**УДК 649.07**

**Выращивание** кристаллов из растворов / Т. Г. Петров, Е. Б. Трейвус, Ю. О. Пунин, А. П. Касаткин —2-е изд., перераб. и доп.— Л.: Недра, 1983. — 200 с.

Изложены методы выращивания кристаллов из растворов при атмосферном давлении и умеренной температуре (до 100° С), наиболее доступные и часто применяющиеся в лабораторных условиях. Описаны техническое оснащение кристаллизационной лаборатории, приемы работ, меры борьбы с неоднородно-стями, возникающими в кристаллах при их росте, подбор оптимальных условий для выращивания и т. д. Второе издание (1-е изд.— 1967) значительно перера­ботано и дополнено новыми материалами как по теории роста кристаллов, так и по методам их выращивания.

Для кристаллографов, минералогов, физиков и химиков, связанных с вы­ращиванием и изучением кристаллов. Для всех тех, кто занимается или начи­нает заниматься выращиванием кристаллов с целью изучения самих кристаллов или процессов их образования.

Тдбл. 2, ил. 71, список лит. 76 назв.

Авторы: Т. Г. Петров, Е. Б. Трейвус, Ю. О. Пунин, А. П. Касаткин

Рецензент — канд. геол.-минерал. наук *В. Н. Войцеховский* (ГОИ)

1904020000—315 *RQ* CQ

~~043(0~~**~~П—83~~** 69""~83 © Издательство **«Недра», 1983**

**ПРЕДИСЛОВИЕ**

Предыдущее издание этой книги\* вышло 15 лет назад. С тех пор углубилось наше понимание процесса роста кристаллов, по­явились новые методические разработки, новые приемы работы и т. д. Расширился круг лиц, интересующихся ростом кристаллов. Других книг, которые могли бы быть сопоставлены по тематике с упомянутой, за прошедшие годы не появилось в отечественной и, насколько нам известно, в мировой литературе. Поэтому назрела необходимость в издании новой книги на ту же тему, в переработанном и расширенном виде. Задачи, которые ставили перед собой авторы в предыдущем издании, остались теми же:

а) изложить основы представлений о процессе роста кристал­лов в объеме, необходимом для достаточно сознательного выращи­вания кристаллов из растворов;

б) дать рекомендации по выбору рациональной методики выра­щивания, конструкций кристаллизационных установок и эффективных приемов работы;

в) описать меры борьбы с неоднородностями кристаллов, воз­никающими при росте, и другими «капризами» растущих крис­таллов.

Предлагаемая книга представляет собой пособие по выращива­нию кристаллов из растворов при атмосферном давлении и уме­ренной температуре (до 100°С). Выращивание кристаллов из рас­творов при указанных условиях наиболее доступно и часто приме­няется в лабораторных условиях. Оно незаменимо при получении тех кристаллических разновидностей данного вещества, которые не кристаллизуются из расплава (переходят в другие разновид­ности данного химического соединения раньше его температуры плавления), а также для получения кристаллов тех веществ, ко­торые плавятся с разложением (инконгруэнтно).

Описываемые методы предназначены в основном для выращи­вания небольших, от долей миллиметра до 3—5 см, кристаллов, необходимых и достаточных для исследования их формы, физиче­ских свойств, особенностей их роста, строения и т. д. Эти же спо­собы обычно служат основой для создания на их базе методик выращивания крупных промышленных кристаллов.

***Петров Т.* Г., *Трейвус Е. Б., Касаткин А. П.* Выращивание кристаллов из рас­творов. «П., Недра, 1967.**

**3**

**1\***

Авторы излагают преимущественно свой опыт работы. Они остерегались описывать известные из литературы, но не апробированные ими приемы и методы. С этим связаны и известная при­страстность авторов, и различия в отношении детальности описа­ния приемов и методов. Авторы полагают, что главное — понимать основы механизма роста и знать какую-то совокупность более или менее устоявшихся приемов работы. Вдумчивый работник всегда найдет новые, более удобные для него варианты постановки опыта.

Книга рассчитана на широкий круг читателей. Она предназна­чена физикам и химикам, которым приходится выращивать не­большие кристаллы для лабораторных исследований. Знакомство с ней полезно и тем, кто, исследуя свойства кристаллов, не полу­чает их сам. В этом случае книга может дать представление о том, как дефектность кристалла, от которой в существенной степени зависят его свойства, связана с условиями выращивания. Книга предназначается также для геологов-экспериментаторов, как ми­нералогов, так и петрологов, которые интересуются ростом кристаллов и которые пытаются экспериментальным путем найти ответы на вопросы, возникающие у них при изучении природных кристаллов. Книга может быть полезна работникам соответствующих специализированных кристаллизационных лабораторий и заводским работникам по синтезу монокристаллов. Книга может также помочь химикам-технологам, занимающимся так называемой массовой (самопроизвольной, спонтанной) кристаллизацией, для лучшего понимания этого процесса. Круг таких специалистов довольно широк, так как массовая кристаллизация осуществляется в заводских масштабах, будучи непременным технологическим этапом при производстве реактивов, кристаллических удобрений, лекарственных препаратов и т. п.

