



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. М. В. Ломоносова

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

## Курсовая работа

Студентки 112 группы

**Белик Владиславы Игоревны**

Методы выращивания кристаллов

Заведующий кафедрой:

академик РАН, профессор  
В.С. Урусов

Научный руководитель:

кандидат геол.-мин.  
наук, доцент Е.В.  
Копорулина

Москва  
2013 г.

# Содержание

Введение	3
Глава 1. Монокристаллы и кристаллические агрегаты	5
Глава 2. Как в природе растут кристаллы	6
Глава 3. Выращивание монокристаллов из расплавов	8
3.1)Метод Чохральского	10
3.2)Метод Вернейля	12
3.3)Метод Стокбаргера-Бриджмена	14
Глава 4. Выращивание монокристаллов из растворов	15
4.1)Кристаллизация при испарении растворителя	16
4.2) Химические реакции и процессы диффузии.	18
4.3)Метод температурного перепада	19
4.4)Гидротермальный метод	20
Глава 5. Выращивание монокристаллов из газовой фазы	22
Глава 6. Выращивание кристаллов при повышенных давлениях	24
Глава 7. Кристаллизация из твердой фазы	25
Заключение	27
Список использованной литературы	28

## Введение

Кристаллы встречаются человеку повсюду. Кристаллы — твердые и очень красивые тела, имеющие форму симметричных многогранников. В настоящее время наука кристаллография занимается изучением многообразия кристаллов. Она изучает атомно-молекулярное строение, симметрию, физические и химические свойства, образование и рост, как одиночных кристаллов, так и агрегатов. Кристаллография зародилась еще в глубокой древности и развивалась в тесной связи с минералогией как наука, устанавливающая законы образования кристаллов (Р. Ж. Гаюи, 1784). В дальнейшем была развита теория симметрии внешней формы кристаллов (А. В. Гадолин, 1867 г.) и их внутреннего строения. (Е. С. Федоров (1890 г.) и А. Шенфлис (1891 г.) вывели почти одновременно 230 пространственных групп симметрии - 230 геометрических законов, которым должно подчиняться расположение частиц в кристаллических структурах. К чести Шенфлиса, он признал приоритет Федорова в этом открытии, которое по своему значению может быть поставлено в один ряд с открытием Периодического закона.)

В давние времена считалось, что кристаллы представляют собой редкое и очень загадочное творение природы. Действительно, нахождение в природе крупных однородных кристаллов — явление нечастое. Однако мелкокристаллические вещества встречаются весьма часто. Так, например, почти все горные породы: гранит, песчаники известняк — кристалличны. Также мы уже знаем, что некоторые части живого организма также кристалличны, например, роговица глаза.

В наше время кристаллы очень распространены в науке и технике, так как обладают различными полезными свойствами. Кристаллы используются в полупроводниках и сверхпроводниках, квантовой электронике и т.д.

Сейчас кристалл можно вырастить искусственно. Известно уже много способов выращивания кристаллов даже в домашних условиях (каменная соль = галит). Кристалл можно вырастить в обыкновенном стакане, для этого требуется лишь определенный раствор и аккуратность, с которой необходимо ухаживать за растущим кристаллом.

Кристаллов в природе огромное множество, так же много существует различных форм кристаллов. Все кристаллы состоят из элементарных частиц, расположенных в строгом порядке внутри кристаллического тела. Во всех без исключения

кристаллических постройках из атомов можно выделить множество одинаковых атомов, расположенных в виде узлов пространственной решетки. Для представления такой решетки, надо мысленно заполнить пространство множеством равных параллелепипедов, параллельно ориентированных и соприкасающихся по целым граням. Простейший бытовой пример, который встречался каждому - кладка из одинаковых кирпичей. Если мы внутри кирпичей выделим соответственные точки, например, их центры или вершины, то мы и получим модель пространственной решетки. Для всех без исключения кристаллических тел характерно решетчатое строение.

Итак, можно сформулировать четкое определение кристалла. Кристаллы - твердые, однородные, анизотропные вещества, способные в определенных условиях самоограняться.

## Глава 1. Монокристаллы и кристаллические агрегаты

Кристаллическое состояние очень многообразно. Одни и те же по составу молекулы располагаются в кристаллах разными способами. От способа же упаковки зависят физические и химические свойства вещества. Таким образом, одни и те же, по химическому составу, вещества, на самом деле, часто обладают различными физическими свойствами.

Возьмем, например каменную соль, мы легко и сразу без специальных приборов увидим отдельные кристаллики. Каждый этот кристаллик – вещество NaCl, но все эти кристаллики индивидуальны и отличаются друг от друга. Они могут быть большими или маленькими, могут быть кубическими, а могут – прямоугольно-параллелепипедными. Хоть кристаллы одного и того же вещества могут иметь разную форму, углы между их соответствующими гранями остаются неизменными. [по закону Гаюи]

Кристаллы делятся на монокристаллы и поликристаллы.

Монокристалл — одиночный однородный кристалл, имеющий непрерывную кристаллическую структуру. А поликристалл — агрегат со скоплением мелких кристаллов какого-либо вещества, иногда называемых из-за неправильной формы кристаллитами или кристаллическими зёрнами. Поликристаллами являются многие материалы искусственного и естественного происхождения, например минералы, металлы, сплавы. К монокристаллам можно отнести каменную соль, исландский шпат, алмаз, топаз. [Бакли Г., 1954]

В данной работе речь пойдет в большей степени о монокристаллах, а так как они являются составными частями кристаллических агрегатов, то их свойства будут схожи со свойствами агрегатов.

## Глава 2. Как в природе растут кристаллы

Кристаллы, которые растут в природе, могут быть самого разного размера: от макроскопических до крупных, размером до нескольких метров длиной. Внешний облик кристалла зависит от того, насколько спокойно проходит их процесс роста. Кристаллы растут очень-очень медленно, некоторые тысячи, а некоторые миллион лет. Но есть и такие кристаллы, которые растут быстро, например кристаллы растворимых солей или некоторые минералы, такие как сера, гематит.

