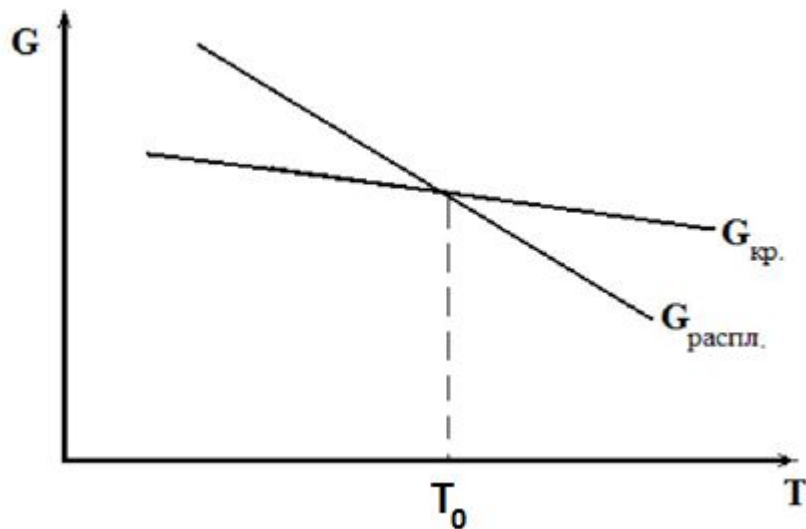


Лекция 2

Элементарные процессы роста кристаллов

Энергетические условия кристаллизации



$\Delta T = T_0 - T$ -
переохлаждение

$$G = H - TS$$

$$G = G(T, P)$$

$$dG = dH - d(TS) = VdP - SdT$$

$$dG = dH - TdS$$

$$\Delta G > 0$$

$$\Delta G_{PT} = 0$$

Энергетические условия кристаллизации

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Общая движущая сила процесса = $\left[\begin{array}{c} \text{запас энергии в} \\ \text{конечном} \\ \text{состоянии} - \text{запас} \\ \text{энергии в} \\ \text{начальном} \\ \text{состоянии} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{степень беспорядка} \\ \text{в конечном} \\ \text{состоянии} - \text{степень} \\ \text{беспорядка в} \\ \text{начальном состоянии} \end{array} \right]$

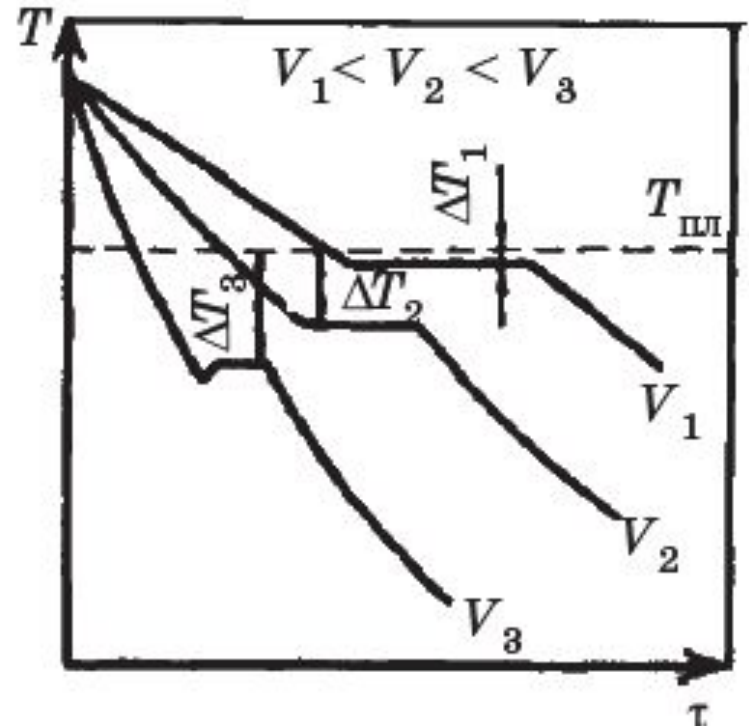
$$\Delta G = - \Delta H \cdot \Delta T / T_0$$

Энергетические условия кристаллизации

$$G_{\text{ж}} = G_{\text{кр}} \rightarrow T_{\text{пл}}$$
$$\Delta G = G_{\text{ж}} - G_{\text{ТВ}}$$
$$\Delta T = T_{\text{пл}} - T_{\text{кр}} - \text{степень}$$

переохлаждения

$$\Delta G = -\Delta H \cdot \Delta T / T_0$$



Энергетические условия кристаллизации

$\Delta T = T - T_0$ - переохлаждение

$\Delta P = P - P_0$ – пересыщение

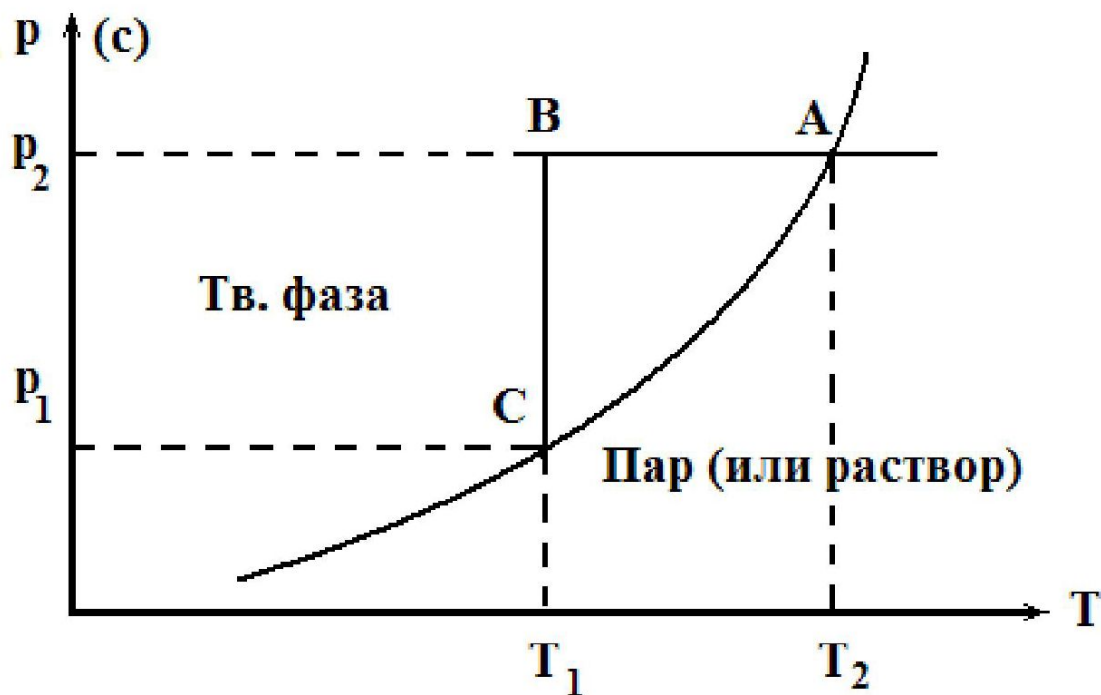
$\Delta c = c - c_0$ - пересыщение

Относительное пересыщение $\beta = \frac{P - P_0}{P_0}$ (пар)

$\beta = \frac{c - c_0}{c_0}$ (раствор)

Относительное переохлаждение $\beta = \frac{t - t_0}{t_0}$ (расплав)

Энергетические условия кристаллизации



Фазовая диаграмма кристалл-пар(кристалл-раствор) P – T (C-T) диаграмма

Энергетические условия кристаллизации

- Фаза – однородная часть, характеризующаяся определенным составом, кристаллической решеткой и отделенная от других частей поверхностью раздела
- Термодинамическая степень свободы - число переменных - C (T , P , концентрация компонентов)
- Правило фаз Гиббса :

$$C = n + p - f$$

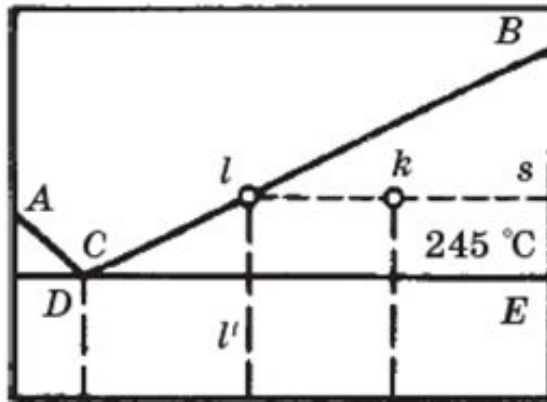
$P=1$ (T)

Для двойных систем $f=3$ – максимально возможное кол. Фаз.

