

# TECHNIKA

## Fizyka wzrostu kryształów

Dr Marian A. HERMAN

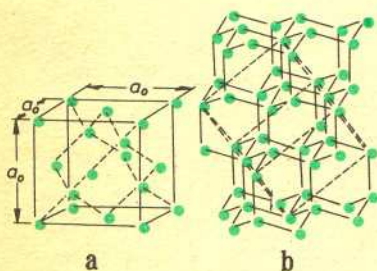
### Co nazywamy kryształem?

Z wielu doświadczeń i uogólnień teoretycznych wiadomo, że otaczające nas substancje składają się z atomów znajdujących się w niestannym chaotycznym ruchu cieplnym i oddziaływających ze sobą różnymi siłami międzyatomowymi. Energia ruchów chaotycznych określa temperaturę ciała, a siły międzyatomowe określają kształt i strukturę wewnętrzną tego ciała. W zależności od tego, który z dwóch wymienionych czynników i w jakim stopniu przeważa nad drugim, substancja przyjmuje jeden z trzech najczęściej na Ziemi spotykanych stanów skupienia: gazowy, ciekły lub stały. Atomy są obok siebie najgęściej ułożone w ciałach stałych. Oznacza to, że w ciałach stałych energia oddziaływań międzyatomowych znacznie przewyższa energię kinetyczną chaotycznych ruchów cieplnych. Gdy przeanalizujemy ułożenie atomów w ciele stałym, stwierdzimy wystąpienie dwóch przeciwnych tendencji. W jednych ciałach stałych atomy ułożone są w ściśle określony sposób według określonych reguł symetrii, tworząc określony porządek lub strukturę wewnętrzną. Charakterystyczne jest przy tym to, że porządek ten rozciąga się w przestrzeni na odległości znacznie przekraczające zasięg działania sił występujących pomiędzy sąsiednimi atomami i że powtarza się on w przestrzeni w sposób okresowy. Mówimy, że istnieje uporządkowanie dalekiego zasięgu (rys. 1 i 2). Ciało stałe, w którym występuje uporządkowanie dalekiego zasięgu, nazywamy ciałem krystalicznym lub krystalizowanym, a substancje o takiej strukturze wewnętrznej nazywamy kryształami. W innych ciałach stałych atomy ułożone są chaotycznie, nie wykazując żadnego uporządkowania dalekiego zasięgu. Takie ciała stałe nazywamy ciałami amorficznymi lub szklistymi.

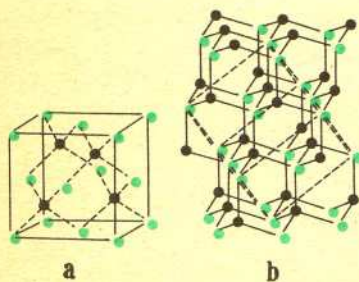
Od wielu wieków ludzkość fascynowała się i do dzisiaj fascynuje się kryształami. Nazwa „kryształ” pochodzi od starogreckiego słowa „*krystallos*”, które oznaczało mróz i lód. Słowo to stosowano również do określenia przezroczystego kryształu górskiego, o którym starożytni myśleli, że wysoko w górach tak silnie zamarzł, że nie może już stopnieć. Z czasem słowa tego zaczęto używać do określenia różnorodnych kryształów, które nieraz częściej, a nieraz bardzo rzadko, znajdowano na powierzchni Ziemi lub w jej głębi, i które następnie przechowywano w muzeach mineralogicznych lub zbiorach prywatnych kolekcjonerów. Obecnie słowo to stosowane jest do określenia wszystkich materiałów krystalicznych, niezależnie od tego czy są one pochodzenia naturalnego, czy też zostały wytworzone w sposób sztuczny.

