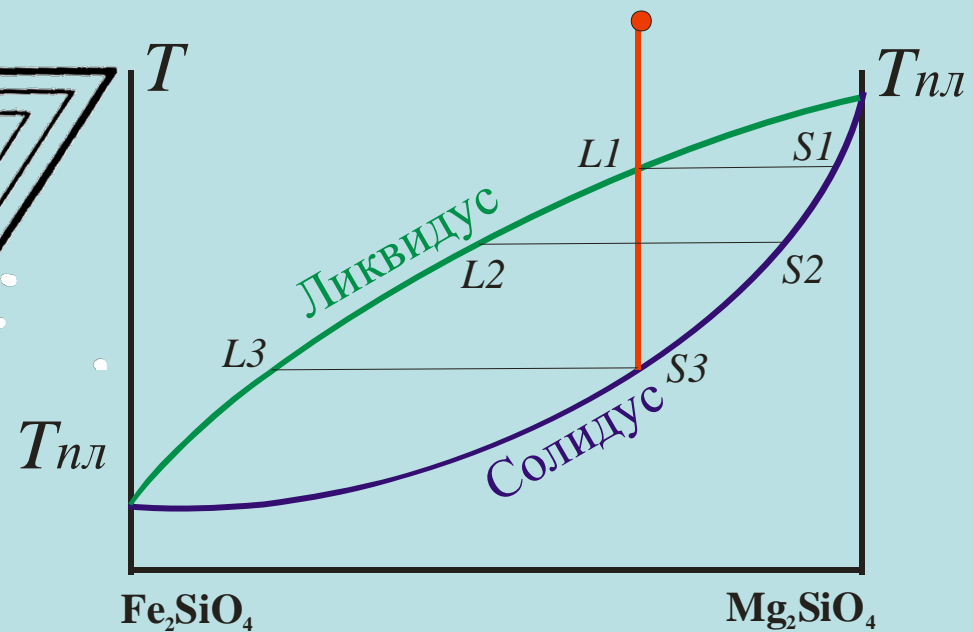
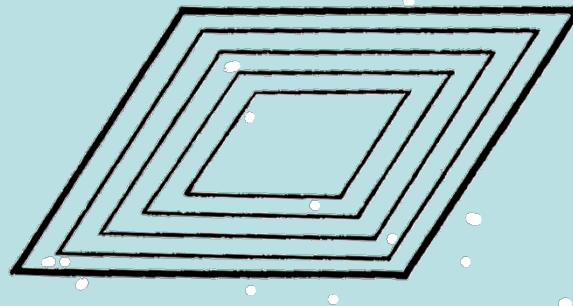


Пирамиды роста граней  
в кристалле

Грани разных простых форм захватывают примеси из маточного раствора в различных количествах. В результате кристалл оказывается дефектным, как бы разбитым на секторы – *пирамиды роста*, основанием которых служат грани кристалла, а вершинами – точка, совпадающая с началом кристаллизации. Неравномерное распределение примесей по пирамидам роста приводит к *секториальному строению*

# Признаки, указывающие на историю развития кристалла, называются *типоморфными признаками*.

Если условия роста меняются периодически, то кристалл приобретает *зональное строение*, в основном являющееся следствием неравномерного распределения в разных слоях роста точечных дефектов. Зоны роста могут отличаться окраской, прозрачностью, наличием включений.



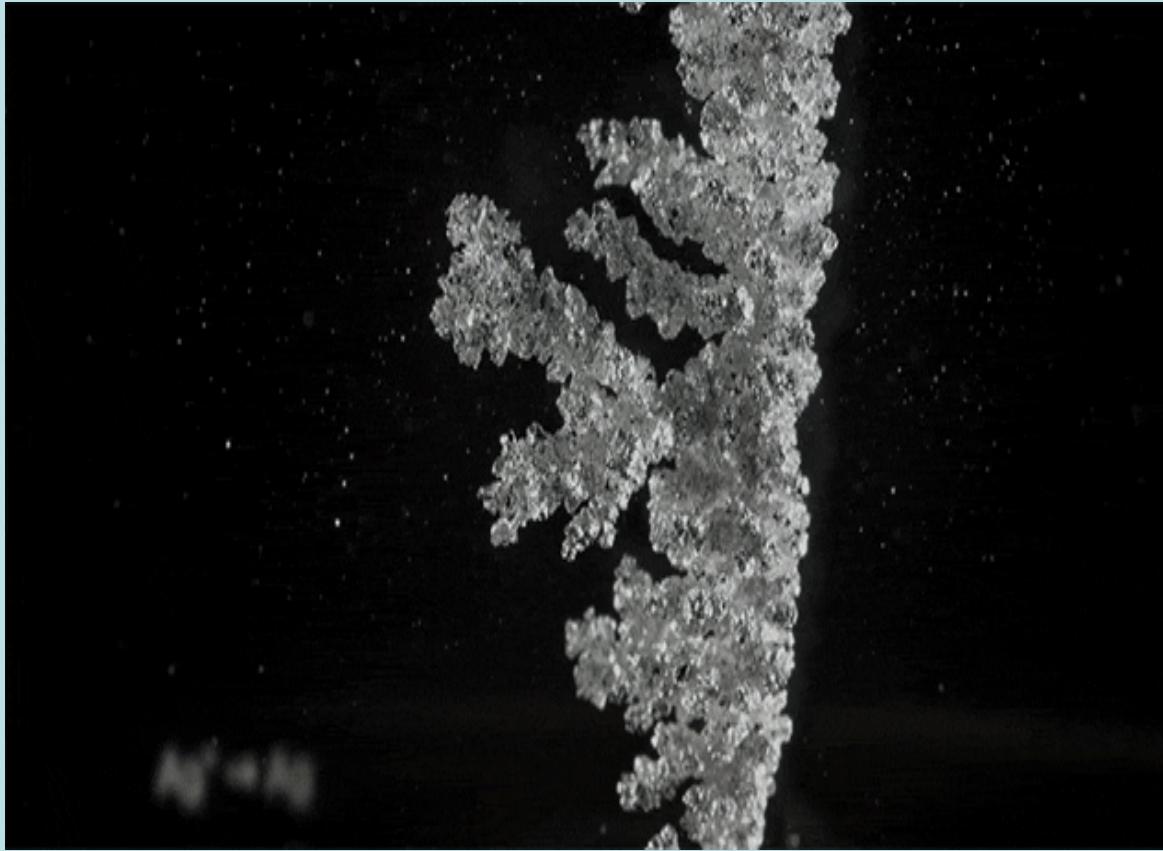
оения

# Формы роста кристаллов

- 1) монокристаллические совершенные гранные формы (условия приближенные к идеальным: малые пересыщения, постоянный приток раствора, постоянный температурный градиент)
- 2) скелетные монокристалльные формы
- 3) реберные и вершинные монокристалльные формы
- 4) нитевидные монокристалльные формы
- 5) дендритные поликристалльные формы
- 6) расщепленные монокристаллы - сферолиты

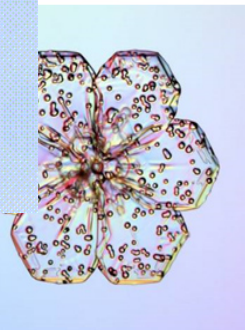
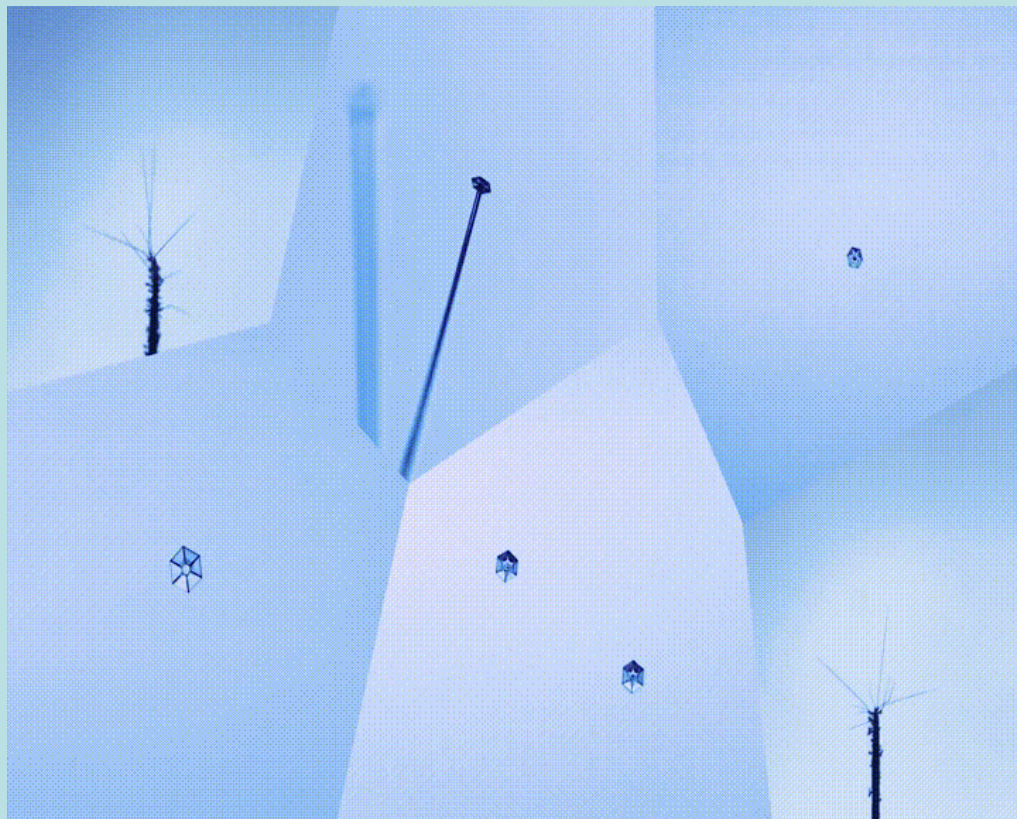


## 2) Снежинки – пример скелетных форм кристаллов



Кристалл, стремясь навстречу питательной среде, быстро наращивает массу ценой искажения формы.

Скелетные кристаллы развиваются в условиях быстрого роста и высокой степени пересыщения. Главной причиной образования таких форм является то, что к выступающим частям кристалла – вершинам и ребрам – подток питающего вещества более интенсивен, чем к остальным граням, которые в результате отстают в росте.



Так, *скелетные* и *дендритные* кристаллы развиваются в условиях исключительно быстрого роста и наличия избытка питающего вещества, из которого «строится» кристалл. Главной причиной образования таких форм является то, что к выступающим частям кристалла – вершинам и ребрам – подток питающего вещества более интенсивен, чем к граням, которые в результате отстают в росте. Поэтому кристалл быстро наращивает свою массу ценой искажения своей идеальной формы.

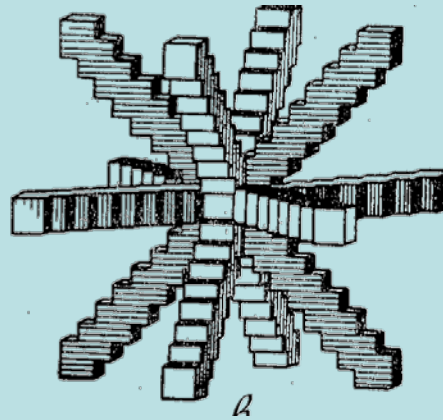
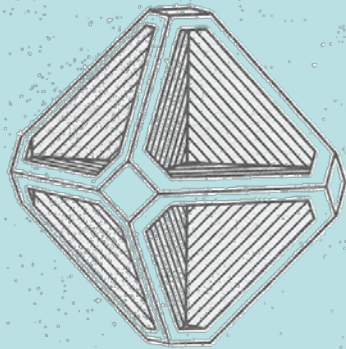
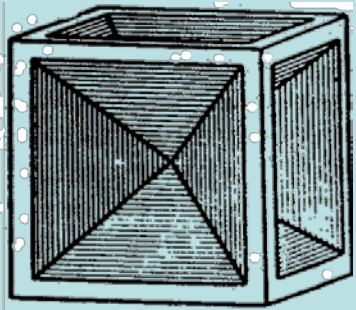


Дендритные формы роста: *а* – хлористого аммония, *б* – оксидов марганца, *в* – самородного золота (фото из коллекции музея им. Ферсмана), *г* – льда

Граница между терминами «скелетные» и «дендритные» формы достаточно условна, однако, чаще скелетными формами принято называть монокристаллы, а дендритными формами - поликристаллические образования

### 3) Реберные и вершинные формы

При быстром росте ребер и вершин на некоторых гранях образуются внутренние полости – в результате возникают воронкообразные кристаллы



Реберные и вершинные формы кристаллов:  
галита  $\text{NaCl}$ , пирита  $\text{FeS}_2$ , меди  $\text{Cu}$ , висмута

## 4) Нитевидные формы

Монокристаллы, сечение которых в сотни раз меньше их длины. Образуются тогда, когда с направлением наиболее интенсивных сил связи в структуре кристалла согласуется симметрия окружающей среды. Особенностью нитевидных кристаллов является их высокая прочность, во много раз превышающая прочность обычных кристаллов тех же веществ, и химическая стойкость. Причина этого – их низкая дефектность.



Нитевидные кристаллы  
рутила в кварце

## б) Радиально-лучистые агрегаты

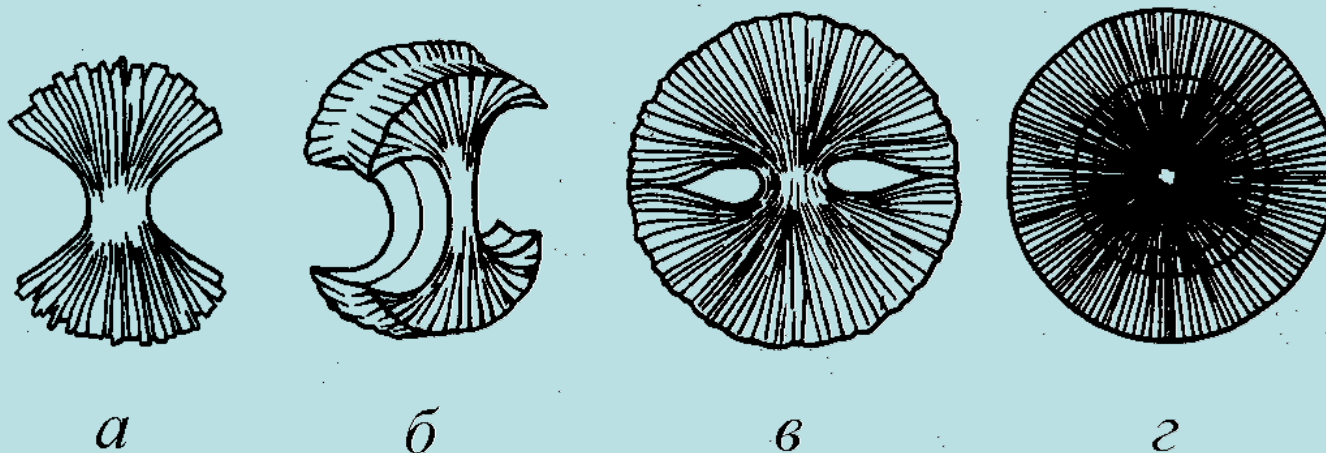
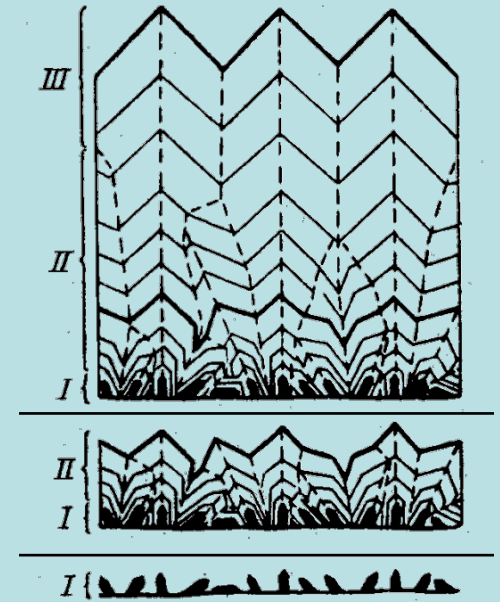


Схема расщепления кристалла во время роста с образованием сферокристалла (а-в); сферолит (г)



Мезолит (изоморфная смесь натролита и сколецита). Сферолит. 12 см.

Из коллекции Минералогического музея им. А.Е.Ферсмана



К незакономерным сросткам можно отнести *друзы* (несколько индивидов, растущих в разных направлениях из одного центра) и *щетки* (группы кристаллов, выросших одним концом на общее основание). Очевидно, что между этими терминами граница достаточно условная (равно как и между друзой и сферолитом).

# Срастания кристаллов

Помимо роста монокристаллов, широко развита, особенно в природе, массовая кристаллизация.

Кристаллические образования нередко встречаются в виде сростков (агрегатов) – *незакономерных* (со случайной ориентацией отдельных индивидов относительно друг друга) и *закономерных*, в которых составляющие индивиды расположены вполне определенно. Особняком стоят *псевдоморфозы*

# Псевдоморфозы

образуется в результате замещения одного минерала другим с сохранением внешних форм исходных кристаллов (объектов) или при последующем заполнении пустот, образовавшихся при растворении минерала



**Арагонит по цветку розы на металлической проволоке.**  
Из коллекции Минералогического музея им. А.Е.Ферсмана



**Псевдоморфоза пирита по амониту**



**Синий вивианит частично замещает створки раковины .**  
Из коллекции Минералогического музея им. А.Е.Ферсмана

# Параморфозы

частный случай псевдоморфоз. Происходит перестройка кристаллической структуры минерала без изменения его химического состава и внешней формы кристаллов



Параморфоза  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу



Поперечный скл веретёнообразной параморфозы кианита по андалузиту.

