

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра химии

О.Н. Каныгина, Л.Н. Гусловская

КРИСТАЛЛЫ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Методические указания

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательной программе высшего образования по направлению подготовки 04.04.01 Химия

Оренбург
2018

УДК 548(076.5)
ББК 24.5я7
К19

Рецензент – доцент, кандидат физико-математических наук А. Г. Четверикова

Каныгина, О. Н.

К19 Кристаллы, кристаллизация: методические указания / О. Н. Каныгина
Л. Н. Гусловская; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург : ОГУ, 2018.

Методические указания «Кристаллы, кристаллизация», предназначенные для обучающихся в академической магистратуре по направлению подготовки 04.04.01 Химия, относятся к дисциплине «Физическая химия твердого тела» и состоят из двух разделов. В первом разделе методических указаний изложены теоретические основы процессов кристаллизации, свойственные реальным кристаллам.

Второй раздел составляют: лабораторные работы, вопросы для подготовки и список литературных источников, необходимый для выполнения и интерпретации эксперимента.

Методические указания дополнены приложениями, в которых представлены наглядные иллюстрации.

УДК 548(076.5)
ББК 24.5я7

© Каныгина О. Н.,
Гусловская Л. Н., 2018
© ОГУ, 2018

Содержание

1 Кристаллы, кристаллизация	4
1.1 Общие сведения, положения, термины.....	4
1.2 Формы кристаллов	6
1.3 Методы выращивания кристаллов	20
2 Лабораторные работы	22
2.1 Лабораторная работа № 1 Изучение процесса кристаллизации	22
2.2 Лабораторная работа №2 Получение дендритных кристаллов.....	24
2.3 Вопросы для подготовки	26
Список использованных источников	27
Приложение А (рекомендуемое) Кристаллы.....	29
Приложение Б (справочное) Жидкие кристаллы	31
Приложение В (справочное) Элементарные ячейки Браве.....	32

1 Кристаллы, кристаллизация

1.1 Общие сведения, положения, термины

Твердым телом называется агрегатное состояние вещества, характеризующееся стабильностью формы и характером теплового движения атомов, совершающих малые колебания, не нарушающие равновесного положения системы. По структурному признаку различают: аморфные, кристаллические и нанодисперсные твердые вещества.

Нанодисперсные твердые вещества – особое состояние веществ, размер частиц которых соизмерим с молекулярными размерами, от 3 до 50 нм, обладают уникальными свойствами, зачастую существенно отличающимися от свойств того же вещества в конденсированной фазе [1].

Аморфные вещества – это вещества в конденсированном состоянии, структура которых имеет *ближний* порядок и не имеет *дальнего* порядка, характерного для кристаллических структур. Они, как правило, обладают *изотропией* свойств, то есть не обнаруживают различных свойств в разных направлениях, не имеют определенной точки плавления: при повышении температуры аморфные тела постепенно размягчаются и выше температуры стеклования переходят в жидкое состояние. Согласно классическим представлениям, кристаллическое состояние является устойчивым состоянием твёрдого тела (с минимумом потенциальной энергии). Аморфное тело метастабильно и с течением времени должно перейти в кристаллическое состояние, однако время кристаллизации часто столь велико, что метастабильность вовсе не проявляется.

Дальний и ближний порядок – это упорядоченность в расположении структурных частиц вещества (атомов, молекул, ионов). Упорядоченность на расстояниях, сравнимых с межатомными, называют *ближним* порядком, если же упорядоченность повторяется на неограниченно больших расстояниях, то говорят о *дальнем* порядке.

Кристаллические вещества – твердые тела, в которых атомы расположены закономерно, образуя трёхмерно-периодическую пространственную укладку – кристаллическую решётку. *Ближний порядок* в кристаллических соединениях характеризуется фрагментом структуры, называемым элементарной кристаллической ячейкой. Регулярное повторение элементарной ячейки при переносе (трансляции) вдоль пространственных координат обеспечивает *дальний порядок* в кристаллах.

Кристаллами называют твердые тела, обладающие упорядоченной трехмерно-периодической пространственной атомной структурой (дальним порядком), имеющие фиксированную температуру плавления. Большие природные кристаллы с правильной огранкой – *монокристаллы* – известны тысячи лет. Некоторые из них обладают поразительной степенью чистоты и совершенства строения, добиться которых в лаборатории ученые смогли только в последние годы.

Кристаллы в природе растут в виде многогранников с плоскими гранями и прямыми ребрами (*макроскопический* уровень наблюдения). Для этого уровня сформулированы основные эмпирические законы [3] геометрической кристаллографии:

- *закон плоскогранности и прямореберности* (связь внутреннего строения и внешней формы кристаллов),
- *закон постоянства двугранных углов* (углы между соответствующими гранями кристаллов одного и того же вещества постоянны при данных температуре и давлении);
- *закон рациональных отношений параметров* (закон Гаюи): двойные отношения параметров (отрезков), отсекаемых двумя любыми гранями кристалла на его трех пересекающихся ребрах, равны отношениям небольших целых чисел.

Кристаллическое вещество может находиться в поли- или монокристаллическом состоянии. Отдельные кристаллы, не содержащие границ раздела, являются монокристаллами. *Монокристалл* построен, как правило, из

элементарных ячеек и характеризуется единой ориентацией кристаллографических осей. Монокристаллы отличаются высокой степенью упорядоченности, то есть малой дефектностью. По строению их разделяют на пластинчатые, фибриллярные, глобулярные виды. Для монокристаллов характерна анизотропия (неодинаковость) свойств в разных направлениях. Анизотропия монокристалла является следствием упорядоченного размещения частиц в узлах кристаллической решетки. Это относится к, так называемым, векторным свойствам типа - электропроводность, теплопроводность, прочность и ряд других. Например, теплопроводность кристалла неодинакова по всем направлениям; по некоторым плоскостям (плоскостям спайности) кристалл легко колется, тогда как по другим направлениям, прочность кристалла на сдвиг может оказаться весьма высокой (у металлов анизотропия не всегда резко выражена). Скалярные свойства монокристаллов (внутренняя энергия, теплоемкость, плотность и др.) не зависят от направления.

1.2 Формы кристаллов

Форма монокристалла обусловлена его атомнокристаллической структурой и условиями кристаллизации. Как правило, при равновесных условиях, кристаллы имеют естественную внешнюю форму правильных симметричных многогранников, основанную на их внутренней структуре, то есть на одном из нескольких определенных регулярных расположений, составляющих вещество частиц (атомов, молекул, ионов). Они характеризуются определенной температурой плавления (разложения), при переходе через которую свойства веществ меняются скачкообразно. Часто монокристалл приобретает хорошо выраженную естественную огранку, в неравновесных условиях кристаллизации огранка проявляется слабо. Равновесная форма кристалла достигается только в равновесных условиях, то есть при бесконечно медленном процессе. Для его ускорения можно использовать малые колебания температуры, когда раствор становится то

пересыщенным, то недосыщенным и кристалл, попеременно, то растет, то растворяется.