### Kształt zewnętrzny kryształu

Wewnętrzny porządek ułożenia atomów w kryształach odzwierciedlony jest w kształcie zewnętrznym kryształu. Kryształ złożony z atomów ułożonych tak, że tworzą miniaturowe sześciiany, powinien mieć regularny, kubiczny kształt zewnętrzny. W teorii jest to prawdą, w praktyce realizowane jest bardzo rzadko. Dzieje się tak dlatego, że tylko wówczas, gdy kryształ wzrasta swobodnie (bez ograniczającego działania otoczenia), jego kształt zewnętrzny odzwierciedla uporządkowanie wewnętrzne. Ponieważ wszystkie kryształy w naturze muszą na czymś leżeć, ponieważ zwykle rosną w kontakcie z innymi materiałami bezpośrednio je otaczającymi, więc kształt zewnętrzny kryształu często odzwierciedla tylko częściowo jego wewnętrzne uporządkowanie. Dopiero analiza, wykonana przy użyciu promieni Roentgena, czy odpowiednie trawienie chemiczne lub łupanie ujawniają wewnętrzną strukturę kryształu. Kryształy otrzymane sztucznie w laboratorium prawie nigdy nie przypominają swym kształtem struktury wewnętrznej. Dzieje się tak dlatego, że są one zwykle hodowane w tyglach, i że gotowy kryształ ma kształt tygla. W ten sposób kryształ o strukturze kubicznej może mieć kształt walca, zaś kryształ o strukturze heksagonalnej może mieć kształt sześcianu.



Rys. 1. a. Komórka elementarna struktury diamentu.  
b. Struktura diamentu widziana z innej strony.  
Komórka elementarna jest zaznaczona linią przerywaną.



Rys. 2. a. Komórka elementarna struktury blendy cynkowej (ZnS)  
b. Struktura blendy cynkowej widziana z innej strony.  
Komórka elementarna jest zaznaczona linią przerywaną.





## Czym zajmuje się fizyka wzrostu kryształów?

### Rozwiązanie zadania M 188

Ponieważ  $4444^{4444} < 10000^{4444} = 10^{17776}$ , zatem  $4444^{4444}$  ma  $\leq 17776$  cyfr. Gdyby nawet wszystkie były dziewiątkami, to ich suma byłaby równa 159984. Suma cyfr liczby nie więcej niż sześciocyfrowej mniejszej niż 159984 nie jest na pewno większa niż  $1 + 5 \cdot 9 = 46$ , a suma cyfr liczby nie większej od 46 jest  $\leq 12$ . Zatem końcowa suma jest  $\leq 12$ . Z drugiej strony, widzimy, że

$$4444 \equiv 7 \pmod{9}$$

(tzn. daje z dzielenia przez 9 resztę 7). Inaczej

$$4444 \equiv -2 \pmod{9}.$$

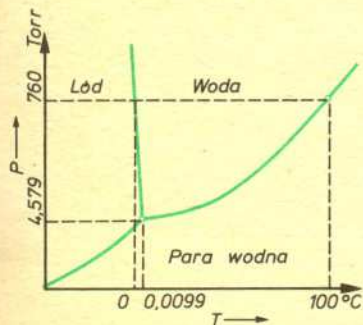
Stąd

$$4444^{10} \equiv (-2)^{10} \equiv -2 \pmod{9}$$

$$4444^{100} \equiv -2 \pmod{9}$$

$$4444^{1000} \equiv -2 \pmod{9}$$

i stąd możemy łatwo obliczyć, że  $4444^{4444} \equiv -2 \pmod{9}$ , a więc daje z dzielenia przez 9 resztę 7. Jedyłą liczbą  $\leq 12$  dającą z dzielenia przez 9 resztę 7 jest 7.



Rys. 3. Wykres charakterystyczny dla wody we współrzędnych o skali logarytmicznej. W punkcie potrójnym wszystkie trzy stany skupienia znajdują się w równowadze termodynamicznej.

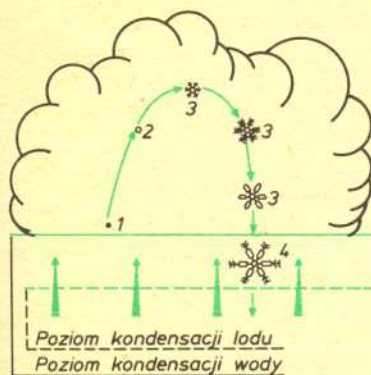
## Sposoby krystalizacji

Proces krystalizacji polega na przejściu jakiejś substancji w stan krystaliczny. Biorąc pod uwagę trzy stany skupienia materii: gazowy, ciekły i stały należy stwierdzić, że najczęściej realizowanym w praktyce przejściem w stan krystaliczny jest przejście ze stanu ciekłego w stały. Przejście to może się odbywać albo przez stygnięcie roztopionej substancji, która ma przejść w stan krystaliczny — jest to wówczas krystalizacja z roztopu, lub może się odbywać przez zmianę stężenia albo stopnia nasycenia roztworu substancji krystalizowanej w innej substancji, zwanej rozpuszczalnikiem — wówczas mamy do czynienia z krystalizacją z roztworu.