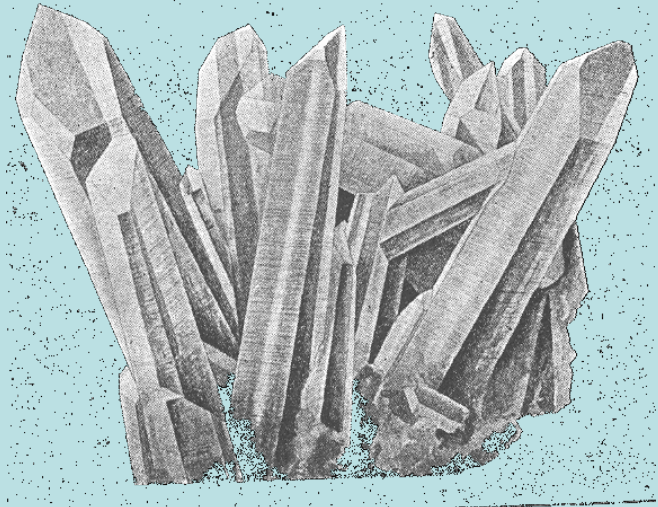
[<http://www.catalogmineralov.ru>]

# Незакономерные сростания кристаллов

К незакономерным сросткам можно отнести:

Друзы

(несколько индивидов,  
растущих в разных  
направлениях из одного  
центра)

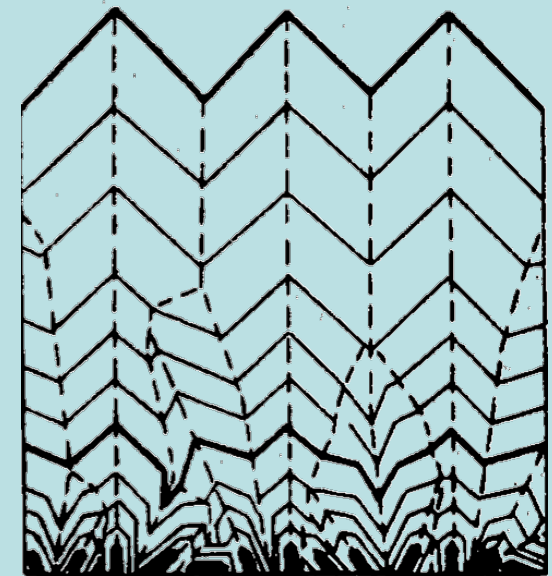


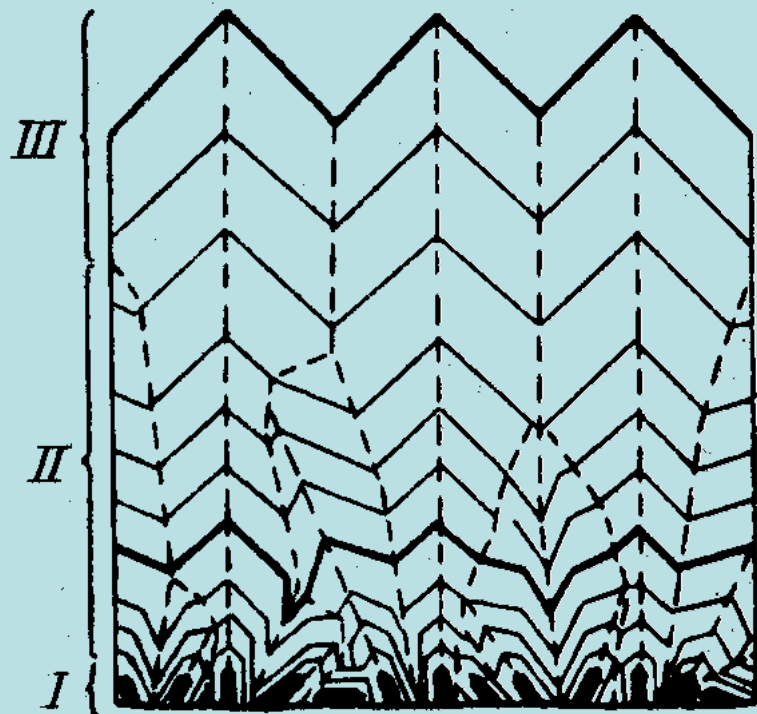
Щетки

(группы кристаллов,  
наросших одним  
концом на общее  
основание)



основание)

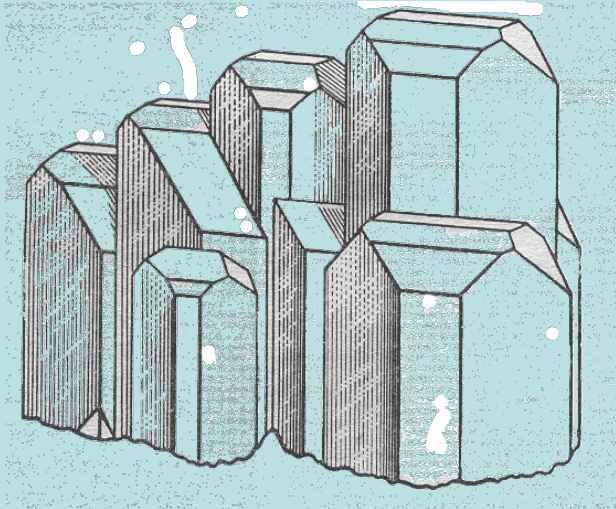




Преимущественное развитие получают лишь те кристаллы, направление максимальной скорости роста которых оказывается перпендикулярным подложке (III).  
Описанный процесс, названный А. В. Шубниковым *геометрическим отбором*.

# Закономерные сростания кристаллов

1) Параллельные стростки: (одинаково ориентированные индивиды)



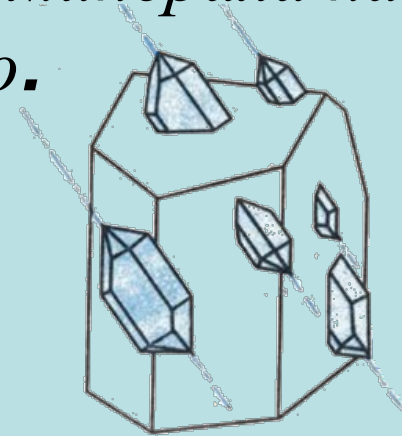
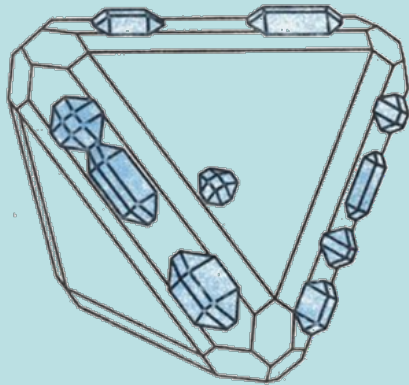
Параллельный сросток кристаллов барита



Параллельный сросток кристаллов кварца и кальцита

## 2) Эпитаксические срастания кристаллов

*Эпитаксия* – это закономерно ориентированное нарастание кристаллов одного минерала на поверхность другого.



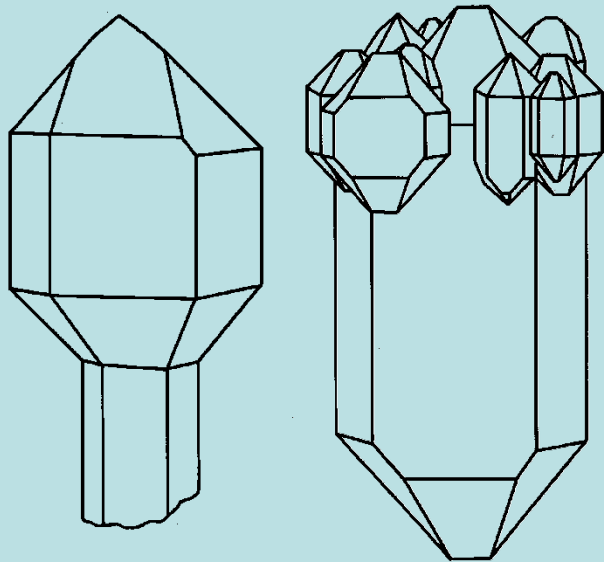
Эпитаксическое нарастание халькопирита на тетраэдрит



Эпитаксическое нарастание кварца на полевой шпат

### 3) Автоэпитаксические срастания кристаллов

*Автоэпитаксия* – это закономерно ориентированное нарастание кристаллов одного и того же минерала.



Скипетровидные  
кристаллы кварца  $\text{SiO}_2$



Скипетровидный аметист

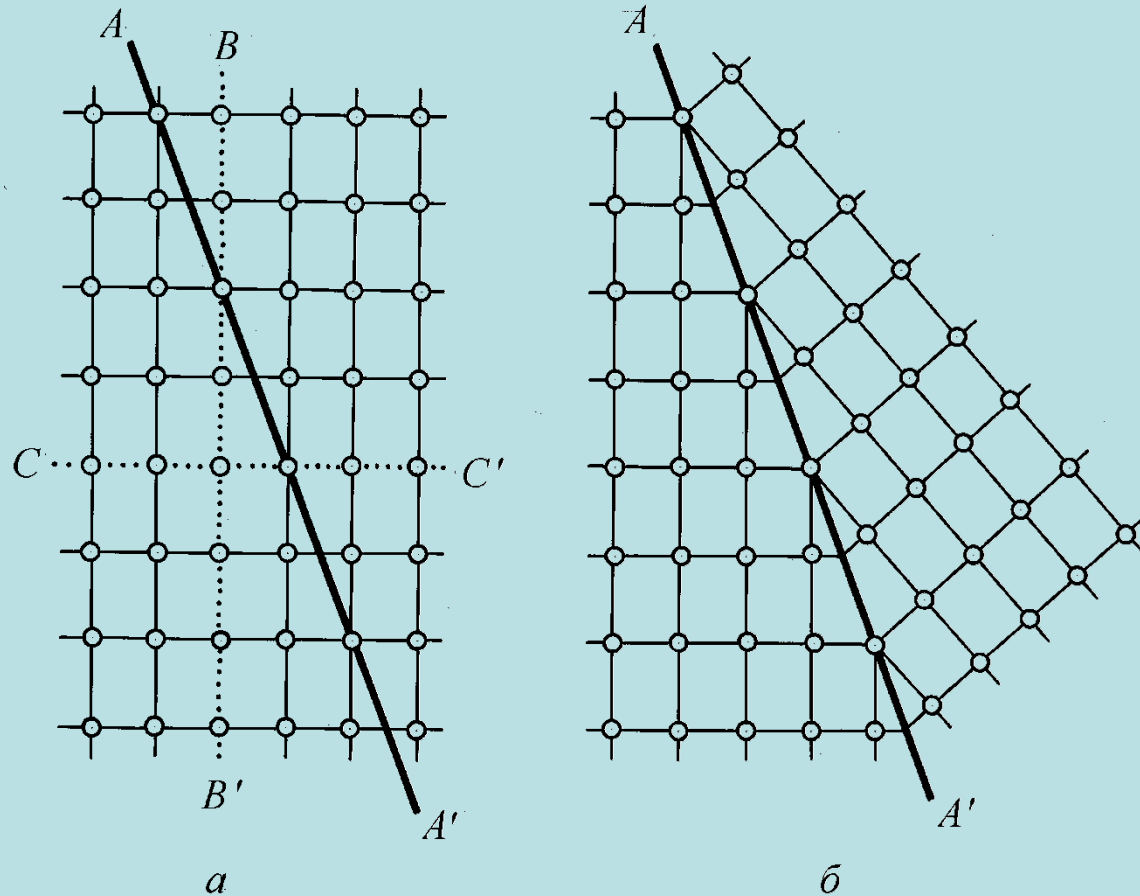
## 4) Двойниковые срастания кристаллов

***Двойником*** называется закономерный сросток двух кристаллов одного минерального вида, в котором плоскость срастания для каждого из них играет одну и ту же кристаллографическую роль, т.е. принадлежит обоим индивидам одновременно.

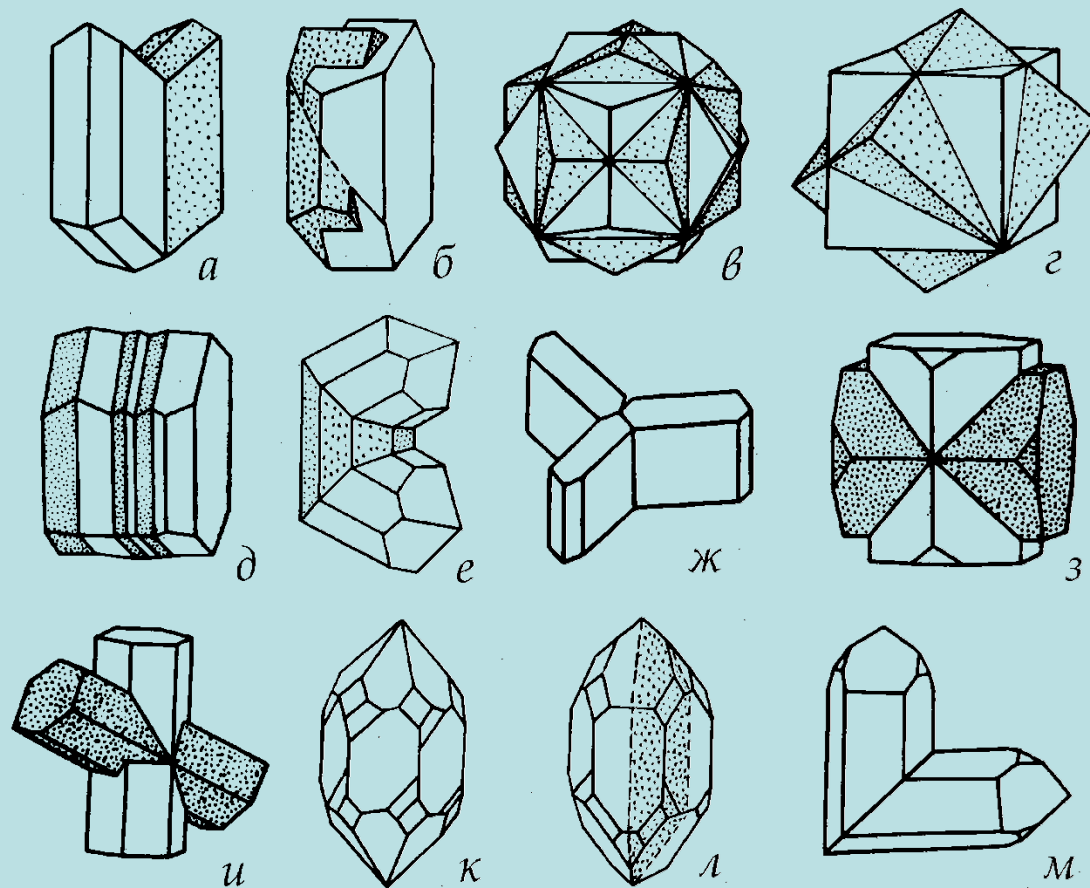
Если в параллельных сростках структуры обоих индивидов продолжают друг друга по обе стороны поверхности срастания, т.е. могут быть связаны параллельным переносом, то в двойниках они связаны одной из удваивающих операций симметрии: поворотом на  $180^\circ$ , отражением в плоскости или инверсией

Двойникующие элементы симметрии не должны совпадать с уже имеющимися элементами симметрии индивидов, иначе будет иметь место параллельный сросток.