При ближайшем рассмотрении оказывается, что большинство твердых материалов находится в поликристаллическом состоянии, то есть состоят из множества различно ориентированных мелких монокристаллов, сцепленных между собой межмолекулярными силами. В поликристаллическом веществе, как правило, разное ориентирование зерен приводит к статистическому усреднению свойств в разных направлениях и такое твердое тело в целом оказывается изотропным.

Характерной особенностью кристаллов являются *анизотропия* и *симметрия*, проявляющиеся на среднем, *мезоуровне*, для изучения которых требуются оптические микроскопы и несложные приборы. Примером анизотропных структур являются *жидкие кристаллы* – особое состояние некоторых органических веществ, сочетающее присущую жидкости текучесть с анизотропией ряда свойств, характерной для кристаллов. Жидкокристаллическое состояние – промежуточное между кристаллическим и обычным жидким, может существовать в разных формах, образующихся при изменении температуры или в растворах. Причина образования жидких кристаллов – существенно, анизотропная форма его молекул (цепочечная или плоская), что определяет приблизительно параллельность их укладки. Различают три основных типа жидких кристаллов: смектические, нематические, холестерические (Приложение Б, таблица Б.1). Жидкокристаллическая упорядоченность наблюдается в *доменах* размером от 10^{-2} до 10^{-1} мм.

Свойства кристаллов обусловлены закономерностями расположения частиц, из которых состоят кристаллы: атомов, ионов или молекул, обычно имеющих размеры менее 10 нм. Расстояния между частицами в большинстве случаев также составляют нанометры; на 1 мкм приходится 10^7 частиц. Для изучения структуры на самом высоком уровне (*микро-* или *нано-*) используют методы рентгенографии, электронной микроскопии и сложное специальное оборудование.

Внутреннее строение и пространственную симметрию кристаллов изучает структурная кристаллография. Наиболее сильное развитие эта область знаний

получила после открытия в 1912 г. *рентгеноструктурного анализа*. Основной теоретической базой структурной кристаллографии являются *кристаллическая решетка* и *пространственные группы симметрии*, основными экспериментальными методами – *дифракционные методы* и *структурный анализ*. В построении структуры кристалла особое значение имеет *структурная единица (structure unit)* – стабильный обособленный фрагмент структуры (обычно связанный наиболее прочными связями): атом, ион, молекула, полимерная цепь, слой, каркас и так далее.

Структурными единицами кристалла являются элементарные ячейки – параллелепипеды. Кратчайшее из возможных расстояний между одинаковыми точками в ряду называется *элементарной трансляцией* или *периодом идентичности*. Одинаковые точки, связанные между собой трансляциями a , называются *узлами ряда*. Параллелограмм, вершинами которого являются узлы рядов a , b , c , а углы между узловыми рядами составляют α , β , γ , называется *элементарной ячейкой* [5, 9, 12, 13, 14]. *Кристаллическая решетка* образуется путем бесконечной трансляции элементарных ячеек в пространстве. Объем и строение элементарной ячейки являются для данной решетки величинами постоянными. Пространственную решетку можно определять тремя способами:

- как тройку элементарных некопланарных трансляций;
- как систему эквивалентных точек, преобразующихся друг в друга с помощью трех основных трансляций;
- как систему одинаковых параллелепипедов, которые плотно заполняют пространство и могут совмещаться друг с другом с помощью трех основных трансляций. В общем случае, $a \neq b \neq c$ и $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$.

Нельзя смешивать понятия «*кристаллическая структура*» и «*кристаллическая решетка*». Первый термин относится к реальной картине атомного строения кристалла, второй – к геометрическому образу, описывающему трехмерную периодичность в размещении атомов (или иных частиц) в кристаллическом пространстве. Различие между ними вытекает хотя бы из того, что существует огромное количество разнообразных кристаллических структур,

которым соответствует всего лишь семь сингоний (таблица 1) и 14 решеток Браве (Приложение В, рисунок В.1) [1-6].

Монокристаллы обладают особыми физическими свойствами. Например, алмаз и боразон – предельно тверды, флюорит – прозрачен в широком диапазоне длин волн, кварц – пьезоэлектрик. Монокристаллы способны менять свои свойства под влиянием внешних воздействий (света, механических напряжений, электрических и магнитных полей, радиации, температуры, давления), что определяет их использование в качестве различных преобразователей в радиоэлектронике, квантовой электронике, акустике, вычислительной технике и других областях производства и науки [7, 8].

Таблица 1 – Сингонии кристаллов

Наименование сингоний	Соотношение между периодами	Соотношение между осевыми углами
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ромбоэдрическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Первоначально в науке и технике использовались природные монокристаллы, но их запасы ограничены, качество не всегда достаточно высокое. К тому же многие

ценные свойства были найдены только у синтетических кристаллов, потому возникла необходимость их получения (искусственного выращивания монокристаллов). Исходное вещество для выращивания монокристалла может быть: в твердом (в частности, в порошкообразном), жидком (расплавы и растворы), газообразном, парообразном и плазменном состояниях. Чаще всего кристаллы выращивают из жидкой фазы раствора, расплава или пара. Для кристаллизации (образования кристаллической решетки) необходимо нарушение термодинамического равновесия в так называемой маточной среде – пересыщение раствора или пара, переохладение расплава и так далее.

Кристаллизация – фазовый переход вещества из состояния переохлажденной или перенасыщенной жидкой среды в кристаллическую фазу с меньшей свободной энергией [9].

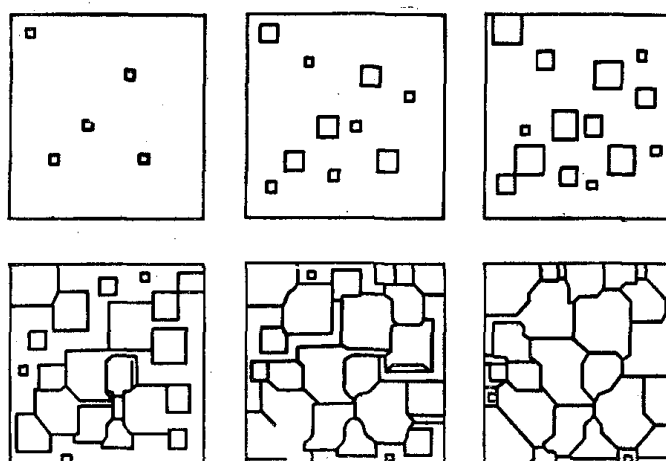


Рисунок 1 – Схема кристаллизации (последовательные этапы)

Для того чтобы кристалл начал расти из пара, жидкости или твердой фазы, необходимо образование зародыша кристаллизации, после чего происходит спонтанное отложение вещества на нем, растут и развиваются отдельные грани, образующие кристаллический многогранник (рисунок 1). При достижении некоторого предельного, для данных условий, критического переохлаждения или перенасыщения в жидкости или паре возникает множество мелких кристалликов, называемых *зародышами* кристаллизации. Критическое переохлаждение

(перенасыщение) зависит от температуры, концентрации состава среды, от ее объема, присутствия в ней посторонних частиц – *центров кристаллизации* (пылинок, кристаллитов другого вещества), на которых образуются зародыши. Процесс кристаллизации определяется скоростью возникновения центров кристаллизации (числом зародышей n , возникающих в единице объема за единицу времени). Процесс кристаллизации начинается с образования кристаллических зародышей (центров кристаллизации) и продолжается в процессе роста их числа и размеров. Пока образовавшиеся кристаллы растут свободно, они имеют правильную геометрическую форму, но при столкновении, их правильная форма нарушается и рост продолжается только там, где есть свободный доступ «питающей» жидкости. В результате растущие кристаллы, имеющие вначале правильную форму, после затвердевания получают неправильную и называются кристаллитами или зернами.