Кристаллы образуются, когда какое-либо вещество или их комплекс переходит из жидкого или газообразного состояния в твердое. Рост кристаллов начинается с образования скелетных форм. При равномерном поступлении вещества во все стороны возникают нормальные кристаллические формы, но чаще всего такого не происходит, потому что кристаллы теснятся со своими соседями. Растущие кристаллы являются препятствием друг другу и мешают правильному ограничению каждого из них. Некоторые отдельные кристаллы, растущие каждый из своего центра кристаллизации, расположенные недалеко друг от друга, срастаются в агрегат минералов. К таким агрегатам минералов относятся друзы, представляющие наибольший интерес среди коллекционеров, так как все индивиды кристаллов развиваются самостоятельно и независимо друг от друга и сохраняют форму одиночных кристаллов. Далее при дальнейшем росте друза перерастает в параллельно-шестоватый агрегат, а его поверхность, образованная головками кристаллов, называется щеткой. [Лодиз Р. А., 1974]

Рост кристаллов осуществляется в результате присоединения к нему новых атомов, молекул или более сложных агрегатов. Последнее возможно, если вещество в исходной газовой или жидкой фазах склонно к полимеризации (процессу образования высокомолекулярного вещества (полимера) путём многократного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера, олигомера) к активным центрам в растущей молекуле полимера). Но не всякое присоединение к кристаллу новой частицы того же вещества означает рост кристалла. Присоединение новых частиц к атомно-шероховатым поверхностям происходит с макроскопической точки зрения в любом месте, так что поверхность в процессе роста смещается по нормали к самой себе в каждой своей точке. Такой рост называется нормальным. Атомно-гладкие поверхности, напротив, растут путем последовательного отложения слоев, т.е. тангенциального перемещения ступней.

Такой рост называется тангенциальным или послойным. [Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., 1980].

В 1948 году английский кристаллограф Франк выдвинул остроумную догадку: кристалл растет не параллельными слоями не как кирпичная кладка, а подобно винтовой лестнице или спирали. Кристалл при росте как бы накручивается сам на себя, все время продвигая вперед одну и ту же ступень. При выходе этой ступеньки на грани кристалла как бы заготовлена уютная «посадочная площадка» для каждой вновь присоединяющейся частицы. И хитрость здесь в том, что частицы, оседая, присоединяются к ступеньке, а ступенька не зарастает, только число оборотов в винтовой лестнице увеличивается, и грань, продвигаясь вперед, непрерывно растет. Именно так, по представлению Франка, в некоторых местах в кристалле нарушено правильное чередование атомных слоев: атомные слои не параллельны друг другу, а закручены в единую винтовую лестницу. Схема такой атомной винтовой лестницы называется винтовая дислокация.

Однако, когда Франк рассказал о своей гипотезе на конференции по росту кристаллов в 1948 г., слушатели с недоверием отнеслись к его теории, ведь в таком случае на грани кристалла должен быть незарастающий выступ, меж тем известно, что грани у кристаллов гладкие. И тем не менее, Франк оказался прав: на гранях кристаллов действительно имеются спиральные выступы. Оказалось, что тремя годами ранее в 1945 г. в Москве Г. Г. Леммлейн обнаружил, что на зеркально-гладкой, ровной, плоской грани кристалла имеются спиральные ступеньки. Он обнаружил это при помощи росы, нанесенной на грань кристалла. Росинки оседают и выделяют каждую неровность на поверхности, тогда в микроскоп ученый и разглядел эти выступы. Найденный им метод был назван «методом росы».

Сегодня уже нет сомнений в том, что именно так растут кристаллы из паров, расплавов и из слабо пересыщенных растворов: рост облегчается тем, что в кристалле есть винтовые дислокации и кристалл растет вдоль дислокации, образуя единую винтовую лестницу из атомных плоскостей. [Кантор Б.З., 1985]

### Глава 3. Выращивание монокристаллов из расплавов

Застывание магмы – это процесс роста кристаллов из расплавов. Магма представляет собой смесь многих веществ. Выращивание кристаллов из расплавов – это наиболее распространенный способ выращивания кристаллов. Сейчас большинство кристаллов выращивают именно из расплава. Рост из чистого однокомпонентного расплава имеет много общих черт с ростом из раствора. Этим способом специально выращивают : элементарные полупроводники и металлы, оксиды, галогениды (фториды, хлориды, бромиды, иодиды), халькогениды (оксиды, сульфиды, селениды, теллуриды), вольфраматы (соли вольфрамовых кислот) , ванадаты ( соли ванадиевых кислот) , ниобаты (соли ниобиевых кислот) и другие вещества. Это не значит, однако, что кристаллизация из расплава неприменима для выращивания монокристаллов более сложного состава, например вольфраматов, ванадатов, ниобатов и др. Вещества, которые плавятся без разложения, используют для выращивания чаще всего. При кристаллизации на состав расплава влияет испарение, термическая диссоциация и окружающая среда. [<http://dic.academic.ru/dic.nsf/es/82502/МЕТОДЫ>]

Современные методы вытягивания кристаллов из расплава берут начало от работ Наккена, Чохральского и Киропулоса (рисунок 1). Суть этих методов состоит в том, что небольшую монокристаллическую затравку вводят неглубоко в расплав, а потом ее медленно вытягивают. Если температуру затравки сделать намного ниже чем у расплава, то по мере ее вытягивания расплав будет на ней застывать. Таким способом, при очень аккуратном отношении, можно вырастить большие монокристаллы. Если монокристаллической затравки нет, то можно воспользоваться затравкой, которая состоит из нескольких кристаллов. Ее сначала погружают в расплав, а затем вытягивают, при этом делают температуру расплава более высокой , благодаря чему происходит образование шейки. Размеры этой шейки должны быть малы, чтобы диаметр затравки увеличился. Такая методика помогает получить затравку, которая будет состоять из одного кристалла. [ Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин Ю.О., Касаткин А.П., 1983].