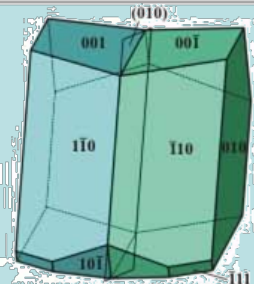
# Схема образования двойника срастания:



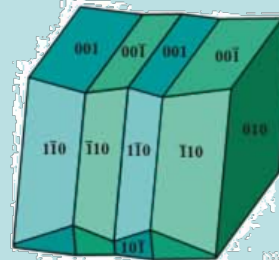
$AA'$  – возможная плоскость двойникования;  
 $BB'$  и  $CC'$  – реальные плоскости симметрии структуры –  
не могут служить двойнивающими элементами



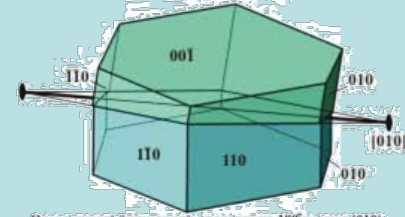
Наиболее распространенные двойники некоторых кристаллов: *а* – двойник гипса «ласточкин хвост»; *б* – карлсбадский двойник полевого шпата; *в* – двойник пирита «железный крест»; *г* – двойник флюорита по «шпинелевому закону»; *д* – двойник плагиоклаза; *е* – коленчатый тройник рутила; *ж* – арагонитовый тройник; *з* – *и* – двойники ставролита; *к* – дофинеийский двойник кварца; *л* – бразильский двойник кварца; *м* – японский двойник кварца



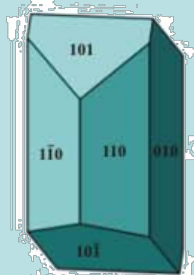
**АЛЬБИТОВЫЙ ЗАКОН**  
двойник срастания по (010)



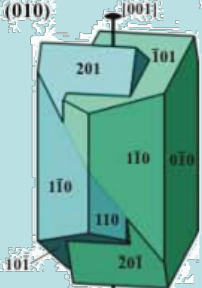
**ПОЛИСИНТЕТИЧЕСКИЙ ДВОЙНИК АЛЬБИТА**



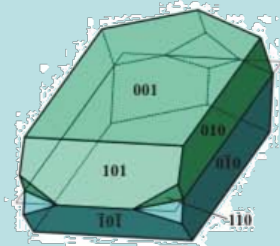
Операция двойникования - поворот на 180° вокруг [010]  
Плоскость срастания - (h0l)  
**ПЕРИКЛИНОВЫЙ ЗАКОН**  
двойник срастания



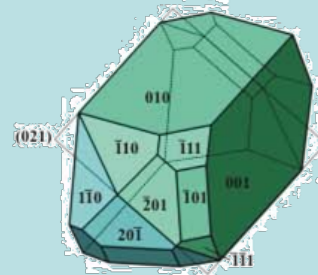
**ОДИНОЧНЫЙ КРИСТАЛЛ ОРТОКЛАЗА**



Операция двойникования - поворот на 180° вокруг [001]  
**КАРЛЬСБАДСКИЙ ЗАКОН**  
двойник прорастания



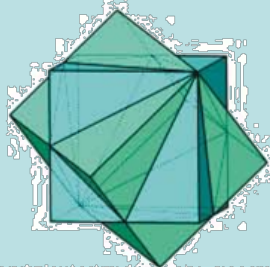
**МАНЕБАХСКИЙ ЗАКОН**  
двойник срастания по (001)



**БАВЕНСКИЙ ЗАКОН**  
двойник срастания по (021)

**ДВОЙНИКИ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ**

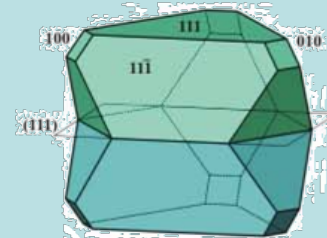
**ДВОЙНИКИ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ**



**ДВОЙНИК ПРОРАСТАНИЯ ПО ШПИНЕЛЕВОМУ ЗАКОНУ ПО {111}**  
характерен для шпинели, флюорита, допарита  
Операция двойникования - поворот на 180° вокруг [111]  
Точно также же для кубических кристаллов дают отражение в {111}, {211}, {121}, {112}, поворот на 60° вокруг [111], а также повороты на ~70,5° вокруг [110], [101] и [011]



**ДВОЙНИК ПРОРАСТАНИЯ ПО СПИРИТОВОМУ ЗАКОНУ - "ЖЕЛЕЗНЫЙ КРЕСТ"**  
Операция двойникования - отражение в {110}  
Точно такой же результат дает поворот на 180° вокруг [110] и поворот на 90° вокруг [001]



**ДВОЙНИК СРАСТАНИЯ АИМАЗА ПО ШПИНЕЛЕВОМУ ЗАКОНУ**  
срастание по {111}

Наиболее распространенные виды двойников

- Для описания таких объектов в кристаллографии и физике твердого тела используются группы симметрии в которых три переменных остаются геометрическими, а четвертая имеет иной физический смысл (например, время или знак заряда, двойниковый индивид двойника. Такая симметрия называется **черно-белой** или **антисимметрией**.





© All M.C. Escher works © 2015 The M.C. Escher Company–The Netherlands, All rights reserved

Идеи антисимметрии , впервые упомянутые Г. Хеешем, в дальнейшем получили развитие в трудах А.В. Шубникова, Н.В.Белова, А.М. Заморзаева, В.А. Копцика и др.

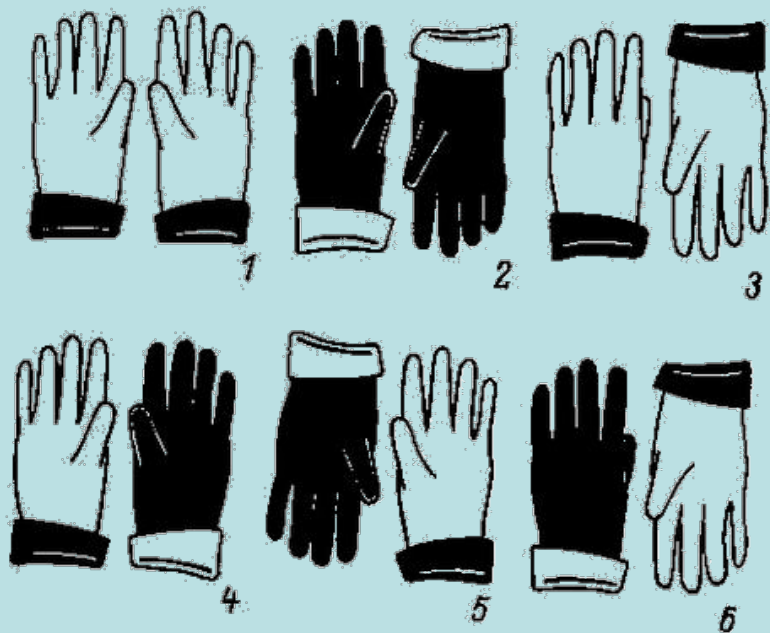
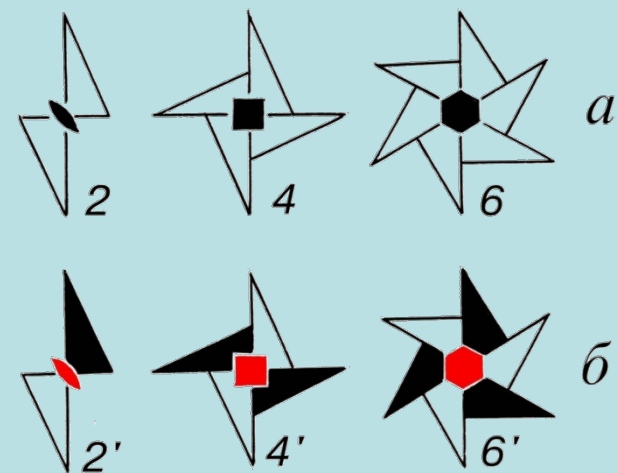
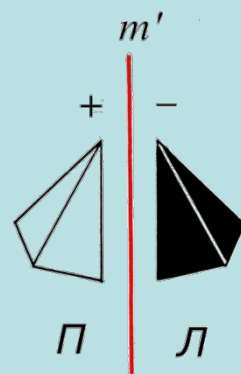
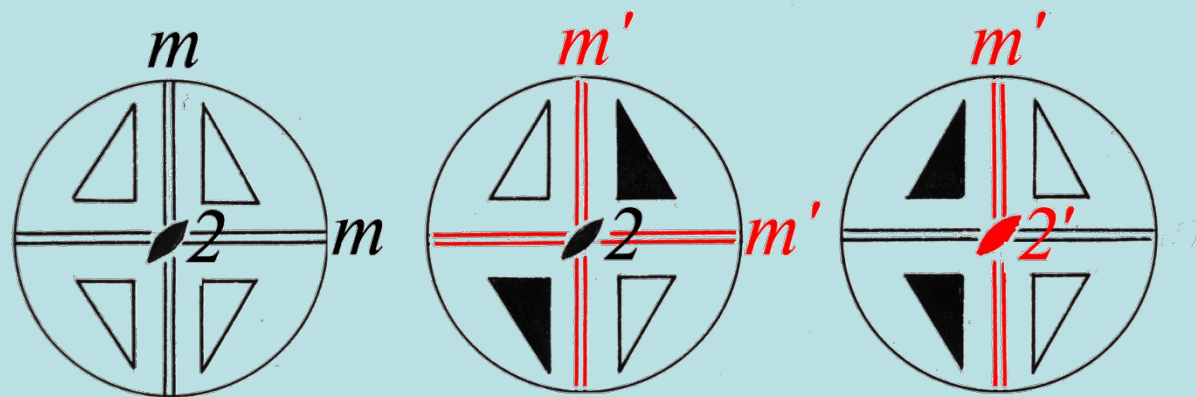
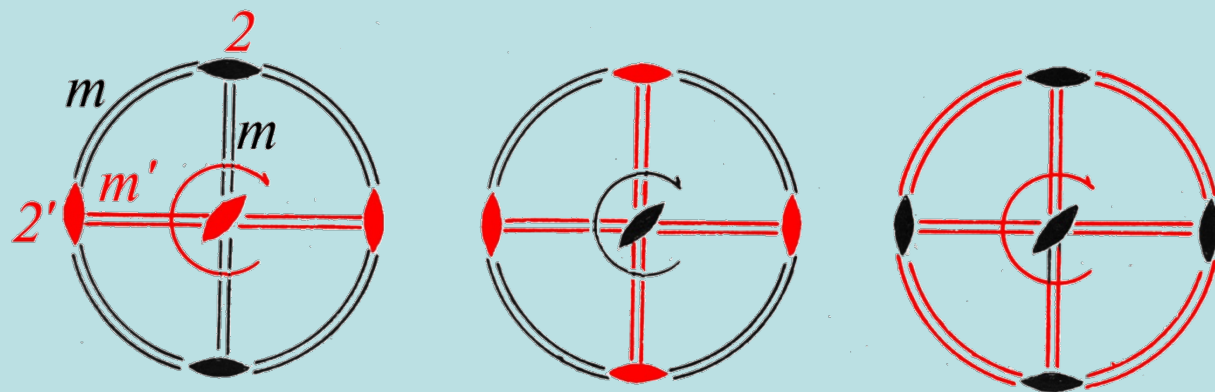


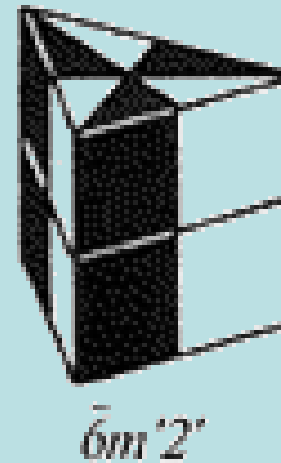
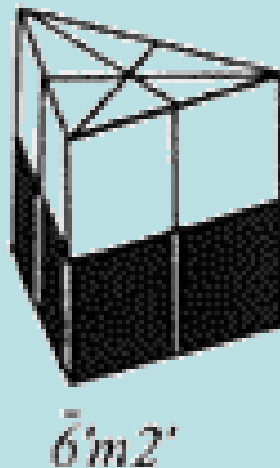
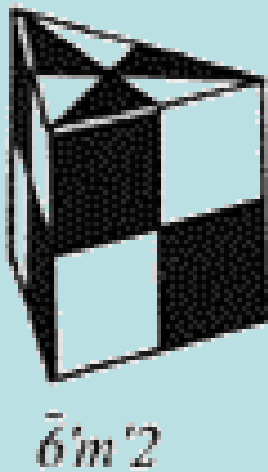
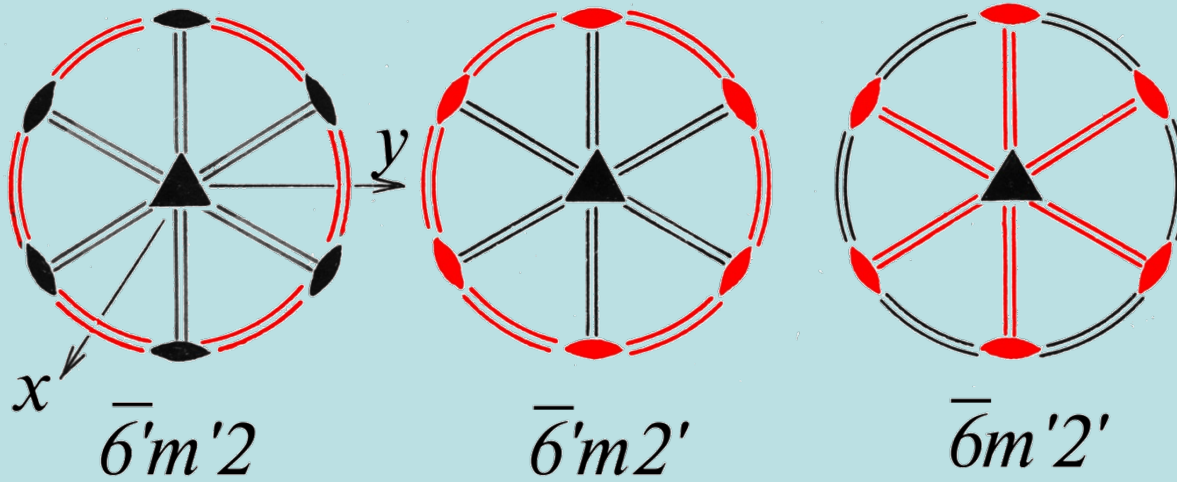
Иллюстрация удвояющих  
черно-белых элементов  
симметрии.



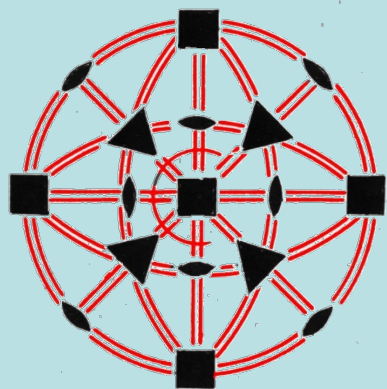
Классические элементы симметрии и  
антисимметрии (или черно-белой симметрии).  
Последние, в отличие от классических,  
обозначаются верхним штрихом)



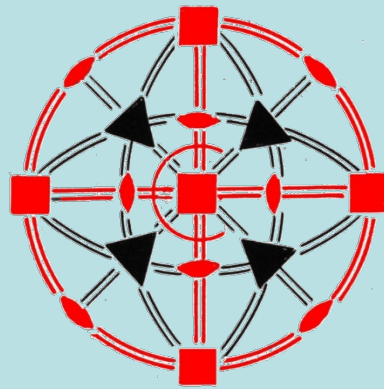
*Взаимодействие элементов классической симметрии и антисимметрии.*



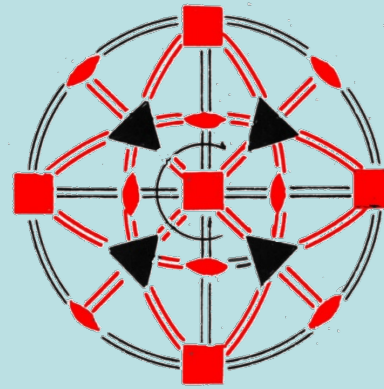
Группы антисимметрии, изоморфные точечной классической группе симметрии  $\bar{6}m2 = \frac{3}{m}m2$



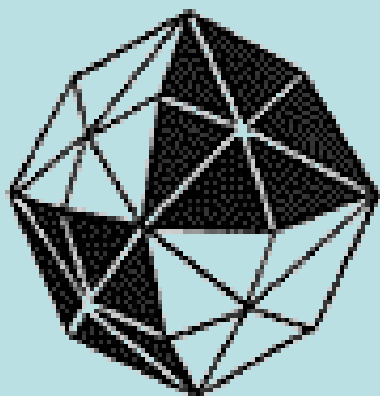
$m'\bar{3}'m'$



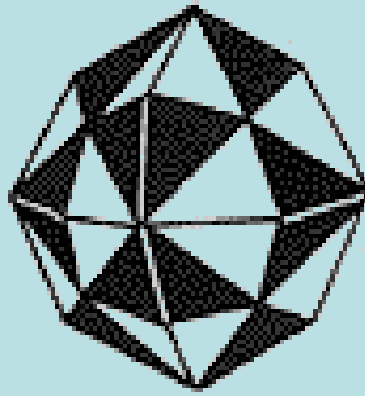
$m'\bar{3}m$



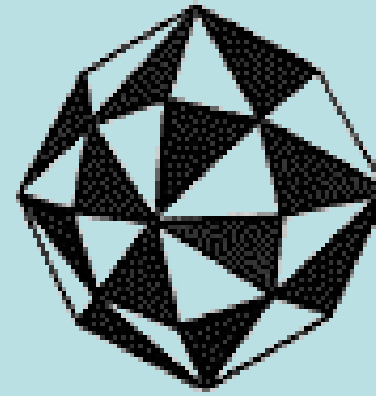
$m\bar{3}m'$



$m'\bar{3}m$



$m\bar{3}m'$



$m'\bar{3}m'$

Группы антисимметрии изоморфные  $m\bar{3}m$ . [Белов Н.В., Неронова Н.Н., Смирнова Т.С. « 1651 шубниковская группа», 1957].