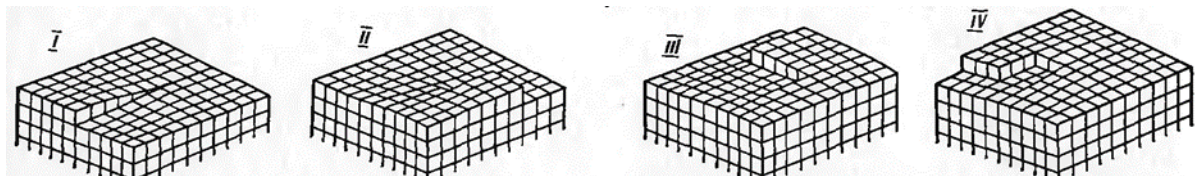
Минимальный размер зародыша R , способного к росту, называется критическим. Образованию зародышей способствует флуктуация энергии в расплаве. Чем больше скорость образования зародышей и чем больше скорость их роста, тем быстрее идет кристаллизация и получаются мельче зерна. Чаще всего источниками зародышей являются примеси или легирующие (специально введенные) элементы. Такое образование зародышей называют *гетерогенным*. Использование специально вводимых в жидкий металл примесей называется *модифицированием* микроструктуры. В процессе затвердевания кристаллы могут приобрести различную форму, чаще всего образуются дендриты, столбчатые кристаллы.

В молекулярно-кинетической теории роста кристаллов рассматривается работа «повторяемого шага», то есть элементарного процесса присоединения единичных частиц (атомов, молекул, ионов) к поверхности кристалла. При этом полагают, что процесс роста осуществляется как ряд последовательных повторяемых шагов. Считают, что поверхность кристалла плоская, рост происходит при незначительном пересыщении, а работа присоединения частицы в структуре равна сумме энергий ее взаимодействия с соседними частицами. Энергия повторяемого шага, то есть присоединения частицы составляется из энергий трех

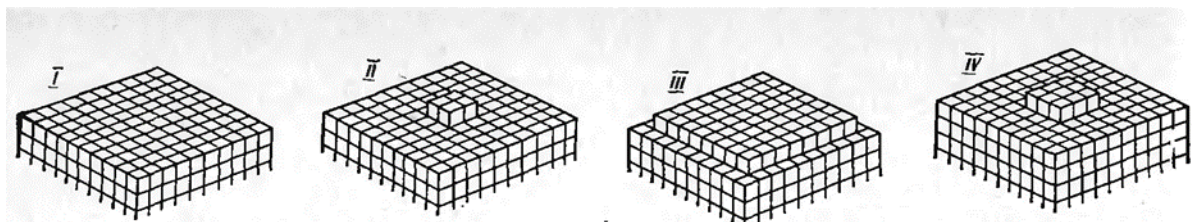
процессов смысл которых показан на рисунке 2: а) 1 – частица отлагается в произвольном месте, 2 – частица начинает новую цепочку частиц, 3 – продолжает начатую цепочку на поверхности.



а



б



в

Рисунок 2 – Рост кристалла: а) присоединение частицы к поверхности совершенного кристалла, б) слоисто-спиральный рост совершенной грани кристалла, путем присоединения частицы к незарастающей ступеньке на выходе винтовой дислокации, в) рост совершенной грани кристалла путем разрастания двумерного зародыша; I–IV – последовательные стадии роста

Из всякой двумерной сетки кристаллической решетки может быть получена грань кристалла, но не всякая возможная грань является реальной. На растущем кристалле образуются лишь немногие грани с малыми индексами, а не все

возможные. Образование грани тем более вероятно, чем меньше скорость ее роста, в свою очередь, скорости роста зависят от типа грани. Скорость роста можно изменить, меняя состав среды, из которой растет кристалл. Например, для кристаллов NaCl, растущих из чистого водного раствора, скорости роста граней имеют такую последовательность, при которой кристаллы вырастают в форме кубов, а остальные грани образуются чрезвычайно редко. Если же добавить в водный раствор NaCl малое количество примеси мочевины, то соотношение скоростей роста меняется и кристаллы вырастают в форме октаэдров, грани при этом уже не образуются.

Обычно, скорость роста кристаллов измеряется в мм/с, вычисляется по формуле:

$$v = \frac{h}{t}, \quad (1)$$

где h – величина выросших кристаллов, мм.;

t – время роста, с.

Мгновенная скорость определяется как:

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta h}{\Delta t} \quad (2)$$

При равновесии монокристалла с раствором его форма определяется теоремой Вульфа, согласно которой, равновесная форма монокристалла характеризуется тем, что его грани удалены от некоторой точки (точки Вульфа) на расстояния, пропорциональные поверхностным натяжениям граней:

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \dots = \frac{\sigma_N}{h_N} = c = const, \quad (3)$$

где $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_N$ – удельные поверхностные свободные энергии граней, называемые для краткости поверхностными натяжениями граней;

h_1, h_2, h_N – их соответствующие расстояния до точки Вульфа.

Стремление кристалла принять равновесную форму, определяемую теоремой Вульфа, с увеличением размера кристалла уменьшается, так что практическое значение теоремы относится, прежде всего, к малым кристаллам.

Если для некоторой грани $\frac{\sigma_i}{h_i} > c$, то она будет растворяться, если же $\frac{\sigma_i}{h_i} < c$, то такая грань будет нарастать, причем скорости v_i роста кристалла (при приближении к равновесию) по нормали к разным граням, пропорциональны удельным поверхностным энергиям этих граней:

$$v_i = \frac{h_i}{t}, \quad h_i = \frac{\sigma_i}{c}, \quad v_i \sim \sigma_i. \quad (4)$$

Из (3) и (4) можно заключить:

$$\frac{v_1}{h_1} = \frac{v_2}{h_2} = \dots = \frac{v_N}{h_N} = c = const. \quad (5)$$

Соотношение (5) в ряде случаев, позволяет оценить, насколько процесс роста кристалла близок к равновесному.

