

## *Лекция 5.* Основы теории роста кристаллов

1. Причины и условия образования кристаллов.
2. Механизмы роста кристаллов
3. Структурные дефекты в кристаллах
4. Морфологические особенности реальных кристаллов
5. Методы выращивания кристаллов



# Образование кристаллов в природе

В природе кристаллы образуются при различных геологических процессах из растворов, расплавов, газовой или твердой фазы.

Значительная часть минеральных видов обязана своим происхождением кристаллизации из водных растворов.

Материальные частицы находятся в непрерывном движении. Они сталкиваются, образуя зародыши — микроскопические фрагменты будущей структуры. Для начала кристаллизации необходимо, чтобы зародыш достиг критической величины, т. е. содержал такое количество частиц, при котором присоединение следующей частицы было бы энергетически выгодным.

Кристаллизация протекает не во всем объеме, а там, где возникнут зародыши. Факторы, влияющие на появление зародышей: переохлаждение, повышение концентрации раствора или вязкости расплава, присутствие посторонних обломков кристаллов или пылинок, на поверхности которых собираются частицы, облегчая этим начало процесса кристаллизации



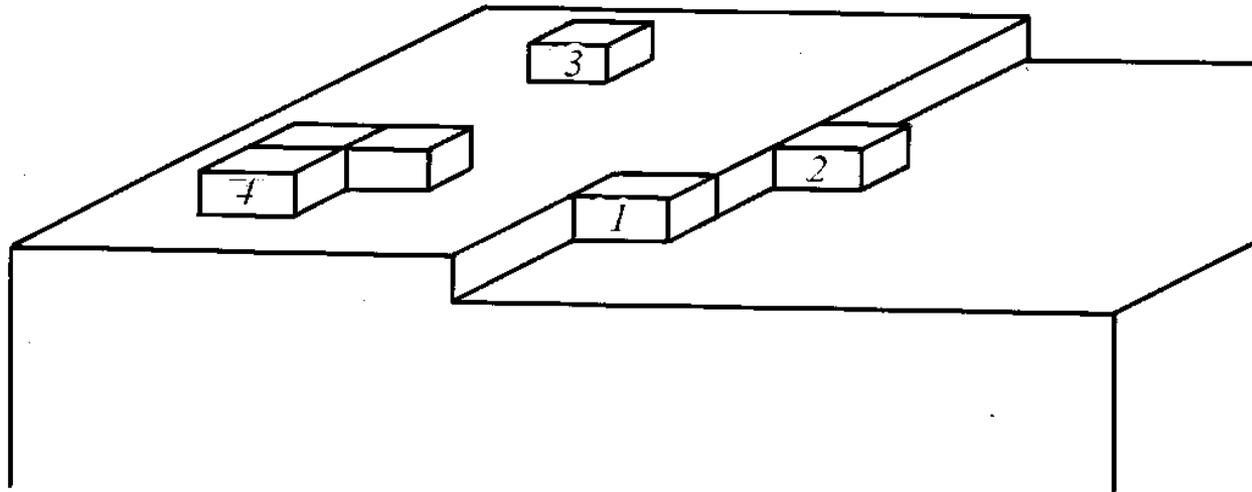
# МЕХАНИЗМЫ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Конец XIX века американец Д. Гиббс (1839 – 1903), француз П. Кюри (1859 – 1906) и русский кристаллограф Г. В. Вульф (1863 – 1925) на термодинамической основе разработали количественную **теорию зарождения и роста кристаллов**

20-е годы XX в. немец физик М. Фольмер (1885 – 1965) выдвинул **теорию самопроизвольного зарождения кристаллов и их роста.**

1927 г. теоретические работы немецкого физика Вальтера Косселя (1888 – 1956) и болгарского физика И. Н. Странского положили начало **молекулярно-кинетической теории роста кристаллов.**

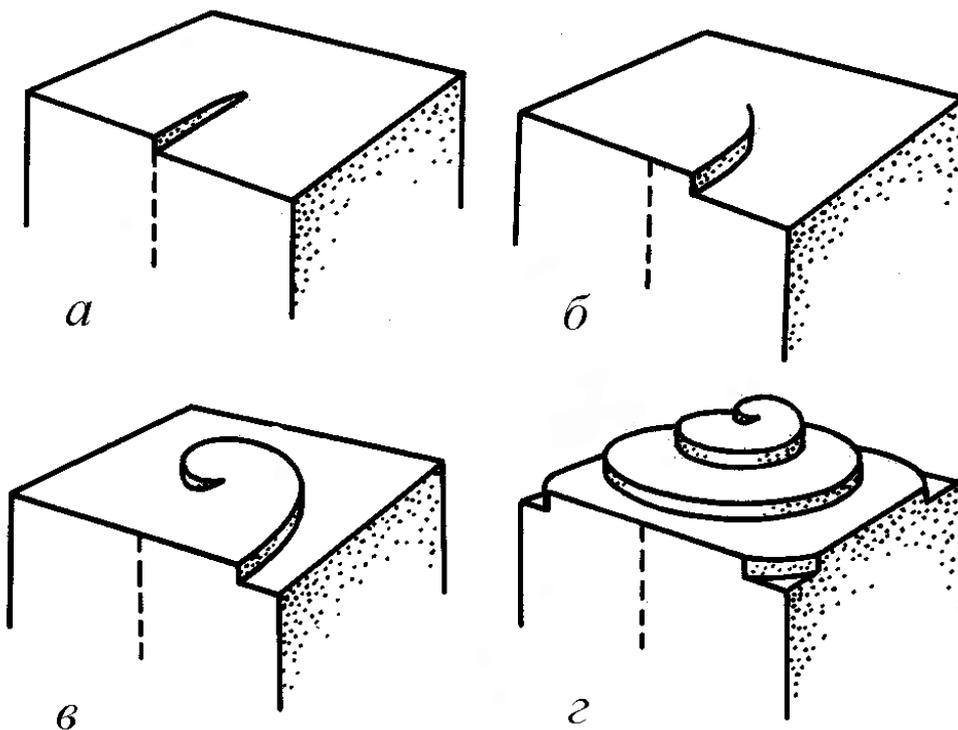
# Молекулярно-кинетическая теория роста кристаллов