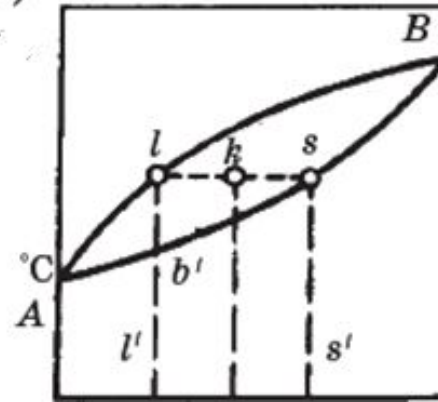
- **Эвтектика** греч. *eutektos* — легкоплавящийся) — инвариантная (при постоянном давлении) точка в системе из n компонентов, в которой находятся в равновесии n твердых фаз и жидкая фаза
- **Эвтектическая точка**

Типы фазовых диаграмм

a)



б)



Фазовая диаграмма

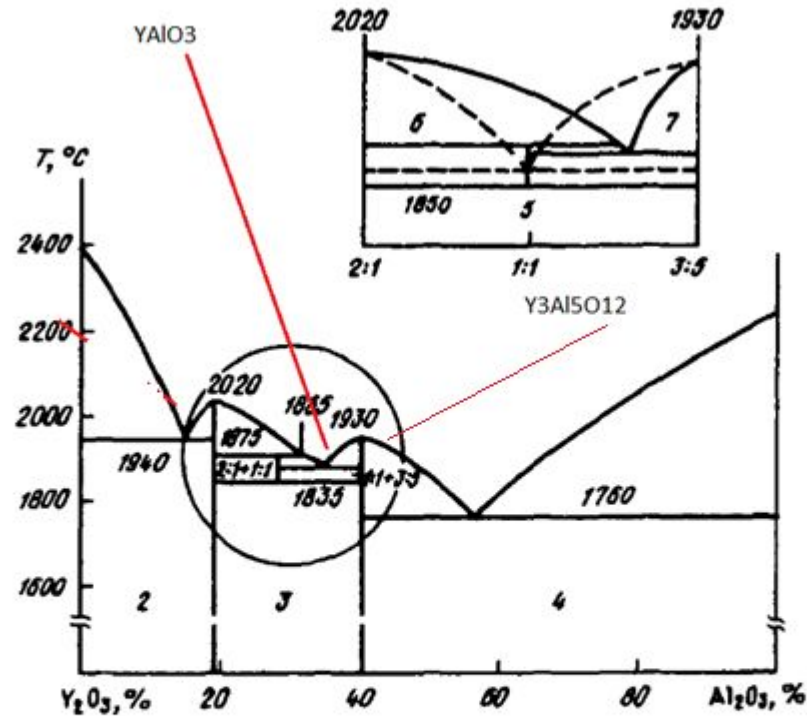


Рис. 2.1. Диаграмма состояния системы $Y_2O_3 - Al_2O_3$:

1 – жидкость (раслав); 2 – ($Y_2O_3 + Al_2O_3$); 3 – ($2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3 + 3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$); 4 – ($3Y_2O_3 \cdot Al_2O_3 + \alpha - Al_2O_3$); 5 – ($2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3 + 3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$); 6 – (жидкость + $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$); 7 – (жидкость + $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$)

Кинетика кристаллизации

Гиббс – теория зарождения центров кристаллизации.

Переход из неравновесного(метастабильного) состояния

Метастабильное состояние – появление зародышей.

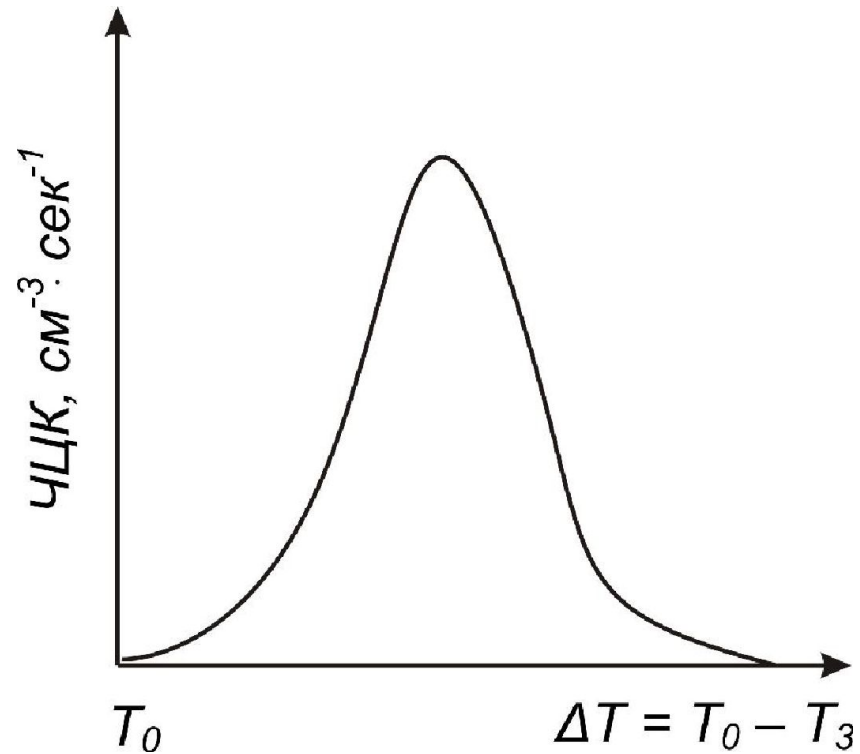
Создание поверхности раздела фаз. Требуется затрата свободной энергии до достижения зародышей определенного размера.

1. Скорость зарождения центров кристаллизации (ЧЦК)

$$J=C \cdot \exp (-\Delta G_c/RT)$$

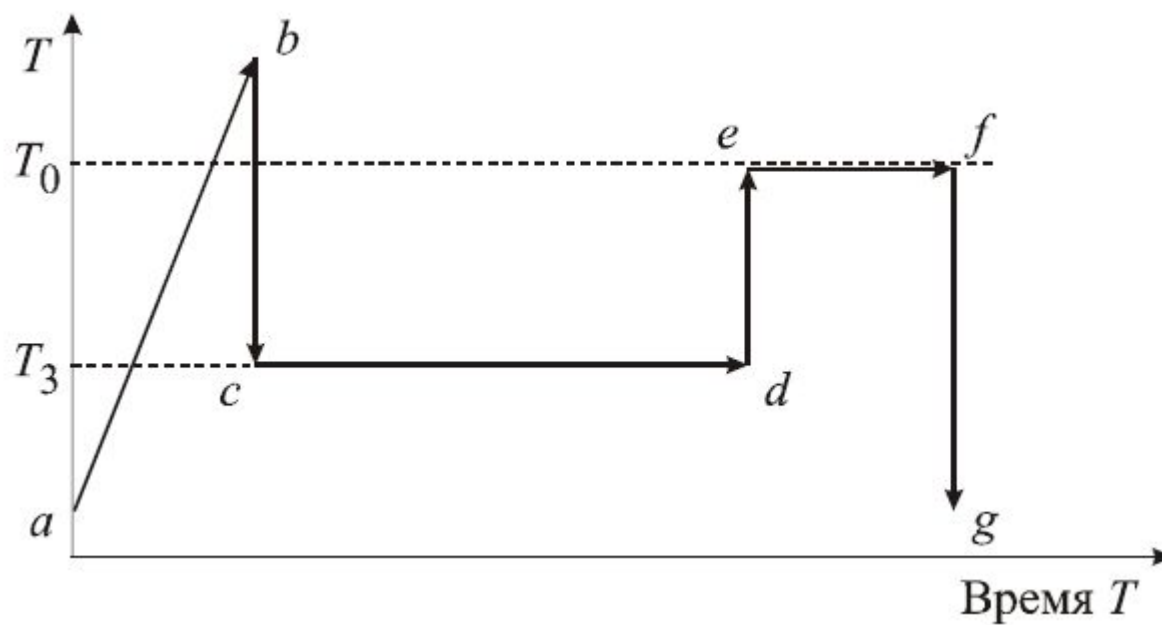
2. Линейная скорость кристаллизации (ЛСК)
3. Объемная скорость кристаллизации