Krystalizacja z roztworu może być realizowana np. przez stopniowe obniżanie temperatury roztworu (zmienia się wówczas stopień nasycenia roztworu), albo też przez stopniowe zmniejszanie ilości rozpuszczalnika w roztworze np. przez jego odparowanie, czy też przez zmianę stopnia rozpuszczalności krystalizowanej substancji w rozpuszczalniku, np. przez dodanie innej substancji do roztworu. Ponieważ rozpuszczalność substancji w rozpuszczalniku na ogół silnie zależy od temperatury, krystalizacja z roztworu może być realizowana zwykle przy niższych temperaturach niż te, jakie są wymagane przy krystalizacji z roztopu.

W określonych warunkach przejście do stanu krystalicznego może się również odbyć bezpośrednio ze stanu gazowego z pominięciem stanu ciekłego. Dla przykładu rozważmy wykres charakterystyczny wody przedstawiony na rys. 3. Wykres ten składa się z trzech krzywych równowagi oddzielających obszary wartości ciśnienia i temperatury, w których mogą występować poszczególne stany skupienia wody (analogiczne wykresy można wykonać również dla innych substancji). Pod normalnym ciśnieniem woda przechodzi w lód w temperaturze  $0^{\circ}\text{C}$ , zaś wrze w temperaturze  $100^{\circ}\text{C}$ . Pod ciśnieniem 6,1048 hPa i w temperaturze  $0,0099^{\circ}\text{C}$  woda, lód i para znajdują się w równowadze termodynamicznej (jest to punkt potrójny). Gdy ciśnienie obniży się poniżej tej wartości, ochłodzenie pary wodnej poniżej  $0,0099^{\circ}\text{C}$  spowoduje przejście pary w lód, z pominięciem wody. Krystalizacja, która występuje w tym przypadku, nazywa się krystalizacją z pary. Na tej drodze powstają np. płatki śniegu. Znajdująca się w górnych partiach atmosfery para wodna ma tak niskie ciśnienie, że przy oziębieniu atmosfery pada śnieg (rys. 4).

Krystalizacja z fazy gazowej może również występować wtedy, gdy w wyniku reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy różnymi substancjami gazowymi powstaje kryształ. Proces krystalizacji zachodzący w ten sposób nazywa się krystalizacją z wykorzystaniem transportu chemicznego, gdyż zawsze reakcjom chemicznym towarzyszy transport masy reagentów. Możliwe jest również krystalizowanie różnych substancji w bardzo wysokiej próżni, np. przez wykorzystywanie techniki wiązek molekularnych lub techniki reaktywnego rozpylania w procesie wyładowania plazmowego.



Rys. 4. Proces tworzenia się kryształków śniegu w atmosferze.

## Mechanizmy krystalizacji

Sposób, w jaki dana substancja jest krystalizowana, określa mechanizm krystalizacji. Aby zrozumieć ten mechanizm, należy poznać zachowanie się atomów krystalizowanej substancji na granicy rozdziału faz, to znaczy na granicy między stanem krystalicznym ciała a stanem ciekłym lub gazowym, z którego zachodzi krystalizacja.



Odpowiedź do zadania M 187  
Do bieguna północnego, po krzywej zwanej  
łoksołromą (p. rysunek).



Przy wzroście kryształu granica międzyfazowa przesuwa się w przestrzeni z określoną prędkością, gdyż wzrost ten polega na dołączaniu się poszczególnych atomów do sieci krystalicznej kryształu, czyli do uporządkowanej struktury kryształu, z obszaru, w którym substancja znajduje się w stanie lotnym lub ciekłym. Proces ten zachodzi na powierzchni kryształu, zatem w każdym momencie tylko bardzo mała część całego układu masy uczestniczy w procesie krystalizacji. Zmiana stanu skupienia przy krystalizacji zachodzi więc w skali atomowej w procesie skokowym — przez dołączanie do sieci krystalicznej poszczególnych atomów substancji.

Atom zajmuje w kryształach objętość równą około  $10^{-30}$  m<sup>3</sup>. Przy prędkości wzrostu kryształu równej  $10^{-5}$  m/s (3,6 cm/godz.), co stanowi przeciętną wartość dla krystalizacji krzemu w warunkach przemysłowych,  $10^{19}$  atomów musi zostać wbudowanych do sieci krystalicznej na powierzchni 1 mm<sup>2</sup> w każdej sekundzie. Można sobie wyobrazić, że nie jest to proces ani prosty, ani łatwy do precyzyjnego badania.