Наконец, книга может служить пособием для студенческого практикума, который проводится в некоторых вузах разного про­филя. Книга пригодна также для учителей и школьников старших классов, желающих ознакомиться с кристаллизацией.

Хотя в книге рассматривается сравнительно узкая область условий выращивания кристаллов, она может быть интересна и для специалистов, занимающихся выращиванием кристаллов из раствора в расплаве, гидротермальными методами и т. д., поскольку общие принципы выращивания из сложных по составу сред — растворов одинаковы для разных термодинамических усло­вий и разных сред.

Заметим, что желание сделать книгу доступной более широ­кому кругу читателей привело к тому, что иногда в ней разъяс­няются элементарные для специалиста явления, понятия, а с дру­гой стороны, содержатся ссылки на работы, которые могут быть интересны только для специального изучения данной частной проблемы.

Замечания и пожелания просим присылать по адресу: 199164, Ленинград, Университетская наб., д. 7/9, Ленинградский государ­ственный университет, НИИ земной коры.

**4**

**1**

**ГЛАВА**

**ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ**

**ТЕОРИИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ**

**ИЗ РАСТВОРОВ**

**1.1. СТРОЕНИЕ РЕАЛЬНОГО КРИСТАЛЛА**

Все реальные кристаллы — и получаемые в лаборатории, и при­родные — всегда содержат дефекты, т. е. те или иные отклонения от идеального строения и формы. Поэтому, отсылая читателя за сведениями об идеальных кристаллах к учебникам по кристаллографии \*, обратимся к их дефектам — тому, что является, с одной стороны, обычной помехой при использовании кристаллов, а с другой — свидетельством об особенностях их роста.

Размерность элемента структуры кристалла принимают за ну­левую и выделяют следующие типы дефектов: нульмерные, одно­мерные, двумерные, трехмерные [Современная кристаллография, т. 2, **1979].**

**Нульмерные дефекты**

К нульмерным, или точечным, дефектам относятся вакансии (незанятые места в структуре), любые примесные частицы (атомы, ионы, молекулы), находящиеся как в узлах структуры, так и в межузлиях, а также собственные межузельные частицы. К этим дефектам приводит тепловое движение атомов. Чем выше темпе­ратура, тем больше таких дефектов существует в кристалле. При тепловом равновесии вблизи температуры плавления в кристаллах большинства веществ доля вакансий от общего числа атомных мест в идеальной решетке достигает примерно 10-4, доля межузельных атомов — приблизительно 10-8. Вакансии, кроме того, образуются при вхождении в кристалл примесей с валентностью, отличной от валентности основных строительных единиц кристалла. Так, наличие примеси Са2+ в кристаллах NaCl обусловливает существование катионных вакансий в количестве, соответствующем атомной концентрации примеси.

**Одномерные дефекты**

К одномерным (линейным) дефектам относятся дислокации. Если частично разрезать кристалл вдоль некоторой поверхности,

**\* См., например, книги В. М. Попова и И. И. Шафраиовского [1972 г.], В. В. Нардова [1974 г.].**

**5**

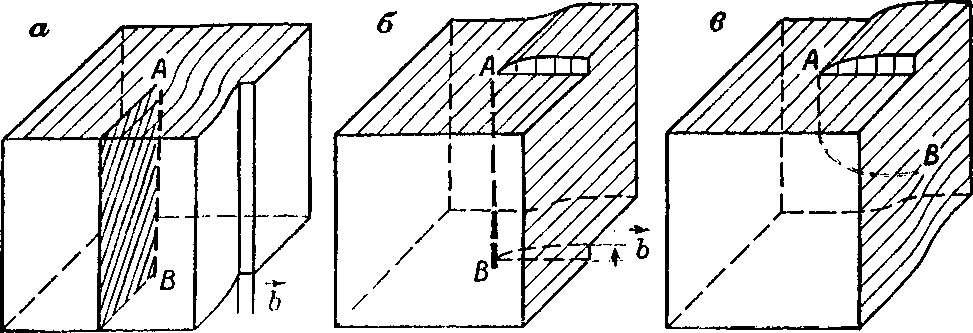


Рис. 1-1. Дислокации.

*а* — краевая; *б* — винтовая; *в* — смешанная; *АВ* — линия дислокации; *Ь —* вектор Бюргерса.

ограниченной линией *АВ* (рис. 1-1), сместить края разреза относительно друг друга на вектор ***b****,* кратный вектору решетки, и вновь «склеить» вдоль поверхности разреза, то окажется, что возникшие внутренние напряжения концентрируются вдоль линии *АВ.*

Это и есть дислокация. Вектор сдвига *b* называется вектором Бюргерса. Если вектор Бюргерса перпендикулярен к линии дислокации, такая дислокация называется краевой (рис. 1-1, а). Если же он параллелен дислокации, дислокация называется винтовой (рис. 1-1,6). В случае винтовой дислокации атомные плоскости, перпендикулярные к линии дислокации, образуют единую непре­рывную винтовую поверхность правого или левого закручивания. Ориентация вектора Бюргерса может быть и переменной вдоль дислокации, и тогда мы имеем смешанную дислокацию (рис. 1-1, в).