Простейшая форма кристалла – многогранник, причем размеры граней в значительной мере зависят от условий кристаллизации, отсюда – пластинчатые, игольчатые, нитевидные и другие формы кристаллов (Приложение А) [16]. При росте простых ограненных кристаллов из неподвижного раствора (без перемешивания) пересыщение выше у вершин и ребер кристалла и меньше в центральных частях грани. Поэтому вершины становятся ведущими источниками слоев роста. Если пересыщение над центральными участками граней достаточно мало, то вершины обгоняют центры граней. Плоская грань перестает существовать – возникают скелетные и *древовидные (дендритные)* кристаллы (рисунок 3).

Дендрит (от греч. Δένδρον – дерево) – сложнокристаллическое образование древовидной ветвящейся структуры, возникающее при ускоренной или стеснённой

кристаллизации в неравновесных условиях, когда кристалл расщепляется по определённым законам [11].

Дендриты могут быть трёхмерными объёмными или плоскими двумерными, часто образуются при кристаллизации металлов, относясь к объёмным дефектам. Максимальная скорость роста кристаллов наблюдается по тем плоскостям и направлениям, которые имеют наибольшую плотность упаковки атомов. При дендритной кристаллизации зародыши развиваются с разными скоростями в разных кристаллографических направлениях.

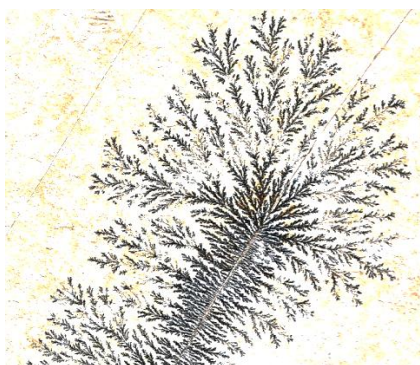


Рисунок 3 – Дендритные кристалла (справа кристаллы серебра)

Дендритообразование характерно для веществ, имеющих большую скорость кристаллизации. Максимальный рост кристаллитометаллов и сплавов с кристаллической решеткой происходит по взаимоперпендикулярным направлениям, соответствующим октаэдрическим осям. В результате образуются ветви – оси дендрита первого порядка, расходящиеся от центра кристаллизации под определенными углами. От осей первого порядка под определенным углом начинают расти поперечные ветви – оси второго порядка, а от них – оси третьего порядка и так далее. В металлическом расплаве формируется остов древовидной формы – будущий кристаллит. Остающаяся часть расплава между дендритными ветвями кристаллизуется, постепенно наслаиваясь на ветви. В последнюю очередь идет кристаллизация в участках между осями дендрита. Размеры дендритных ветвей

зависят только от одного фактора – скорости охлаждения в интервале температур кристаллизации. Соседние ветви дендритов могут быть разориентированы на несколько градусов из-за их изгибов и смещения при кристаллизации. Каждый дендрит растет от одного центра кристаллизации, что подтверждается кристаллографической ориентировкой всех его ветвей: весь дендрит со своими ветвями представляет собой монокристалл [15].

Кристаллы – дендриты ещё недостаточно изучены, хотя имеют большое значение. В металлургии они встречаются как трёхмерные или объёмные дефекты – макродефекты, которые представляют собой изолированные в кристалле участки. В медицине форма дендритов некоторых кристаллов используется для диагностических целей.

При росте кристалл из вязкой среды часто образуются *сферолиты* – радиально-лучистые агрегаты монокристалльных волокон или кристаллитов. Так кристаллизуется графит, выделяющийся в чугунах, возникают кристаллизационные зародыши в стекле «зарухание стекла» – брак стекольного производства, так очень часто кристаллизуются органические соединения. Медленный рост кристаллов и отжиг увеличивает вероятность образования *сферолитных структур*, а закалка – уменьшает.

Кристаллизация из расплава в равновесном состоянии (без деформации), как правило, приводит к образованию сферолитных структур (рисунок 5) по схеме, показанной на рисунке 4. При охлаждении расплава из кристаллита (1), являющегося центром кристаллизации, образуются лучеобразные фибриллы (3), состоящие из множества, упакованных ламелен. Фибриллы, разрастаясь в радиальном направлении и в ширину за счет боковых ответвлений, образуют сферообразные структуры. Естественно, при образовании сферолитов могут возникать дефектные кристаллические области (2, 4), которые располагаются между фибриллами или в межламелярном пространстве непосредственно в фибрилле.

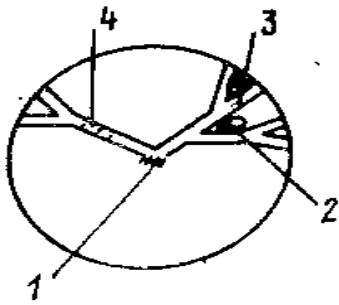


Рисунок 4 – Схема образования сферолита: 1–зародыш кристаллизации, 2 – аморфная область; 3 – фибриллы; 4 – аморфные участки фибриллы

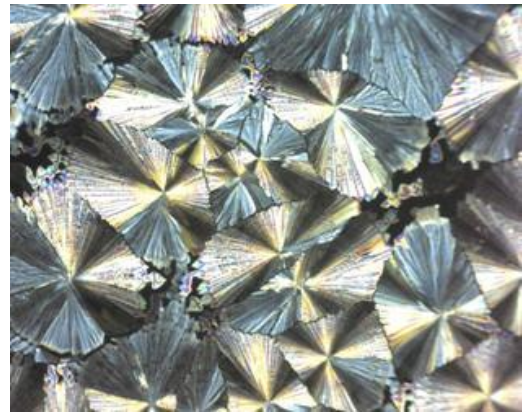


Рисунок 5 – Сферолитные структуры, полученные в результате кристаллизации тонких плёнок ДФТА (дифенил-2,2,4,4- тетрамин) в парах растворителя

Благодаря тому, что рост сферолитов происходит из множества центров кристаллизации, весь объем полимера быстро кристаллизуется, при этом в местах контакта сферолитов друг с другом образуются грани. Таким образом, сферолиты представляют собой многогранники несколько произвольной формы и размеров вокруг радиуса сферолита (рисунок 6).



Рисунок 6 – Виды сферолитов: слева – радиальный; справа – кольцевой

По мнению Шрама, решающим в образовании сферолитной структуры, является радиальный рост, индуцируемый зародышем в переохлажденном расплаве, причем число зародышей определяется максимальной температурой расплава и скоростью охлаждения. Изучение влияния температуры на образующиеся структуры показало, что степень упорядоченности ее сильно возрастает при очень медленном охлаждении (особенно в интервале затвердения) и сопровождается повышением оптической температуры плавления.