Вся совокупность методов выращивания монокристаллов из расплава делится на две группы:



- 1) методы с большим объемом расплава (методы Киропулоса, Чохральского, Стокбаргера, Бриджмена);
- 2) методы с малым объемом расплава (методы Вернейля и зонной плавки).



Рисунок 1 Выращивание кристаллов вытягиванием из расплава.  
(<http://supertransistor.narod.ru/poluprovodniki/methods.html>)

Величина объема расплава влияет на характер и интенсивность ряда физико-химических процессов, происходящих в расплаве. Расплавленное вещество может подвергаться термической диссоциации, а продукты диссоциации испаряться в атмосферу. Для подобных веществ, следует ограничить время пребывания в расплавленном состоянии, а точнее их следует выращивать методами с малым объемом расплава. То же условие должно выполняться для веществ, расплавы которых активно взаимодействуют с материалом контейнера и с кристаллизационной атмосферой; чем меньше объем их расплава, тем меньше будет загрязнение кристалла продуктами взаимодействия расплава с окружающей средой.

Основное достоинство кристаллизации из расплава – возможность получение больших скоростей роста по сравнению с кристаллизацией из раствора и отчасти из пара.

Типичные дефекты в кристаллах, выращенные из расплава, являются включения, неоднородное распределение примесей, дислокации и дефекты упаковки, дефекты внедрения и замещения. Возникновение этих дефектов связано со структурой и формой

фазовой границы и процессами тепло- и массопереноса. [Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., 1980].

### **3.1. Метод Чохральского**

Чохральский предложил другой способ выращивания кристалла из расплава (рисунок 2). Расплав должен втягиваться в капиллярную трубку, где и кристаллизуется в виде монокристалла. А он дальше становится затравкой для последующего вытягивания. Способ Чохральского подходит для выращивания металлических монокристаллов. [Шефтель, 1963]

В методе Чохральского температура расплава поддерживается постоянно, а кристалл по мере его роста медленно вытягивается из расплава. Это позволяет поддерживать практически постоянной скоростью кристаллизации. Скорость вытягивания зависит от физико-химических характеристик кристаллизуемого вещества и от диаметра кристалла. Температуру расплава и скорость кристаллизации, определяемую скоростью теплоотвода, можно менять независимо.

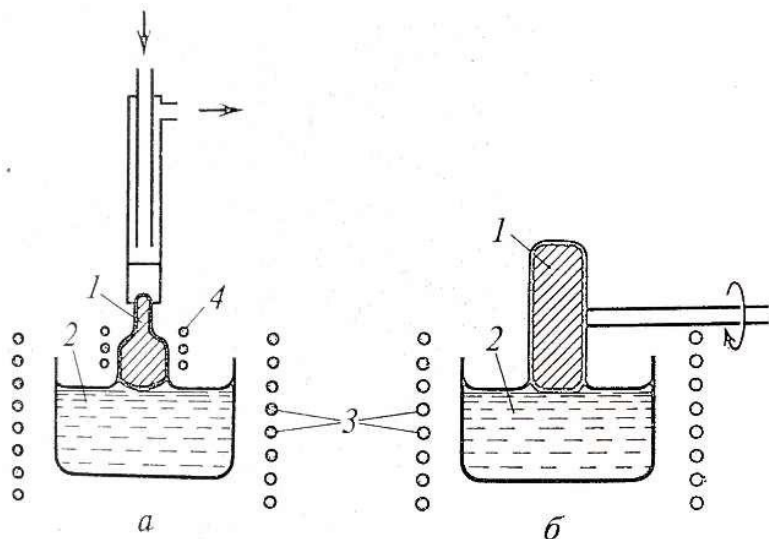
Расплавление вещества происходит в металлическом тигле обычно с помощью высокочастотного или омического нагрева.

#### **Преимущества метода Чохральского:**

- 1)отсутствие прямого контакта между стенками тигля и кристаллом, что способствует получению ненапряженных монокристаллов;
- 2)возможность извлечения кристалла из расплава на любом этапе выращивания, что важно в связи с исследованием условий выращивания;
- 3)возможность изменения геометрической формы кристалла при варьировании температуры расплава и скорости выращивания.

Существенный недостаток метода состоит в наличии разогреваемого контейнера, который может явиться источником загрязнения расплава. Попытки избавления от контейнера, выполненного из инородного материала, привели к созданию способа «холодного тигля», или способ гарнисажа.

Метод Чохральского оказался одним из первых методов, на основе которого сделана система полной автоматизации процесса выращивания монокристаллов с управлением от электронно-вычислительной машины. Основным элементом этих систем является датчик регулирования, который должен обладать высокой чувствительностью и точностью, а также высокой надежностью при длительной его эксплуатации. [Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., 1980].



- 1 — растущий кристалл,
- 2 — расплав,
- 3 — нагреватель,
- 4 — дополнительный нагреватель.

Стрелками показан поток воды или холодного газа и вращение кристалла

Рисунок 2 Схемы аппаратов для выращивания монокристаллов в форме стержней (а) и дисков (б) методом Чохральского. ( Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н.)

### 3.2. Метод Вернейля

Кроме зонной плавки, единственным способом, при котором не используются тигли, является метод Вернейля, называемый иначе методом плавления в пламени. Методом Вернейля можно выращивать монокристаллы всех соединений, которые до 2800 градусов плавятся конгруэнтно и во время охлаждения не претерпевают слишком больших структурных изменений.

Метод Вернейля был придуман для выращивания искусственных рубинов. В настоящее время этим методом изготавливают заменители драгоценных камней, которые используются в часовых механизмах и точных приборах. Этот метод годится также для выращивания кристаллов некоторых полупроводниковых окислов. [Шефтель, 1963].

Этот метод заключается в том (рисунок 3), что вещество в виде порошка сыплется из бункера через газовую горелку и попадает на верхний оплавленный торец монокристаллической затравки, медленно опускающейся с помощью специального механизма. Пролетая через кислородно-водородное пламя, частицы шихты оплавляются и попадают в тонкую пленку расплава. Так как затравка медленно опускается, то пленка расплава кристаллизуется с нужной скоростью, постоянно пополняясь сверху. При согласованном расходе шихты, водорода и кислорода и скорости опускания затравки толщина пленки поддерживается практически постоянной. [Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., 1980].