Вектор Бюргерса вдоль дислокации остается неизменным, по­этому дислокация не может кончаться в кристалле. Она либо вы­ходит на его поверхность, либо замыкается на себя, образуя петлю, либо оканчивается на других дефектах (не точечных).

Энергия дислокации, обязанная деформации вещества вблизи оси дислокации (линии *АВ* на рис. 1-1), зависит от механических свойств кристалла и пропорциональна квадрату вектора Бюргерса. Именно с этим связана невыгодность существования дислокаций с большими (много большими параметров элементарной ячейки кристалла) векторами Бюргерса. Поэтому тем или иным путем

**—^**

возникшая дислокация с большим ***b***во время роста обычно рас­щепляется на группу дислокаций, у которых сумма векторов Бюргерса равна вектору Бюргерса исходной дислокации, а суммарная энергия меньше. Расщепление дислокаций с большими ***b***отмеча­лось, например, для природных кристаллов флогопита.

Взаимодействие между упругими полями дислокаций с одина­ково направленными векторами Бюргерса (одного знака) приводит к отталкиванию между ними. Дислокации с противоположными векторами Бюргерса притягиваются друг к другу. Из-за этого и под действием иных, внешних и внутренних, напряжений в кристаллах дислокации могут перемещаться. В результате

**6**

в кристалле возникает более или менее сложная пространственная дислокационная сетка.

Пространственная ориентировка дислокаций зависит от их типа и структуры кристаллов, главным образом от прочности связей в разных направлениях в структуре.

Концентрация дислокаций, определяемая числом дислокаций, пересекающих 1 см2 данной поверхности, имеет обычно порядок 10—105 см-2. Деформированные кристаллы содержат 106—1012 см-2 дислокаций. С повышением температуры происходит более или ме­нее быстрое перераспределение дислокаций и уменьшение их числа.

Вблизи ядра дислокации обычно наблюдается скопление при­месей («облако Коттрелла»). Иногда примесей скапливается такое количество, что они выделяются как самостоятельная фаза в виде коллоидных частиц. Это может быть обнаружено даже просто в проходящем свете под микроскопом. Обычно же требуются более сложные методы наблюдения, чаще всего фазово-контрастная микроскопия (см. Физический энциклопедический словарь — ФЭС, 1962—1966 гг.).

Способность примеси скапливаться вдоль дислокаций исполь­зуют для их обнаружения в так называемом «методе декорирова­ния». Для этого кристалл выдерживается при повышенной темпе­ратуре в воздухе, а иногда в газовой среде, содержащей декори­рующие частицы, которые проникают в кристалл вдоль дислока­ций. Эффект декорирования создается также за счет разложения вещества кристалла вдоль дислокации.

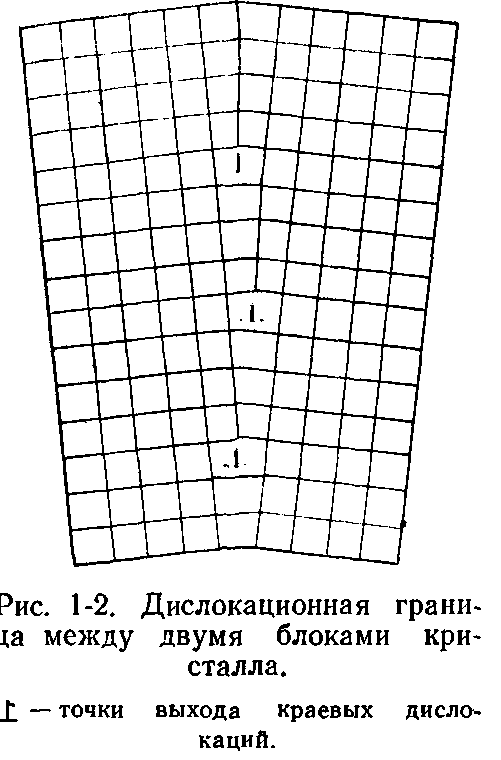
Как в области ядра дислокации, так и вблизи точечных де­фектов вещество обладает повышенной химической активностью. Поэтому плавление, окисление, растворение всегда начинается у дефектов и идет более интенсивно около них. На этом основан наиболее доступный способ выявления дефектов травлением, т. е. при медленном растворении кристалла [Пшеничнов Ю. П., 1974; Хейман Р. Б., 1979]. По форме возникающих при этом ямок трав­ления, как правило, можно судить о породивших их дефектах. На выходах дислокаций всех типов возникают ямки с «острым дном», т. е. пирамидальные, углубляющиеся по мере растворения кристалла и появляющиеся на прежних местах после полировки и повторных протравливаний поверхности. Смещение вершины пирамиды по мере травления относительно центра такой ямки указывает на отклонение оси дислокации от нормали к поверхности грани. В местах скопления точечных дефектов обычно образуются ямки в форме усеченной пирамиды. Эти ямки существуют кратковременно и быстро исчезают в процессе растворения.

В настоящее время распространение получили различные рент­геновские методы выявления дислокаций. Об упомянутых и других способах обнаружения дислокаций см. в книге «Современная крис­таллография», т. 2 [1979].