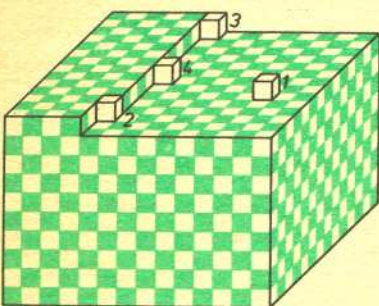
Proces ten składa się przy tym z różnych etapów. Najpierw krystalizujące atomy muszą się zetknąć z powierzchnią kryształu (muszą do niej dotrzeć). Przy krystalizacji z roztopu nie stanowi to problemu. Kryształ styka się tylko z tymi atomami, które wbudowują się w jego sieć (które krystalizują). Przy krystalizacji z roztworu lub z fazy gazowej kryształ styka się nie tylko z atomami krystalizującymi, ale również z atomami rozpuszczalnika lub gazu nośnego. Wówczas istotnym czynnikiem wpływającym na proces krystalizacji może być dyfuzja w stronę powierzchni kryształu substancji zawierającej krystalizujące atomy.

Na powierzchni kryształu atomy krystalizujące nie mogą się od razu wbudować we właściwe miejsca w sieci krystalicznej — przyklepiają się one najpierw do powierzchni kryształu wraz z innymi atomami, a potem pod wpływem różnych oddziaływań ze swym otoczeniem dyfundują po powierzchni kryształu do momentu, gdy zostaną wbudowane do sieci krystalicznej.

Powierzchnia kryształu nie jest przy tym fizycznie obojętna. Atomy znajdujące się na niej mają od strony roztworu lub gazu otaczającego kryształ niewysyczone wiązania chemiczne. Powoduje to wytworzenie się lokalnych pól elektrycznych, mogących wiązać na powierzchni atomy zanieczyszczeń lub powodować występowanie innych oddziaływań utrudniających wbudowanie się atomów krystalizujących do sieci krystalicznej. Poza tym proces krystalizacji jest procesem dynamicznym. Oznacza to, że poszczególne wbudowane do kryształu atomy mogą się z powierzchni kryształu oderwać, wracając do warstwy przypowierzchniowej znajdującej się w innym stanie skupienia. Proces wzrostu kryształu jest więc wynikiem rywalizacji pomiędzy procesami wbudowywania się atomów do sieci krystalicznej i oddzielania się atomów od powierzchni kryształu. Zrozumieliśmy, że dla tak skomplikowanego procesu, zależnego od tak wielu czynników, jest bardzo trudno opracować dokładną teorię fizyczną opisującą jednoznacznie proces wzrostu kryształu. Do dzisiaj istnieją jeszcze liczne niewyjaśnione problemy dotyczące mechanizmu krystalizacji różnych substancji, wymagające dalszych badań fizycznych.

Prześledzimy pokrótce jeden z dawniejszych modeli podany przez Kossela i Stranskiego. Rozważamy kryształ jonowy o strukturze soli kuchennej. Jony tego kryształu traktujemy jako dwa rodzaje drobnych kostek o tej samej wielkości i różnym ładunku elektrycznym, które wbudowane są na przemian w sieć krystaliczną, jak to pokazuje rys. 5. W środku tej struktury krystalicznej każdy jon jest otoczony 6 jonami drugiego rodzaju. Energia wiązania jonu w sieci krystalicznej wynika z elektrycznych sił przyciągania wywołanych przez sąsiednie jony (najbliżsi sąsiedzi). Dalsi sąsiedzi, 12 jonów o tym samym znaku co jon rozważany, działają siłami odpychającymi, które jednak ze względu na zwiększoną odległość są znacznie mniejsze niż siły przyciągające najbliższych sąsiadów. Dla jonu, który ma zostać wbudowany do sieci krystalicznej na gładkiej powierzchni kryształu (pozycja 1 na rys. 5), sytuacja jest znacznie mniej korzystna, z punktu widzenia wielkości sił wiążących z kryształem, niż dla jonu znajdującego się wewnątrz kryształu. Jon z pozycji 1 jest przyciągany tylko przez 1 jon będący najbliższym sąsiadem, jest natomiast odpychany przez 4 jony będące dalszymi sąsiadami — energia wiązania tego jonu jest więc mała. Po przyciągnięciu do sieci zostanie on szybko uwolniony w wyniku swej energii kinetycznej ruchów cieplnych. Rozważmy inne możliwe pozycje jonów na powierzchni kryształu, w którym rozpoczęła się zabudowa nowej warstwy atomowej (rys. 5). W pozycji 2, najkorzystniejszej dla wbudowania się jonu w sieć krystaliczną, przyciągają go 3 jony będące najbliższymi sąsiadami, zaś 6 dalszych sąsiadów go odpycha. W pozycjach 3 i 4 jon jest przyciągany przez 2 najbliższych sąsiadów i odpychany przez 6 dalszych sąsiadów, co jest korzystniejsze niż oddziaływanie w pozycji 1. W ten sposób te proste rozważania pozwalają wysnuć wniosek, że kryształy jonowe w strukturze soli kuchennej krystalizują zgodnie z mechanizmem, w którym najpierw wypełniają się rzędy jonów na płaszczyźnie kryształu (pozycja 2), potem wypełniają się warstwy atomowe przez narastanie kolejnych rzędów (pozycja 3, 4), a dopiero na końcu zaczyna się wzrost kolejnej warstwy atomowej (pozycja 1). Konkretnie obliczenia teoretyczne oparte o przedstawiony model dają prędkości wzrostu kryształów jonowych pokrywające się z doświadczeniem.