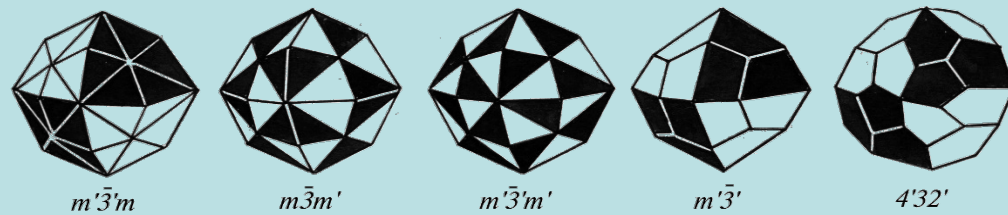
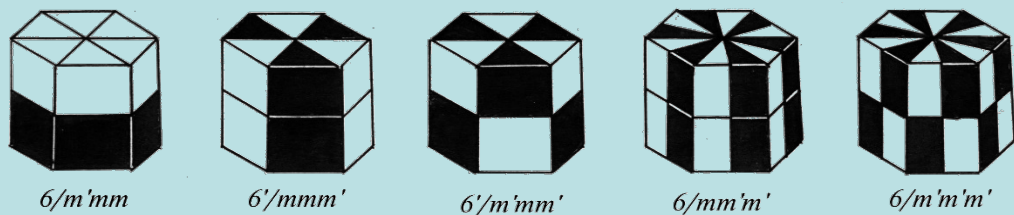
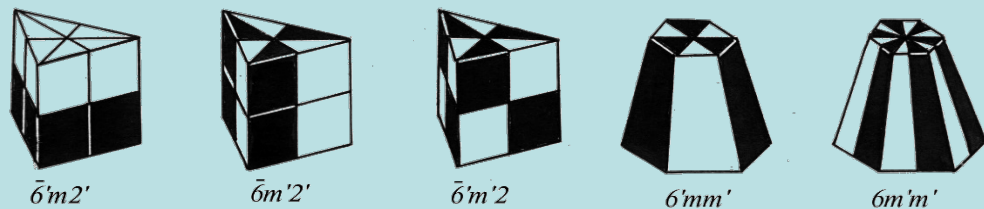
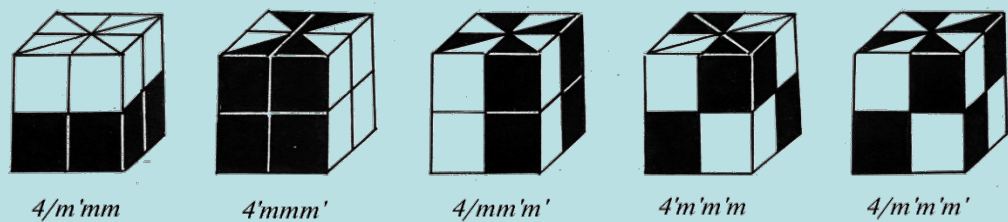
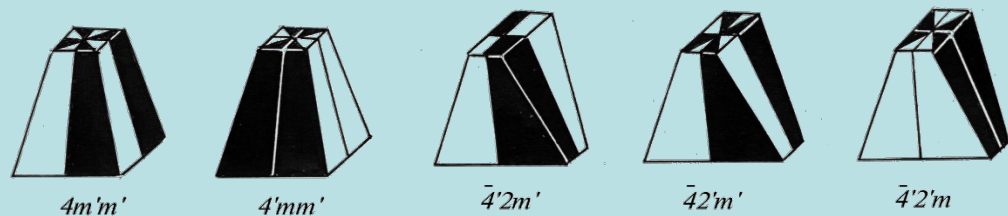
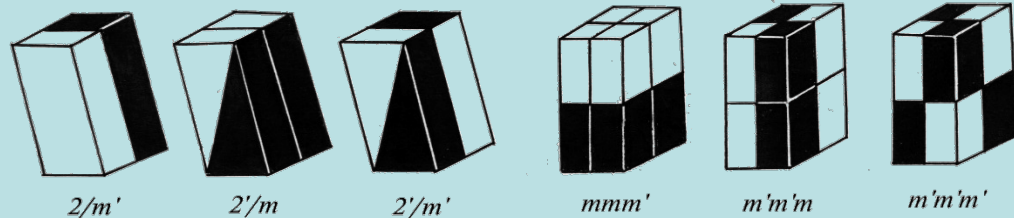
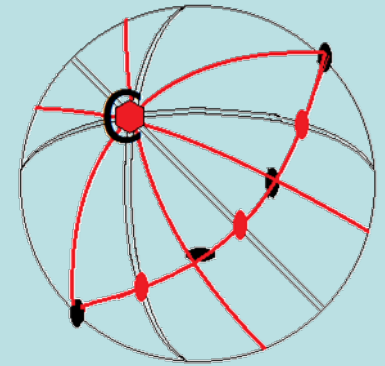
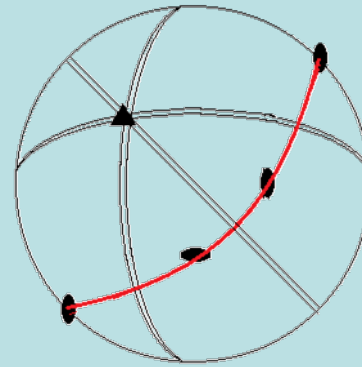
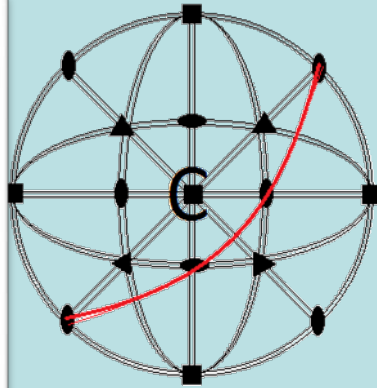


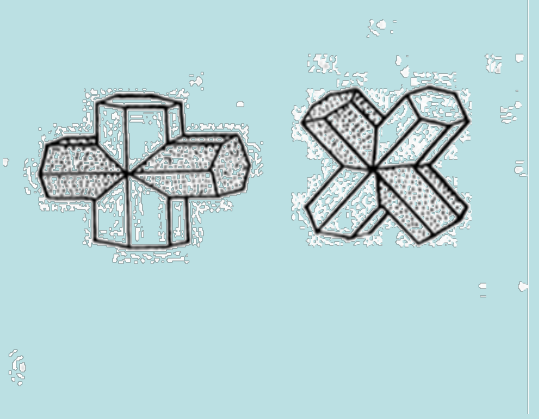
Иллюстрация  
 некоторых  
 точечных групп  
 Антисимметрии (Белов Н.В.)

1	$2', m', \bar{1}'$
$\bar{1}$	$2'/m'$
2	$2/m', 22'2', 2m'm', 4', \bar{4}', 2', m'$
$m$	$2'/m, 2'mm', 2', m'$
$2/m$	$mm'm', 4'/m, 2'/m'$
$2mm$	$mmm', 4'mm', \bar{4}'2'm, 2m'm', 22'2', 2'mm', 2', m'$
222	$m'm'm', 4'22', \bar{4}'2m', 2m'm', 22'2', 2', m'$
$mmm$	$4'/mmm', mm'm', 2'/m'$
3	$\bar{3}', 3m', 32', 6', \bar{6}', 2', m'$
$\bar{3}$	$\bar{3}m', 6'/m', 2'/m'$
$3m$	$\bar{3}'m, 6'mm', \bar{6}'2'm, 3m', 32', 2'mm', 2', m'$
32	$\bar{3}'m', 6'22', \bar{6}'2m', 3m', 32', 2m'm', 22'2', 4', \bar{4}', 2', m'$
$\bar{3}m$	$6'/m'mm', \bar{3}m', mm'm', 4'/m, 2'/m'$
4	$4/m', 4m'm', 42'2', 2', m'$
$4/m$	$4/mm'm', 2'/m'$
$4mm$	$4/m'mm, 4m'm', 42'2', 2'mm', 2', m'$
422	$4/m'm'm', 4m'm', 42'2', 4'22', \bar{4}'2m', 2m'm', 22'2', 2', m'$
$4/mmm$	$4/mm'm', 4'/mmm', mm'm', 2'/m'$
$\bar{4}$	$4'/m', \bar{4}'2'm', 2', m'$
$\bar{4}2m$	$4'/m'mm', \bar{4}'2'm', 4'22', \bar{4}'2m', 2m'm', 22'2', 2'mm', 2', m'$
6	$6/m', 6m'm', 62'2', 2', m'$
$6/m$	$6/mm'm', 2'/m'$
$6mm$	$6/m'mm, 6m'm', 62'2', 2'mm', 2', m'$
622	$6/m'm'm', 6m'm', 62'2', 22'2', 4'22', \bar{4}'2m', 2m'm', 2', m'$
$6/mmm$	$6/mm'm', mm'm', 4'/mmm', 2'/m'$
$\bar{6}$	$\bar{6}'2'm', 6'/m, 2', m'$
$\bar{6}2m$	$6'/mmm', \bar{6}'2'm', 2m'm', 22'2', 4'mm', \bar{4}'2'm, 2'mm', 2', m'$
23	$m'\bar{3}', \bar{4}'3m', 4'32', 3m', 32', 6', \bar{6}', 2m'm', 22'2', 2', m'$
$m\bar{3}$	$m\bar{3}m', \bar{3}m', 6'/m', mm'm', 2'/m'$
$\bar{4}3m$	$m'\bar{3}'m, \bar{4}'2'm', 6'mm', \bar{6}'2'm, 3m', 32', 2'mm', 2', m'$
432	$m'\bar{3}'m', 4m'm', 42'2', 6'22', \bar{6}'2m', 3m', 32', 4'22', \bar{4}'2m', 2m'm', 22'2', 2', m'$
$m\bar{3}m$	$6'/m'mm', \bar{3}m', 4/mm'm', 4'/mmm', mm'm', 2'/m'$

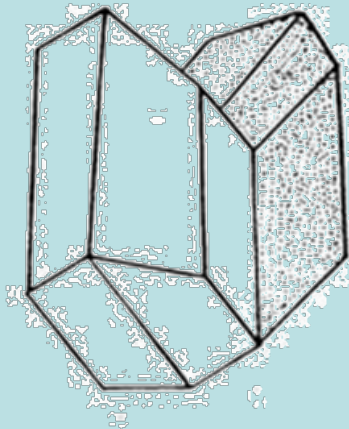
Неповторяющихся кристаллографических групп симметрии двойников прорастания, как и следовало ожидать, **58**, а, учитывая их встречаемость для разных классов симметрии компонентов, - **192**.

шпинелевый закон, из классической группы  $m\bar{3}m$ .



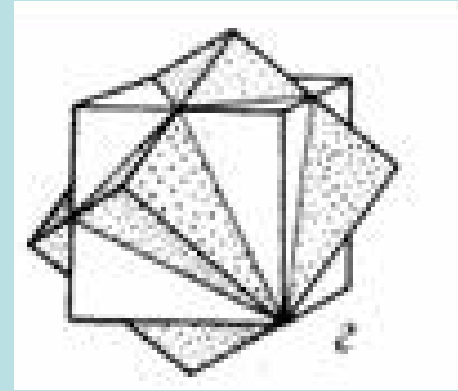


Двойники ставролита.



**Гипс**  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Gypsum 8897  
**Монмартр** (Montmartre), Париж, Франция

Гальский и парижский  
двойники гипса  
(ласточкин хвост) .



Двойники киновари и  
пирита по  
шпинелевому закону  
(например, по  
плоскости (111))



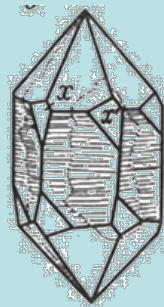
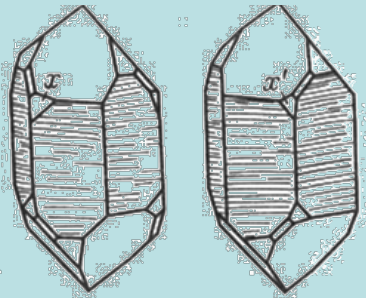
# Двойники кварца

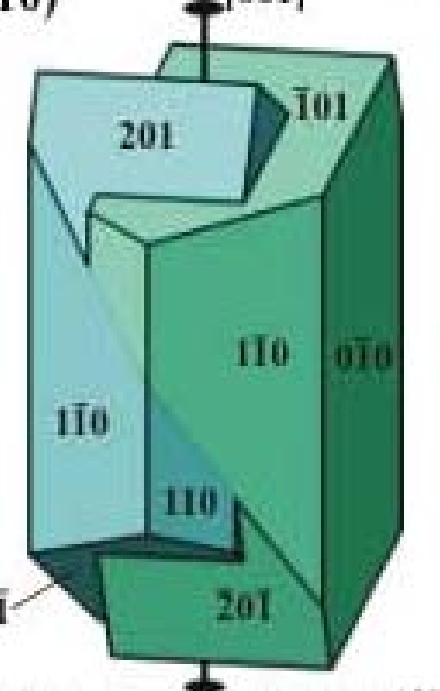
Левый и правый  
монокристаллы кварца

Японский двойник  
кварца (по грани  
бипирамиды (11-21)).

Дофине́йский  
двойник кварца.

Бразильский двойник кварца.





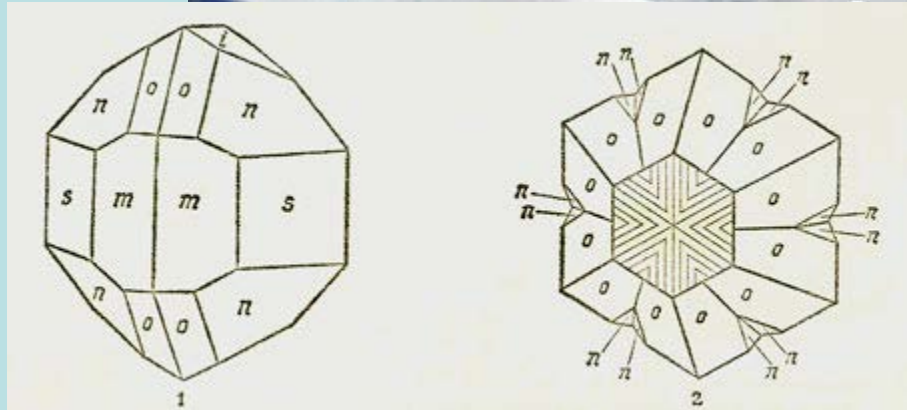
- Карлсбадский двойник поперечного шпата





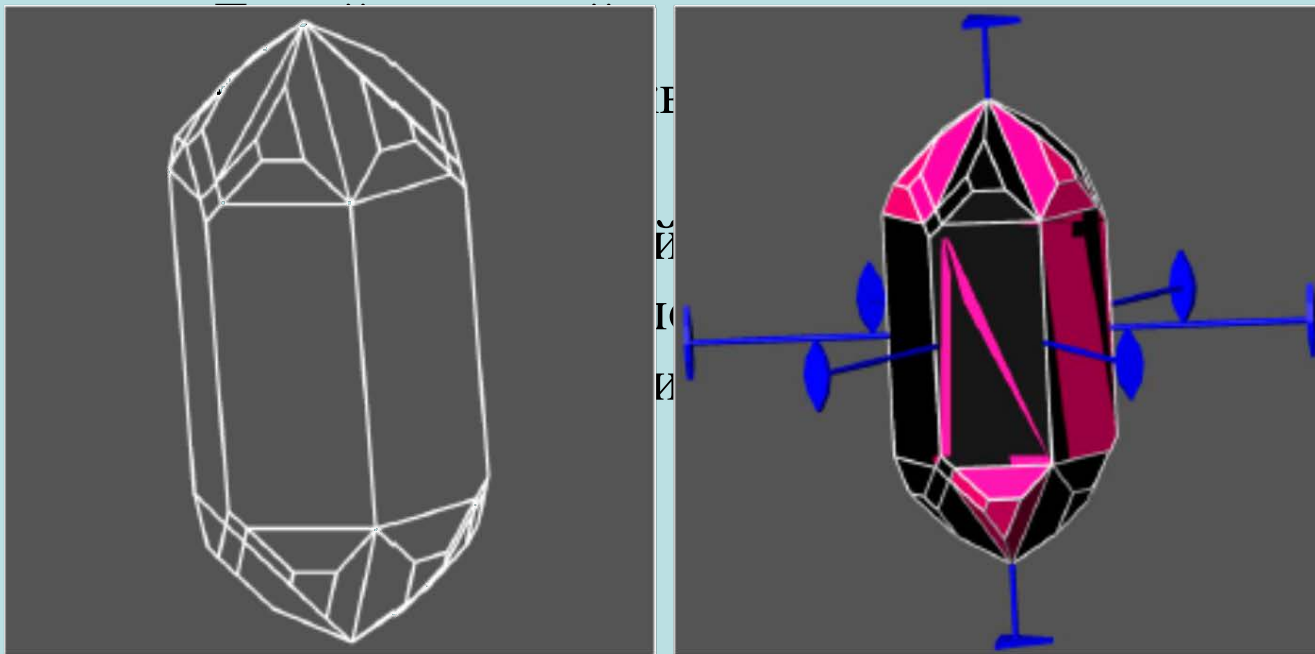
- Циклический коленчатый двойники рутила по плоскости (011)





Циклический двойник хризоберилла.

# Двойник Либиша (простой) Двойники кварца

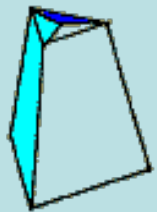


3D-моделирование простого двойника Либиша кварца.