**7**

**Двумерные дефекты**

Кдвумерным дефектам относятся прежде всего границы между несколько разориентированными блоками одного кристалла. При этом можно выделить два типа границ: дислокационные и ин­дукционные.



Дислокационные границы представляют собой сетку дислокаций (рис. 1-2) и могут быть выявлены травлением в виде цепочки ямок или канавки. Для кристаллов, полученных из низко­температурных растворов, дислока­ционные границы нехарактерны.

Индукционные границы являются поверхностями соприкос­новения совместно растущих кри­сталлов или блоков одного кристалла. Эти поверхности обычно ступенчатые, часто вдоль них располагаются включения раствора, скапливаются примеси. В макроблочных кристаллах, выращенных из растворов, границы между блоками всегда индукционные. Примерами таких кристаллов являются хлористый калий и желтая кровя­ная соль (рис. 1-34). Раскалывание макроблочных кристаллов обычно происходит по индукционным гра­ницам.

Границы двойников. Двойником называется сросток из двух или нескольких непараллельных кристаллов, связанных между собой элементами симметрии. Двойникование обнаруживается по наличию входящих углов между гранями или под микроскопом в скрещенных николях, где разные индивиды двойника просветляются неодновременно. Двойники, со­стоящие из большого числа кристаллов, называются полисинтети­ческими (рис- 1-3, *а).* Выделяют следующие типы двойников.

Двойники неростового происхождения:

а) механические, возникающие при пластической деформации  
кристаллов. Эти двойники, как правило, полисинтетические. Из  
водорастворимых соединений механическому двойникованию легко  
подвергаются ВаС12 • 2Н20, КС103;

б) двойники превращения, возникающие при переходе одной  
полиморфной модификации в другую. Такие двойники обычно по­лисинтетические;

в) электрические и магнитные двойники (домены) в кристал­лах, обладающих спонтанной поляризацией или намагниченностью  
(сегнетова соль и триглициисульфат). Эти двойники также поли-

**8**

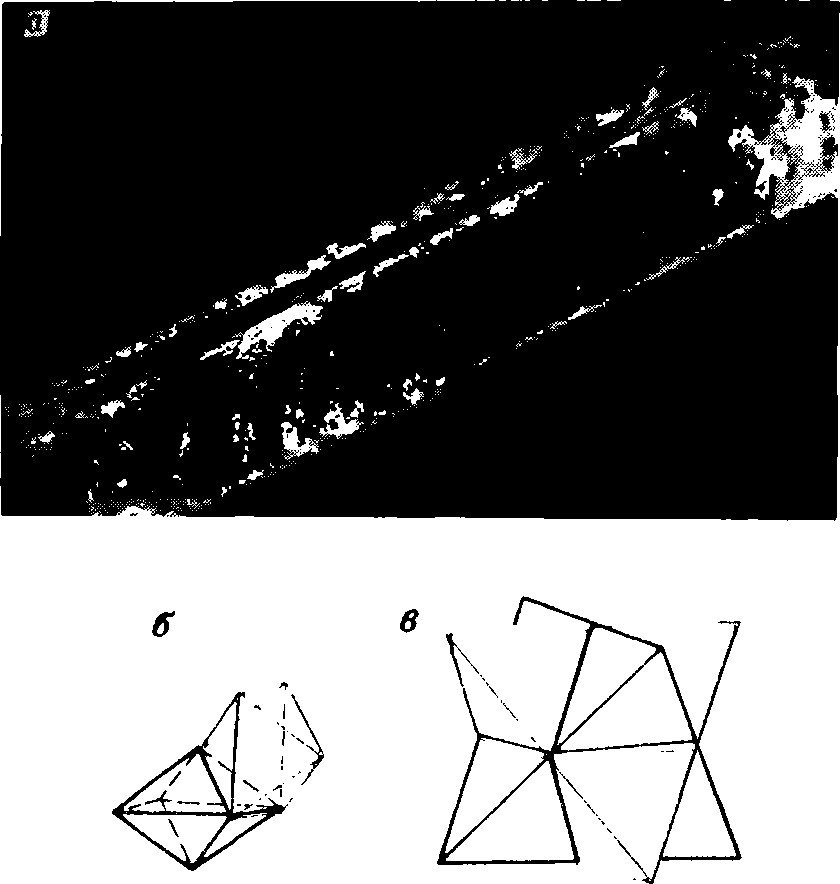


Рис. 1-3. Типы ростовых двойников.

*а* — полисинтетический двойник кристалла нитрата калия под микроскопом в скрещенных николях. Длинные параллельные полосы отвечают разным индивидам двойника. Ув. 100; *б* — двойник срастания BeS04 • 4H20 [Groth P., 1908]; *в* — двойник прорастания NaC103

[Groth P., 1908].

синтетические. Они могут образовываться и во время роста крис­таллов.