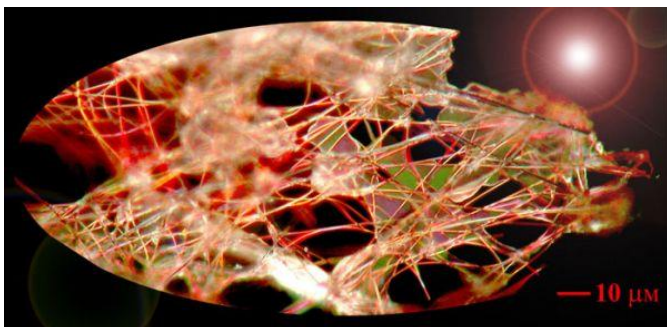
При наблюдении через оптический микроскоп с использованием поляризованных лучей установлено, что для радиальных сферолитов характерна картина погасания лучей, в виде мальтийского креста. Форму кристаллических структур можно изменять, используя в качестве поверхностей кристаллизации подложки из различных материалов. Так, при кристаллизации полиэтилена на подложке из политетрафторэтилена у поверхности пленки возникает большое число центров кристаллизации и образуется плотноупакованный кристаллический слой. Этот слой состоит из перпендикулярно расположенных у поверхности продолговатых (анизотропных) кристаллов, по форме напоминающих слоевые структуры.

Также методом воздействия на процесс кристаллизации является введение в расплав небольшого количества (от 1% до 2 %) искусственных зародышей кристаллизации. При охлаждении расплава они являются дополнительными центрами, в которых начинается кристаллизация, при этом геометрическая форма введенного зародышевого кристалла определяет конфигурацию кристаллических структур. Так, на мелких кристаллах растут сферолитные образования, на длинных игольчатых кристаллах – лентообразные структуры.

Механизм взаимодействия со структурообразователем окончательно не раскрыт, однако считают, что на границе раздела возникают напряжения, способствующие началу кристаллизации. Наличие напряжений в процессе кристаллизации приводит к созданию структурных элементов, устойчивых к более высоким температурам, чем при кристаллизации в равновесных условиях.

Вводимые частицы обладают обычно большей теплоемкостью, чем полимер, поэтому на границе с этими центрами могут возникать температурные градиенты, инициирующие начало кристаллизации вследствие местного переохлаждения.

Некоторые вещества удается вырастить только в виде тонких иголок или волокон (рисунок 7), причем осью роста служит направление с малыми индексами (усы, вискерсы, *нитевидные* кристаллы – монокристаллы, диаметр которых составляет от 0,05 до 50 нм с соотношением длины к диаметру не менее 100:1). Свойства нитевидных кристаллов резко зависят от их толщины. Их уникальными свойствами являются высокая упругость и большая прочность, приближающаяся к теоретическим значениям прочности, рассчитанным для идеальных, бездислокационных кристаллов, она в десятки и сотни, раз превосходит прочность обычных кристаллов тех же веществ.



Тонкие нитевидные кристаллы фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ с необычной туннельной кристаллической структурой. «Прожилки» образованы манганитными вискерсами, а разноцветные «перепонки» - тонкой пленкой затвердевшего хлоридного расплава, радужный цвет которого возникает из-за интерференции света.

Рисунок 7 – Нитевидные кристаллы

Эпитаксиальные пленки выращивают путем напыления в вакууме, электролитическим осаждением, кристаллизацией из растворов или методом транспортных реакций. Чаще всего пленки выращивают из газовой фазы. Закономерное, ориентированное нарастание кристаллов одного вещества на кристалле другого, называется *эпитаксией*. При этом решетка нарастающего кристалла ориентируется строго определенно относительно кристаллографической поверхности *подложки* (кристалл на котором происходит рост).

1.3 Методы выращивания кристаллов

Методы выращивания кристаллов чрезвычайно разнообразны и многочисленны. В промышленности и исследовательских лабораториях их выращивают из паров, растворов, расплавов, твердой фазы различными способами, коротко рассмотрим основные.

Выращивание из паров применяется в основном для получения эпитаксиальных пленок и нитевидных кристаллов. Из газовой фазы можно вырастить и кристаллы, вполне совершенные, правильно ограненные, но небольшие.

Выращивание из растворов, обычно, производится на затравках. Способ основан на диффузии молекул растворенного вещества к растущему кристаллу при понижении температуры или увеличении концентрации. Из раствора удается вырастить кристаллы совершенные, без внутренних напряжений, хорошо ограненные, очень крупные (до десятков килограммов). Совершенство кристалла тем выше, чем меньше скорость роста. Скорость роста составляет сотые доли миллиметра в час, так что этот процесс иногда длится месяцами. Из растворов получают кристаллы водорастворимых сегнетоэлектриков.

Выращивание из расплавов применяется в промышленности очень широко, благодаря относительной простоте аппаратуры и возможности использования высоких скоростей роста (десятки миллиметров в час). Но полученные кристаллы содержат множество дефектов, образующихся из-за температурных напряжений при росте и в основном процессе остывания готового кристалла. Эти напряжения можно выявить благодаря пьезооптическому эффекту по двойному лучепреломлению. Чтобы уменьшить эти напряжения, после роста необходим специальный обжиг, но далеко не всегда удается устранить их полностью.

Существует несколько групп методов, подразделяющихся в зависимости от способа отвода тепла в расплаве: 1) изменение температуры при неподвижном тигле (*метод Киропулоса*); 2) перемещение кристалла в поле температурного градиента (*метод Чохральского*); 3) перемещение тигля или печи в поле

температурного градиента (*метод Бриджмена-Стокбаргера*); 4) бестигельные методы. Названия методов кристаллизации не упорядочены, большинство из них называют по именам первых исследователей.

Гидротермальный метод – выращивание кристаллов путем гидротермального синтеза. Гидротермальный синтез кристаллов и минералов самый сложный в создании искусственных минералов – процесс создания искусственных минералов путем химических реакций в герметических сосудах при температуре, превышающей 100 °С, но не достигающей обычно 1100 °С и высоком давлении в присутствии воды, используют в производстве технических монокристаллов.

Первые разработки гидротермального метода выращивания монокристаллов были сделаны Сенармоном и Специя, при выращивании кристаллов б-кварца. Главным преимуществом этого способа является получение наиболее совершенных и чистых монокристаллов любой величины, разнообразной формы, с заданными свойствами, хотя другими методами эти минералы, в ряде случаев, можно получить проще и быстрее. На этом методе основано производство всех кристаллов кварца (рисунок 8) и некоторых других минералов. Кроме того, гидротермальный метод обеспечивает кристаллизацию тугоплавких и термостойких минералов при относительно низких (сотни градусов) температурах. При этом могут быть получены наиболее однородные и слабо напряженные монокристаллы.