#### **Преимущества метода Вернейля:**

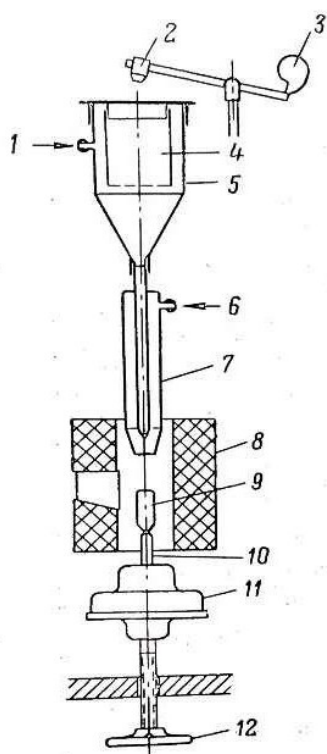
- 1) Не требуется тигельного материала, поэтому кристаллы не могут быть загрязнены соприкосновением со стенками.
- 2) Температура определяется только степенью нагрева, а не устойчивостью тигельного материала.

3) Конструкция горелки позволяет изменять термические условия и одновременно влиять на размеры кристаллов, в других случаях для этого необходимы печи сложной конструкции.

4) Нет необходимости в затравочных кристаллах, хотя они часто применяются для экономии времени и материала.

5) Благодаря постоянному прямому наблюдению можно управлять процессом роста, который протекает с высокой скоростью.

Существенный недостаток этого метода, при низких температурах пламя часто горит беспокойно и им трудно управлять, так как наибольшие изменения состава газа обуславливают сильные изменения температуры. [К.-Т. Вильке, 1968].



1 — впуск кислорода; 2 — молоток; 3 — кулачковый вал; 4 — сосуд для материала с ситовидным дном; 5 — бункер; 6 — впуск водорода; 7 — двухсопловая горелка; 8 — камера горения из огнеупорных камней; 9 — растущий кристалл; 10 — огнеупорный штифт; 11 — перпендикулярно устанавливаемый стол с огнеупорным покрытием; 12 — маховик для установки растущего кристалла по высоте.

Рисунок 3 Разрез современного аппарата Вернейля (Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н.)

### 3.3. Метод Стокбаргера-Бриджмена

Метод Стокбаргера-Бриджмена, или метод направленной кристаллизации, отличается от метода Чохральского тем, что закристаллизовывается весь объем расплава, помещаемого обычно в цилиндрический контейнер. Этот метод прост и позволяет выращивать кристаллы необходимого диаметра подбором соответствующего контейнера. Расплавы помещают в тигель, который опускают через холодную диафрагму. [Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., 1980].

Тигель устроен так, что кристаллизация начинается в суженной его части, благодаря чему образуются затравочные кристаллы, а в итоге – один монокристалл. (Рисунок 4) Для того чтобы выращивался только один кристалл, на дне делают еще одно сужение. В данной установке температура верхней печи составляет 50-80 градусов выше точки плавления, а нижней - 50-80 градусов ниже температуры плавления соответствующего вещества. Перегородка между двумя печами препятствовала распространению теплового излучения. В данном аппарате, конструкция позволяет вести выращивание и в вакууме и в атмосфере инертного газа (азот или аргон). К сожалению этот метод не приемлемый для выращивания кристаллов таких веществ, которые расширяются при затвердевании (германий, кремний и др.). Условия роста такие же как и при вытягивании из расплава. Кристалл будет качественнее при меньшей скорости роста. Обычная скорость установки от 10 до 1 мм\час!!! [К.-Т. Вильке, 1968]

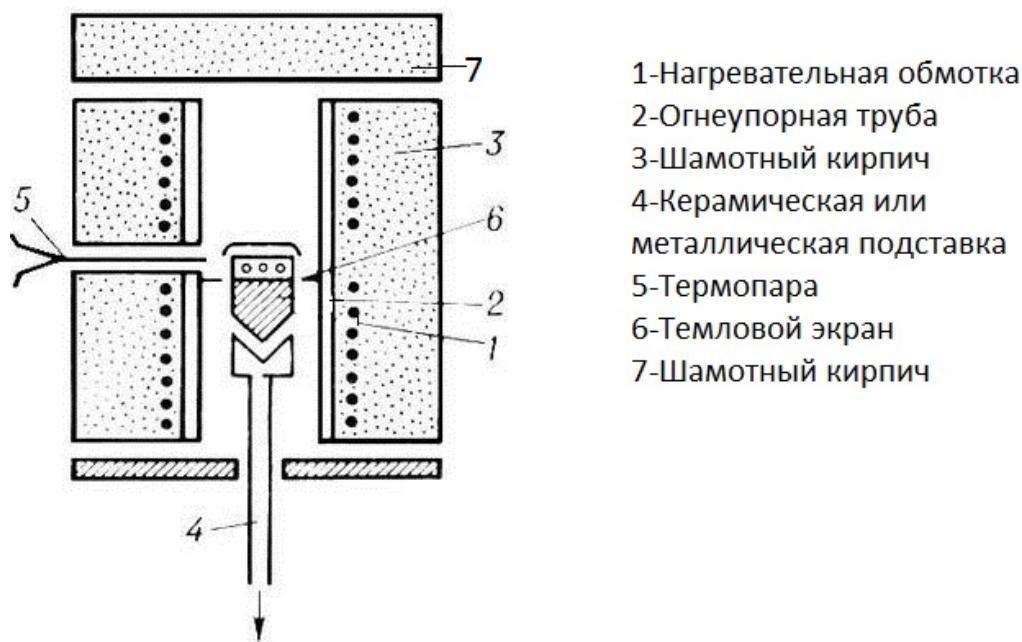


Рисунок 4 Схема аппарата для выращивания монокристалла по методу Стокбаргера-Бриджмена (<http://slovari.yandex.ru/~книги/БСЭ/Монокристалл/>)

#### Глава 4. Выращивание монокристаллов из растворов

Под кристаллизацией из растворов подразумевается рост кристалла, химический состав которого заметно отличается от химического состава исходной жидкой фазы. Растворителями могут быть вода, многокомпонентные водные и неводные растворы, расплавы каких-либо химических соединений. [Шефтель, 1963]

Рост кристаллов из растворов всегда протекает в условиях взаимодействия растворителя с кристаллизующим веществом. [Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., 1980].