Скорость ЧЦК



Кинетика кристаллизации

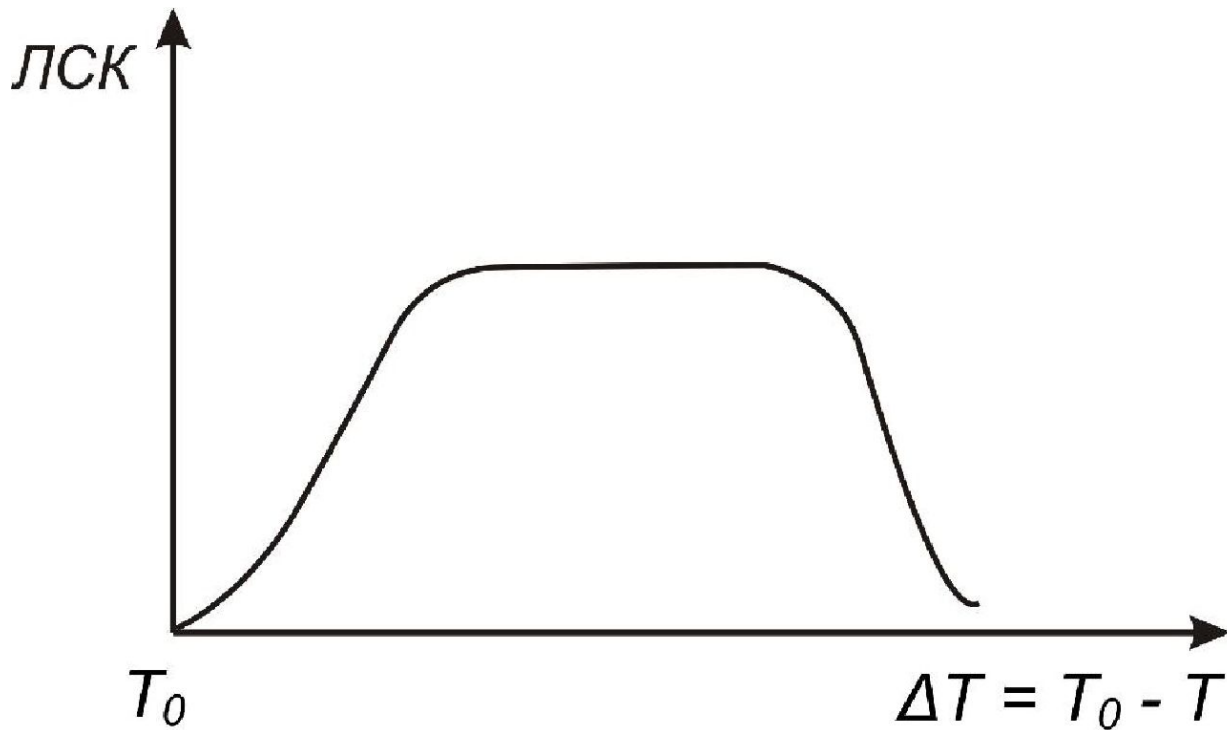
Определение ЧЦК



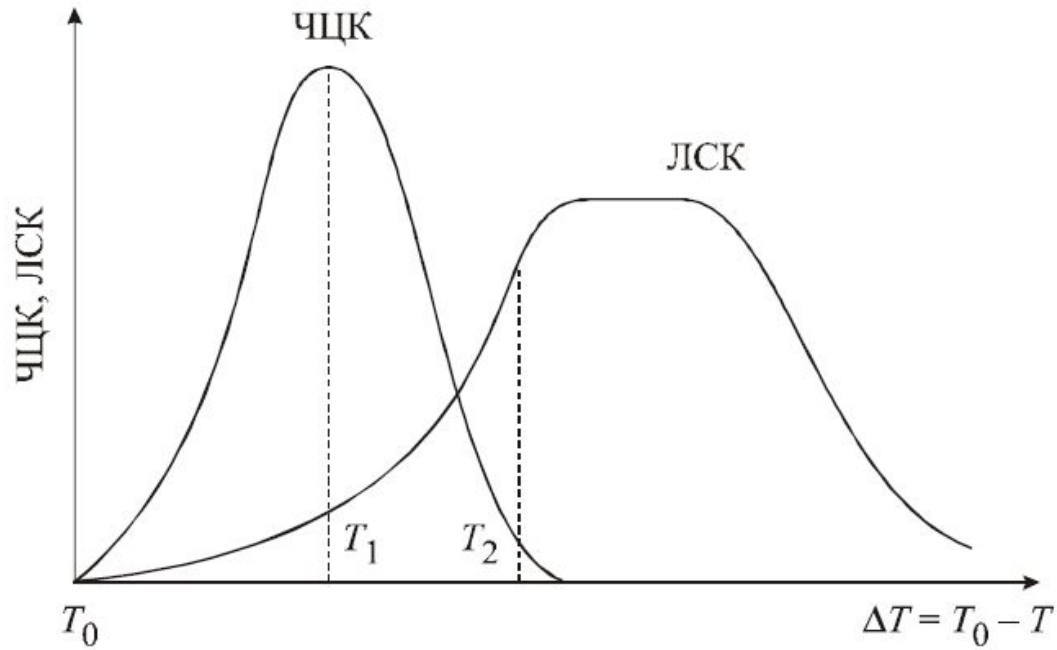
Линейная скорость кристаллизации

ЛСК

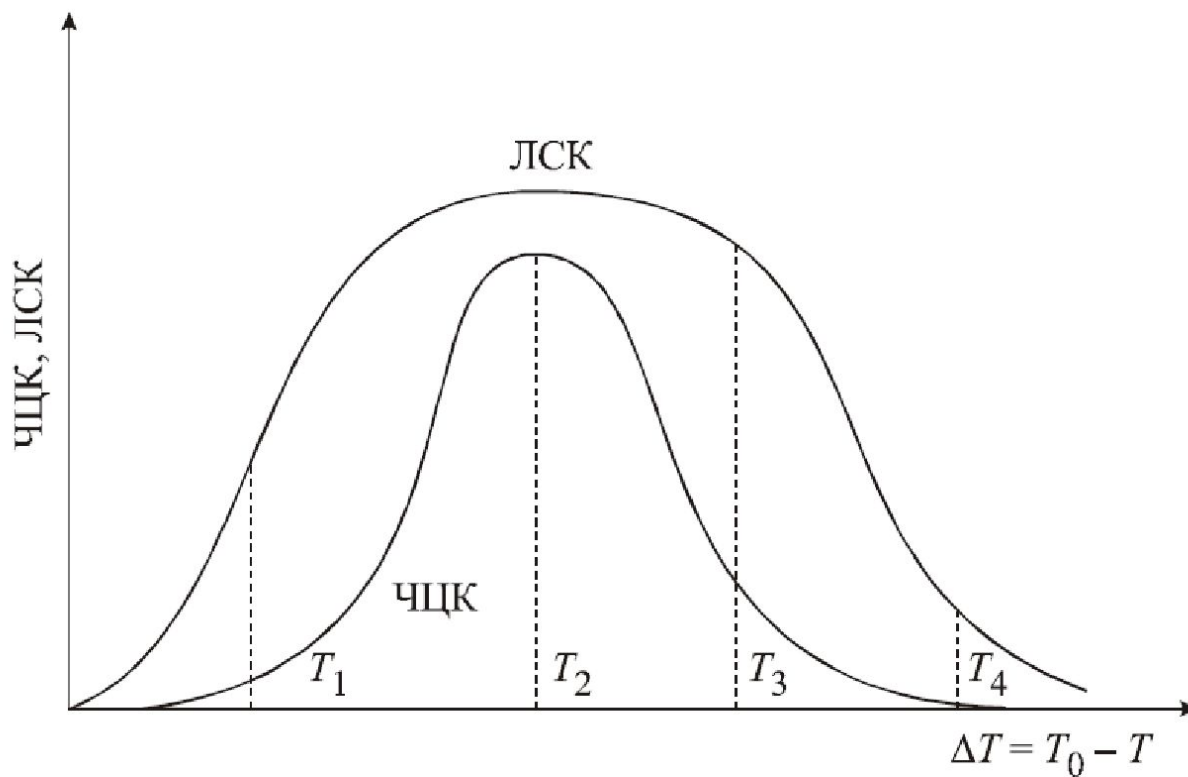
$$C = dl/d\tau.$$



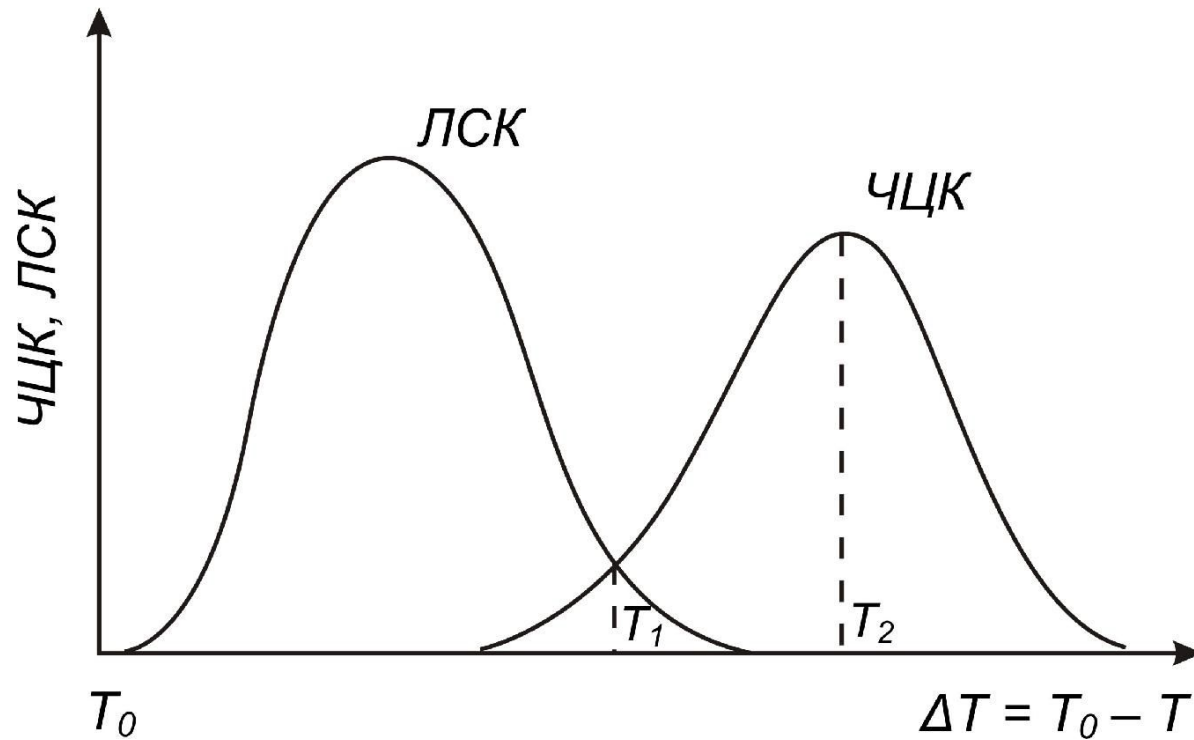
Взаимное расположение ЧЦК и ЛСК



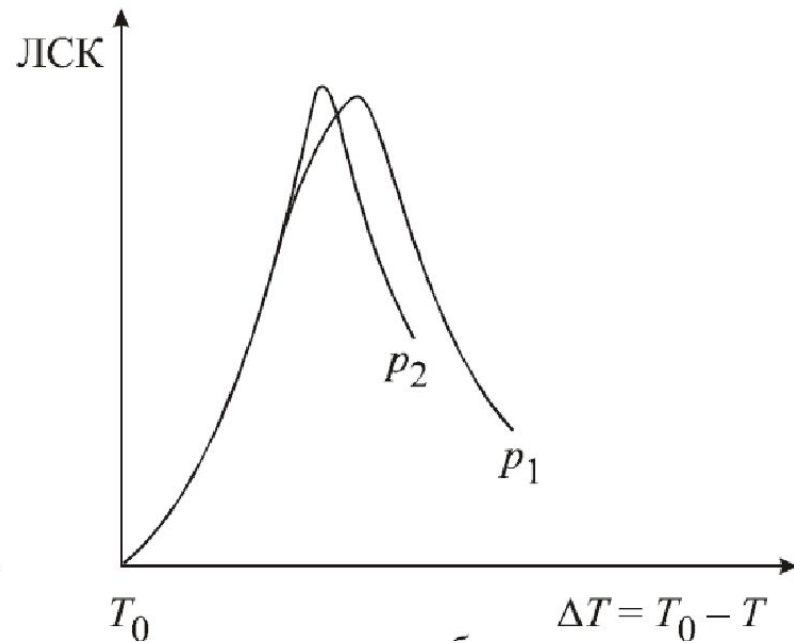
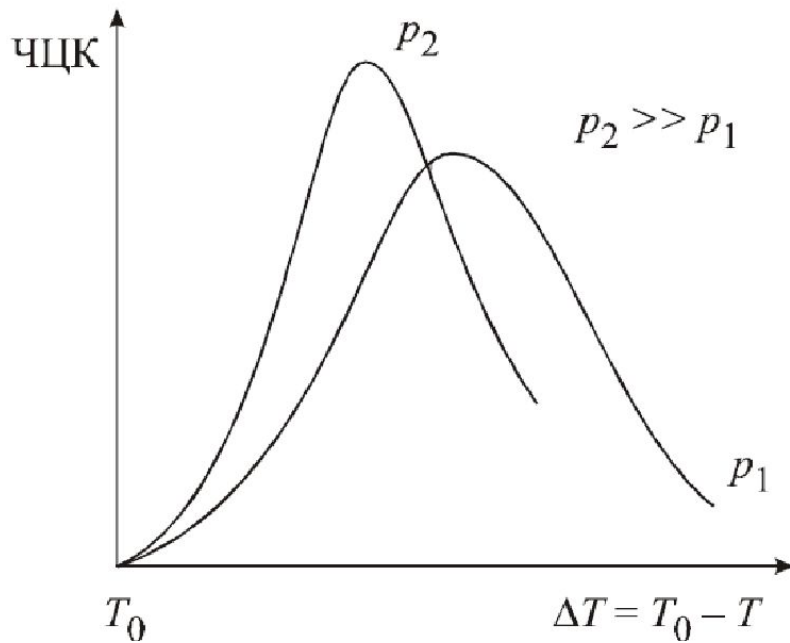