Симметрия  $\bar{6}m^2$   
3D-модель двойника  
Либиша



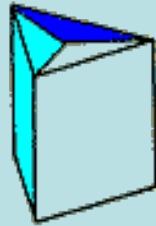
# Цветные точечные группы симметрии



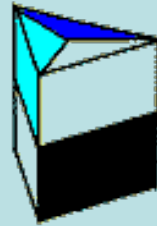
$$3^{(3)} = 3'$$



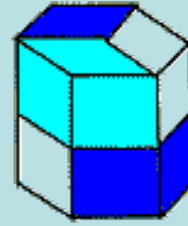
$$6^{(3)} = 3' \cdot 2$$



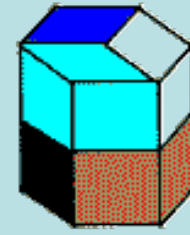
$$3^{(3)}/m = 3'/m$$



$$\bar{6}^{(6)} = \bar{3}^{(6)}/m' = 3'/m'$$



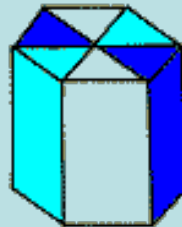
$$\bar{6}^{(3)} = 3' \cdot i$$



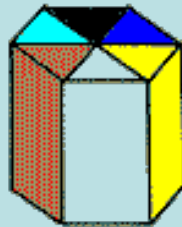
$$\bar{6}^{(6)} = \bar{3}^{(6)} = 3' \cdot i'$$



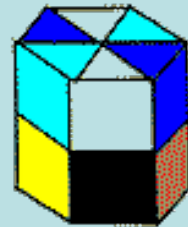
$$6^{(6)} = 3' \cdot 2'$$



$$6^{(3)}/m = 3' \cdot 2/m$$



$$6^{(6)}/m = 3' \cdot 2'/m$$



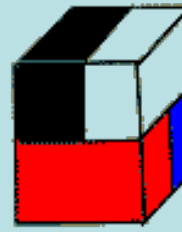
$$6^{(3)}/m' = 3' \cdot 2/m'$$



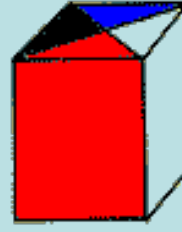
$$6^{(6)}/m' = 3' \cdot 2'/m'$$



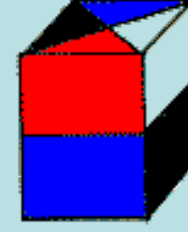
$$4^{(4)} = 4'$$



$$\bar{4}^{(4)} = \bar{4}'$$



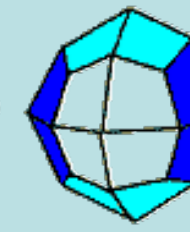
$$4^{(4)}/m = 4'/m$$



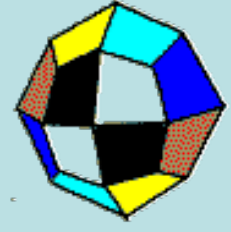
$$4^{(4)}/m' = 4'/m'$$



$$3^{(3)}/2 = 2 \cdot 3'$$

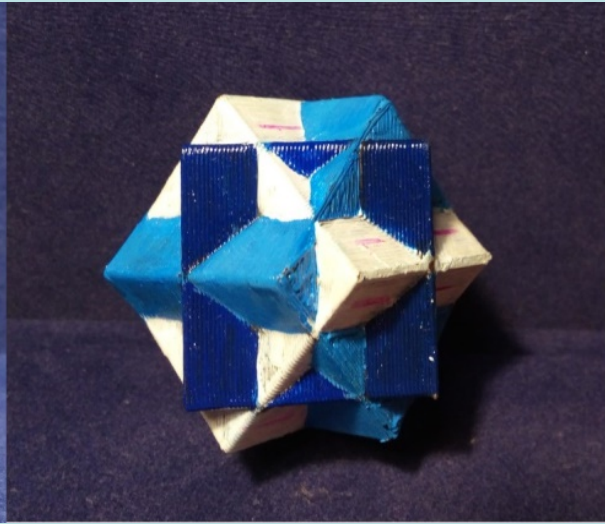
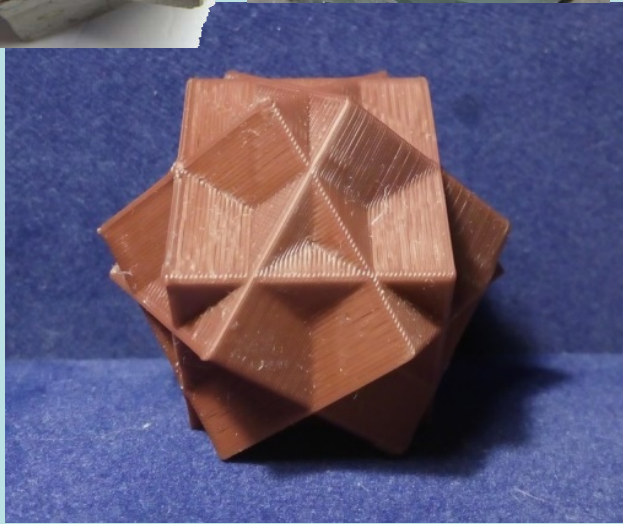
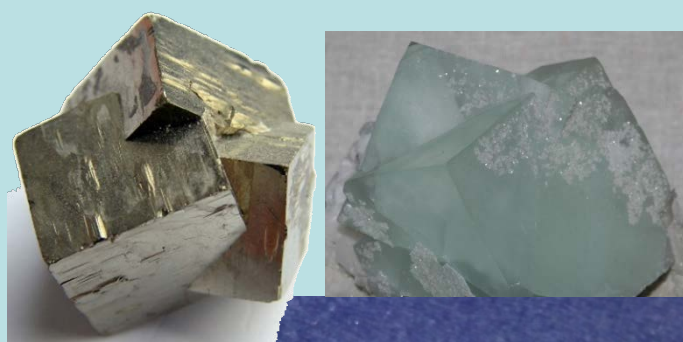


$$\bar{6}^{(3)}/2 = m \bar{3}'$$

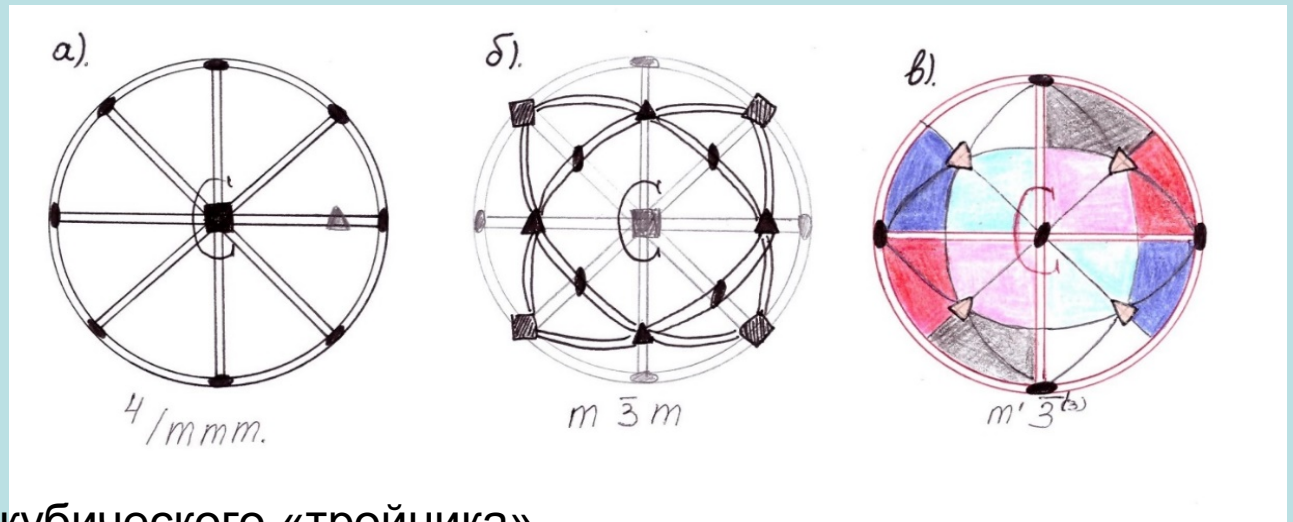


$$\bar{6}^{(6)}/2 = m' \bar{3}'$$

- Иллюстрация точечной цветной группы симметрии



Кубы «входят» в тройник своей подгруппой 16-го порядка



ис кубического «тройника»

# Двойники срастания



Ортоклаз



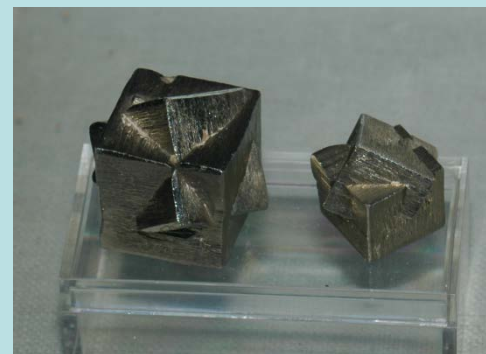
Гипс



# Двойники прорастания



Микроклин



Ставролит  $\text{FeAl}_4[\text{SiO}_4]_2\text{O}_2(\text{OH})_2$

В природных условиях для выращивания идеальных кристаллов все оказывается достаточно неприятно: симметрия неизбежно понижается, хотя бы под действием закона всемирного тяготения.

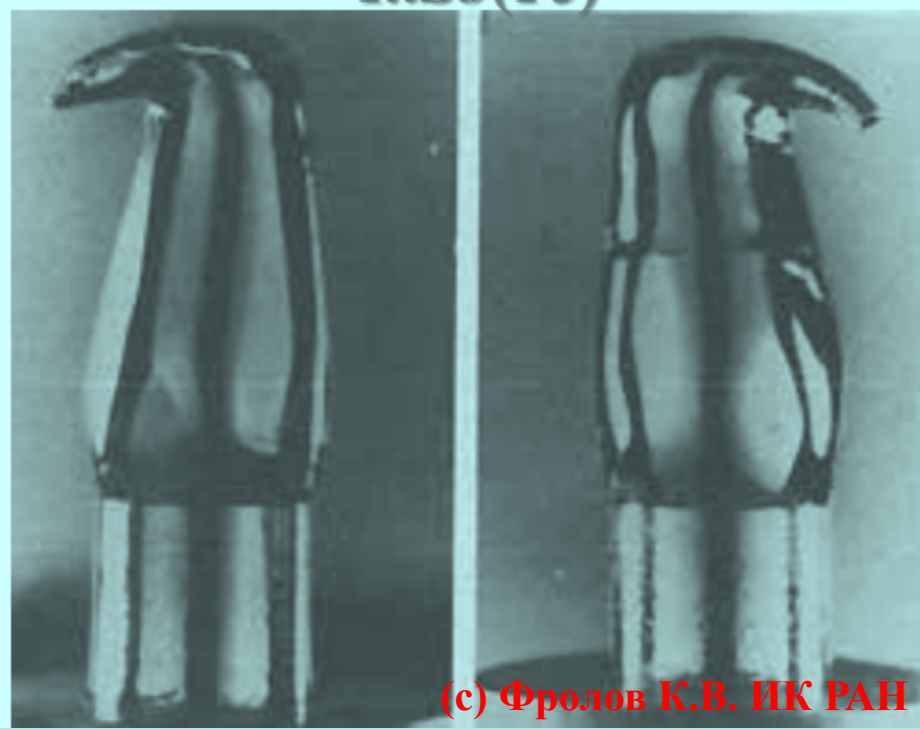
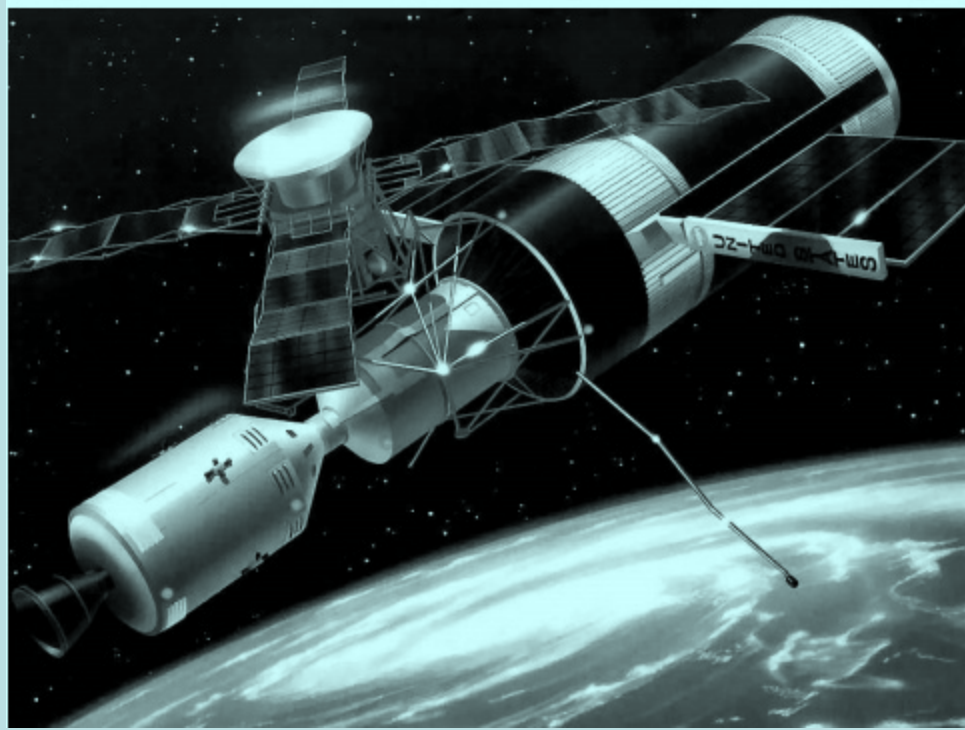
Кристалл растет исключительно медленно и за время его роста условия меняются неоднократно. Неудивительно, что существенное время на орбите международных космических станций космонавты проводят за выращиванием кристаллов в **«тепличных условиях».**

# Кристаллизация в космосе

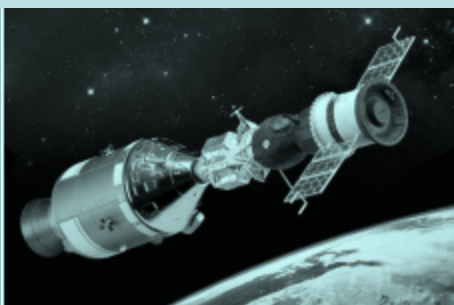
Кристаллизация в условиях невесомости и микрогравитации для изучения процессов, определяющих микрооднородность и свойства выращиваемых высокосовершенных кристаллов.

Первые эксперименты были проведены американцами на станции «Скайлэб» в 1973 – 1974 гг. Методом Бриджмена в ампулах были получены кристаллы  $InSb(Te)$  с более высокой однородностью и с меньшей плотностью дислокаций, чем у их наземных аналогов. Однако в кристаллах  $Ge(Ga)$  по распределению удельного сопротивления была заметна не только продольная, но и поперечная неоднородность.

$InSb(Te)$



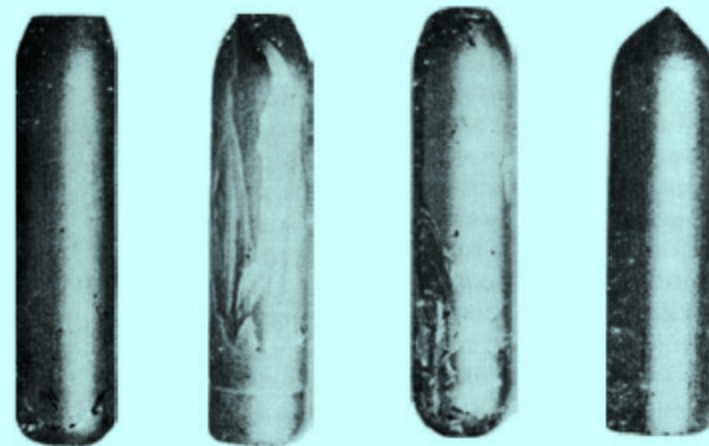
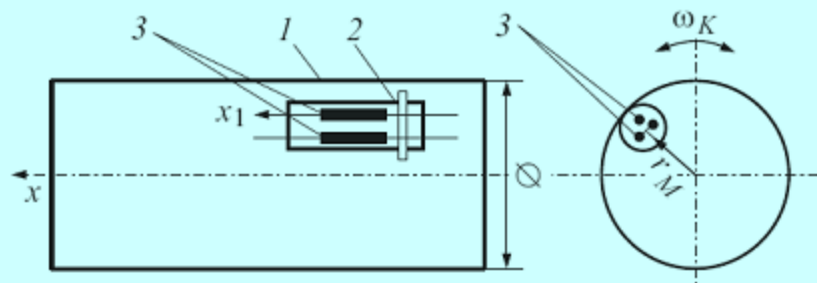
(с) Фролов К.В. ИК РАН



1975 г.

На комплексе «Союз – Аполлон» проведены эксперименты по выращиванию методом направленной кристаллизации кристаллов твердого раствора  $Ge-Si-Sb$  (Институт металлургии АН СССР) и  $Ge-Ga$  (Массачусетский технологический институт, США). Все кристаллы получились хуже, чем выращенные на Земле аналоги.

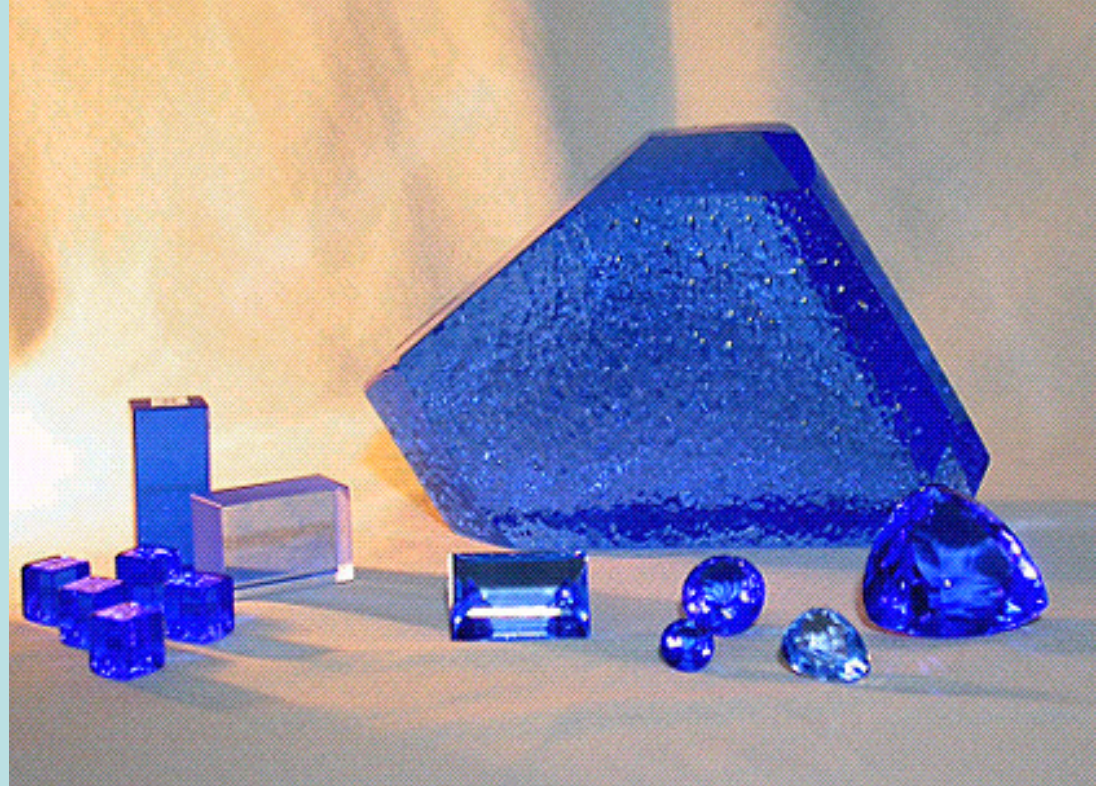
Наиболее несовершенными оказались образцы, полученные горизонтальной кристаллизацией, а наиболее совершенными – полученные вертикальной кристаллизацией с подачей тепла сверху.