При росте кристаллов из растворов из-за присутствия растворителя теоретические прогнозы усложняются. Так как теперь на силы связи решетки идет воздействие от растворителя. Все методы выращивания монокристаллов из растворов основаны на использовании зависимости концентрации  $C$  вещества в растворе от термодинамических параметров. Для выращивания больших монокристаллов нужно большое количество питательной фазы, которую следует добавлять непрерывно небольшим количеством пересыщенного раствора по мере надобности. Способы задания пересыщения, которые являются движущей силой кристаллизации, очень различны. [К.-Т. Вильке, 1968]

Выделяют два условия: стационарные и нестационарные. Нестационарными называют условия кристаллизации, когда пересыщение создается изменением

температуры или же испарением растворителя. Для того, чтобы вырастить кристалл какого-либо вещества нужно иметь кривую растворимости, которая помогает сделать правильный выбор метода выращивания монокристалла. Если же пересыщение достигается тепловой или концентрационной конвекцией раствора, то такие условия кристаллизации называются стационарными. Примером стационарных условий является гидротермальный метод. [Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин Ю.О., Касаткин А.П., 1983]

Типичные дефекты в кристаллах, выращенных из растворов, являются включения матовой среды (замутненные места). Они возникают из-за слишком высокой скорости роста или из-за расслоения раствора. Еще одним дефектом могут быть трещины. Они происходят при плохих трещиноватых затравках. Но еще одной причиной трещин может быть то, что используются затравки, полученные в условиях, не соответствующих условиям роста, то есть изменение температуры и pH. [К.-Т. Вильке, 1968]

#### **4.1. Кристаллизация при испарении растворителя**

Пересыщение в этом методе создается за счет увеличения концентрации растворенного вещества при испарении растворителя до значений, повышающих равновесие. Процесс осуществляется при постоянной температуре в строго изотермических условиях. Преимущественное испарение растворителя происходит «самопроизвольно», если обеспечивается контакт раствора с атмосферой. Скорость испарения легко регулируется температурой раствора. [Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., 1980].

Простейшая установка, в которой пересыщение достигается испарением растворителя, была предложена Джонсеном (рисунок 5). Затравочный кристалл закрепляется в стеклянной пластине, которая укрепляется на мешалке. Скорость испарения регулируется температурой термостата и струей воздуха, который продувается через поверхность раствора, увлажняется и удаляется через отверстие в крышке кристаллизатора. [К.-Т. Вильке, 1968].

При выращивании кристаллов методом испарения растворителя исключаются все неблагоприятные факторы, обусловленные изменением температуры. С другой стороны, испарение растворителя сопровождается обогащением раствора примесями. Второй отрицательный момент метода связан с изменением пересыщения в процессе опыта. Последнее зависит от скорости испарения. В отсутствии затравки, скорость изменения



пересыщения пропорциональна отношению площади испаряющей поверхности к объему раствора. В присутствии затравочных кристаллов процесс выращивания пересыщения регулируется растущим кристаллом, причем чем больше поверхность кристалла, тем интенсивнее она «выбирает» избыток вещества. [Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., 1980].

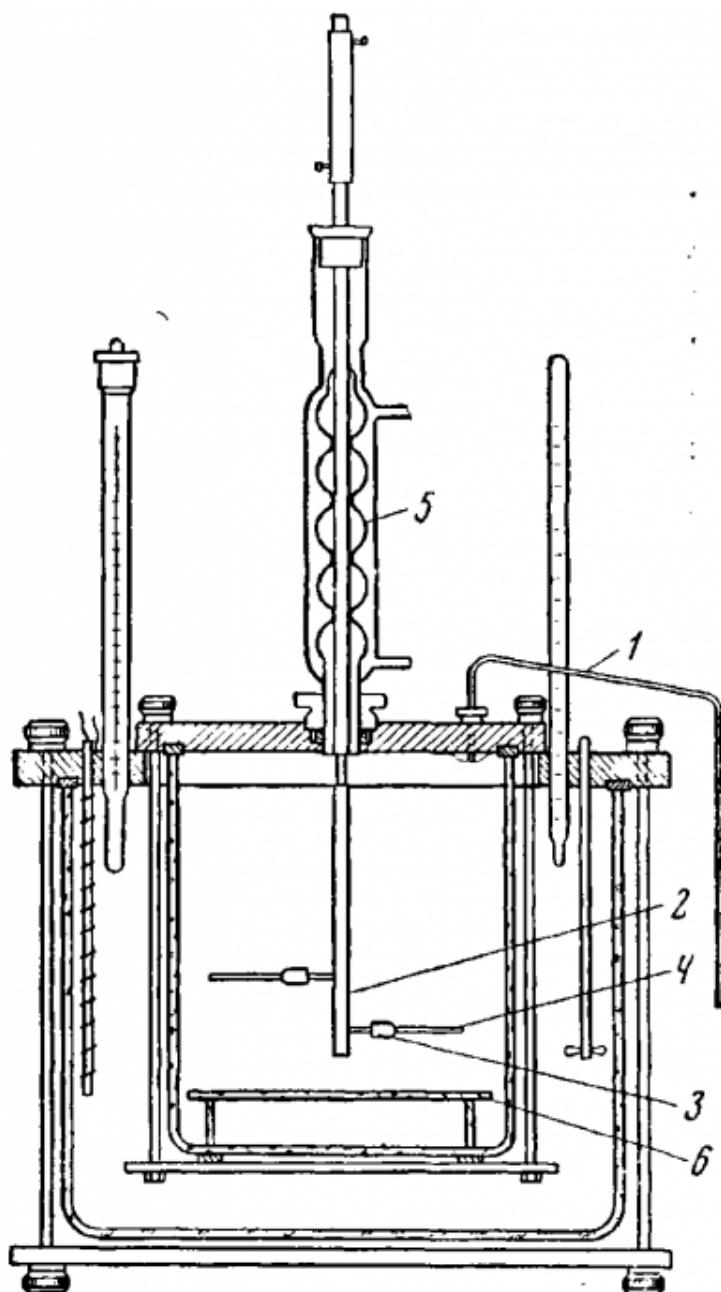
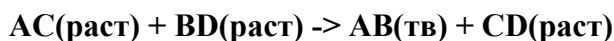