Взаимное расположение ЧЦК и ЛСК



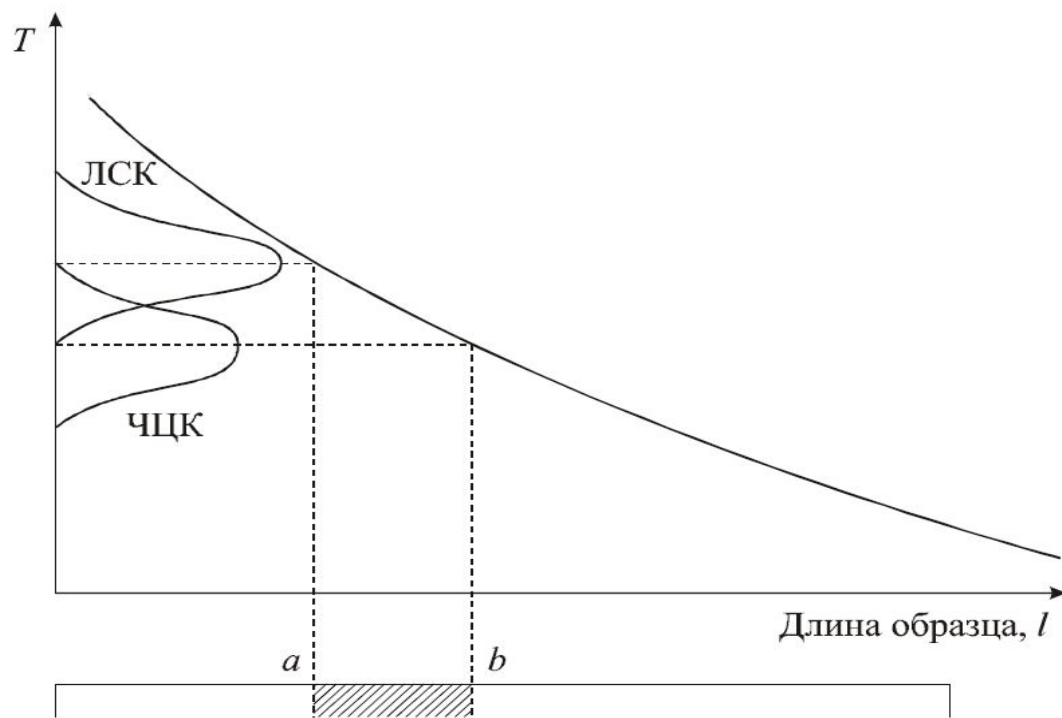
Взаимное расположение ЧЦК и ЛСК



Влияние давления на ЧЦК и ЛСК



Определение температурного интервала кристаллизации методом принудительной кристаллизации



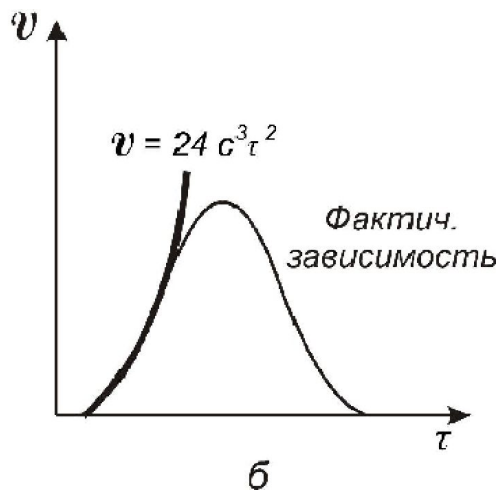
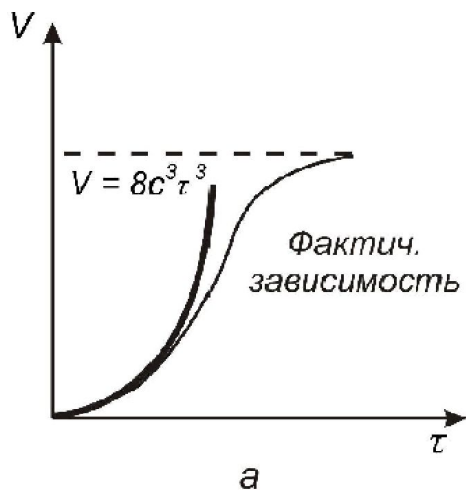
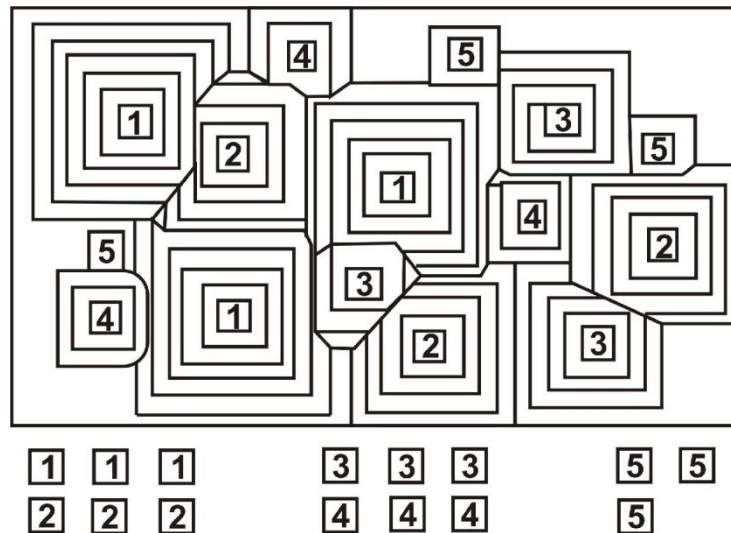
Суммарная(объемная) скорость кристаллизации