МА-150-07  
выращен на  
Земле

МА-150-18    МА-150-17    МА-150-16    МА-150-07

Рис. 1. Схема расположения универсальной печи в стыковочном модуле станции „Союз–Аполлон“: 1 — корпус стыковочного модуля; 2 — универсальная печь; 3 — ампула с образцами сплавов; 4 —  $\omega_K$  — угловая скорость колебаний модуля вокруг оси  $x$  [6]. (с) Фролов К.В. ИК РАН



«Одного этого золота достаточно  
было бы для того, чтобы сжечь  
вас на костре! — завопил он. —  
Это дьявольское золото!

*Человеческие руки не в силах  
изготовить металл такой чистоты!*

# **Имитация природных процессов в земных лабораториях**

К началу 21-ого века  
разработаны многочисленные методы получения  
кристаллов.

Основными методами получения совершенных  
кристаллов большого размера считаются  
технологии выращивания

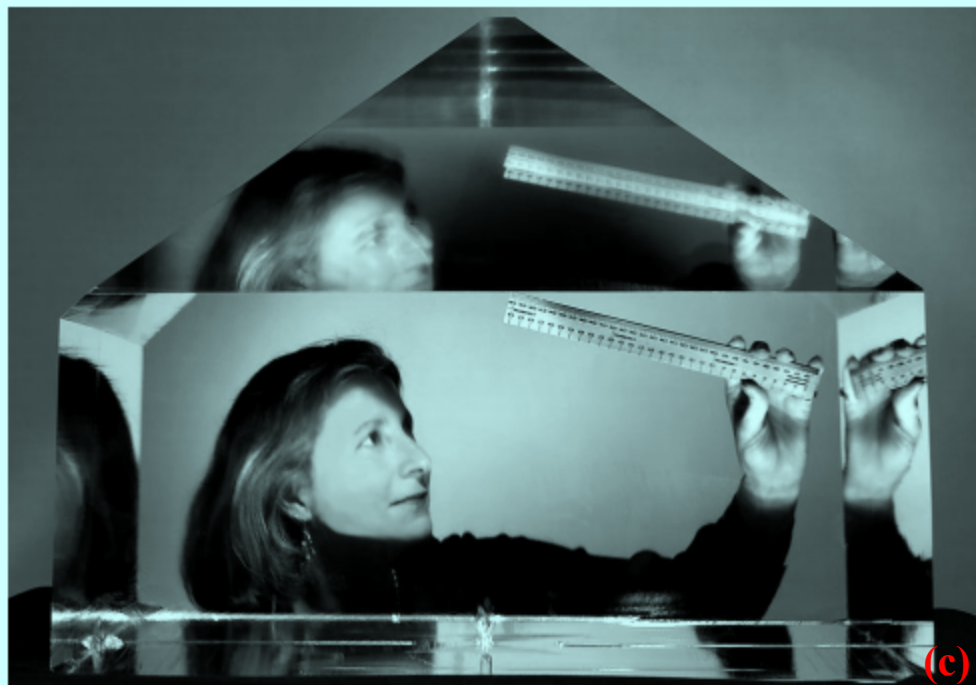
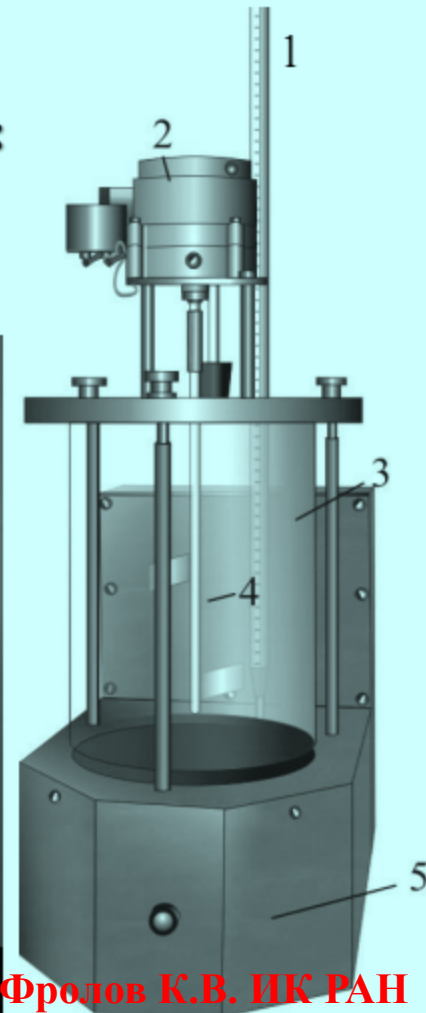
**из расплава,**  
**из растворов,**  
**из газовой фазы.**

# Рост из раствора (водного)

Рост кристаллов из водных растворов происходит при достижении концентрации пересыщения, при этом из раствора осаждается растворенное вещество. Концентрация пересыщения достигается тремя основными путями: (1) снижение температуры водных растворов; (2) испарение растворителя; (3) тепловая конвекция раствора (гидротермальный метод).

Схема кристаллизационной камеры для выращивания кристаллов из водных растворов снижением температуры:

*1 – контактный термометр, 2 – вращающее устройство;  
3 – кристаллизатор; 4 – мешалка; 5 – нагреватель.*



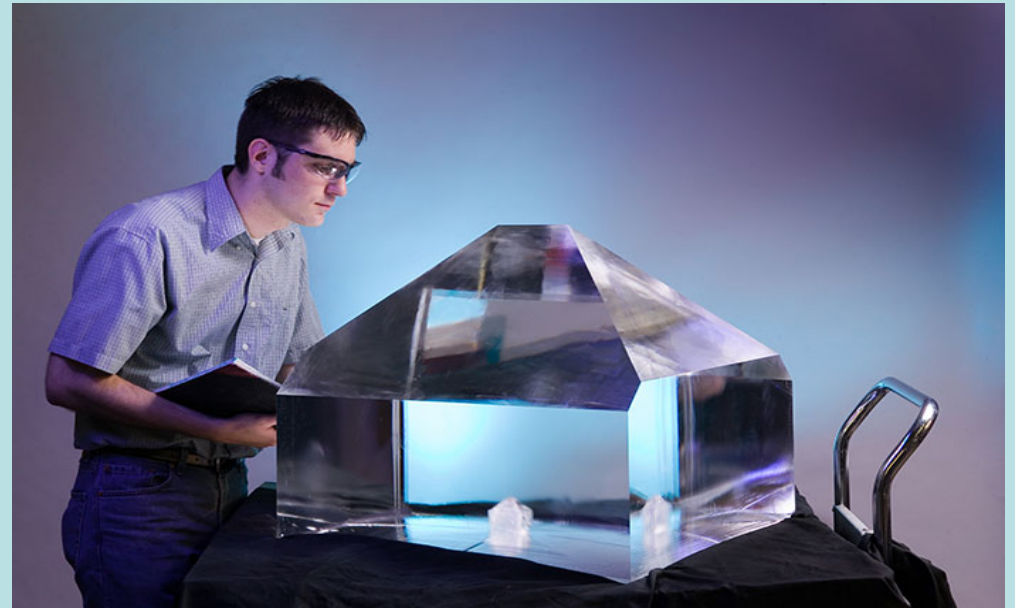
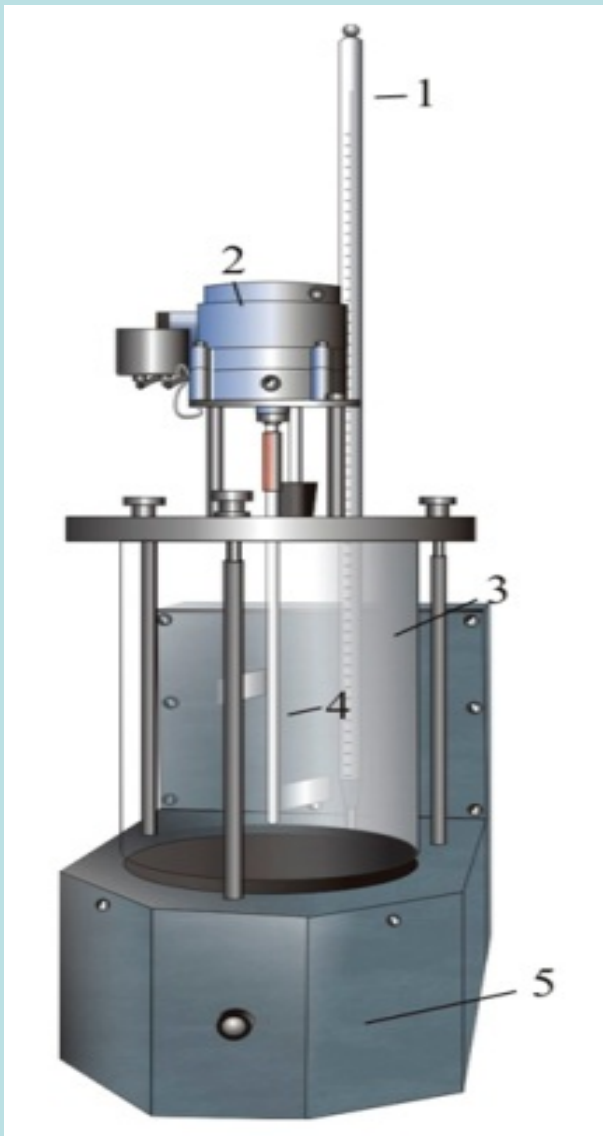


Схема кристаллизационной камеры для выращивания кристаллов из растворов:

1 – контактный термометр,

2 – вращающее устройство;

3 – кристаллизатор; 4 – мешалка;

5 – нагреватель;

справа – гигантские технически важные кристаллы КДР ( $\text{KN}_2\text{PO}_4$ ) выращенные из раствора

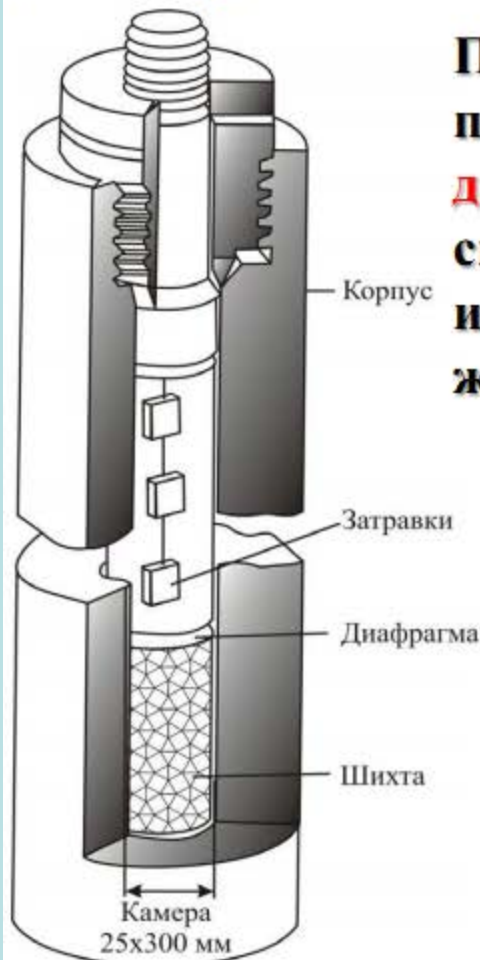
# Гидротермальный метод

Был развит в начале 1960-х гг. американским химиком Эдит Фланеген (*Edith Marie Flanigen*, 1929 г.р.) для получения синтетических изумрудов ( $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ ).

В СССР работы в этом направлении велись в Москве (Институт Кристаллографии АН СССР) и в Новосибирске (Институт Геологии и Геофизики СО АН СССР).



Процесс роста кристаллов в гидротермальных условиях происходит при высоких температурах (до  $600^{\circ}\text{C}$ ) и давлениях (до 1500 атм). Поэтому процесс ведут в специальных толстостенных сосудах – автоклавах, изготовленных из высокопрочной коррозионно- и жаропрочной стали.



Цинкит ZnO

(с) Фролов К.В. ИК РАН



Сапфир

# Выращивание и синтез кристаллов из гидротермальных растворов

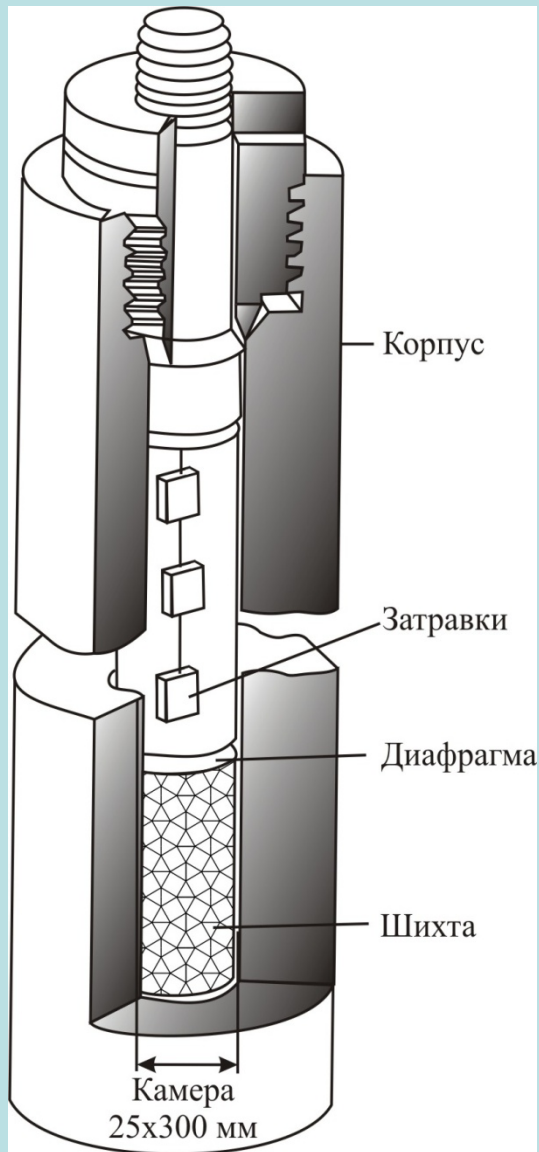
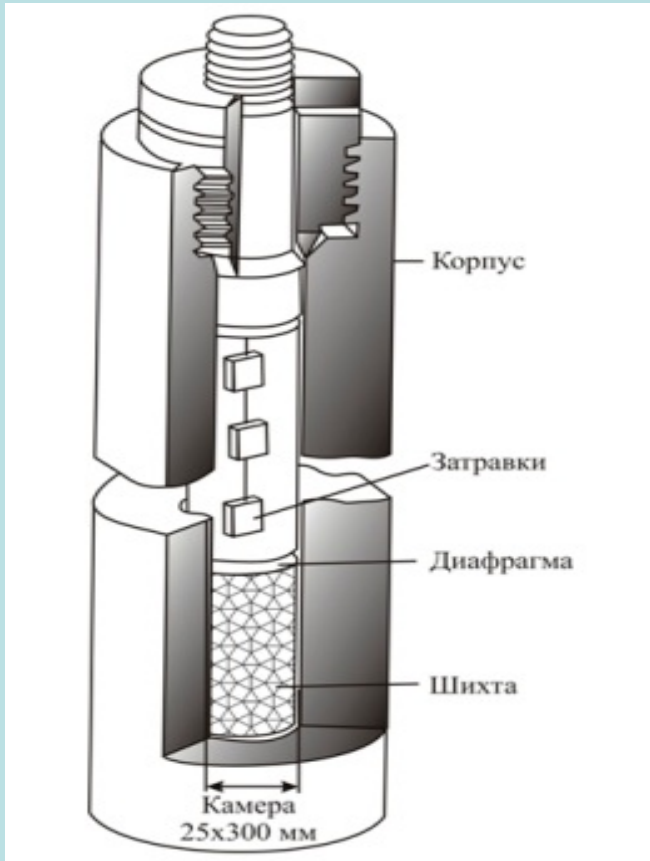


Схема установки гидротермальной кристаллизации – автоклава

Цинкит  $ZnO$



## Кварц $\text{SiO}_2$



Для выращивания под давлением и при высокой температуре используют **автоклавы** – толстостенные стальные цилиндры с герметическим запором, выдерживать одновременно высокие температуры и давления в течение длительного времени.



Общий вес кристаллов,  
выращиваемых в одном  
промышленном процессе, может  
достигать нескольких тонн.

Во ВНИИСИМСе была разработана  
уникальная технология синтеза  
пьезокварца  
продолжительностью 600 суток  
в автоклавах емкостью 4 м<sup>3</sup>  
Вес каждого монокристалла  
составлял от 15 до 18 кг



- Рост из **расплава** и раствор-расплава
- Рост из **водного раствора**
- Кристаллизация из **паровой (газовой) фазы**
- **Аддитивные технологии и самосборка**



## Рост из расплава

### Метод Вернейля

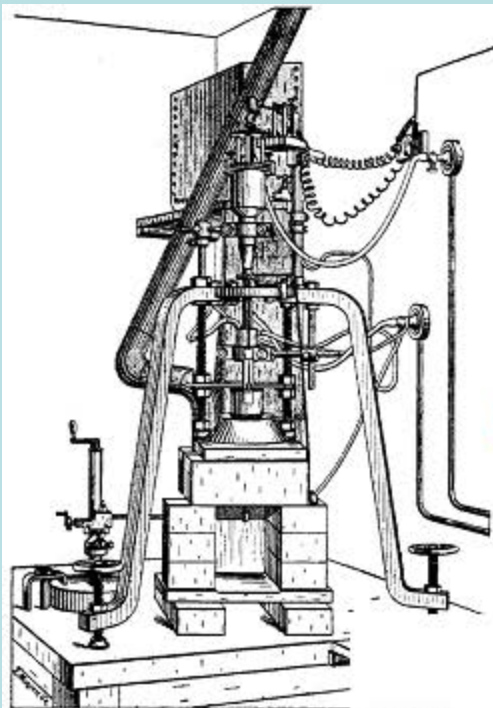
**В 1817 г.** удалось сплавить вместе два природных рубина.