Рисунок 5 Схема термостатированного кристаллизатора: 1-сифон, 2-титановая ось, 3-цанговые зажимы, 4-стержневые затравки, 5-стеклянный шариковый холодильник, 6-ложное дно.(Петров Т.Г., Трейбус Е.Б., Пунин Ю.О., Касаткин А.П.)

## 4.2. Химические реакции и процессы диффузии

Кристаллизация при химической реакции основана на выделении твердых продуктов в процессе взаимодействия растворенных компонентов. Например:



$AC(\text{раст}), BD(\text{раст})$  -являются исходными компонентами

$AB(\text{тв})$  -твердые продукты реакции, которые могут быть выделены в виде кристаллов.

Очевидно, что такой способ кристаллизации возможен лишь в том случае, если растворимость полученного кристалла будет ниже растворимости исходных компонентов.[ Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., 1980].

В аналитической практике чаще всего применяется кристаллизация способом химической реакции. Самые главные факторы в этом способе является закон действия масс и произведение растворимости солей. Кристаллы труднорастворимых соединений получают быстрее, когда меньше концентрация исходных растворов и когда медленнее происходит диффузия.

Обычно скорости подобных реакций велики, а это приводит к пересыщению раствора и появлению осадка, мелкокристаллического. По закону молекулярной диффузии скорость диффузии прямо пропорциональна градиенту концентраций. [К.-Т. Вильке, 1968]

Если вещество в зону кристаллизации поступает диффузионным путем, то становится возможным регулировать скорость реакции. Одним из наиболее действенных путей регулирования скорости диффузии является увеличение вязкости среды. Чаще всего это достигается использованием гелей, а соответствующие методы кристаллизации объединяются термином «кристаллизация в гелях». [ Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., 1980].

### 4.3. Методы температурного перепада

Методы температурного перепада основаны на том, что в кристаллизаторе создаются две области с разными температурами. В одной из них происходит растворение вещества, которое всегда находится в избытке в виде твердой фазы, а в другой – рост кристалла. Для кристаллизации из низкотемпературных водных растворов чаще используются 2 сосуда, соединенных трубками (рисунок 6). Обмен между сосудами происходит как за счет естественной конвекции раствора, так и путем перемешивания при помощи механической мешалки.

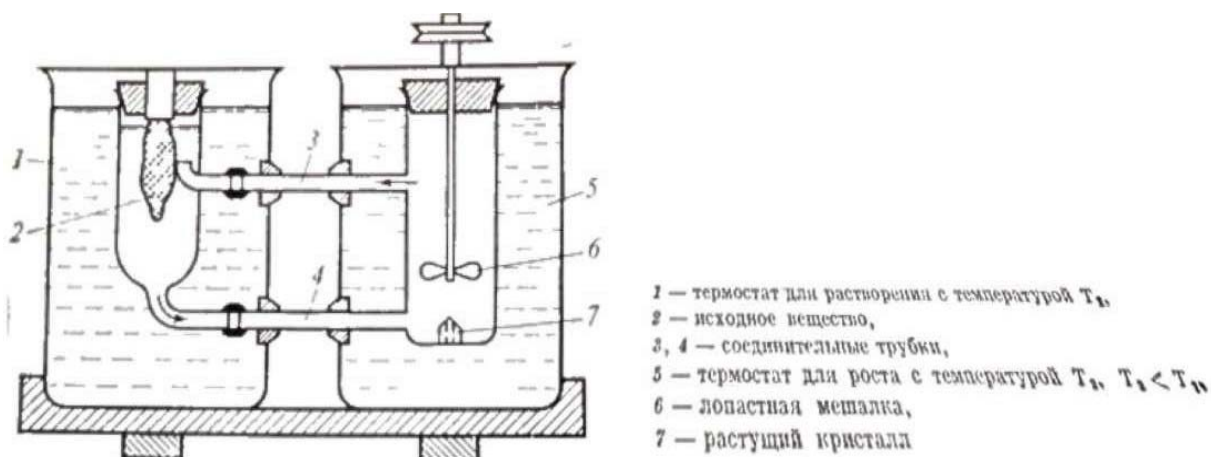


Рисунок 6 Выращивание кристаллов из раствора методом температурного перепада в двухкамерной установке. (Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н.)

В начале опыта в обоих сосудах устанавливают одинаковую температуру и поддерживают ее до полного насыщения раствора. Затем раствор в сосуде для выращивания перегревается на несколько градусов и вводится затравка. После непродолжительной выдержки этот сосуд охлаждается до тех пор, пока не установится требуемая разность температур. При естественной конвекции в описанной установке раствор из камеры растворения по верхней трубке движется в камеру роста, а по нижней – в обратном направлении. Чтобы избежать кристаллизации в узких соединительных трубках, вокруг них можно установить теплоизоляцию или дополнительные нагреватели.

Чтобы заставить раствор течь по нижней трубке в камеру роста можно использовать мешалку. В этом случае происходит режим вынужденной конвекции. [Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., 1980].

#### 4.4. Гидротермальный метод

Разнообразные способы кристаллизации веществ из высокотемпературных водных растворов при высоких давлениях пара раствора объединяют общим термином «гидротермальный способ» выращивания кристаллов.