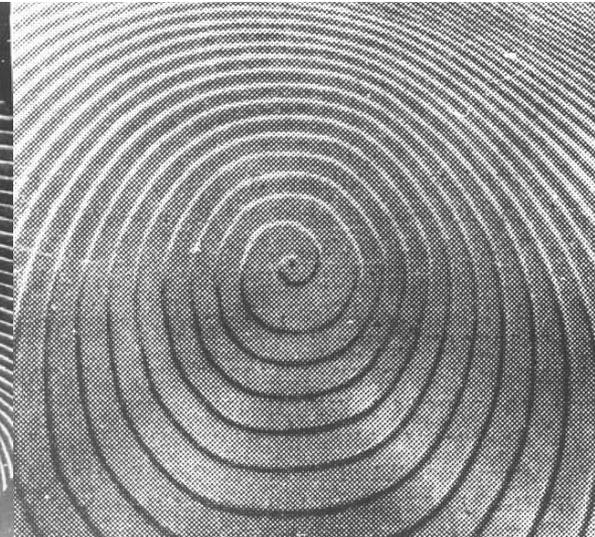
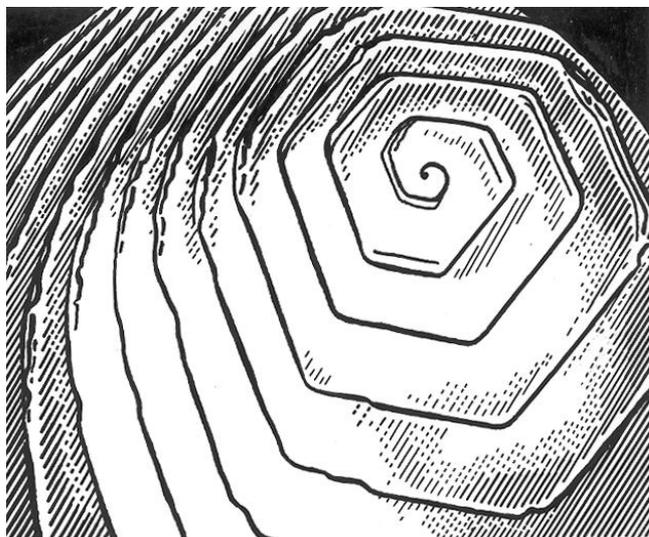
Различные способы присоединения частиц к поверхности растущего кристалла

**Скорость присоединения частиц к поверхности и скорости зарождения новых слоев, и определяют скорость роста грани кристалла**

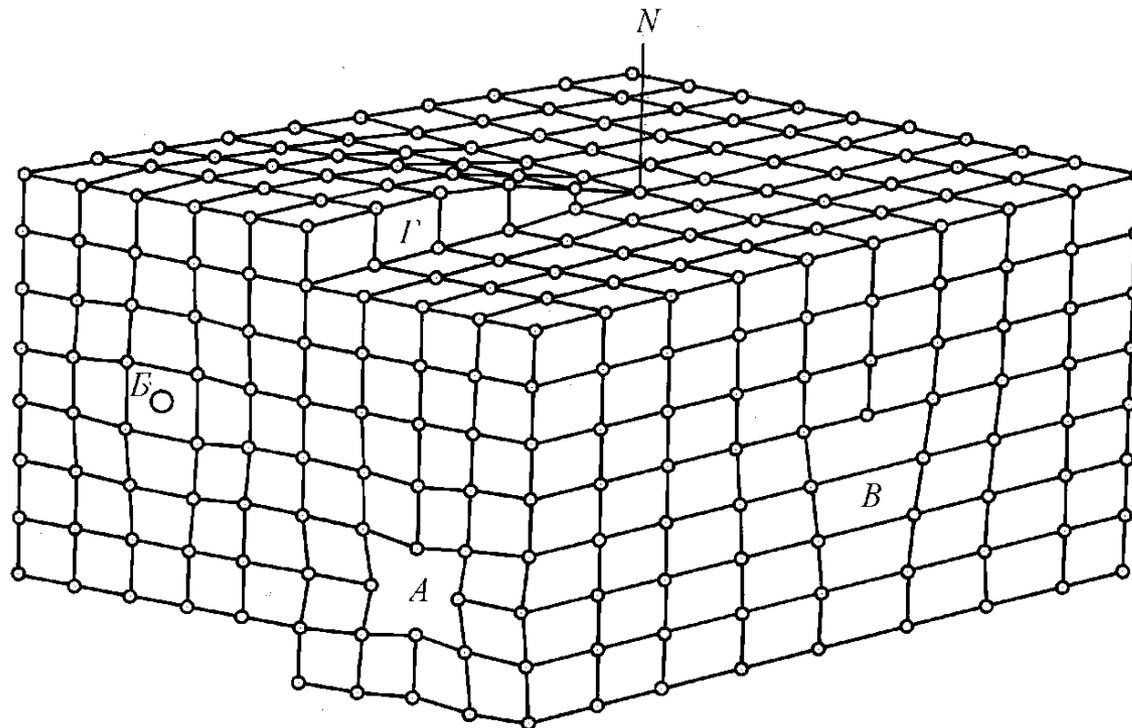
# Схема спирального роста кристалла



## Винтовые дислокации

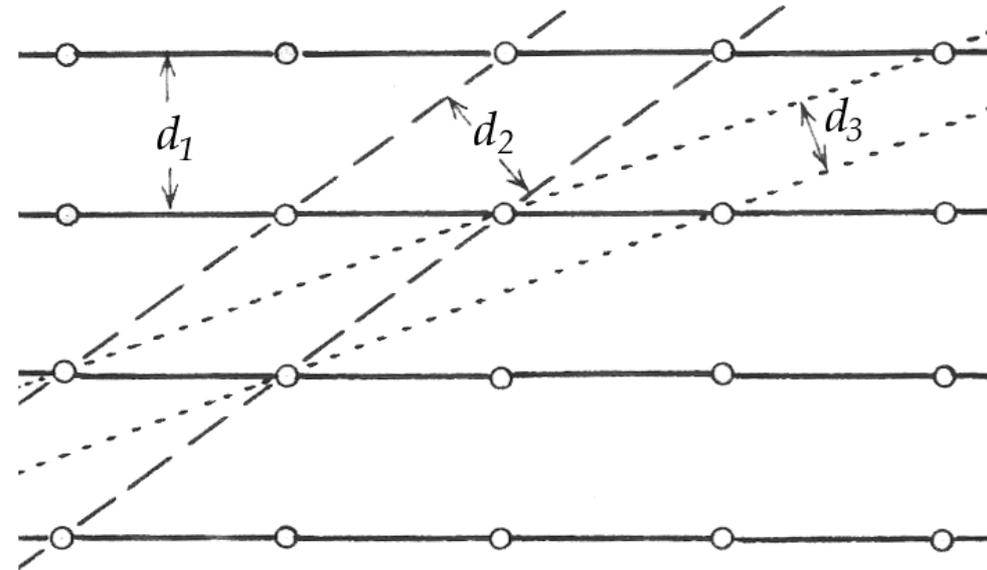


# СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ



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

# Факторы, влияющие на внешний облик кристаллов



Минимальными скоростями роста обладают грани, параллельные тем атомным сеткам в структуре кристалла, расстояние ( $d$ ) между которыми наибольшее, а следовательно, сила связи между которыми наименьшая