Dla innych kryształów realizowane są w praktyce inne mechanizmy wzrostu. W modelu podanym np. dla krystalizacji siarczku kadmu (CdS) z fazy gazowej podstawowymi elementami wbudowującymi się w sieć krystaliczną są zespoły atomów (kompleksy) o różnym składzie,



Rys. 5. Model krystalizacji  
Kossela-Stranskiego.





np.  $(\text{CdS})$ ,  $(\text{Cd}_2\text{S})$  lub  $(\text{Cd}_3\text{S})$ . W zależności od tego, które z tych kompleksów przeważają w fazie gazowej, otrzymuje się kryształy w kształcie pryzmatów, piramid, igieł, płytek lub wąsów. Różne kompleksy tworzą bowiem w różny sposób sieć krystaliczną.

## Zarodkowanie

To, co napisano wyżej, dotyczy przebiegu procesu krystalizacji. Powstaje jednak pytanie, jak ten proces się zaczyna, jak tworzą się te najmniejsze kryształki, zwane zarodkami krystalizacyjnymi. Tworzenie się zarodków krystalizacyjnych jest procesem energetycznie niekorzystnym (porównaj sytuację jonu w pozycji 1 na rys. 5). Dlatego może on zachodzić tylko z bardzo małą prędkością. Oznacza to konieczność większego przechłodzenia roztworu lub większego przesyconienia roztworu, z którego wyrastają kryształy, niż ma to miejsce przy krystalizacji rozwiniętej na większych powierzchniach kryształu. Z tego też powodu może się zdarzyć taka sytuacja, w której dana substancja zostanie ochłodzona poniżej temperatury topnienia lub gdy roztwór będzie znacznie przesycony, zaś proces krystalizacji jeszcze się nie zacznie.

Najczęściej zarodki krystalizacyjne nie powstają samoistnie, np. przez zgromadzenie się obok siebie dostatecznie dużej liczby atomów w przechłodzonej lub przesyconej fazie ciekłej. Powstają one na pyłkach kurzu lub na cząsteczkach zanieczyszczeń znajdujących się w krystalizowanej substancji. Mogą one też powstać na ściankach naczynia, lub ich powstanie może być wywołane przez wstrząsy, przez zewnętrzne pole elektryczne lub przez działanie fali dźwiękowej. To, że tworzenie się zarodków krystalizacyjnych jest energetycznie procesem niekorzystnym, ma ogromne znaczenie w procesie krystalizacji, gdyż umożliwia otrzymywanie dużych kryształów, które wyrosły na jednym zarodku. Gdyby był to proces korzystny energetycznie, otrzymalibyśmy zamiast jednego dużego kryształu całe agregaty małych krysztalitów wyrosłych z dużej liczby przypadkowo powstałych zarodków krystalizacyjnych.

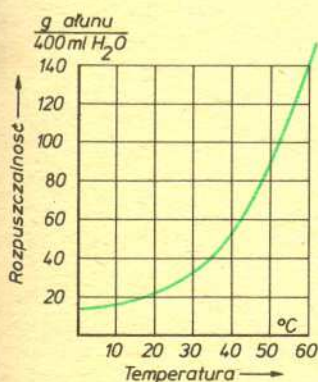
## Jak wykrystalizować kryształ w domu?