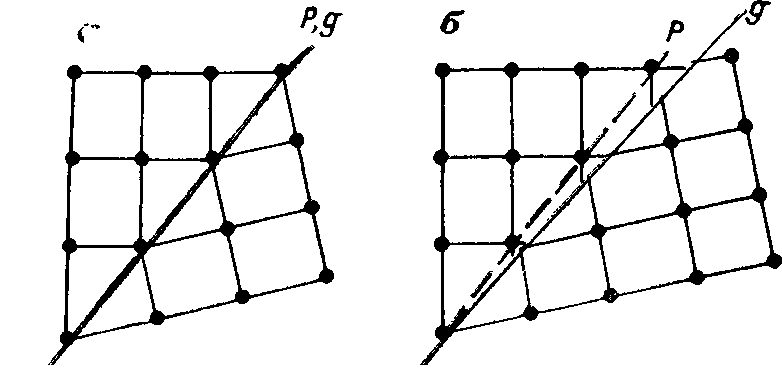
Ростовые двойники. Проблема образования двойников при росте разработана еще довольно слабо, и дать удовлетвори­тельную их классификацию пока затруднительно. Явно можно выделить:

а) двойники «слипания», которые возникают либо в результате  
срастания двух кристаллов в двойниковом положении при со­скальзывании одного кристалла по наклонной грани другого  
[Шубников А. В., 1975 г., с. 458], либо, предположительно, при слу­чайном сближении двух достаточно мелких кристаллов и их по­  
следующей взаимной доориентации под влиянием собственного  
электростатического поля;

б) механические двойники, образующиеся не за счет внешних  
сил, а под действием внутренних напряжений, возникающих  
в кристалле в процессе роста (§ 1.8). Морфологические проявления двойникования такого типа могут быть различными.

Различить ростовые двойники разного происхождения часто затруднительно. Неясно, исчерпывает ли приведенный перечень все возможности их образования.

**9**



*\** Рис. 1-4. Двойниковые границы.

*а ■—* когерентная; *б* — некогерентная; *Р* — плоскость двойникования; *g* — двойниковая

граница.

Ростовые двойники, как правило, бывают простые [Ba(NO3)2, винная кислота, К2СrO4 и т. д.], хотя встречаются и полисинтети­ческие (рис. 1-3, а). Двойник, состоящий из четко отграниченных друг от друга индивидов, сросшихся по одной плоскости, называют двойником срастания (рис. 1-3,6). Если же индивиды частично обрастают и «пронизывают» друг друга, образуется двойник про­растания (рис. 1-3, в).

Выделяют двойниковые границы когерентные и некогерентные. Когерентной граница называется в том случае, если соприкасаю­щиеся решетки двух индивидов двойника обладают общим атом­ным слоем; в противном случае границы некогерентные (рис. 1-4). В случае некогерентной границы вдоль нее имеется деформирован­ная «область приспособления». Граница между индивидами двой­ников роста может представлять собой индукционную поверх­ность, и вдоль нее могут располагаться включения раствора (на­пример, у двойников винной кислоты).

Дефектом упаковки называется всякое отклонение от нормальной для данного кристалла последовательности в чередо­вании атомарных слоев. Дефекты упаковки имеют ту же природу, что и двойники. На когерентной двойниковой границе меняется первоначальная последовательность слоев на последовательность, находящуюся с первоначальной в двойниковом соответствии, в то время как после дефекта упаковки первоначальная последовательность полностью восстанавливается. Таким образом, дефект упаковки можно рассматривать как двойниковую прослойку толщиной в один элементарный слой, ограниченную с двух сторон когерентными двойниковыми границами. Дефекты упаковки особенно часто образуются в кристаллах со слоистой структурой (типа CdY2, желтой кровяной соли и т. д.), т. е. веществах, обладающих политипией. Собственно, легкость образования дефектов упаковки и определяет склонность соединения к политипии. Сама структура политипной модификации может быть описана как упорядоченное расположение в одном измерении («сверхструктура») дефектов упаковки. При этом на правильную сверхструктуру может быть наложено беспорядочное распределение дефектов упаковкой

**10**

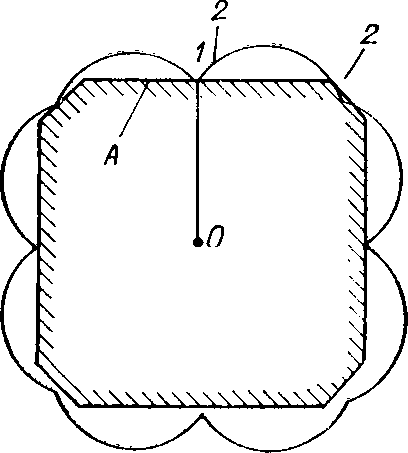


Рис. 1-5. Полярная диаграмма

поверхностной энергии.

Точка 1 соответствует сингулярной грани *А;* интервал 1—2 — вициналь-ные поверхности; интервал *2—2 —* несингулярные поверхности (граница между вицинальными и не­сингулярными поверхностями ус­ловна). Внутренний контур со штриховкой — равновесная форма кристалла.

(разупорядоченные политипы). Кроме того, тип сверхструктуры может меняться от одного участка кристалла к другому, вследствие чего возникают срастания разных политипных модификаций или прослойки одной политипной модификации в другой, так на­зываемые синтаксические срастания. Обычно в одном и том же «монокристалле» присутствуют и синтаксические срастания разных политипов, и двойники по плоскости упаковки, и статистическая разупорядоченность. Такие «монокристаллы» названы OD-кристаллами (т. е. упорядоченно-разупорядоченными, по-английски — order — disorder).