Термин «гидротермальный» геологического происхождения. Первые попытки искусственного получения кристаллов в гидротермальных условиях были предприняты минералогами с целью изучения условий природного минералообразования. Первые разработки гидротермального метода выращивания монокристаллов были сделаны Сенармоном и Специя. [Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., 1980].

Наиболее распространенной является модификация гидротермального метода, называемая методом перекристаллизации в условиях положительного температурного градиента (рисунок 7). На дне автоклава, нагреваемого снизу и охлаждаемого сверху, размещается растворимое вещество – шихта. Над ней расположены затравки (пластины, выпиленные по определенному направлению из кристалла выращиваемого вещества). В автоклаве создается разность температур (нижняя зона более горячая), чему способствует диафрагма – перегородка с отверстиями, разделяющая верхнюю и нижнюю зоны. Раствор циркулирует между гранулами шихты, насыщаясь веществом выращиваемого кристалла. Одновременно происходит нагревание гидротермального раствора. Горячий (и потому – более легкий) раствор поступает в верхнюю часть автоклава, где остывает. [ [http://museion.ru/material/data1/2.1/vyrashivanie\\_gidroterm.html](http://museion.ru/material/data1/2.1/vyrashivanie_gidroterm.html)]

Гидротермальный метод выращивания кристаллов используется для выращивания кристаллов, которые трудно или невозможно вырастить другими методами, так как наиболее близко имитирует процессы образования минералов в природе. [ [http://museion.ru/material/data1/2.1/vyrashivanie\\_gidroterm.html](http://museion.ru/material/data1/2.1/vyrashivanie_gidroterm.html)]

Его отличают: наличие водной среды, температуры выше 100 С и давления выше атмосферного. При гидротермальном методе за счет высоких температур, давлений,

введения минерализатора (хорошо растворимое соединение) достигаются условия, позволяющие перевести в растворимое состояние кристаллизуемое вещество и обеспечить необходимо пересыщение раствора и кристаллизацию соединения. Гидротермальный метод позволяет выращивать кристаллы соединений, обладающих высокими температурами плавления при температурах более низких.  
 [http://dic.academic.ru/dic.nsf/es/82502/МЕТОДЫ]

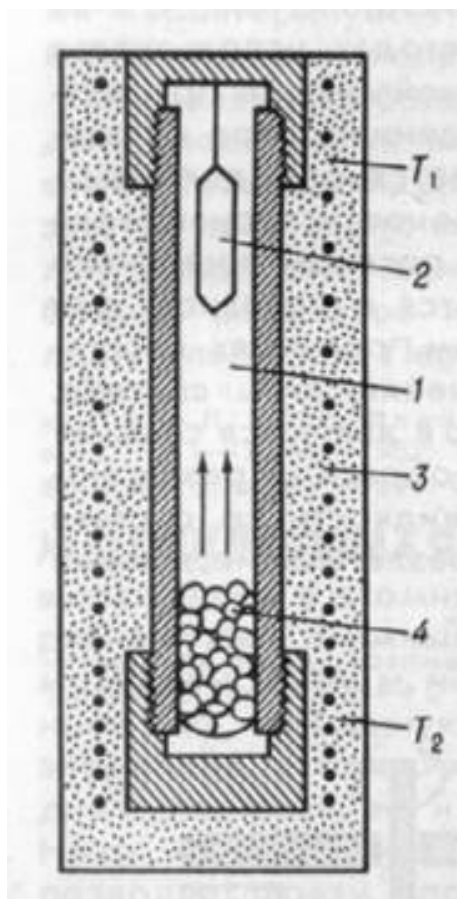


Рисунок 7. Схема автоклава для гидротермального синтеза:

- 1 - раствор
  - 2 - кристалл
  - 3 - печь
  - 4 - вещество для кристаллизации
- ( $T_1 < T_2$ ).

([http://museion.ru/material/data1/2.1/vyrashivanie\\_gidroterm.htm](http://museion.ru/material/data1/2.1/vyrashivanie_gidroterm.htm))  
 1)

Гидротермальный метод оказался чрезвычайно перспективным как при поиске соединений с определенными физическими свойствами, так и при решении другой задачи, а именно, при систематическом физико-химическом исследовании сложных многокомпонентных систем в условиях повышенных температур и давлений. [Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., 1980].

Поскольку гидротермальная кристаллизация осуществляется при относительно низких температурах, значительно ниже температуры плавления, в выращенных кристаллах отсутствуют сильные термические напряжения и неравномерное распределение примесей. Дефекты кристаллов связаны с качеством затравки и условиями

роста кристалла. [Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., 1980].

## **Глава 5. Выращивание монокристаллов из газовой фазы**

Многочисленные методы кристаллизации из паровой(газовой) фазы получили в последнее время бурное развитие в связи с потребностями новой техники, прежде всего электроники. [Шефтель, 1963]

При выращивании монокристаллов из газовой фазы образуются небольшие кристаллы. Размеры кристаллы ограничиваются :

- 1) невысокими возможностями газа как транспортного средства;
- 2) отводом теплоты кристаллизации, которая накапливается на поверхности кристалла;
- 3) возникновением турбулентных газовых потоков вокруг кристалла.

Для выращивания кристалла из газовой фазы нужно уметь управлять температурами источника пара, который доставляет материал для растущего кристалла. Степень пересыщения зависит от разности температур между источниками пара. Если эта разность небольшая, то происходит образование новых зародышей. А если разница большая – дендритный рост.

Дендриты- это расщепленные скелетные кристаллы. Дендрит представляет собой расходящееся в стороны образование, которое возникает при слишком быстрой или стесненной кристаллизации. При дендритном росте ребра и вершины кристалла расщепляются по определенным законам.[ <http://mindraw.web.ru/cristall8.1.htm>]

Первоначальная концентрация примесей исходного вещества уменьшается из-за процесса самоочистения во время роста кристалла. Так как при выращивании из газовой фазы возможны образования лишь мелких кристаллов, то этот процесс используют только когда рост в другой среде не возможен. Зато лишь при этом процессе возможно образование монокристаллических пленок. Эти прозрачные слои используются для изготовления светящихся экранов в электронных микроскопах и поляризаторов в оптических приборах. [К.-Т. Вильке, 1968]

Кристаллизация монокристаллов из паров имеет много плюсов.