## Закон Бравэ:

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

# Огранка кристалла определяется медленно растущими гранями

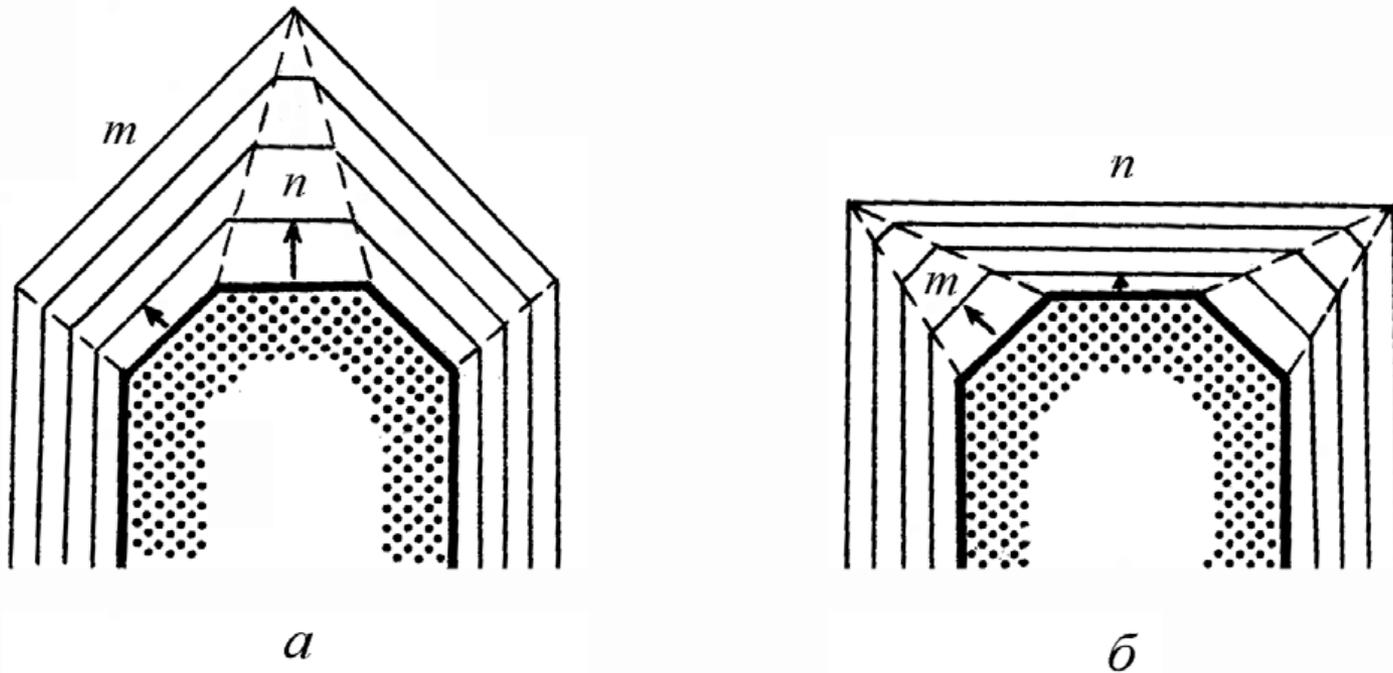
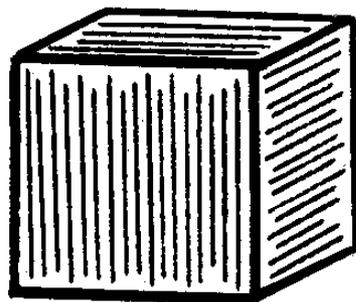


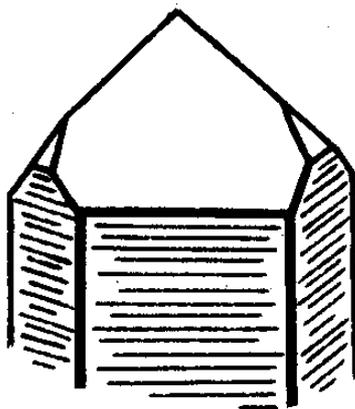
Схема зарастания быстро растущих граней кристалла

**Правило Кюри-Вульфа:** наиболее развитыми на поверхности кристалла будут грани с наименьшими скоростями роста

# Морфологические особенности реальных кристаллов

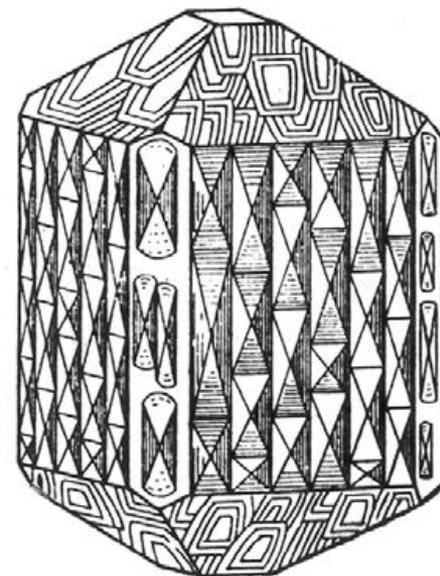


*a*



*б*

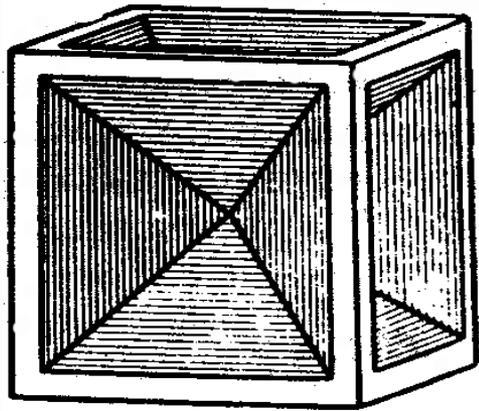
Характерная штриховка на гранях кристаллов пирита  $\text{FeS}_2$  (а) и кварца  $\text{SiO}_2$  (б)