**В 1837 г.** некто **Марк Гуден** получил первые микроскопические рубины из расплава оксида алюминия.

**В 1877 г.** французский химик **Эдмон Фреми** (*Edmond Frémy*, 1814 – 1894 гг.) разработал метод изготовления рубинов из расплава и создал первые камни ювелирного качества.



Работавший с **Фреми** химик **Огюст Вернейль** (*Auguste Victor Louis Verneuil*, 1856 – 1913 гг.) позже разработал новый способ получения камней из расплава микродисперсных  $Al_2O_3$  и  $Cr_2O_3$  в пламени высокотемпературной (**2200 °C**) водородной горелки (**печь Вернейля**) и опубликовал его в **1902 – 1904 гг.** (с) Фролов К.В. ИК РАН



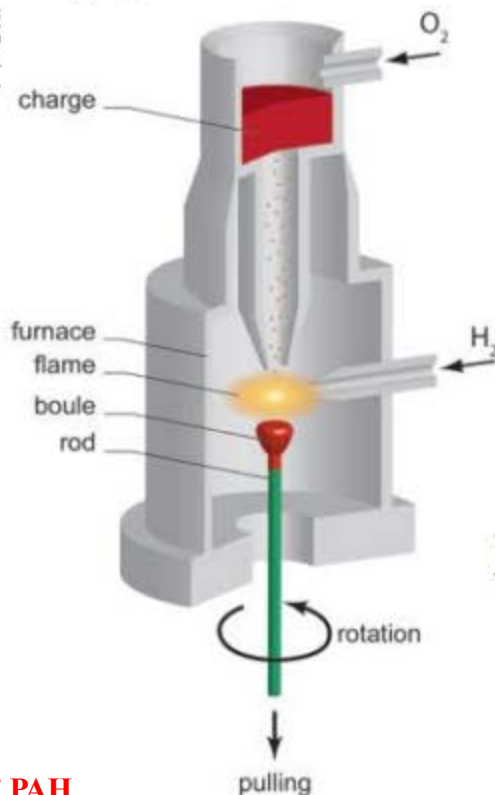
**Печь  
Вернейля**



**С.К. Попов**



**(с) Фролов К.В. ИК РАН**



**В 1932 г.** в группе кристаллографии при Минералогическом музее АН СССР метод был существенно усовершенствован **С.К. Поповым**.  
**А в 1950 г.** **С.К. Попову** и **А.В. Шубникову** была присуждена Государственная премия за разработку методов выращивания кристаллов корунда и организацию их промышленного производства.

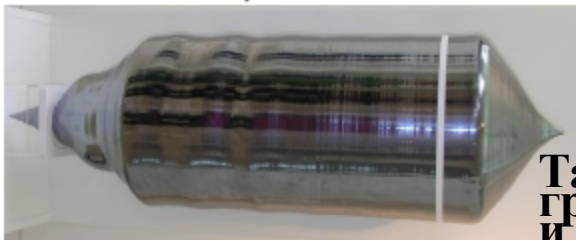
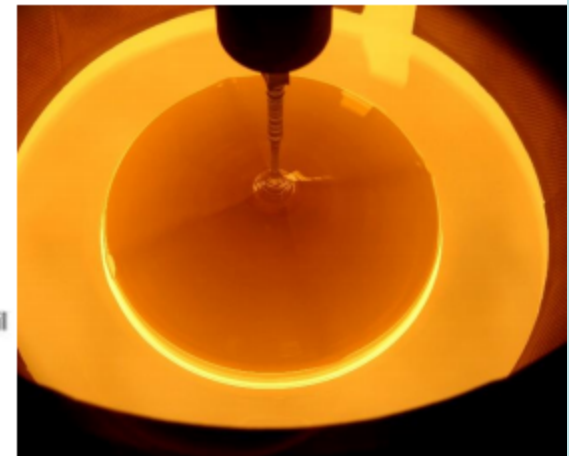
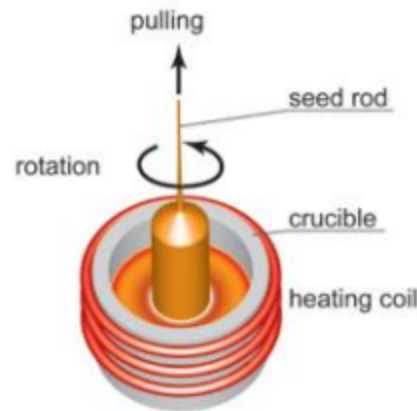
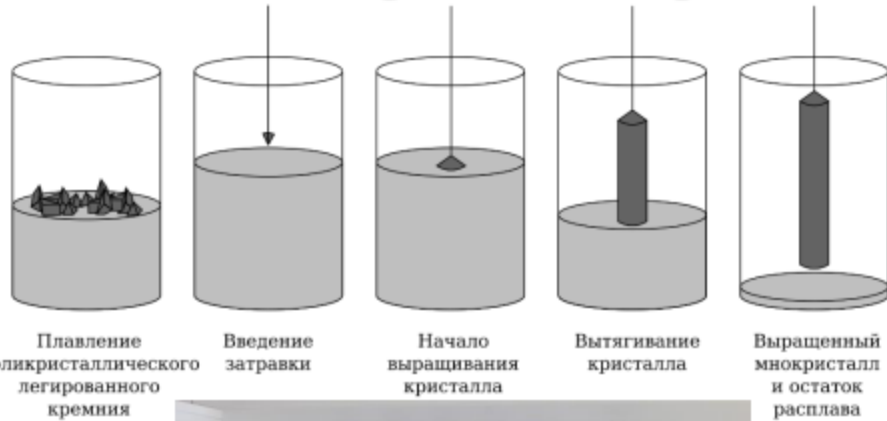
# Метод Чохральского



Метод **вытягивания из расплава** открыт и разработан польским химиком **Яном Чохральским** (*Jan Czochralski*, 1885 – 1953 гг.) в **1916 – 1918 гг.**

Тонкий **затравочный кристалл** погружают в расплав. Столбик расплава формирует **мениск** между поверхностью расплава и растущим кристаллом, **затравка медленно вытягивается** из расплава.

Преимущество метода – **кристалл растёт** в свободном пространстве без **контакта со стенками** тигля. В настоящее время так выращивают большинство полупроводниковых и диэлектрических материалов, синтетических кристаллов драгоценных камней.



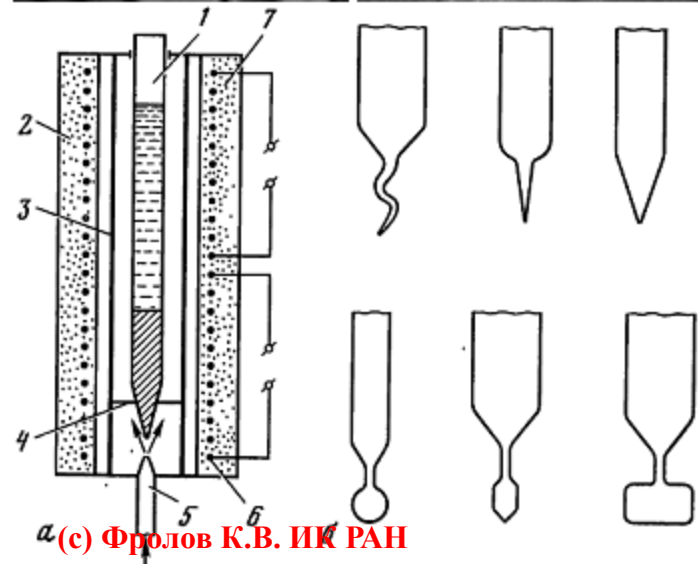
Таким методом выращиваются искусственный гранат, корунд, шпинель, хризоберилл, **флюорит, лития и др.**

## Метод Обреимова - Шубникова

В 1924 г. в Ленинградском Физико-техническом институте Иваном Васильевичем Обреимовым (1894 – 1981 гг.) и Львом Васильевичем Шубниковым (1901 – 1945 гг.) был создан **метод вертикальной направленной кристаллизации** для получения монокристаллов диаметром от 1 до 300 мм и длиной до 30 см металлов: олова, висмута, кадмия, сурьмы, алюминия, магния, меди.

Рост кристалла происходил в вертикальном цилиндрическом контейнере, охлаждаемом снизу струей сжатого воздуха. Дно контейнера выполнялось в виде **конуса**, что создает **условия для конкурентного роста**, когда из множества зарождающихся в самом начале процесса кристалликов *«выживает лишь один, наиболее быстро растущий кристалл»*, кристаллографическая ориентировка которого и определяет ориентировку выращиваемого монокристалла.

*1 – контейнер, 2 – печь, 3 – медный цилиндр, 4 – опора, 5 – сопло охлаждения, 6 – электрообмотка, 7 – теплоизоляция.*



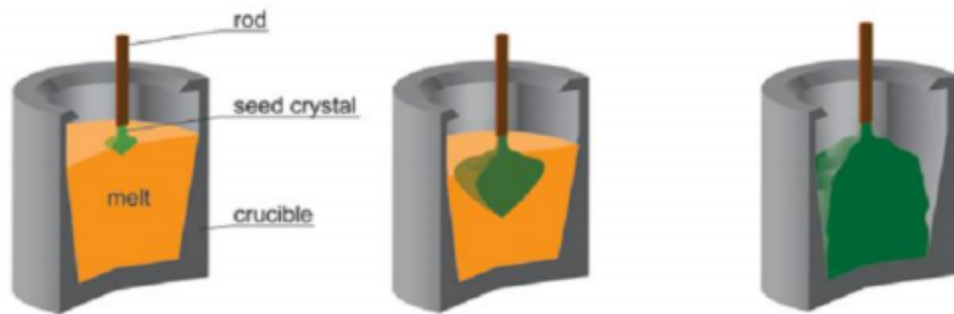
а (с) Фролов К.В. ИК РАН

# Метод Киропулоса

В 1926 г. немецкий физик **Спиро Киропулос** (*Spyro Kyropoulos*, 1887 – 1967 гг.), предложил способ выращивания крупных щелочногалоидных монокристаллов, используемых в оптических приборах. Он заменил операцию вытягивания кристаллов из расплава на **направленную кристаллизацию** расплава путем плавного снижения его температуры.

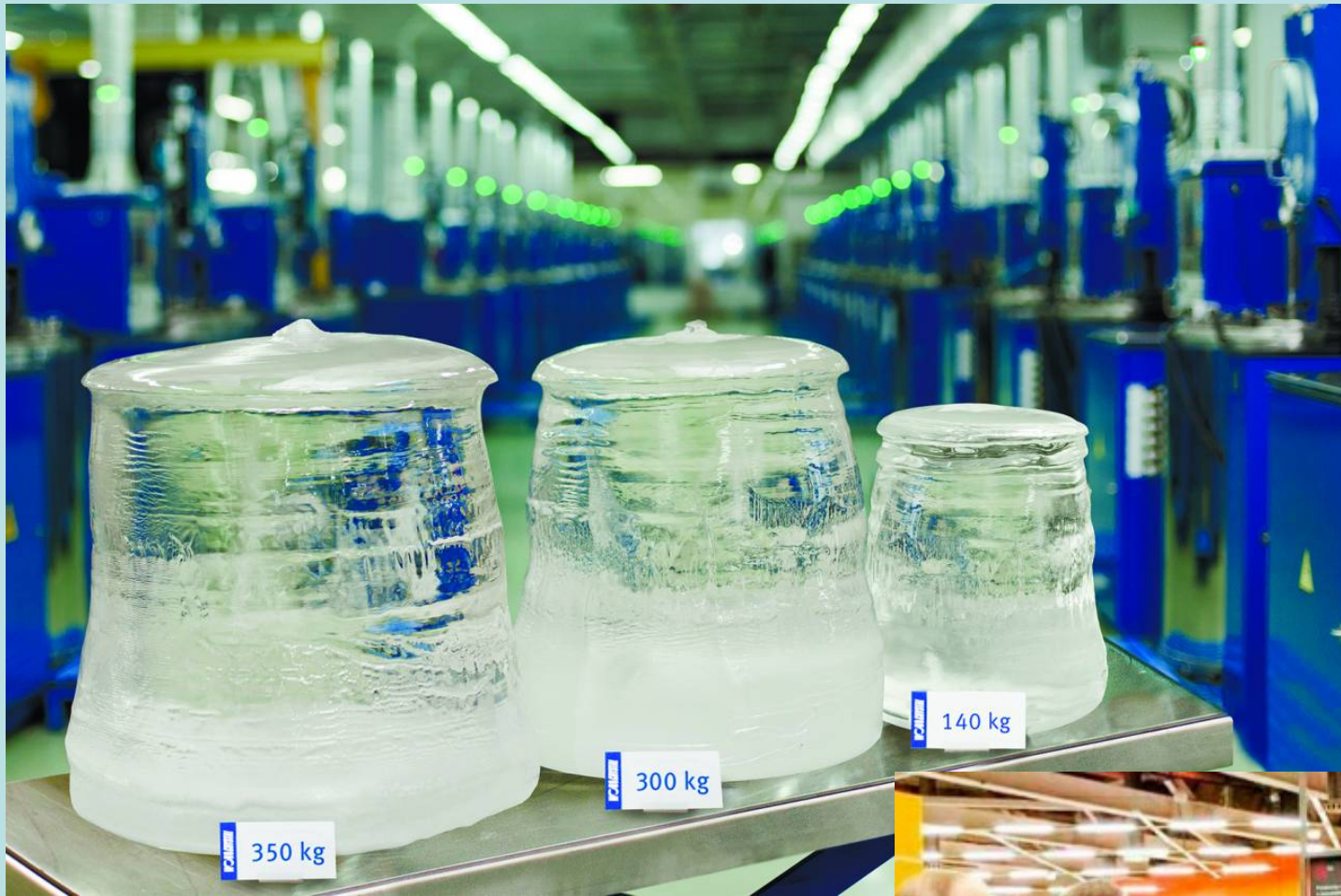


Шихта расплавляется в тигле и **нагревается выше температуры плавления**. В расплав вводится **охлаждаемая затравка** (холодильник). Расплав медленно охлаждается и затем затравка продувается холодным газом. В результате **на концах охлаждаемой затравки начинается кристаллизация**, которая происходит **в расплаве**, но монокристалл медленно из него вытягивают по мере уменьшения объема расплава. Сегодня таким методом растят большие чистые **монокристаллы сапфира**.



Каждый 4-й в мире светодиод и каждый 2-й в мире смартфон (по крайней мере линза камеры) созданы из ставропольского синтетического сапфира

(с) Фролов К.В. ИК РАН



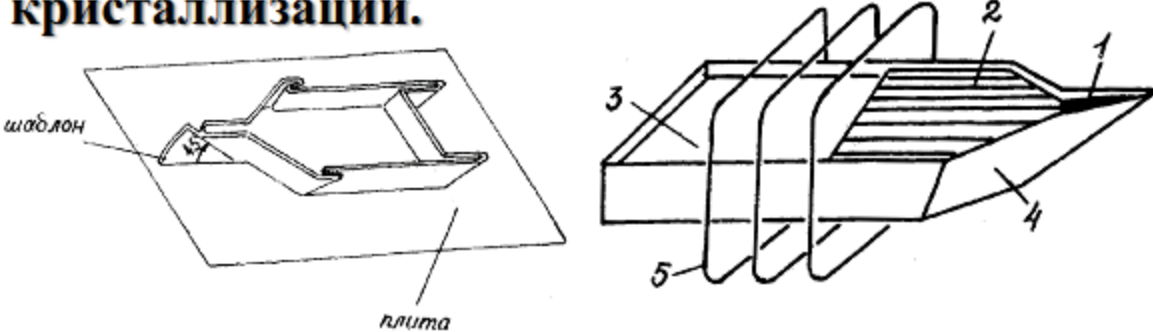
**В 2015 году АО «Монокристалл» признано французским аналитическим агентством Yole Développement крупнейшим в мире производителем сапфира.**





В 1960-х гг. в **Институте кристаллографии АН СССР** советский физик **Хачатур Саакович Багдасаров** (1929 – 2013 гг.) развил и усовершенствовал горизонтальную схему метода Бриджмена до **схемы горизонтальной направленной кристаллизации.**

В **контейнер-лодочку** (4) загружают шихту (2) (в виде порошка, кристаллического боя или керамики), расплавляют её и закристаллизуют, перемещая контейнер с расплавом (3) сквозь зону нагрева (5). Для получения строго **ориентированного кристалла** в вершину лодочки устанавливают **затравку** (1) и визуально наблюдают и контролируют как моментом затравления, так и форму фронта кристаллизации.