$$v = f(\tau, T, c, J, b)$$

$$V = 8l^3$$

При $c = dl/d\tau = l/\tau = \text{const}, T = \text{const}$

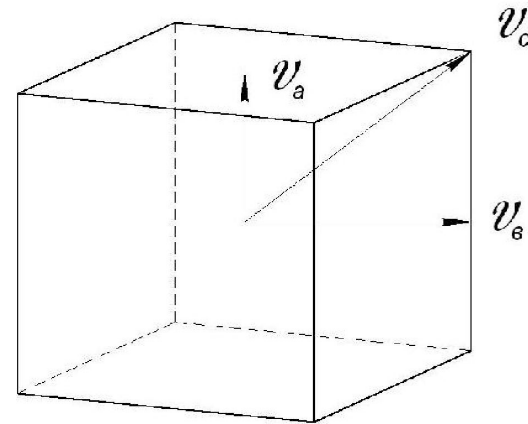
$$v = dV/d\tau = 24 c^3 \tau^2$$



Огранка кристалла и скорость роста граней

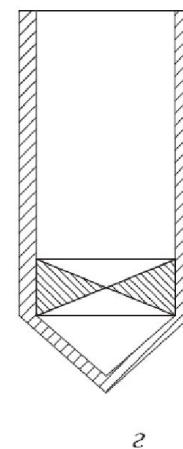
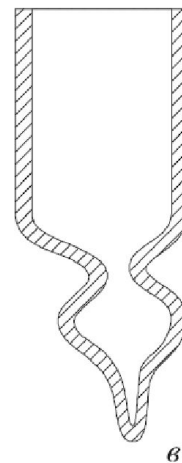
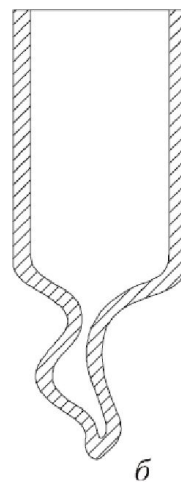
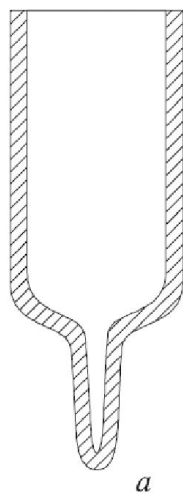
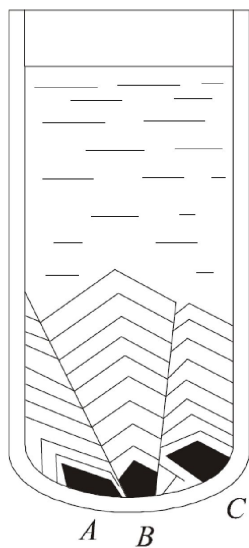
$$V_c > V_b > V_a$$

$$V_c : V_a = 3$$



Анизотропия скорости роста кристалла в различных кристаллографических направлениях лежит в основе явления геометрического отбора (конкурирующего роста).

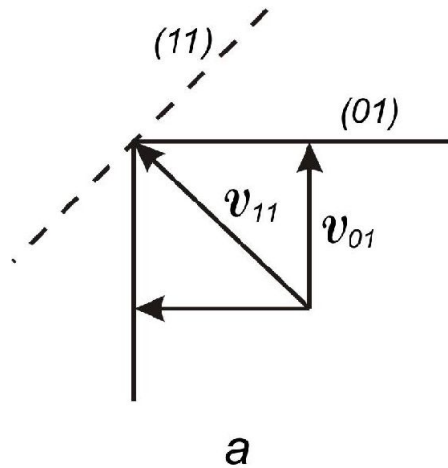
Огранка кристалла и скорость роста граней Геометрический отбор



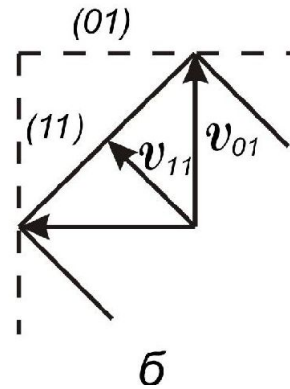
Методы Бриджмана, Обреимова-Шубникова,
Стокбаргера



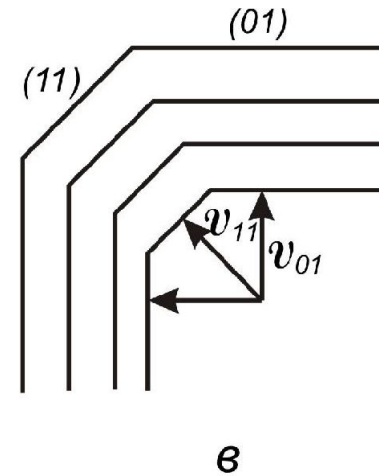
Огранка свободно растущего кристалла



$$V_{11}/V_{01} \geq \sqrt{2}$$



$$V_{11}/V_{01} \leq \sqrt{2}/2$$



$$\sqrt{2}/2 < V_{11}/V_{01} < \sqrt{2}$$

Свободно растущий кристалл стремится ограняться медленно растущими гранями.

Огранка свободно растущего кристалла

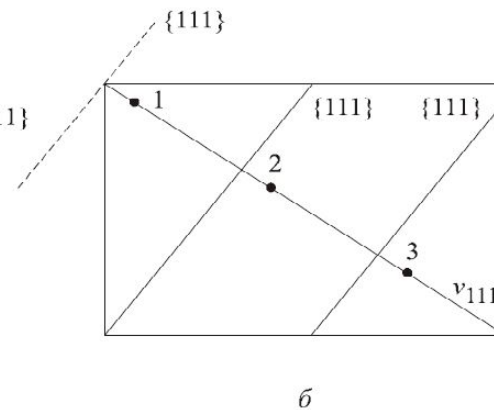
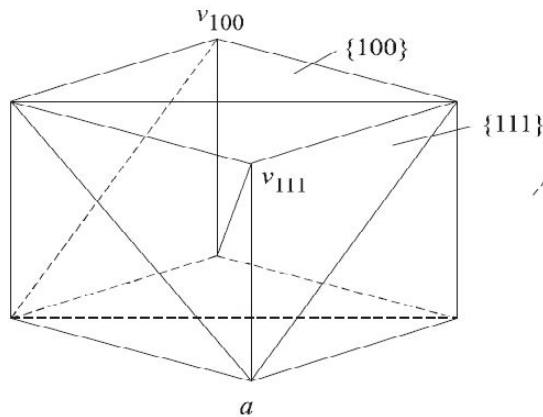
$$V_{111}/V_{100} \geq \sqrt{3}$$

$$V_{111}/V_{100} = 2\sqrt{3}$$

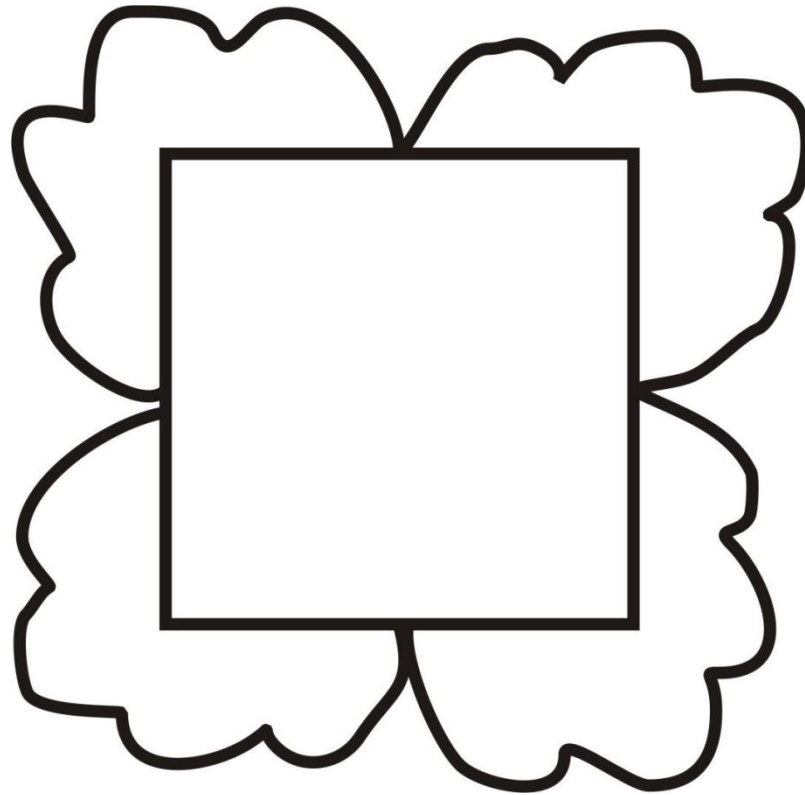
$$1/\sqrt{3} < V_{111}/V_{100} < \sqrt{3}$$