Рисунок 8 – Кристаллы кварца: слева – выращенный гидротермальным методом синтетический кристалл, с характерной бугристой поверхностью; справа – природный кристалл кварца

Существует три основных варианта гидротермального синтеза: 1) *гидротермальная обработка* – обработке подвергаются несовершенные кристаллы природных минералов при высоком давлении, при этом удаляются нежелательные примеси, уменьшаются дефекты кристаллической решетки и свойства кристалла улучшаются; 2) *гидротермальное превращение* – в автоклавах, при высоком давлении, одни минералы превращаются в другие. Например, оливин – породообразующий минерал ультраосновных и основных пород, превращается в серпентин – минерал из группы силикатов; оба минерала относятся к одной группе, но отличаются друг от друга внутренним строением кристаллических решеток – у оливина компоновка атомов и ионов объемная, в серпентине – послойная; 3) *метод перепада температур* является основным для выращивания совершенных крупных монокристаллов с наиболее ценными свойствами (основано промышленное производство крупных монокристаллов кварца, можно выращивать сапфиры, рубины, изумруды, рутил, турмалин и другие ценные кристаллы многих минералов).

2 Лабораторные работы

2.1 Лабораторная работа № 1. Изучение процесса кристаллизации

Цель работы: изучить процесс кристаллизации пересыщенного раствора, определить зависимости средней и мгновенной скорости роста кристалла от времени.

Задание. С помощью микроскопа изучить процесс кристаллизации пересыщенного раствора. Изобразить схематически в выбранном масштабе геометрическую форму и динамику роста граней кристалла. Определить зависимость от времени скорости роста граней кристалла и его диагонали.

Порядок выполнения работы.

1. На координатный столик поместить предметное стекло с крупной каплей насыщенного водного раствора исследуемого вещества. Наблюдения проводить при увеличении не более ста крат.

2. В поле зрения выделить два или три кристалла, размеры которых через определенные промежутки времени измерить в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Время определить по секундомеру с момента начала роста кристалла, его геометрические размеры определить следующим образом: одну из вершин кристалла помещают в перекрестие (центр). Затем с помощью микрометрических винтов измерить соответствующие грани (цена деления микрометрических винтов составляет 0,005 мм). По данным измерений определить диагональ полученного прямоугольного треугольника, которую обычно принимают за длину кристалла.

3. Для каждого момента времени построить схематическое изображение поперечного сечения кристалла в плоскости предметного стекла, с указанием размеров.

4. С помощью формулы $v_i = \frac{h_i}{t_i}$ вычислить среднюю скорость роста грани за промежуток времени t_i , а по формуле $v_i = \frac{h_{i+1}-h_i}{t_{i+1}-t_i}$ определить мгновенную скорость роста в момент времени t_i . Отметим, что в силу особенности измерений скорости, определенные указанным способом, представляют собой скорости движения граней, противоположных относительно друг друга, а не скорости роста грани относительно центра масс.

5. На примере наблюдаемых кристаллов, с помощью формулы (5) определить, являлся ли рост кристалла равновесным или неравновесным (кристаллическая решетка NaCl представляет собой куб, а точка Вульфа находится на пересечении диагоналей, то есть в выражении (5) под v_N и h_N можно понимать, соответственно, скорость движения граней относительно друг друга и расстояние между противоположными гранями кристалла).

6. Оценить погрешности полученных результатов. Заполнить таблицы для каждого опыта (таблица 2). Сформулировать выводы из работы.

Таблица 2 – Результаты опыта

№	t_i	h_{i1}	h_{i2}	$h_c = \sqrt{h_{i1}^2 + h_{i2}^2}$	v_{i1}	v_{i2}	v_{ih}	v_{i1}	v_{i2}	v_{ih}	Погрешность.
1											
...											
n											
Ср.											

2.2 Лабораторная работа. №2 Получение дендритных кристаллов

Цель работы: получение дендритных кристаллов.

Задание. Получить дендритные кристаллы. Изобразить схематически в выбранном масштабе геометрическую форму кристалла, отметить условия их образования.

Опыт 1 – Получение дендритных кристаллов меди.

Насыпать медный купорос в чистый стакан очень тонким слоем, чтобы он покрыл дно, утрамбовать его. Сверху насыпать хлорид натрия в 3–5 раз больше. Поверх слоев уложить круг из фильтровальной бумаги так, чтобы он вплотную прилегал к стенкам стакана. На фильтр поместить железные предметы. Удерживая фильтр стеклянной палочкой, налить медленно и тоненькой струйкой концентрированный раствор хлорида натрия так, чтобы он не перевернул фильтр и не перемешал слои. Закрыть стакан фильтровальной бумагой и оставить стоять при комнатной температуре. Практически сразу слои солей окрашиваются в зеленый цвет, что связано с образованием в слоях хлорида меди (II) – CuCl_2 . Затем образуются в слое хлорида натрия розовые нити-дендриты меди, которые напоминают вид папоротниковых и еловых веточек. При температуре $18\text{ }^{\circ}\text{C}$, количество кристаллов будет незначительным и среди них дендритов мало. Если

пробу поместить в температурный режим от 8 °С до 10 °С на четыре месяца, то количество образовавшейся меди будет значительным, среди полученных кристаллов будет большое разнообразие дендритных форм кристаллов.

Аккуратно слить раствор, перенести пинцетом и пластмассовой ложкой слой хлорида натрия и кристаллы меди в заранее подготовленный чистый стакан. Затем несколько раз залить кристаллы тёплой водой (для растворения хлорид натрия). Когда соли не останется, а промывочный раствор будет прозрачен, кристаллы промыть 30 % раствором серной кислоты. Хранят кристаллы в том же растворе серной кислоты, в стеклянной посуде с притёртой крышкой, с очень малым содержанием воздуха. На воздухе кристаллы неустойчивы, теряют яркий розовый блеск и разрушаются.

Опыт 2 – Получение дендритных кристаллов хлорида аммония.

Приготовить раствор хлорида аммония NH_4Cl небольшой концентрации (от 40 % до 50 %) и кистью нанести его на чистую стеклянную пластину, при высыхании получится «морозный узор». Такие узоры могут образовать и другие вещества, если использовать их разбавленные растворы.

Опыт 3 – Получение дендритных кристаллов камфоры и салициловой кислоты.

Игольчатые пушистые кристаллы камфоры или салициловой кислоты длиной от 0,3 до 0,8 см. можно получить, оставив испаряться их спиртовые медицинские растворы (1 % или 2 %) (работать вдали от огня).

Для опыта использовать спиртовой раствор камфоры. Нанести его на стекло, налить в химический стакан и стеклянную чашку, поставить в вытяжной шкаф. На стекле кристаллы в виде «морозного узора» появятся через несколько минут, в стакане и чашке – на следующий день.

Отчет оформить в соответствии со стандартом, в электронной версии.

2.3 Вопросы для подготовки

1. Перечислите структурные различия кристаллических и аморфных тел.
2. Каковы причины анизотропии кристаллов?
3. Опишите процесс и условия кристаллизации.
4. Сформулируйте теорему Вульфа.
5. В чем отличие средней скорости роста кристалла от мгновенной?
6. Перечислите типы кристаллических ячеек Браве.
7. Укажите связь сингонии кристалла с симметрией.
8. Назовите необходимые условия образования зародышей и роста кристаллов.
9. Каковы условия образования и роста дендритных кристаллов?
10. Чем различается кристаллизация моно- и поликристаллов?