1)Рост может происходить при низких температурах, что приводит к образованию кристаллов с меньшим количеством дефектов.

2)Требуется простая аппаратура для выращивания монокристаллов, которая должна лишь поддерживать температурные условия.

3)Отпадает необходимость механического движения кристалла.

4)Легко регулировать стехиометрический состав соединения.

5)При выращивании из паров есть возможность получить кристаллы с правильной огранкой и совершенными поверхностями граней. [Шефтель, 1963]

## Глава 6. Выращивание кристаллов при повышенных давлениях

Под действием высокотемпературных паров образуются хорошо ограненные кристаллы (известковый шпат, кварц, полевой шпат, цеолит и др. силикаты). Механизм простых гидротермальных реакций похож с механизмом перекристаллизации. Он состоит из трех ступеней:

- 1) растворение исходных веществ (разложение веществ);
- 2) образование зародышей новых фаз;
- 3) рост новых фаз.

Этот ход реакции можно заметить в любом гидротермальном методе. В таком методе выращивания кристаллов есть свои недостатки, например, изменение концентрации растворов и рост кристаллов нельзя измерить напрямую и наблюдать.

В настоящее время гидротермальные процессы широко используются в промышленности, так как они ускоряют ход реакции. Область давления и температуры ограничены снизу давлением  $p=1$  атм. и  $T=100$  градусов, а сверху давление и температура не ограничены.

К сожалению, растворимость при высоких температурах и давлениях можно исследовать с гораздо меньшей точностью, чем при нормальных условиях. [Вильке К.-Т., 1968]



## Глава 7. Кристаллизация из твердой фазы

Кристаллизация из твердого состояния не получила такого широкого применения, как кристаллизация из жидкого состояния.

Кристаллизация из твердой фазы – это рекристаллизация. Термин рекристаллизация означает повторный рост зерен. Этот процесс отличается от выращивания кристаллов из растворов и паров тем, что на грани не попадают молекулы.

Рекристаллизация проходит в следующие этапы:

- 1) первичная рекристаллизация;
  - а) образование ядер;
  - б) рост ядер;
- 2) увеличение ядер (собирательная кристаллизация);
- 3) вторичная рекристаллизация.

К первичной рекристаллизации относится образование новых ядер в деформированном материале и их рост до соприкосновения. Скорость образования ядер зависит от примесей и материала. При увеличении ядер кристаллическая структура огрубляется из-за перемещения границ зерен. Из-за перемещения границ зерен, рост кристалла можно остановить или даже изменить направление роста. Скорость движения границ зерен изменяется с изменением температурой (чем температура выше, тем скорость больше), по этой причине о скорости роста кристалла очень трудно говорить. Каждая степень деформации имеет свою критическую температуру. Первичная рекристаллизация развивается в деформированных металлах и тонкоизмельченных порошках. [Энциклопедический словарь, 2005]

Для того чтобы получить крупный монокристалл нужно получить равномерную тонкозернистую структуру материала. Этого можно добиться благодаря отжигу.

Но есть процесс, который происходит при более низкой температуре и соперничает с первичной рекристаллизацией. Это полигонизация. Температура полигонизации на

несколько сотен градусов ниже. Самым важным условием полигонизации является наличие деформации изгиба.

Вторичная рекристаллизация появляется при длительной высокотемпературной обработке материала. В итоге появляется крупнозернистая структура, которая приводит к «термического старению». Неправильный рост кристаллов может вызвать преждевременное разрушение изделия или снизить прочность. [К.-Т. Вильке, 1968]

## **Заключение**

Итак, в данной работе была представлена лишь малая часть того, что известно о кристаллах и о методах их выращивания в настоящее время. Вопросы роста кристаллов стали актуальны из-за того что потребность в кристаллах резко возросла. Мы применяем кристаллы в полупроводниках, оптической сфере, ювелирной. Сейчас большинство кристаллов выращиваются искусственно.

Кристаллы выращивают из паров, растворов, расплавов, из твердой фазы, и при повышенных давлениях. Но основными методами на данный момент являются методы выращивания из расплава и растворителей и из газовой фазы.

## Список использованной литературы

- 1) Бакли Г., Рост кристаллов, пер. с английского языка М.А.Кулакова, Издательство иностранной литературы, Москва, 1954 год, с.-407
- 2) Вильке К.-Т., Методы выращивания кристаллов, перевод с немецкого Л.А.Рейхерта, издательство «Недра», Ленинградское отделение, 1968 год, с.-423
- 3) Кантор Б.З, Минерал рассказывает о себе, издательство «Недра», Москва, 1985 год, с.-165.
- 4) Лодиз Р. А., Паркер Р. Л., Рост монокристаллов, перевод с английского языка под ред. А. А. Чернова и А. Н. Лобачева, издательство «Мир», Москва, 1974, с.- 540.
- 5) Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин Ю.О., Касаткин А.П., Выращивание кристаллов из растворов, издательство «Недра», Ленинград, 1983 год, с.-200
- 6) Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н, Современная кристаллография (том III). Образование кристаллов, издательство «Наука», Москва, 1980 год, с.-407
- 7) Большой энциклопедический словарь, издательство «АСТ», Москва, 2005, с.-1248
- 8) Процессы роста и выращивания монокристаллов, Перевод с английского, под редакцией Шефтеля, издательство Иностранной Литературы, Москва, 1963 год, с.-530
- 9) <http://slovari.yandex.ru/~книги/БСЭ/Монокристалл/>
- 10) <http://dic.academic.ru/dic.nsf/es/82502/МЕТОДЫ>
- 11) [http://museion.ru/material/data1/2.1/vyrashivanie\\_gidroterm.html](http://museion.ru/material/data1/2.1/vyrashivanie_gidroterm.html)
- 12) <http://mindraw.web.ru/cristall8.1.htm>