$$V_{111}/V_{100} \leq 1/\sqrt{3}$$

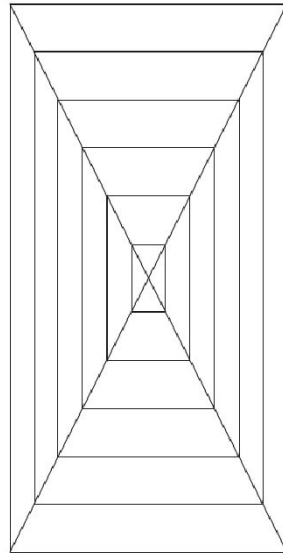
- грани {100} (куб)
- грани {100} и {111} (кубооктаэдр)
- тоже (комбинации куба и октаэдра)
- грани {111} (октаэдр)



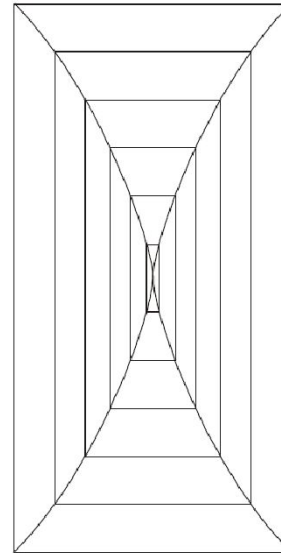
Огранка свободно растущего кристалла



Огранка кристаллов



a



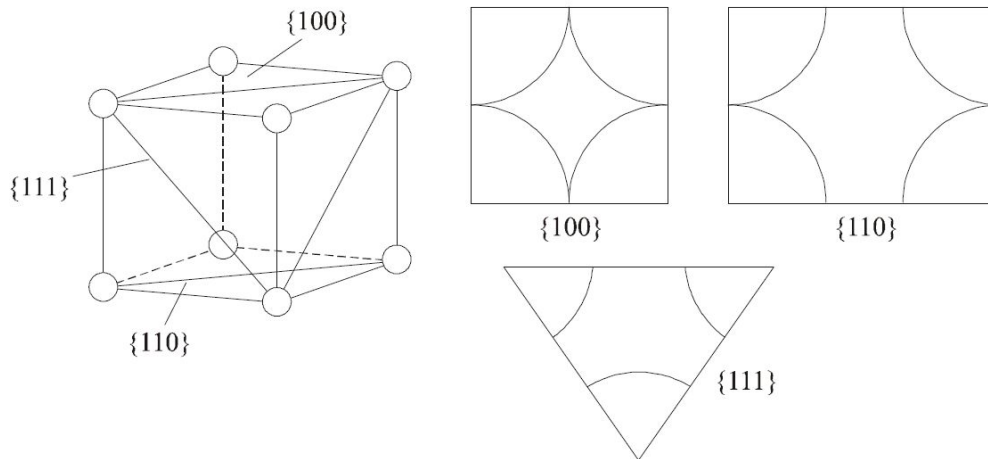
б

Реальный кристалл сложен пирамидами роста. Пирамиды роста граней, принадлежащих разным простым формам, неравноценны по свойствам, в частности по содержанию примесей, дефектности твердости и т.д. Этим реальный кристалл отличается от идеального, совершенно однородного кристалла, у которого пирамиды роста отсутствуют.

Огранка кристаллов

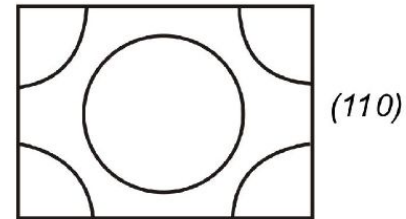
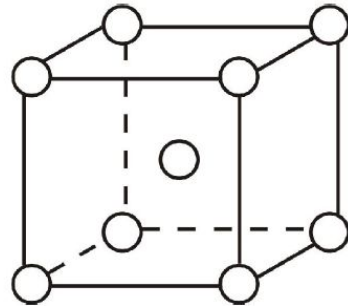
Грани *реальные*
физически возможные
физически невозможные

Огранка кристалла зависит от **ретикулярной** плотности (плотности упаковки) граней. Закон Браве. Чем меньше ретикулярная плотность, тем больше скорость роста грани.



*Простая кубическая
решетка*

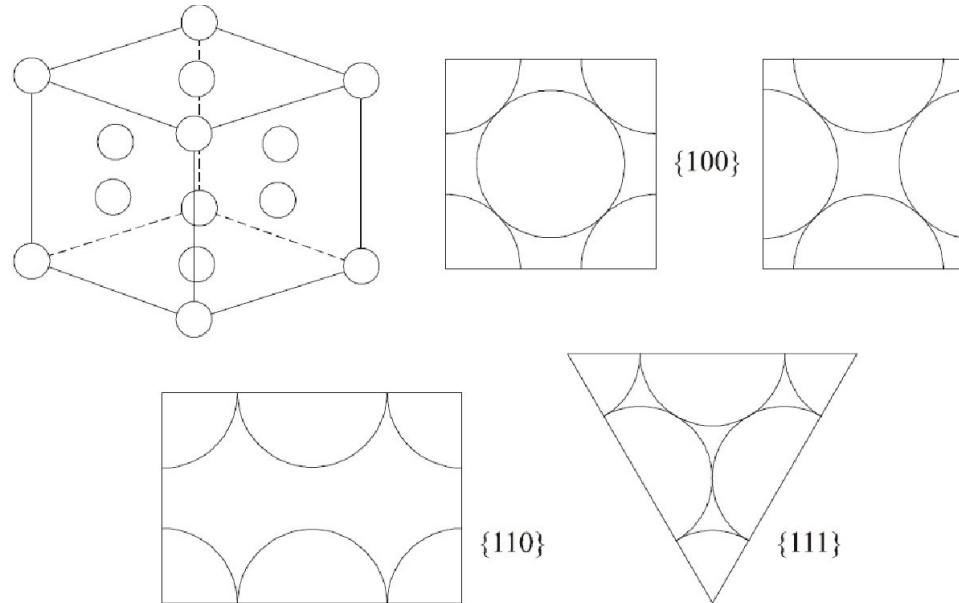
Огранка кристаллов



Объемноцентрированная решетка.

Максимальная ретикулярная плотность для грани [110]

Огранка кристаллов



Гранецентрированная решетка .

Максимальная ретикулярная плотность для грани [110]

Огранка кристаллов

Форм роста много

Равновесная форма кристалла одна .

Образована плотноупакованным гранями

Пример. Алмаз. Равновесная форма - октаэдр

Формы роста - 1) октаэдр, 2) ромбододекаэдр,

3) куб, 4) комбинации (октаэдра, куба, додекаэдра)

Огранка кристаллов

Принцип Гиббса-Вульфа-Кюри

Принцип Гиббса-Вульфа-Кюри. Равновесная форма кристалла соответствует минимуму свободной объемной и поверхностной энергией

$$\sum \sigma_i S_i = \min (V = \text{const})$$

Для реальных кристаллов объемная энергия не является постоянной и зависит от дефектности кристалла

$$\frac{\rho}{M} \sum_{i=1}^n \mu_i V_i + \sum_{i=1}^n \sigma_i S_i = \min$$

$V_1 + V_2 + \dots + V_i = V$ V - общий объем кристалла

V_1, V_2, \dots, V_i - объемы пирамид роста

$\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_i$ - молярные свободные энергии для каждой пирамиды роста

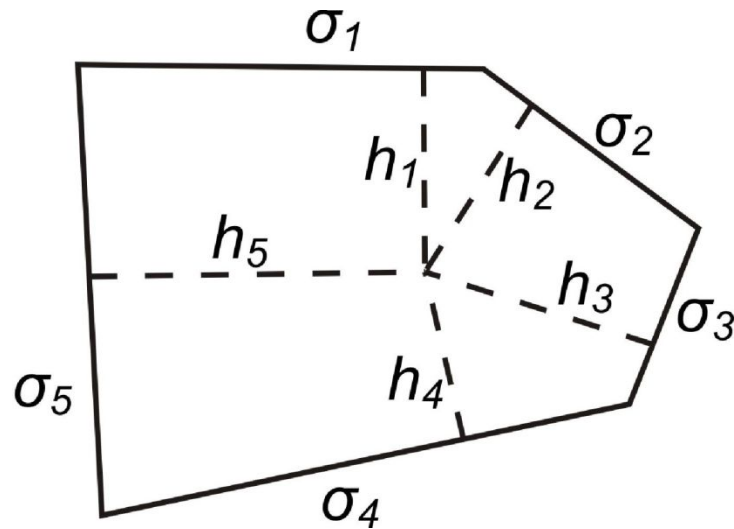
S_i - площадь i -той грани;

σ_i - ее удельная свободная поверхностная энергия.