# Метод зонной плавки (метод лодочки)

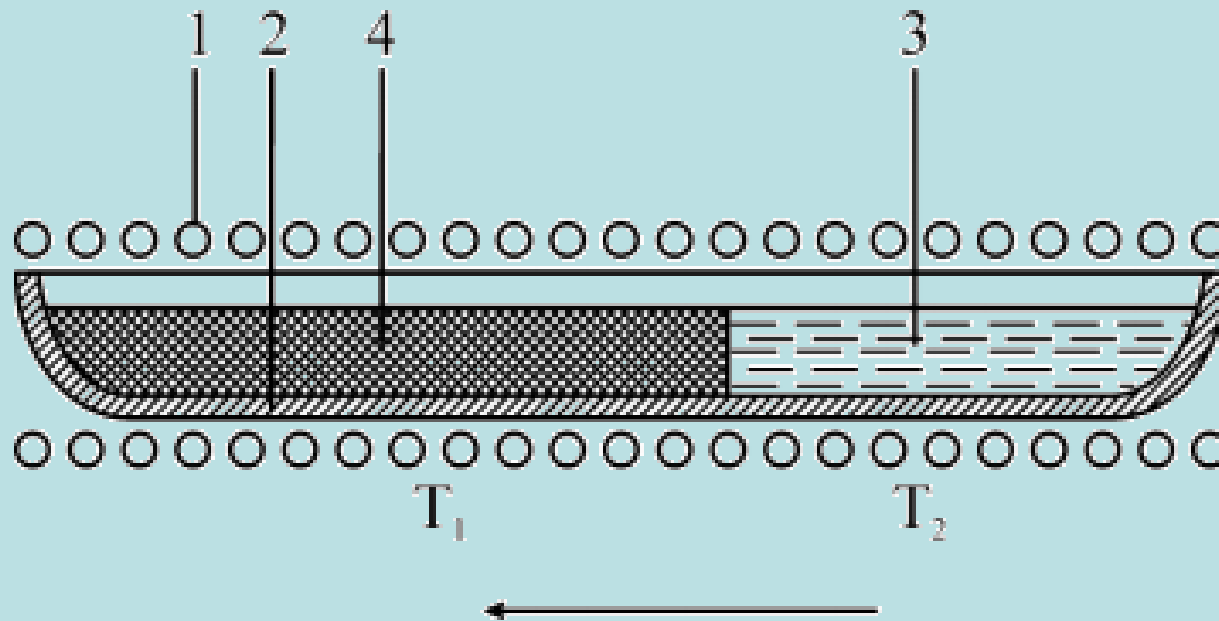
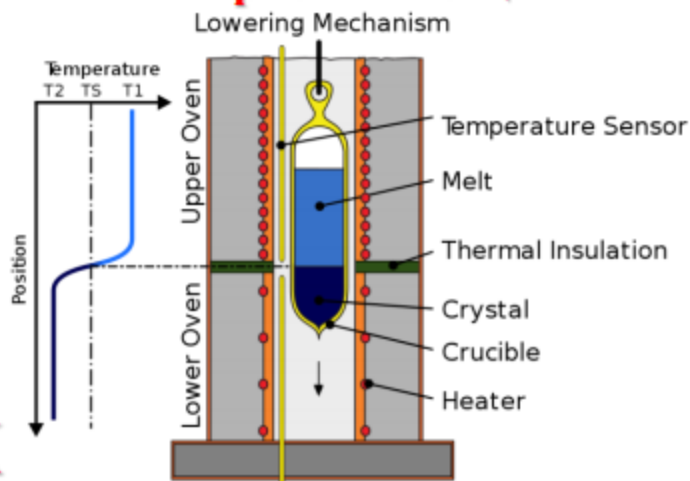


Схема горизонтальной направленной кристаллизации в «лодочке»:  
1 – нагреватель, 2 – контейнер-лодочка, 3 – расплав,  
4 – растущий кристалл;  $T_1 < T_2$

# Метод Бриджмена - Стокбаргера

**Пёрси Бриджмен** (*Percy Williams Bridgman*, 1882 – 1961 г.), американский физик, лауреат Нобелевской премии по физике **1946 г.** за работы в области физики высоких давлений. **Бриджмен** предложил свой метод роста в **1925 г.** Позже метод был усовершенствован другим американским физиком **Дональдом Стокбаргером** (*Donald C. Stockbarger*, 1895 – 1952 гг.). Через печь с **неравномерным распределением температуры** по длине, протягивается ампула (с **заостренным концом** для исключения образования большого числа зародышей) с материалом. Два **режима кристаллизации**: 1 – перемещение контейнера с веществом через зону плавления; 2 – плавное снижение температуры в условиях **постоянного градиента** температурного поля. Схема может быть **вертикальная и горизонтальная**. Возможна **спонтанная кристаллизация** или кристаллизация на затравку.



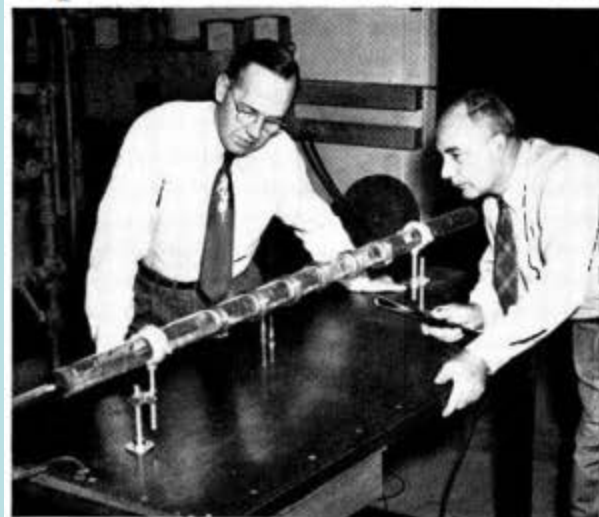
## Метод зонной плавки (перекристаллизации)



В 1952 г. метод был представлен и развит Уильямом Пфанном (*William Gardner Pfann*, 1917 – 1982 гг.) в Bell Labs (США), но предложен был ранее Джоном Берналом (*John Desmond Bernal*, 1901 – 1971 гг.), ирландским учёным, пионером рентгеновской кристаллографии в молекулярной биологии.



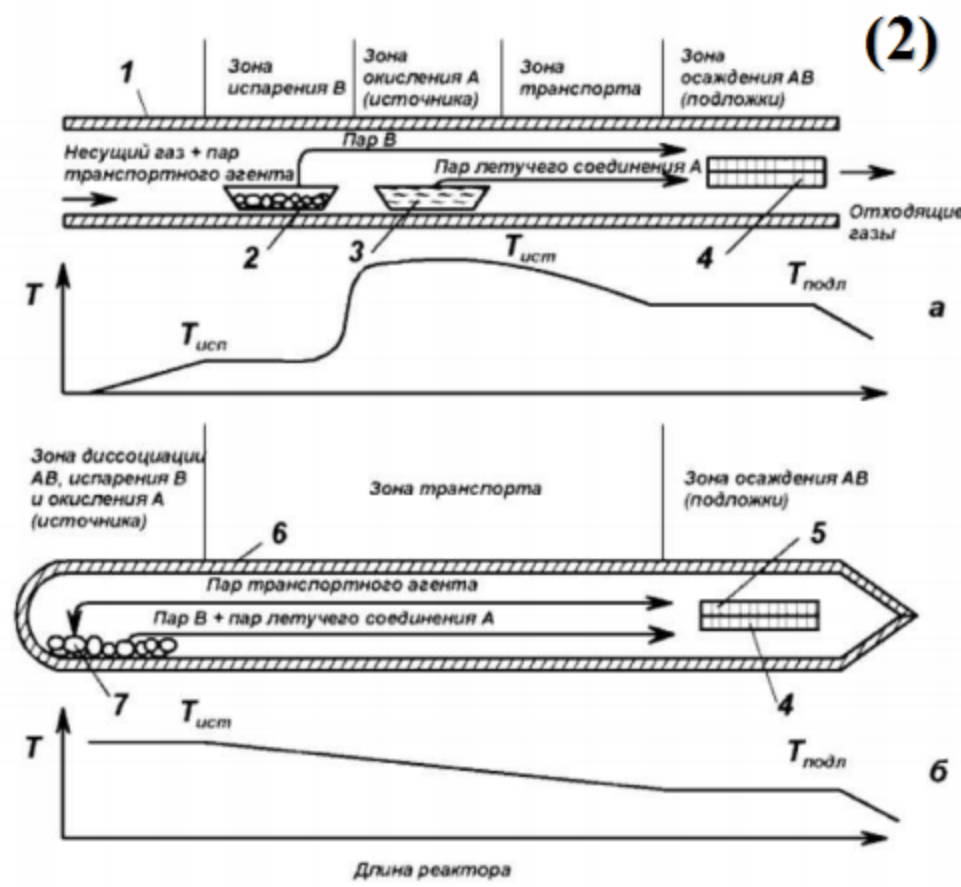
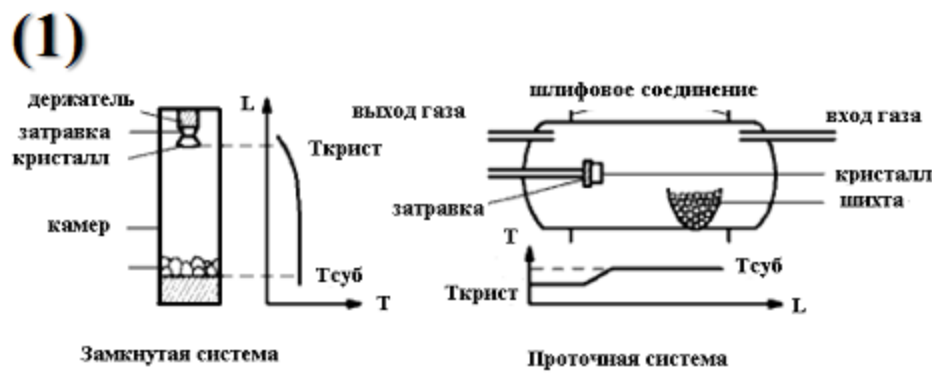
Метод **очистки** твёрдых веществ, основанный на **различной растворимости примесей** в твёрдой и жидкой фазах. Является разновидностью **направленной кристаллизации**, но отличается тем, что в каждый момент времени **расплавленной является** некоторая **небольшая часть образца**. Расплавленная зона передвигается по образцу, что приводит к перераспределению примесей. По сравнению с направленной кристаллизацией метод зонной плавки обладает **большой эффективностью**.



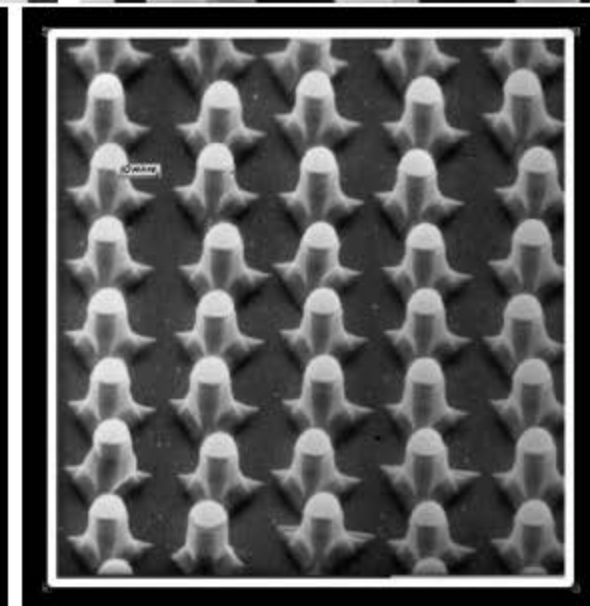
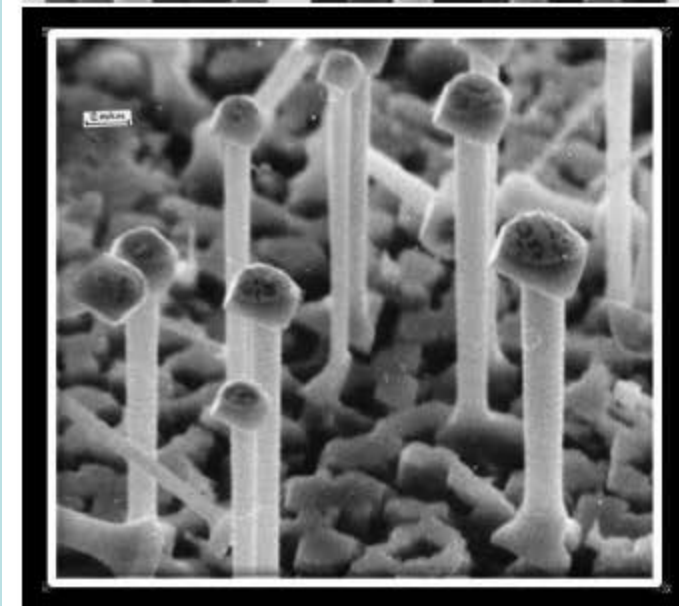
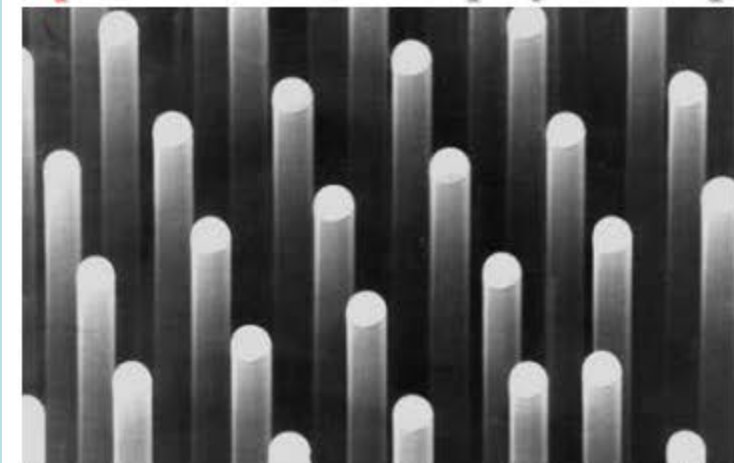
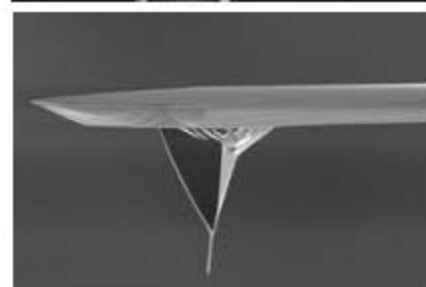
(с) Фролов К.В. ИК РАН

# Рост из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition – CVD)

Выращивание кристаллов из газовой фазы может осуществляться с помощью следующих процессов: сублимации-конденсации (1), **химического транспорта** (реакций переноса) (2), **химических реакций** (разложения или восстановления газообразных химических соединений) (3) – только проточная схема.



Под руководством **Евгения Инвиевича Гиваргизова** (1934 г.р.) в **Институте кристаллографии АН СССР** во второй половине **1970-х гг.** разработан способ CVD выращивания **ориентированных нитевидных кристаллов**, в первую очередь полупроводников.



# Аппаратура для роста кристаллов



КПЧ



Диаконт



Гранат-3



КРОТ



Сапфир-2 МГ



## Синтетические кристаллы



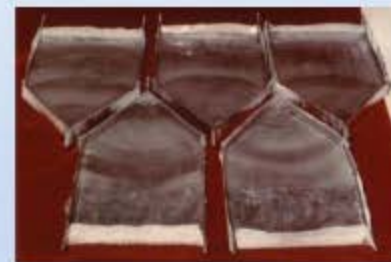
Водорастворимые кристаллы



Фторидные кристаллы



Лазерные кристаллы



Лейкосапфир



**ДЕНЬ ОТКРЫТЫХ  
ДВЕРЕЙ**

**24 НОЯБРЯ 2024**

с 14:30

Дни открытых дверей на факультетах



*Ростовая высокотемпературная установка с  
трехзонным нагревом и механизацией  
перемещения кристалла*

Т. длительного нагрева = 1200 градусов  
Возможность управлять температурным  
градиентом и создания 3-ех управляемых зон с  
различной температурой



# Всероссийский конкурс - олимпиада «Кристалльное дерево знаний» 2025

Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,  
Объединение культурных центров Западного округа Москвы,  
Медико-биологическая школа «Витан»,  
ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии наук»,  
Институт геологии рудных месторождений, петрографии,  
минералогии и геохимии Российской академии наук



## Всероссийский конкурс по выращиванию кристаллов приглашает участников!

### Вырасти свой кристалл, присылай отчет

(презентация и видео ролик [2-3 минуты])

о проделанном эксперименте на электронный почтовый ящик [crystal\\_msu@mail.ru](mailto:crystal_msu@mail.ru),

если сможешь **загрузи фотоисторию его зарождения и развития**

в альбом официальной группы проекта ([https://vk.com/crystal\\_msu](https://vk.com/crystal_msu)),

**и жди приглашения на очное выступление финалистов!**



Весенний этап Олимпиады:

11.01.2025 – 01.04.2025 – подача отчетов;

01.04.2025 – 12.04.2025 – работа жюри, определение финалистов Весеннего этапа;

13.04.2025 – определение победителей Весеннего этапа по результатам очного выступления финалистов;

Осенний этап Олимпиады:

14.04.2025 – 01.11.2025 – подача отчетов;

01.11.2025 – 08.11.2025 – работа жюри, определение финалистов Осеннего этапа;

09.11.2025 – определение победителей Осеннего этапа по результатам очного выступления финалистов;



### 13.12.2025

## определение победителей Олимпиады

по результатам очного выступления  
победителей Весеннего и Осеннего этапов  
с презентациями о проделанном эксперименте  
или показа их презентаций и видео  
и ответов на вопросы жюри по видеосвязи,  
если финалисты не могут  
присутствовать в Москве на очном туре,

**награждение победителей Олимпиады.**



Контактная информация:  
Официальная группа проекта: [https://vk.com/crystal\\_msu](https://vk.com/crystal_msu)



Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова приглашает учителей химии, руководителей геологических кружков школьников и специалистов, заинтересованных в проектной деятельности учащихся, принять участие в образовательном круглом столе «Проектная деятельность школьников в области химии и кристаллографии.

9 лет Всероссийскому конкурсу "Кристалльное дерево знаний".

Итоги и пути развития». 13 декабря 2025