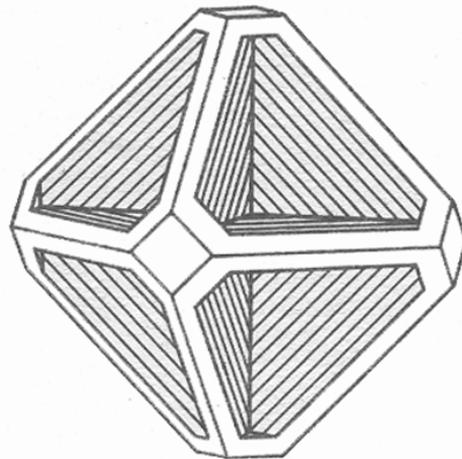
Вицинали на гранях кристалла везувiana

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

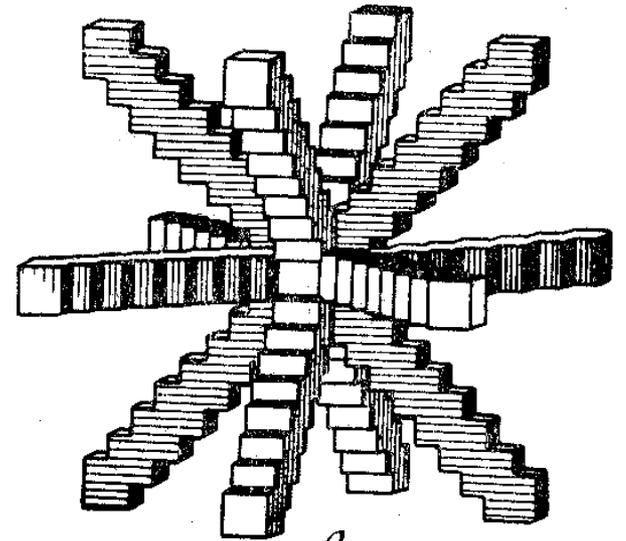
# Формы роста кристаллов



*a*



*б*

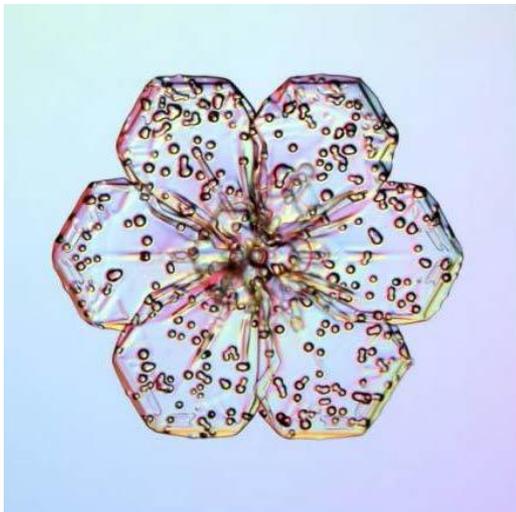
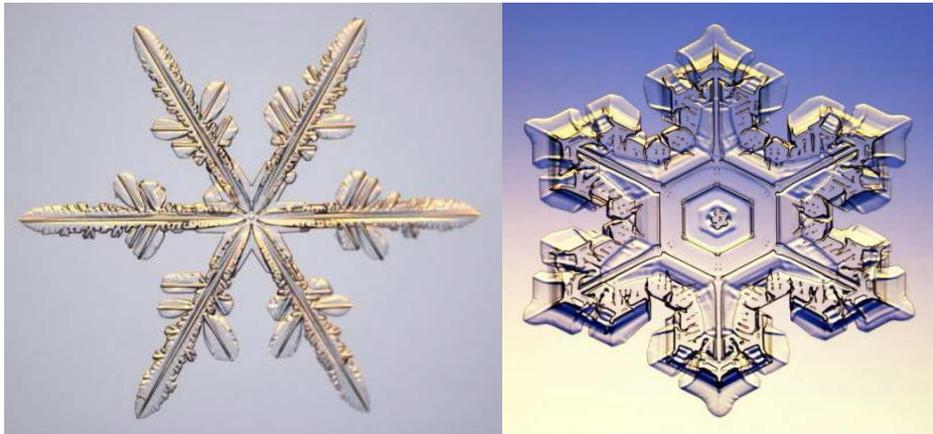


*в*

**Реберные и вершинные формы скелетных кристаллов**

# Пример

**Снежинки – пример скелетных форм кристаллов**



**Нашатырь. Природные скелетные кристаллы.**



# Дендриты



**Самородное золото Крупные дендриты.  
Река Лена, Якутия, Россия.**



**Дендриты оксидов магния**

# Радиально-лучистые агрегаты

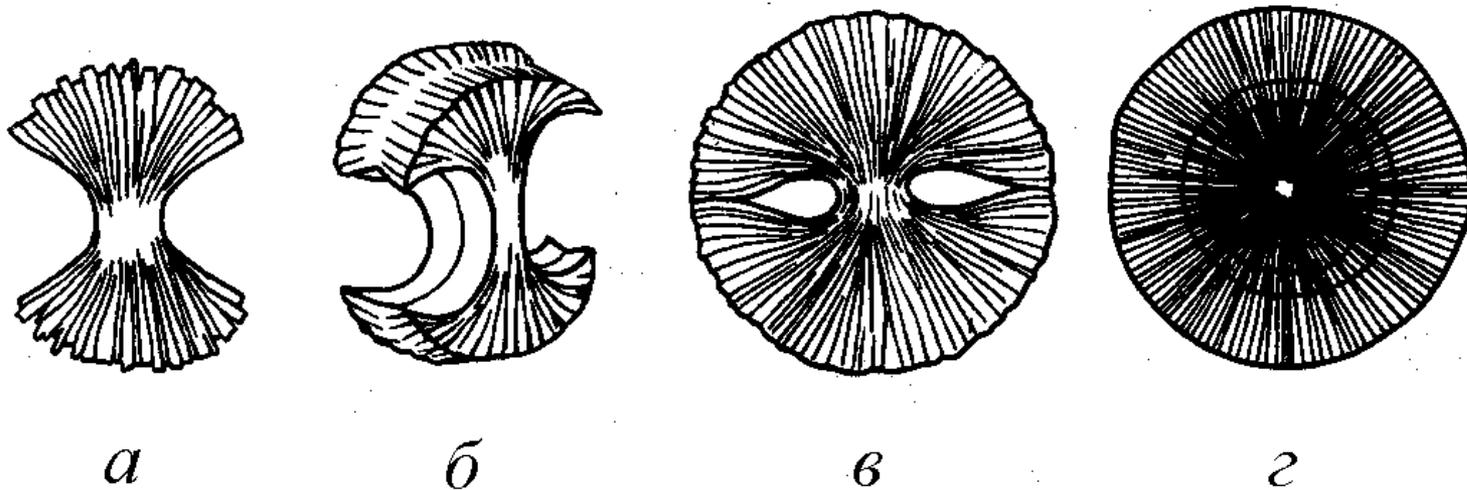


Схема расщепления кристалла во время роста



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

# Псевдоморфозы

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



**Арагонит по цветку розы на металлической проволоке.**



**Синий вивианит частично замещает створки раковины**

# Параморфозы

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



Поперечный скол веретёнообразной параморфозы кианита по андалузиту.

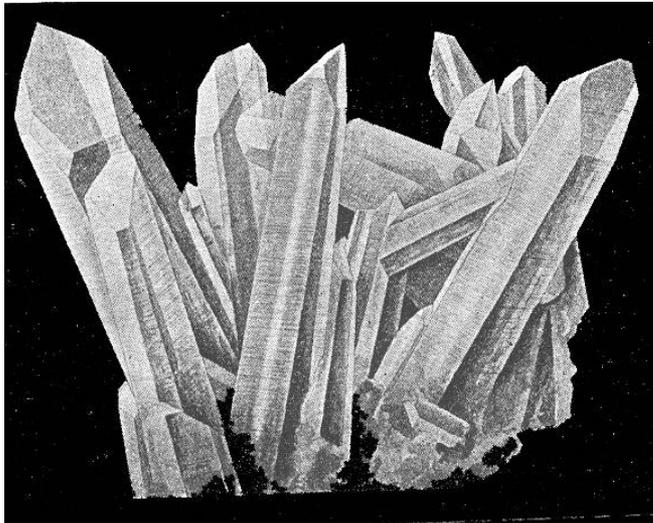
# Срастания кристаллов

Помимо роста монокристаллов, в природе широко развита массовая кристаллизация.