Pozostawiając opisane wyżej problemy fizykom zajmującym się problematyką wzrostu kryształów zastanówmy się nad tym, jak wykonać prostymi domowymi metodami eksperyment krystalizacyjny. Spróbujemy krystalizować kryształ alunu przez odparowanie roztworu wodnego.

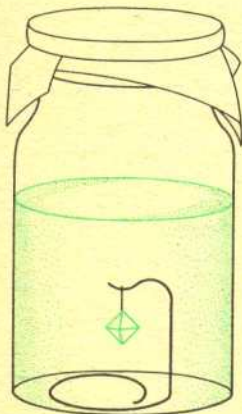
Alun, uwodniony siarczan glinowo-potasowy,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  można nabyć w drogerii lub w aptece. Najpierw wybieramy właściwe miejsce w domu, gdzie moglibyśmy ustawić nasze naczynie krystalizacyjne (naczynie szklane o objętości około 0,5 litra). Miejsce to powinno się charakteryzować w dzień i w nocy możliwie stałą temperaturą, a więc nie może znajdować się w pomieszczeniu, gdzie panują przeciągi. Powinno ono też być chronione przed wstrząsami. Oznacza to, że w czasie eksperymentu nie wolno przenosić naszego naczynia z miejsca na miejsce. Najlepszy wydaje się być kąt w piwnicy. Z kolei wykonujemy roztwór nasycony alunu w wodzie destylowanej (którą również można kupić w aptece). Rozpuszczalność alunu w wodzie zależy od temperatury. W 400 ml wody — taką ilość roztworu przygotowujemy — rozpuszcza się w temperaturze  $10^\circ\text{C}$  16 g alunu, w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  — 24 g, przy  $30^\circ\text{C}$  — 33,6 g (rys. 6).

Po zmierzeniu termometrem temperatury w miejscu, gdzie postawimy naczynie, odważamy odpowiednią ilość alunu i rozpuszczamy go w wodzie. Rozpuszczamy przy tym ilość odpowiadającą temperaturze o  $10^\circ\text{C}$  wyższej od zmierzonej, podgrzewając uprzednio nieco naczynie z wodą na piecyku w kuchni. Oczywiście jest, że wszystkie naczynia i przedmioty z jakimi stykamy roztwór muszą być bardzo czyste, gdyż każdy pyłek kurzu, jaki znajdzie się w roztworze, może działać jak zarodek krystalizacyjny zakłócający proces krystalizacji.

Następnie naczynie z roztworem zamykamy przykrywką (najlepiej ze szkła lub z tworzywa) i ustawiamy w przewidzianym miejscu. Po pewnym czasie (dwa do trzech dni) wytrąca się z roztworu pewna ilość alunu, która stanowi nadmiar w stosunku do rozpuszczalności alunu w wodzie, przy temperaturze w jakiej znajduje się naczynie z roztworem. Otrzymaliśmy roztwór nasycony w temperaturze panującej w miejscu krystalizacji. Następnie zlewamy ostrożnie ten roztwór do drugiego analogicznego naczynia szklanego uważając na to, aby żaden z wytrąconych z roztworu krysztalitów nie dostał się do drugiego naczynia. Wybieramy następnie jeden z tych wytrąconych krysztalitów (możliwie o najwyraźniejszych kształtach), który będzie służył jako zarodek krystalizacyjny, i przywiązujemy go na cienkiej żyłce do stojaczka wykonanego ze szkła lub z aluminium. Całą tę operację wykonujemy czystymi, odfuszczonymi rękoma. Stojak wraz z zarodkiem umieszczamy następnie w naczyniu, w sposób pokazany na rys. 7. Naczynie przykrywamy lekką chusteczką, która będzie chronić roztwór przed zakurzeniem, ale która nie może utrudniać odparowywania cieczy. Przez odparowanie cieczy roztwór staje się przesycony, w wyniku czego na zarodku zaczyna się proces krystalizacji. Po dwóch, trzech tygodniach — zależnie od tego jaka jest temperatura i wilgotność powietrza w pomieszczeniu, gdzie prowadzimy eksperyment — zauważymy piękny kryształ alunu. Po wyjęciu kryształu z roztworu osuszamy go szybko bibułą lub szmatką wchłaniającą wodę i umieszczamy go w słoiku szczelnie zamkniętym, gdzie możemy go przechowywać dowolnie długo, ciesząc się udanym eksperymentem.



Rys. 6. Rozpuszczalność alunu w wodzie destylowanej.



Rys. 7. Naczynie z roztworem i zarodkiem do krystalizacji alunu metodą odparowania roztworu.