Описанные эффекты могут прояв­ляться и во внешней огранке кристаллов (образуются входящие углы, ана­логичные двойниковым), и в возникно­вении оптических аномалий. Таким примером являются кристаллы желтой кровяной соли, которые практически всегда обладают оптическими аномалиями, связанными с дефектами упаковки и синтаксическими срастаниями.

Поверхность кристалла также входит в двумерные дефекты. Отнесения ее к числу дефектов требуют и формальные соображения (нарушение периодичности расположения элементов структуры), и искажение в расположении частиц вблизи поверхности раздела по сравнению с их расположением вдали от нее. Например, для грани куба галоидов щелочных металлов установлено [Де Бур Я. X., 1959 г.], что плоскость, проходящая через центры анионов, на ~0,2 А выше плоскости, проходящей через центры катионов. На глубине кристалла эти плоскости совпадают. Расстояния анион — катион в молекулах газа [Кондратьев В. Н., 1959 г.] на 20% меньше соответствующих расстояний в кристалле, из чего следует, что в поверхностном слое кристалл должен быть уплотнен.

Поверхностный слой обладает избытком энергии по сравнению с энергией частиц внутри кристалла — поверхностной энергией.

Благодаря решетчатому строению кристаллов атомарная структура разных граней различна.\* Поэтому различна и поверхностная энергия граней разной кристаллографической ориентировки. Зависимость поверхностной энергии от ориентации описывается с помощью полярной диаграммы (рис. 1-5), в которой направление

\* Знание атомного рисунка граней необходимо во многих задачах кристал-логенезиса. Способ проектирования структуры кристалла на плоскость грани дан, например, Е. Б. Трейвусом и Т. Г. Петровым [1964].

11

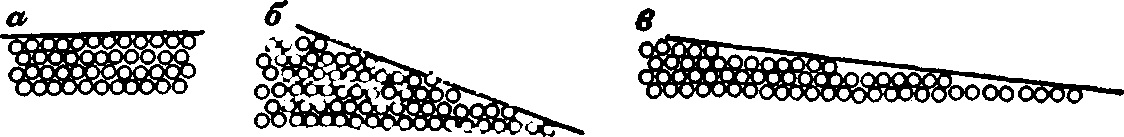


Рис. 1-6. Типы кристаллических поверхностей.

*а* — сингулярные (гладкие); *б* — несингулярные (шероховатые); *в —* вицинальные (сту­пенчатые).

радиуса-вектора каждой точки диаграммы определяет ориентацию перпендикулярной к этому радиусу плоской поверхности, а длина радиуса пропорциональна поверхностной энергии этой грани. Соответственно особенностям полярной диаграммы выделяют два основных типа кристаллографических поверхностей, резко, различающихся по строению: сингулярные поверхности, соответствующие острым минимумам, и несингулярные, соответствующие гладким участкам полярной диаграммы вдали от острых минимумов. Сингулярные поверхности (грани) атомно-гладкие. Несингулярные поверхности шероховаты в атомном масштабе, т. е. имеют большую плотность выступов и впадин молекулярных размеров (рис. 1-б). При температурах, близких к температурам плавления, сингулярные грани могут размываться тепловым движением и становиться шероховатыми.

Поверхности, соответствующие участкам полярной диаграммы вблизи острых минимумов, где поверхностная энергия сильно за­висит от ориентации грани, выделяют в особый тип — вициналь-ных поверхностей. Они состоят из широких атомно-гладких террас, разделенных ступенями. Чем меньше расстояние между ступенями, тем круче наклонены вицинальные поверхности к соответствующей гладкой грани. Если расстояние между ступенями становится соизмеримым с их высотой, вицинальная поверхность переходит в несингулярную, шероховатую.

При росте из растворов появление несингулярных поверхностей на кристаллах не характерно и случается редко, при особых усло­виях эксперимента [Овруцкий А. М, Подолинский В. В., 1975]. Также не характерно и появление в огранке строго сингулярных граней.

**Трехмерные дефекты**

К трехмерным дефектам относятся прежде всего области крис­талла, ограниченные рассмотренными выше двумерными дефек­тами, — двойниковые прослойки, включения других политипных или полиморфных модификаций, макроблоки. Важным типом трех­мерных дефектов являются включения раствора, рассматриваемые в § 1.6. Сюда же относятся включения посторонних твердых фаз. Твердые включения подразделяются на протогенетические — за­хваченные кристаллом при росте, сингенетические — возникшие и разраставшиеся одновременно с кристаллом, и эпигенетические — возникшие при преобразовании готового кристалла.

12

При выращивании кристаллов из низкотемпературных раство­ров наиболее обычны протогенетические включения, источником которых являются твердые частицы, содержащиеся в реактивах: пыль, попадающая из воздуха, и продукты разложения раствора (например, так называемый «дождь» — цепочки твердых включений неизвестного состава, видимо, вдоль дислокаций в кристаллах алюмокалиевых квасцов, КН2РО4, сегнетовой соли). Благодаря малым размерам эти включения могут быть не видны простым глазом.