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

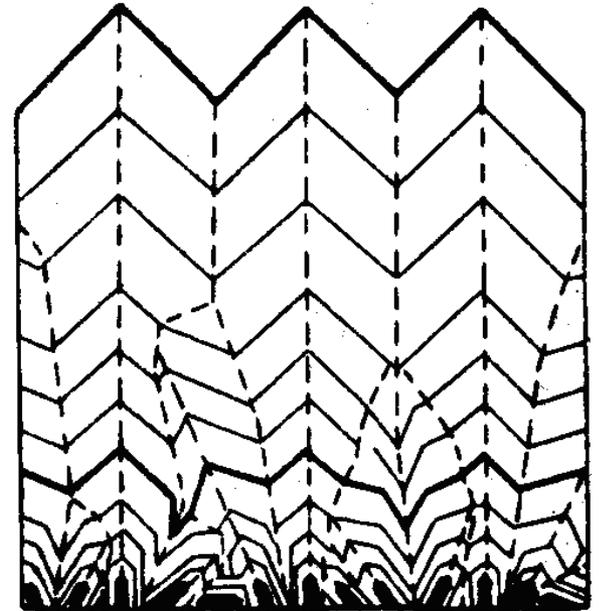
# Незакономерные срастания кристаллов

**Друзы** - несколько индивидов, растущих в разных направлениях из одного центра

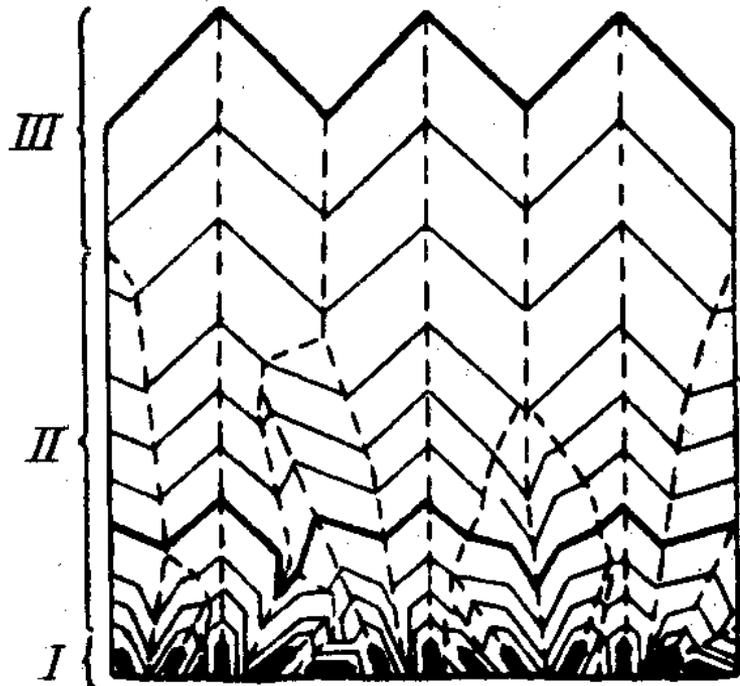


Друза вытянутых обелисковидных кристаллов кварца. Размер - 7 см.  
Дальнегорск, Приморье, Россия →

**Щетки** - (группы кристаллов, выросших одним концом на общее основание



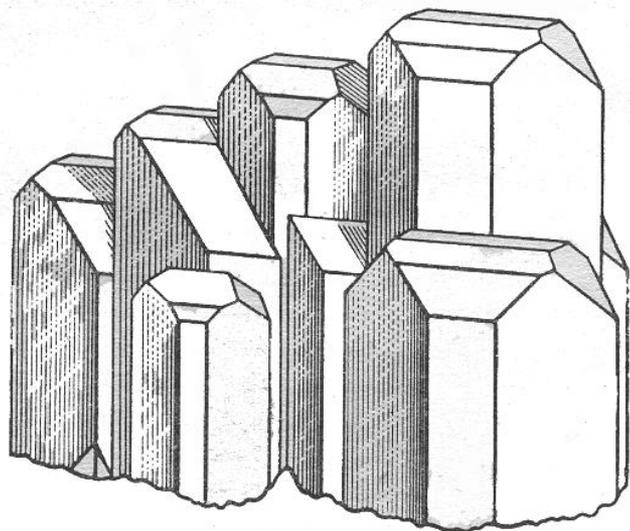
# Геометрический отбор (А. В. Шубников)



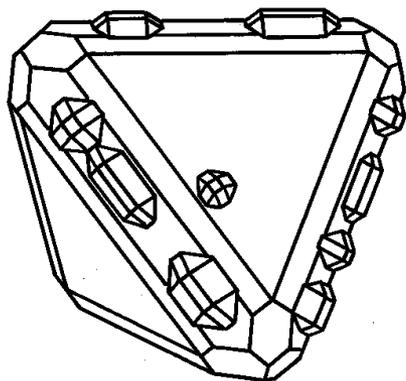
Преимущественное развитие получают лишь те кристаллы, направление максимальной скорости роста которых оказывается перпендикулярным подложке (III).



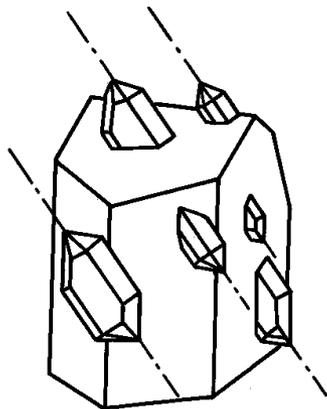
# Закономерные срастания кристаллов



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

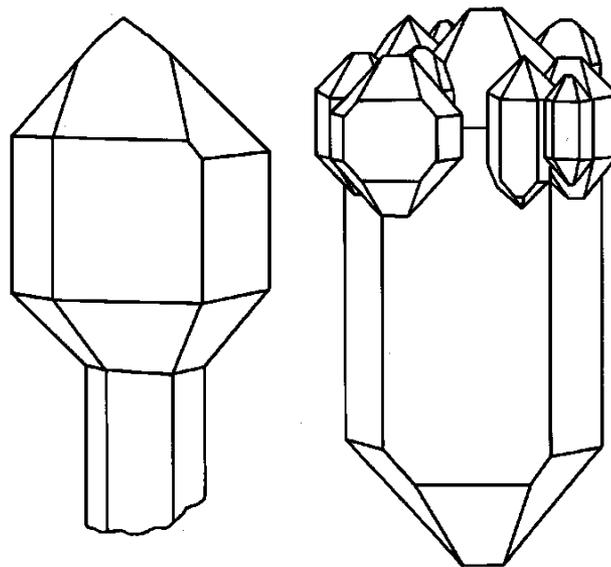


*a*



*б*

Эпитаксическое нарастание халькопирита на тетраэдрит (а) и кварца на полевой шпат