Теорема Вульфа

В равновесном кристалле расстояния от центра кристалла до граней пропорциональны их удельным свободным поверхностным энергиям

$$\sigma_i/h_i = \text{const}$$

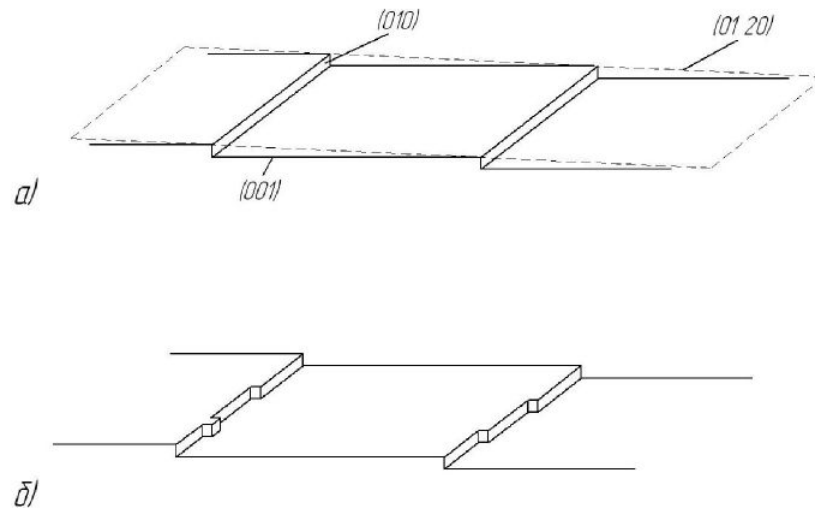


Метод Шубникова определения равновесной формы кристалла

С медленно растущих граней, принадлежащих равновесной, форме, при растворении удаляется больше вещества, чем возвращается обратно при охлаждении раствора. Избыток осаждается на остальных гранях, которые в результате растут быстрее и зарастают, исчезая из огранки кристалла.

Равновесная форма кристалла не изменяется при колебаниях температуры

Элементарные процессы роста кристаллов

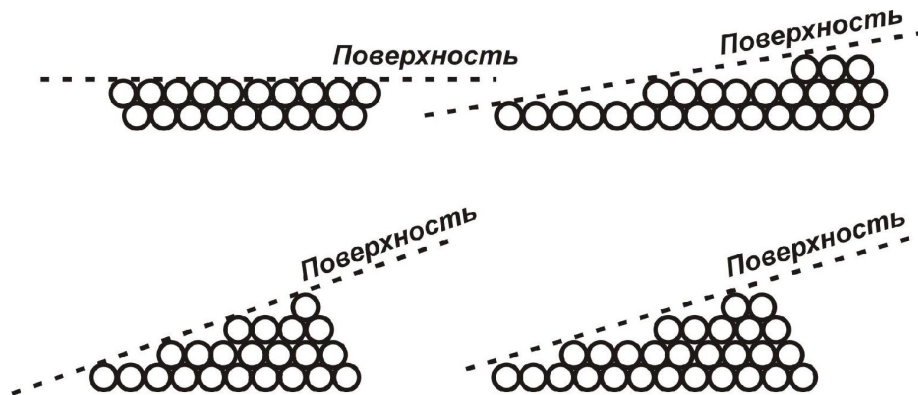


Грань не являющаяся плотноупакованной имеет ступенчатую структуру. При $T > 0$ ступени имеют изломы, играющие важную роль при захвате атомов. $S \sim 0,01\% S_{гр}$

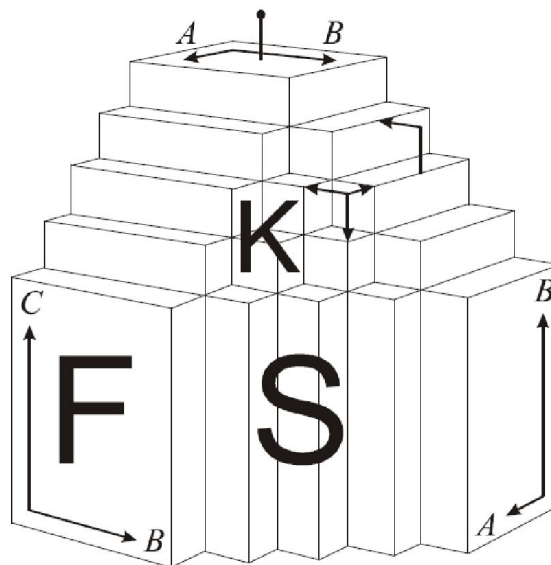
Скорость перемещения ступени- тангенциальная форма роста

$$V_T \gg V_N$$

Рост шероховатых граней



Элементарные процессы роста кристаллов

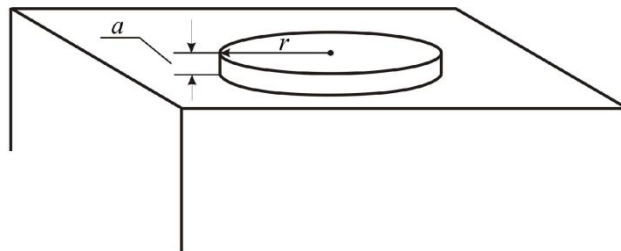


F- гладкие грани

K,S – шероховатые грани

Скорость роста для шероховатых граней существенно больше чем гладких(плотноупаковочных)

Рост атомарно гладких граней



Концепция образования двумерных зародышей
Гиббсом, Фольмером, Коссель, Странскиц,
Каишев

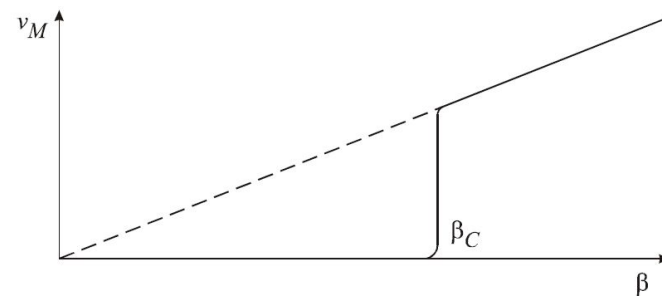
Критический размер зародыша r

Критическое переохлаждение(пересыщение)

$$V_s \ll V_t$$

V_s - скорость появления зародышей

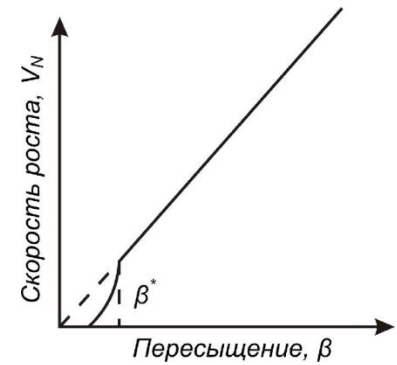
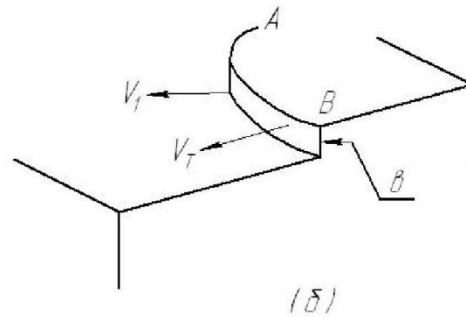
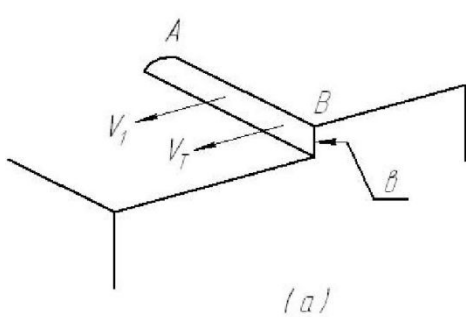
V_t – скорость роста слоя



