

Лабораторная работа № 5

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

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

Приборы и принадлежности: микроскоп ИМЦ-100×50А, пересыщенные растворы сахара, медного купороса, поваренной соли в воде, секундомер, паспорт микроскопа.

Основные понятия и определения

Твердым телом называется агрегатное состояние вещества, характеризующееся стабильностью формы и характером теплового движения атомов, которые совершают малые колебания около положения равновесия. Различают кристаллические и аморфные тела.

Кристаллы (от греч. *krystallos*, первоначальное значение «лед») обладают трехмерной периодической атомной структурой, *дальним и ближним порядком*. При равновесных условиях образования они имеют обычно естественную форму правильных симметричных многогранников.

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

В аморфных телах, как и в жидкостях, существует только ближний порядок, т.е. некоторая закономерность в расположении соседних атомов. На больших расстояниях порядок «размывается» и переходит в «беспорядок». Жидкости и аморфные тела изотропны, т.е. физические свойства этих тел по всем направлениям одинаковы.

Главная особенность кристаллических тел заключается в том, что они анизотропны: 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 некоторых тел, имеющих кристаллическое строение, например, у металлов, анизотропность не всегда резко выражена. При ближайшем рассмотрении оказывается, что большинство твердых материалов являются поликристаллическими.

Монокристалл – отдельный однородный кристалл, имеющий непрерывную кристаллическую решетку и характеризующийся анизотропией свойств. Форма монокристалла обусловлена его атомнокристаллической структурой и условиями *кристаллизации*. Часто монокристалл приобретает хорошо выраженную естественную огранку, в неравновесных условиях кристаллизации огранка проявляется слабо. Примерами ограненных

природных монокристаллов являются монокристаллы кварца, каменной соли, исландского шпата, алмаза, топаза. Монокристаллы отличаются от *поликристаллов и поликристаллических агрегатов* (греч. poly – много), состоящих их множества различно ориентированных мелких монокристаллов – кристаллитов (кристаллических зерен).

Анизотропность монокристалла является следствием упорядоченного размещения частиц в узлах кристаллической трехмерной решетки. При плавлении кристалла происходит разрушение кристаллической решетки, а при кристаллизации – ее образование.

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). Поэтому изделия и элементы, изготовленные из монокристаллов, широко используются в качестве различных преобразователей в радиоэлектронике, квантовой электронике, акустике, вычислительной технике и других областях производства и науки. Первоначально в технике использовались природные монокристаллы, однако их запасы ограничены, а качество не всегда достаточно высокое. В то же время многие ценные свойства были найдены только у синтетических кристаллов. Поэтому появилась необходимость искусственного выращивания монокристаллов. Исходное вещество для выращивания монокристалла может быть в твердом (в частности, в порошковообразном), жидком (расплавы и растворы), газообразном, парообразном и плазменном состояниях.

Чаще всего кристаллы образуются и растут из жидкой фазы раствора, расплава или пара. Для кристаллизации необходимо нарушение термодинамического равновесия в так называемой маточной среде – пересыщение раствора или пара, переохлаждение расплава и т.д. *Кристаллизация – это фазовый переход вещества из состояния переохлажденной или перенасыщенной жидкой среды в кристаллическую фазу с меньшей свободной энергией.* 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). Обычно скорость роста кристаллов измеряется в мм/с по формуле: $\bar{v} = \frac{h}{t}$, где h – величина выросших кристаллов, t – время роста, мгновенная скорость – $v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta h}{\Delta t}$.

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

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \dots = \frac{\sigma_N}{h_N} = c = const \quad (1)$$

где σ_1 – удельные поверхностные свободные энергии граней, называемые для краткости поверхностными натяжениями граней, h_i – 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 $\sigma_i / h_i > c$, то она будет растворяться, если же $\sigma_i / h_i < c$, 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:

$$V_i = \frac{h_i}{t}, \quad h_i = \frac{\sigma_i}{c}, \quad V_i \sim \sigma_i. \quad (2)$$

Из (1) и (2)

$$\frac{V_1}{h_1} = \frac{V_2}{h_2} = \dots = \frac{V_N}{h_N} = c = const \quad (3)$$

Соотношение (3) 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. 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 так называемые древовидные (дендритные) кристаллы. Образование дендритного кристалла идет следующим образом: вначале образуется главная ось (А) – ось первого порядка; затем перпендикулярно главной оси в стороны «отбрасываются» ветви (Б) – оси второго порядка, от которых, в свою очередь, растут боковые ветви (В) – оси третьего порядка т.д.

Задание. Ознакомиться с устройством и принципом работы микроскопа. С помощью микроскопа изучить процесс кристаллизации пересыщенного раствора медного купороса и поваренной соли. Изобразить схематически в выбранном масштабе геометрическую форму и динамику роста граней