Скипетровидные кристаллы кварца

# Двойниковые срастания кристаллов

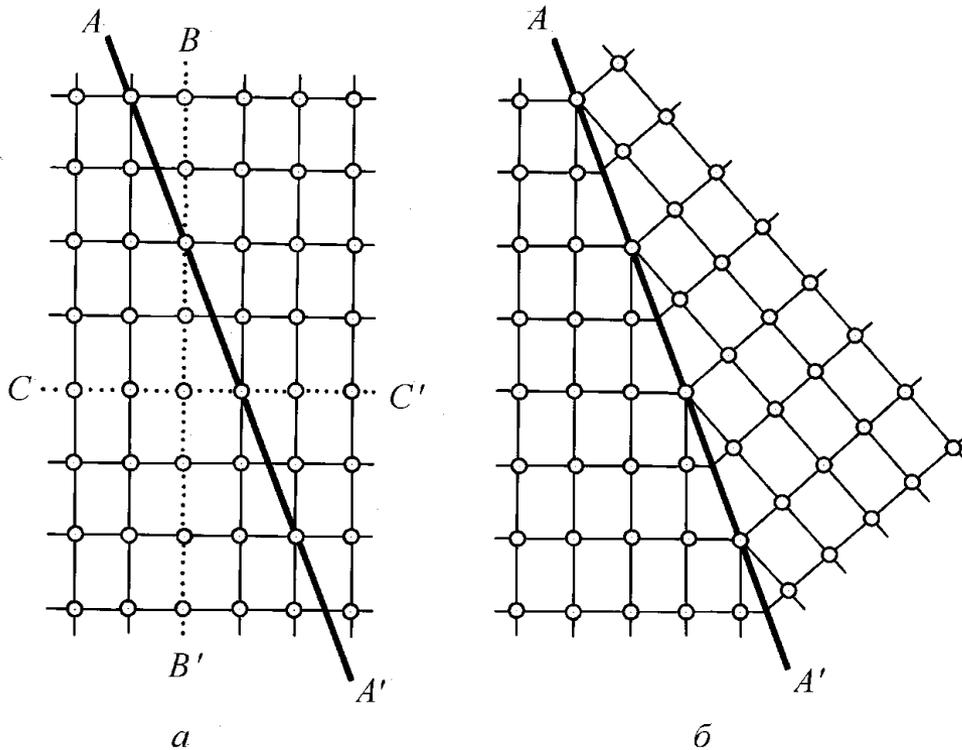
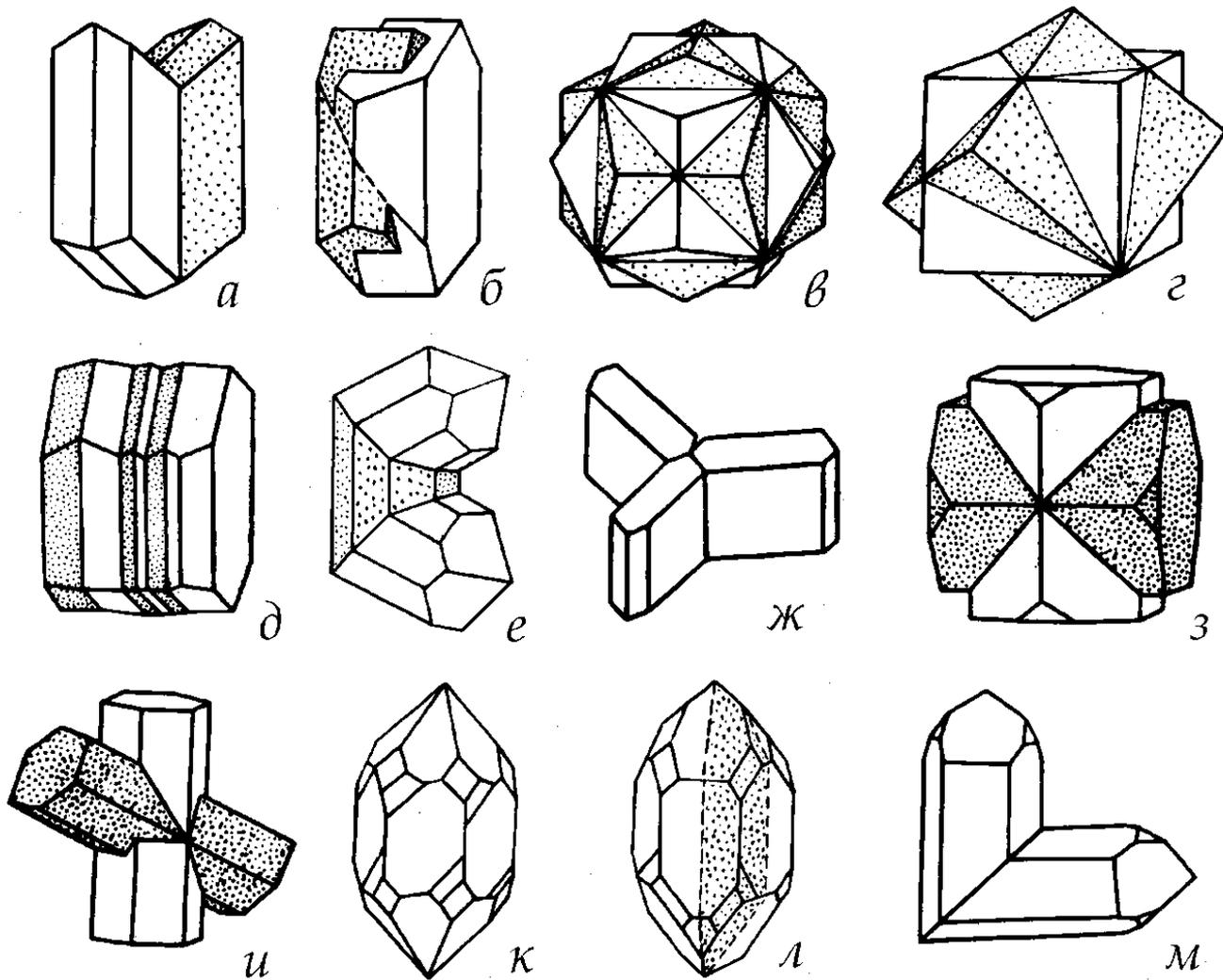


Схема образования двойника:  $AA'$  – возможная плоскость двойникования;  $BB''$  и  $CC'$  – реальные плоскости симметрии структуры – не могут служить двойнивающими элементами

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



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

# Двойники срастания



Ортоклаз



Кварц, японский двойник

Гипс, «ласточкин хвост»