Список использованных источников

1. Андриевский Р. А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. – М. : Академия, 2005. – 192 с.
2. Баранова С. В. Методические указания к лабораторным работам по молекулярной физике / С. В. Баранова, А. Н. Ермишкин, С. С. Мищенко, А. С. Слободянюк. – Бишкек : КРСУ, 2001. – 98 с.
3. Глинка Н. Л. Общая химия : учебник, 30-е изд., испр. / Н. Л. Глинка. – М. : 2003. – 728 с.
4. Гуртов Е. А. Физика твердого тела для инженеров : учебное пособие / Е. А. Гуртов, В. Н. Есауленко. – М. : Физматлит, 2007. – 500 с.
5. Егоров-Тисменко Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия : учебник / Ю. К. Егоров-Тисменко. – М. : КДУ, 2005. - 589 с.
6. Ковтуненко П. В. Физическая химия твердого тела / П. В. Ковтуненко. – М.: Высшая школа, 1993. – 352 с.
7. Материаловедение : учебник для высших технических учебных заведений / Арзамасов Б. Н., Макаров В. И., Мухин Г. Г. [и др.]. – М. : МГТУ, 2008. – 648 с.
8. Нефедьев С. П. Материаловедение и технология конструкционных материалов / С. П. Нефедьев, Р. Р. Дёма, О. С. Молочкова. – Магнитогорск : Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2014. – 220 с. – ISBN 978-5-9967-0648-8
9. Современная кристаллография / под ред. Б. К. Вайнштейна. – М. : Наука, 1980. – Т.3. Образование кристаллов. – 408 с.
10. Третьяков Ю. Д. Дендриты, фракталы и материалы // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 11. – С. 96 – 102.
11. Краткая химическая энциклопедия : в 5-ти томах / ред кол.: И.Л. Кнунянц и др. – М. : Советская энциклопедия, 1961 – 1967.
12. Четверикова, А. Г. Кристаллография : учеб.-метод. пособие / А. Г. Четверикова, О. Н. Каныгина, В. Л. Бердинский ; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2012. – 103 с.

13. Чупрунов Е. В. Основы кристаллографии / Е. В. Чупрунов, А. Ф. Хохлов, М. А. Фаддеев. – М. : Физматлит, 2004. – 501 с.
14. Шаскольская М. П. Кристаллография : учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. / М. П. Шаскольская. – М. : Высшая школа, 1984. – 376 с.
15. Режим доступа: <http://www.termist.com/bibliot/popular/mezenin>.
16. Режим доступа: <http://www.sciencedebate2008.com>.

Приложение А (рекомендуемое)

Кристаллы



Рисунок А.1 – Поликристаллы: барита (слева), серебра (справа)

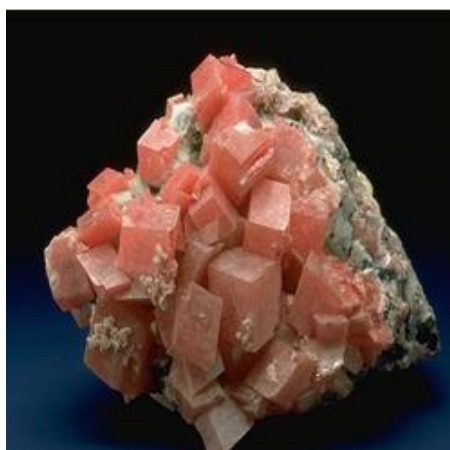


Рисунок А.2 – Сrostки монокристаллов: топаза (слева), кварца (справа)



Рисунок А.3 – Аморфные минералы: агат (слева), кальцит (справа)



Рисунок А.4 – Слева – кристаллы каменной соли; справа – иглы кристалла какоксенита

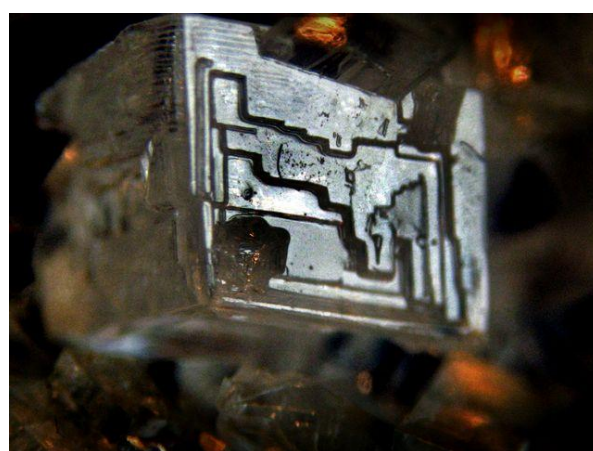
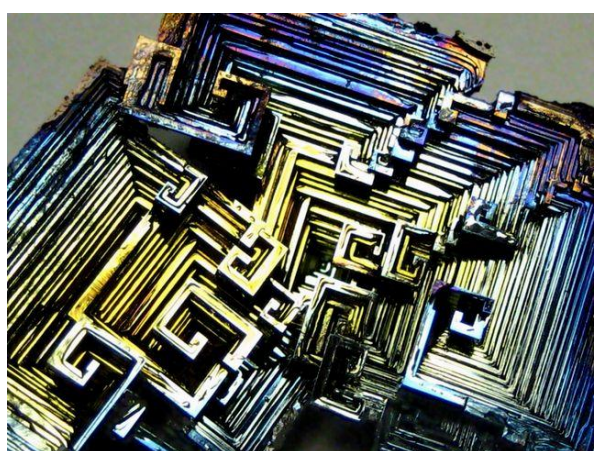