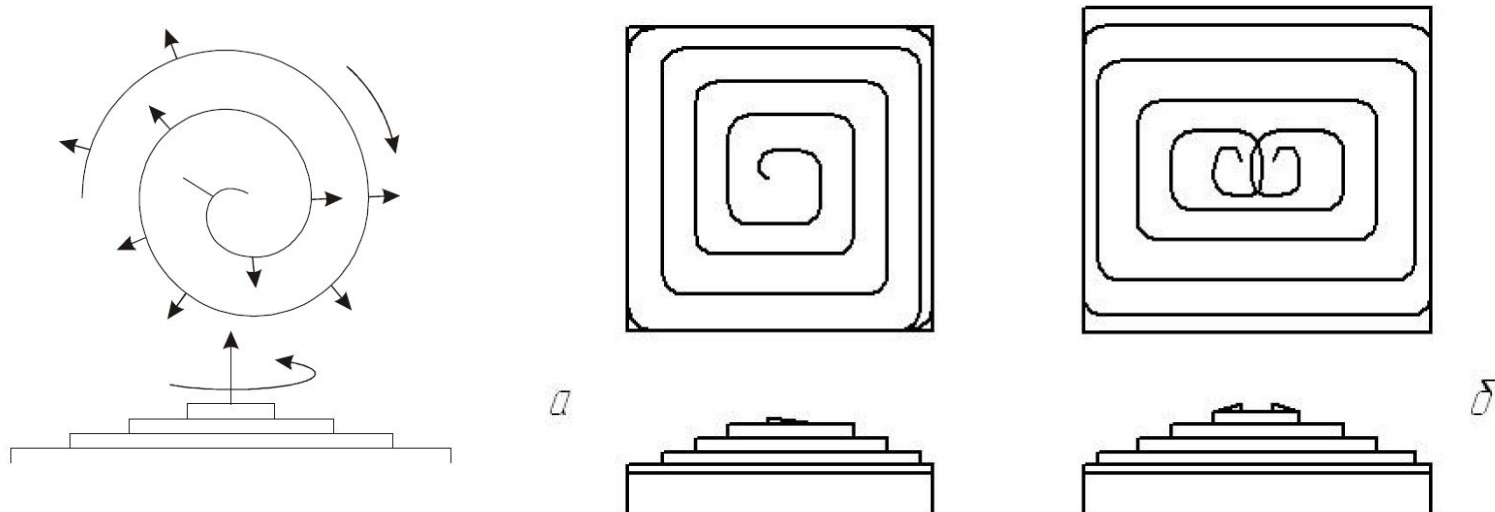
Дислокационный механизм роста гладких граней

На практике кристаллы растут при пересыщении(переохлаждении)
много меньше критического значения.

Винтовые дислокации
Франк, Бартона, Кабрера и Франк



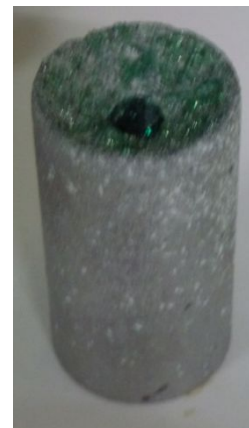
Дислокационный механизм роста гладких граней



Установка «Гранат-2», компоненты теплового узла и



Установка «Гранат-2»: 1 — кристаллизационная камера, 2 — механизм перемещения контейнера с веществом, 3 — блок управления



Коническая заправка



Молибденовые трубки для отжига и роста

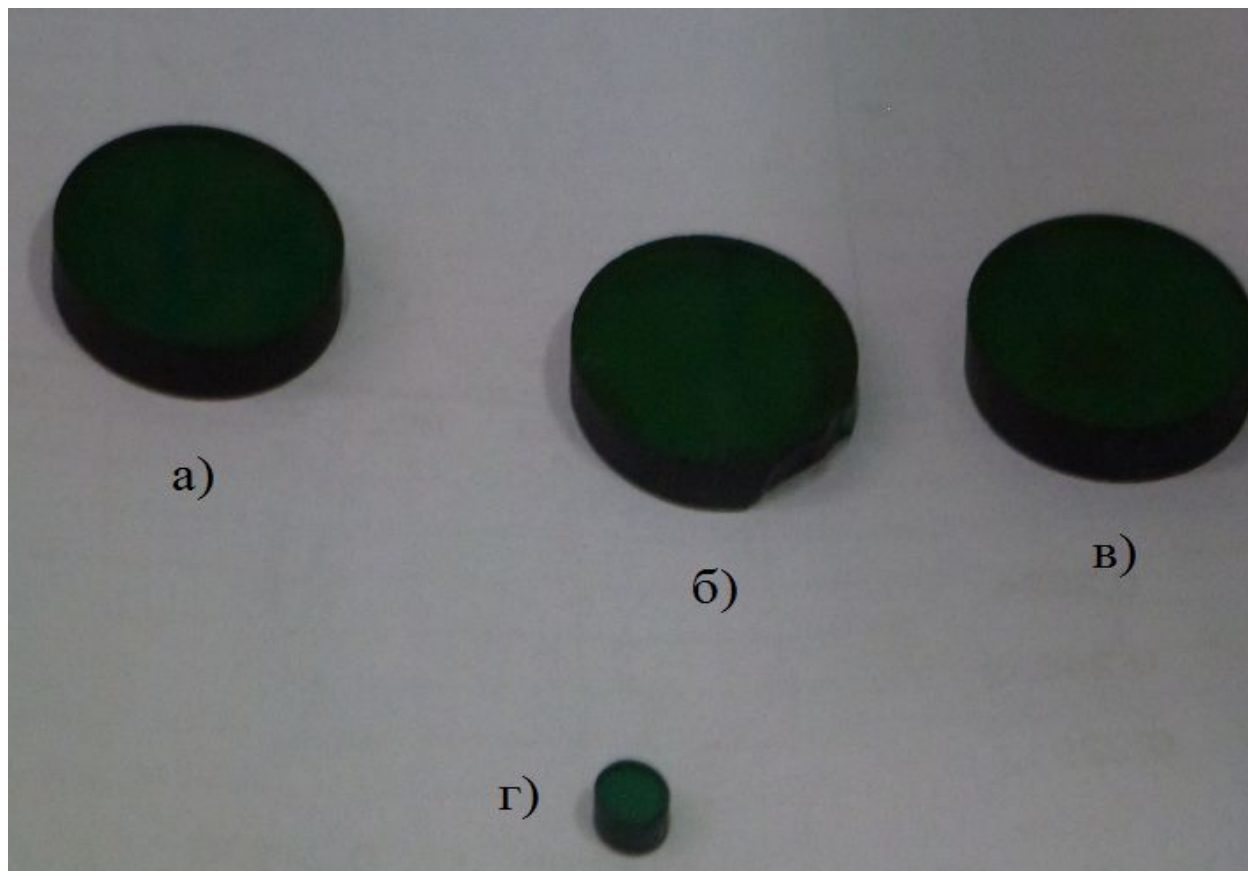


Компоненты теплового узла: 1 — нагревательный элемент, 2 — блок экранов, 3 — токоввод (левый)

Монокристалл алюмо-иттриевого граната, легированного ванадием



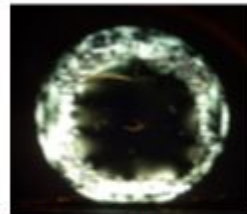
Срезы були алюмоиттриевого граната с ванадием



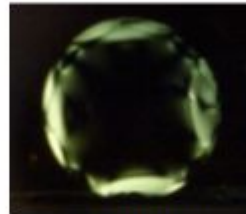
а,б,в — срез кристалла (просветленная пластина), г —
готовое изделие (затвор)

Скорость роста, пирамиды роста

Поляризационное изображение в скрещенных
поляроидах (полярископ ПКС-125)



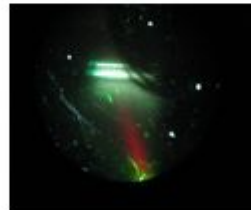
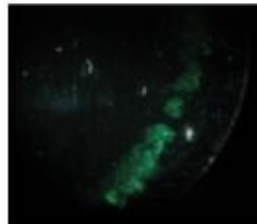
Верхняя часть



Средняя часть



Нижняя часть



Дефекты верхней и средней части кристалла в микроскоп с подсветкой лазером

Свойства кристаллов соединений

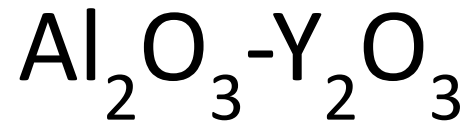


Таблица 2.1. Основные свойства кристаллов соединений $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Свойство	Y_2O_3	YAlO_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Al_2O_3
Симметрия	–	–	$Ia3d$ $m3m$	$R3c$ $3m$
Параметры решетки, нм	–	$a = 0,5179$ $b = 0,5329$	1,2005	$c = 1,2954$ $a = 0,4747$
Молекулярная масса, г/см ³	–	–	5,937	–
Температура плавления, °С	2430	1850	1950	2030
Удельная теплоемкость, Дж/(г·град)	–	0,42	0,58	0,75
Теплопроводность, Вт/(см·град)	0,27	0,11	0,13	0,18
Тепловое расширение 10^{-6} , град ⁻¹	6...7	9,5 // a 4,3 // b 10,8 // c	8,2	6,6 // c 5 // a // b
Твердость (по Моосу)	8	8	8,5	9
Диэлектрическая проницаемость (293 К)	–	–	11,7	8,6 // c 10,5 // a // b
Показатель преломления	–	1,9296 (b) 1,9487 (a) 1,9250 (c)	1,83	$n_e = 1,767$ $n_o = 1,764$
Область прозрачности, мкм	–	–	0,24...6	0,17...6,5
Концентрация примеси-активатора, % (ат.):				
Nd^{3+}	–	1,5	1,1	–
Cr^{3+}	–	–	–	0,03
Коэффициент распределения примеси	–	0,9	0,18	–

Энергетические условия кристаллизации