# Двойники прорастания



Микроклин, карлсбадский двойник

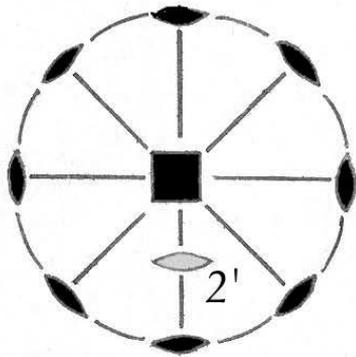
Ставролит



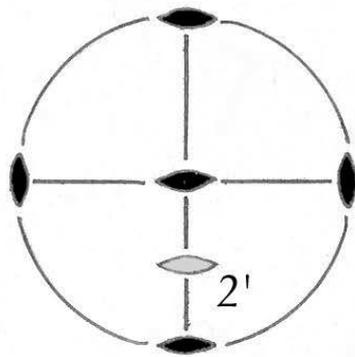
Двойник пирита по шпинелевому закону

# Симметрия двойников

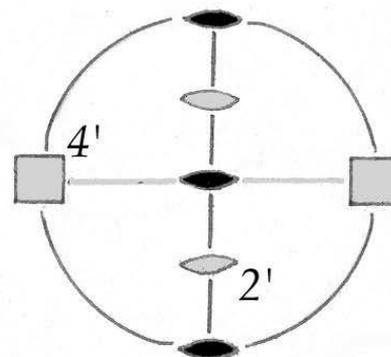
1957 г. В.А. Мокиевский - идея использования групп антисимметрии (двухцветной, или черно-белой симметрии) для описания симметрии двойников кристаллов



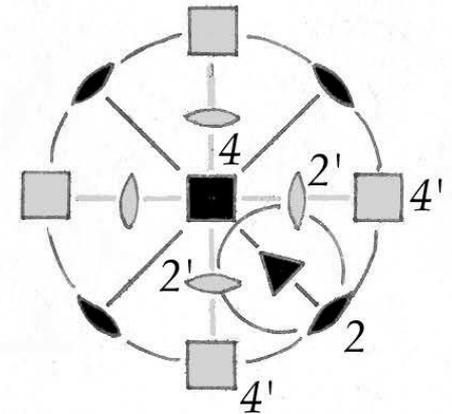
*a*



*б*



*в*



*г*

Определение группы симметрии двойника: а – группа симметрии монокристалла 422 и позиция двойнивающей оси  $2'_{[101]}$  ( $\varphi = 90^\circ$ ,  $\rho = 45^\circ$ ); б – стереограмма сохранившейся подгруппы – 222; в – группа симметрии двойника –  $4'22'$ ; г – результат взаимодействия двойнивающей оси  $2'$  с неверно определенной сохранившейся подгруппой – 422. Серым цветом выделены элементы антисимметрии

# Методы выращивания кристаллов

- ✓ кристаллизация из растворов
- ✓ кристаллизация из расплавов
- ✓ кристаллизация из газовой фазы

# Методы кристаллизации путем изменения температуры раствора

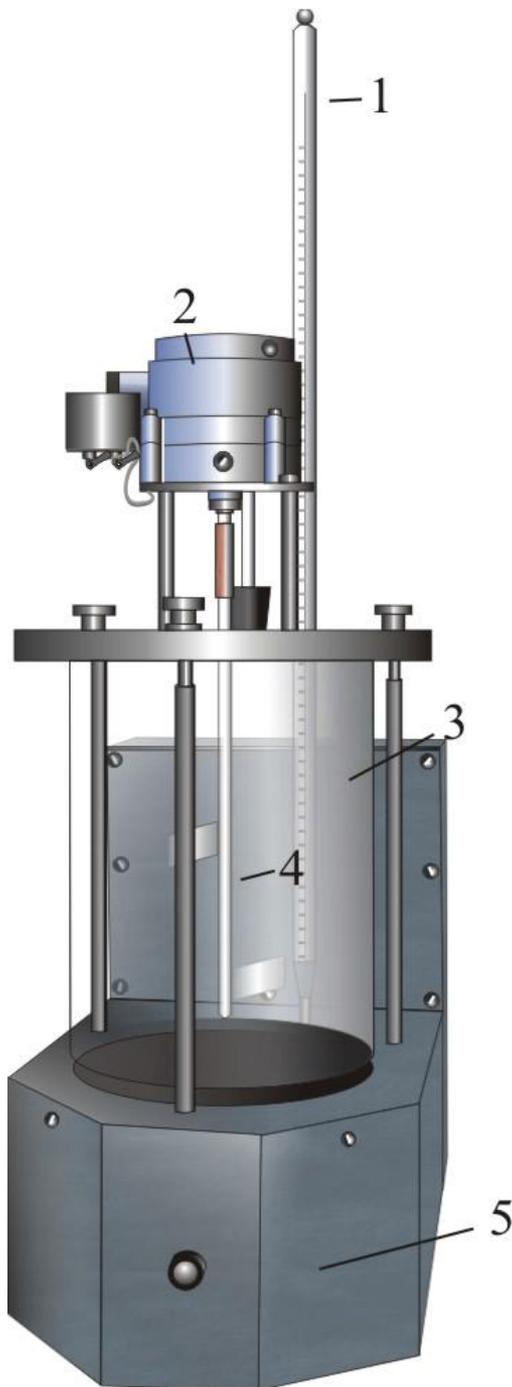


Схема кристаллизационной камеры для выращивания кристаллов из растворов:

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

# Выращивание и синтез кристаллов из гидротермальных растворов

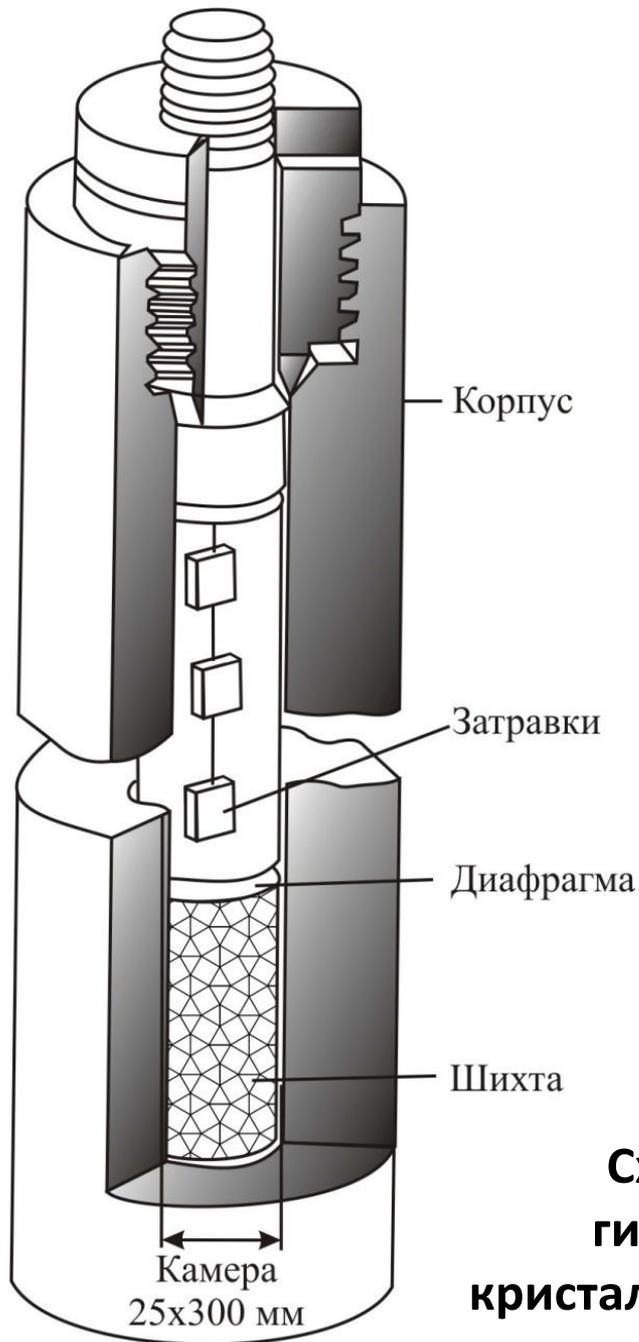


Схема установки  
гидротермальной  
кристаллизации – автоклава

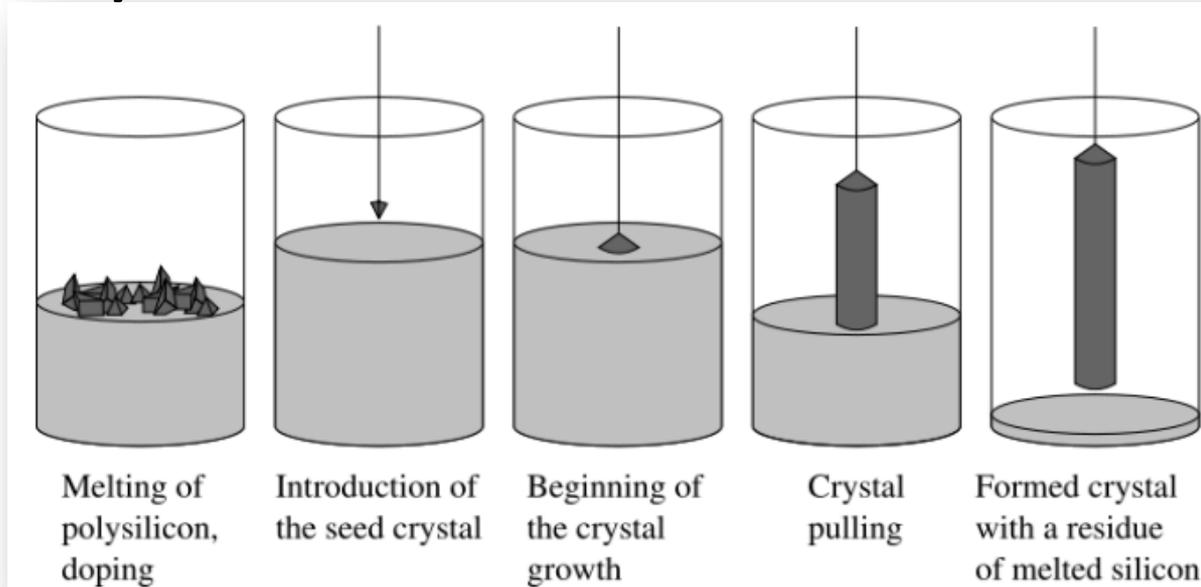
Цинкит  $ZnO$



# Выращивание кристаллов из расплавов

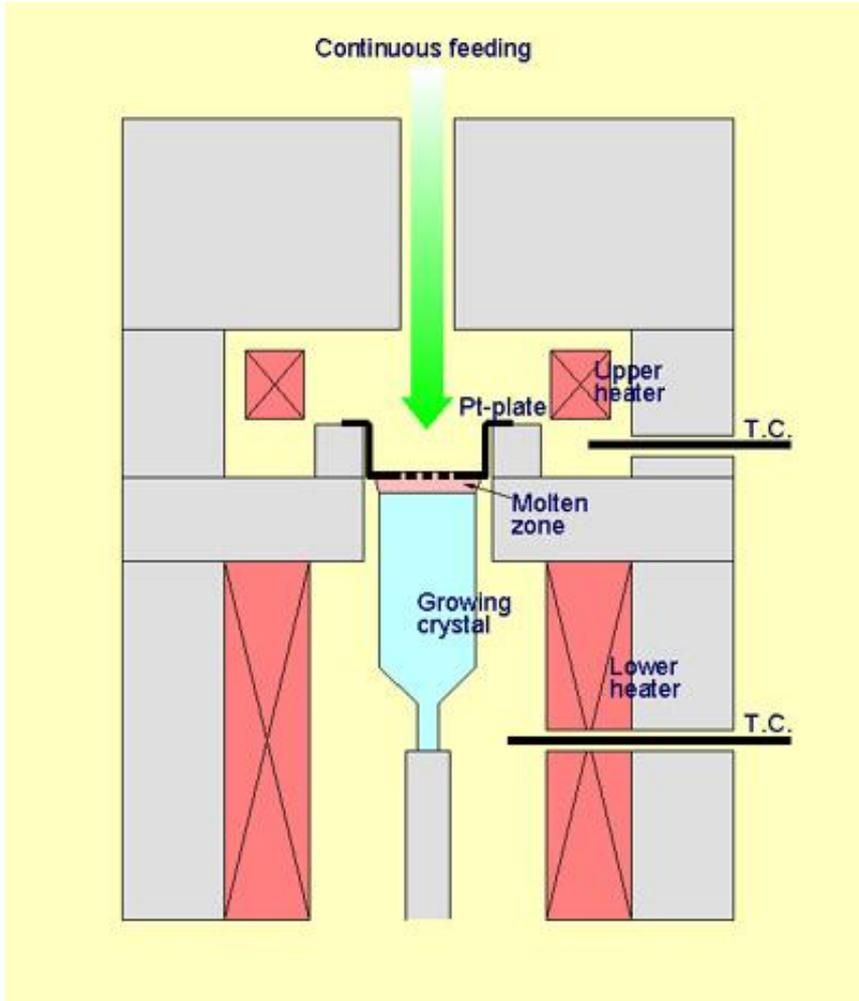
Если вещество плавится без разложения и практически не растворимо в обычно используемых растворителях

- ✓ Достоинство метода – большие скорости роста
- ✓ Методы с большим объемом расплава (Кирополуса, Чохральского, Бриджмена-Стокбаргера)
- ✓ Методы с малым объемом расплава (метод Вернейля и метод зонной плавки)



# «Micro – pulling down» method

## Вытягивание кристалла вниз



# Выращивание кристаллов газовой фазы

Используется для выращивания массивных кристаллов, и пленок, нитевидных и пластинчатых кристаллов. **Достоинства:**

- ✓ Методы универсальны. Практически для любого вещества может быть подобран процесс и условия, обеспечивающие рост.
- ✓ Высокая чистота, однородность состава и совершенство структуры
- ✓ Малая скорость процесса

- Методы физической конденсации (метод молекулярных пучков, объемно-паровой фазы и др.)

- Методы с участием химических реакций (метод химического транспорта, методы химического синтеза)