Рисунок А.5 – Слева – кристалл висмута; справа – кристалл хлората натрия

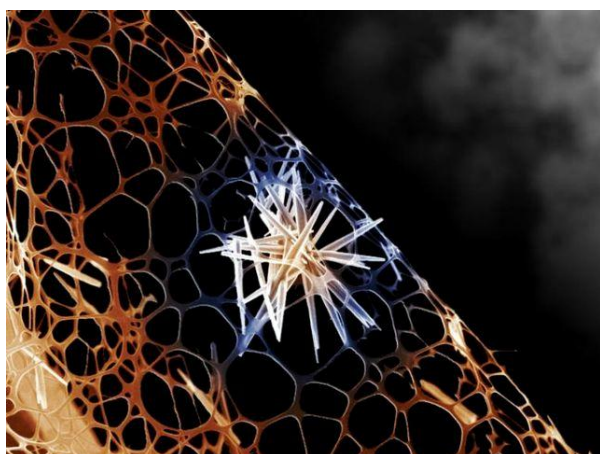
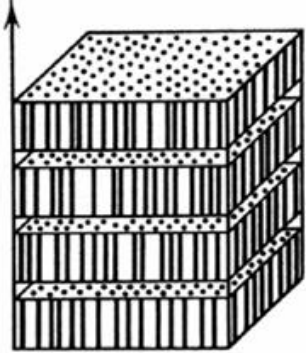
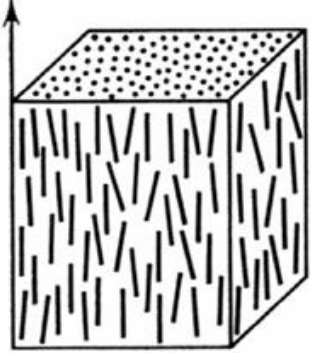
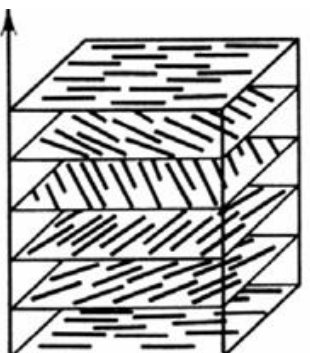
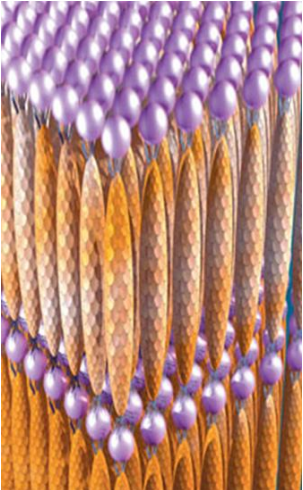
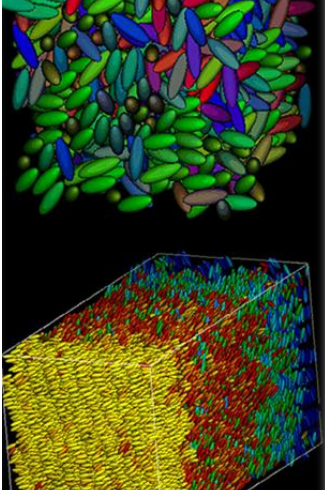
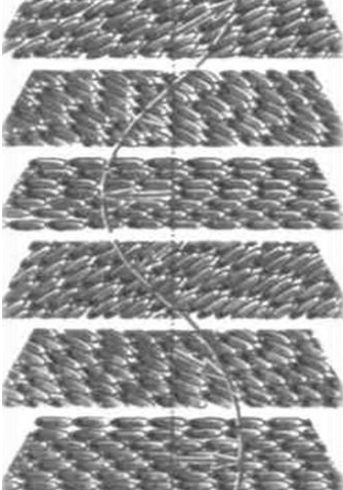


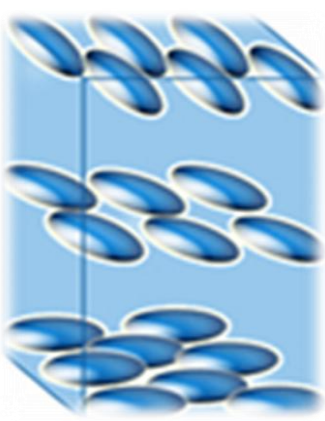


Рисунок А.6 – Слева (в центре) – кристаллы оксида цинка, выращенные на подложке из аморфного углерода; справа – кристаллы соединений металлов в виде плёнок

Приложение Б (справочное)

Жидкие кристаллы

Таблица Б.1 – Классификация жидких кристаллов

Смектические	Нематические	Холестерические
		
		
		

Приложение В (справочное)

Элементарные ячейки Браве

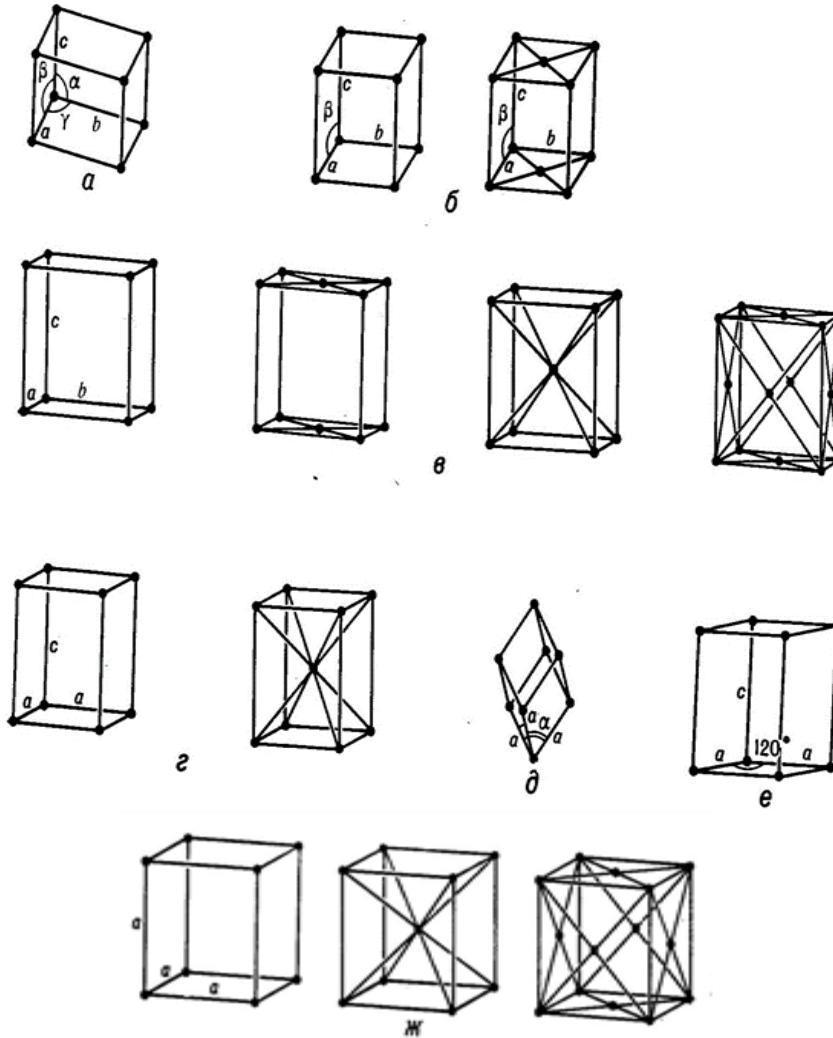


Рисунок В.1 – Элементарные ячейки: а – триклинная, б – моноклинные, в – ромбические, г – тетрагональные, д – ромбоэдрическая (тригональная), е – гексагональная, ж – кубические

Таблица В.1 – Число атомов, приходящихся на элементарную ячейку

Тип ячейки	P	I	F	Алмаз	ГПУ
n	1	2	4	8	12

Буквами P, I, F обозначены: примитивная, объемно-центрированная и гранецентрированная ячейки (соответственно).