Сингенетические твердые включения, дающие закономерные сростки с кристаллом-хозяином, называются эпитаксическими. Они могут возникать и в тех случаях, когда раствор ненасыщен по ве­ществу включения (пример — желтая кровяная соль в кристаллах КС1).

Эпигенетические включения возникают, когда образующиеся при высоких температурах кристаллы при снижении температуры оказываются неустойчивыми и распадаются на разные фазы. Кроме того, включения новой фазы могут образовываться в выросших кристаллах под действием химических агентов (метасоматическое замещение) или физических воздействий (например, выделение частиц Ag в кристаллах AgCl под действием излучения). Для кристаллов, выращиваемых из низкотемпературных растворов, эпигенетические включения нехарактерны.

**1.2. СРЕДА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Химический состав и строение интересующей нас жидкой среды кристаллизации, наряду с особенностями конкретной кристалли­ческой структуры, определяют облик кристалла и его совер­шенство.

Монокристаллы могут быть выращены из собственного пере­охлажденного расплава. В таком случае их состав одинаков с со­ставом жидкости, а температура кристаллизации близка к темпе­ратуре плавления. При кристаллизации из растворов, которые представляют собой макроскопически однородную (гомогенную) смесь разных веществ, температура кристаллизации отдельных ее компонентов обычно значительно ниже температур их плавления, а состав кристаллов отличается от состава жидкости. Кроме того, при росте кристаллов из расплава существенную роль играет отвод теплоты кристаллизации, при росте из раствора — диффузия в среде около кристалла. Имеются также некоторые другие отличия в механизме его роста и формообразования.

**Заметим, что если различие между «чистым» расплавом и раствором, в ко­тором кристаллизующийся компонент находится в подчиненном количестве, до­статочно четкое, то граница между этими типами жидкости стирается, когда кристаллизующееся вещество в растворе резко преобладает.**

**Кстати, в геологических науках укоренилось представление о высокотемпе­ратурных силикатных поликомпонентных жидкостях, которые дают начало из­верженным горным породам, как о расплавах. В природе практически отсут­ствуют жидкости, которые можно было бы назвать расплавами.**

**13**

В отличие от кристаллического вещества дальний порядок в жидкости на­рушен, однако ближний, пусть неидеальный порядок сохраняется. Поэтому можно говорить об определенной структурированности, или квазикристаллич­ности, жидкостей.

В расплавах ближний порядок в жидкости, как правило, подобен ближнему порядку в соответствующем кристалле, но иногда и отличается от него. В ка­честве примера такого подобия приведем металлы, примера отличия — салол. В растворах ближняя упорядоченность около частиц данного вещества обычно существенно иная, чем в кристаллах.

Многие жидкости состоят из постоянно возникающих и исчезающих микрообластей, в пределах которых ближняя упорядоченность различна. Прежде всего это характерно для некоторых жидких смесей (ацетон — вода, Bi — Pb и др.), где структура микрообластей соответствует структуре отдельных компо­нентов [Данилов В. И., 1956 г.]. Отметим, что «конгломератным» строением мо­гут обладать и чистые жидкости. При этом ближний порядок в некоторых ми­крообластях может быть таким, который вообще в кристалле невозможен (например, с координационным числом 5). Такие жидкости при охлаждении легко дают стекла, например расплавы AgNО3, боратов, кварца и т. д. [Убеллоде А., 1969 г.].

Жидкости характеризуются самопроизвольными отклонениями плотности и состава в отдельных микрообластях от их среднего значения по всему объему смеси — флуктуациями. Значение и частота флуктуации нарастают: при увеличении температуры. Флуктуации отражаются на физических свойствах жидкости: ее диэлектрической постоянной, теплоемкости и др. В ряде случаев флуктуации настолько велики, что смесь обладает опалесценцией — видимым светорассеянием. Однако есть и смеси, в которых уровень флуктуации концентрации понижен, например смесь формамид — вода. В настоящее время жидкие смеси все чаще применяют для выращивания кристаллов (например, смеси вода — пропиловый спирт, вода — глицерин).

Для получения кристаллов наиболее употребительны растворы, содержащие два вещества — бинарные растворы. Одно из веществ называется растворите­лем, другое (твердое перед растворением) — растворенным.

Тепловые, объемные и другие эффекты, возникающие при растворении, сла­бее аналогичных явлений при обычных химических реакциях, что свидетель­ствует о соизмеримости сил химических связей между разными компонентами раствора и сил связи внутри каждого компонента. Эти эффекты объясняются сольватацией — возникновением в растворах в большей или меньшей степени устойчивых во времени группировок, состоящих из иона (молекулы) растворен­ного вещества и окружающей его «шубы» молекул растворителя.

Различают ближнюю и дальнюю сольватацию (если в воде — то гидрата­цию). Под ближней понимают относительно прочное связывание с частицей (ио­ном, молекулой) ближайших молекул растворителя. Под дальней понимают из­менения, происходящие с более удаленными молекулами растворителя (изменение скорости их диффузии, взаимного расположения и др.).

Сольватный комплекс может совершать броуновское движение как единое целое. Прочность комплексов может быть настолько велика, что они иногда со­храняются вплоть до критической температуры, но обмен молекулами между сольватной оболочкой и остальными молекулами жидкости существует всегда.

**Строение воды и водных растворов \***

В первом приближении молекулу воды можно представить в форме тетра­эдра с двумя положительными вершинами на протонах и двумя отрицательными вершинами на вытянутых электронных орбитах. Такое строение молекул воды определяет и характер образуемых ими связей. Так как эти связи осуществляются протонами, они получили название водородных. Каждая молекула может давать четыре водородные связи. Отсюда ее тетраэдрическое окружение четырьмя другими молекулами воды. Характер направленности водородных связей приводит к тому, что кристаллы обычного гексагонального льда-1 имеют ажурную

\* Подробно о воде см. книгу Д. Эйзенберга и В. Кауцмана [1975 г.].

14

структуру в виде трехмерного каркаса, вдоль одной из осей которого проходят каналы. Поперечник их в местах расширения превышает диаметр молекул воды. Плавление льда сопровождается разрывом связей между некоторыми молекулами и провалом их в каналы структуры льда. Доля молекул, утративших свои связи с соседями, при 0°С составляет 9—15%. Повышение температуры сопровождается дальнейшим разрушением структуры.

Образование одной водородной связи стабилизирует соседние, и, наоборот, разрыв одной связи ведет к ослаблению соседних, т. е. водородные связи обра­зуются и рвутся «кооперативно». В соответствии с этим можно представить жидкую воду состоящей из флуктуационных областей двух типов — «льдоподобных» и «плотноупакованных» (с разорванными связями). Такие области, вклю­чающие 102—103 молекул, постоянно распадаются и вновь возникают. Просле­живая изменение доли одной из компонент при изменении температуры или рас­творении других веществ, говорят об «упрочнении» структуры воды, если доля «плотноупакованной» компоненты уменьшается, и о «разрушении» структуры в противном случае.

Вода имеет большую диэлектрическую постоянную (78,3 при 25° С), с чем связана высокая растворяющая способность воды по отношению к полярным соединениям. Образование прочных аквакомплексов приводит к тому, что многие соединения кристаллизуются из водных растворов в виде кристаллогидратов. Если же соединение кристаллизуется безводным, то на разрушение аквакомплек­сов может потребоваться значительная энергия. Кристаллизация, таким образом, будет протекать при большом сопротивлении (§ 1.3).

Ионы размещаются в структуре воды либо в ее полостях, либо замещая мо­лекулы Н2О. В любом случае они вызывают разрушение структуры, во-первых, из-за несовпадения размеров иона и молекулы воды и, во-вторых, из-за вынуж­денной ориентации молекул воды относительно иона, отличающейся от их ориен­тации в чистой воде. Наряду с эффектом разрушения ион оказывает и упо­рядочивающее действие, что связано со следующим. Взаимодействие ионов с молекулами воды вызывает смещение электронной плотности на катион. Это эквивалентно увеличению протон-акцепторных свойств кислорода). В результате - оборот, смещение электронной плотности к кислороду при гидратации аниона эквивалентно увеличению протон-акцеторных свойств кислорода). В результате усиливается взаимодействие молекул воды первого гидратного слоя с молекулами воды второго слоя. Эффект упорядочивания растет по мере увеличения плотности заряда иона и степени ковалентности его связи с водой. Конечное действие иона на структуру воды можно оценить по влиянию ионов на подвижность молекул воды за пределами первого координационного слоя.

К ионам, упрочняющим структуру воды, относятся (в порядке величины эффекта):

А13+ > Сг3+; Ве2+ > Cd2+ > Zn2+ > Mg2+;

Li+ >Na+; [P04]3->[C03]2- > [S04]2-;

OH-> F-.

К ионам, разрушающим структуру воды, относятся:

Cs+ > К+; СlO34- >I->N03->SCN->C1.

При одновременном нахождении в растворе катиона и аниона эффект опре­деляется наиболее сильно действующим ионом. Так, LiO3 и NaNOз разрушают структуру воды, KF и КОН — упорядочивают. Поскольку возрастание температуры приводит к уменьшению доли льдоподобного компонента в чистой воде, то ионам «нечего разрушать», и выше определенной температуры (своей для каждого иона), но, в общем, выше 40—50°С, все ионы упорядочивают структуру воды.

Эффект разрушения — упрочнения сказывается в основном на кинетиче­ских эффектах в растворах, таких как вязкость и диффузия, а соответственно и на скорости роста кристаллов.

Говорить об изменении структуры воды растворенным веществом можно лишь для сравнительно разбавленных растворов. Между тем кристаллизация

15

очень многих соединений происходит из концентрированных растворов. При воз­растании концентрации уменьшается количество «свободной воды», не включен­ной в аквакомплексы. При некоторой концентрации, соответствующей «границе полной сольватации» (ГПС), вся вода оказывается в первых сольватных оболоч­ках ионов. При дальнейшем увеличении концентрации начинается конкуренция ионов за воду и перераспределение растворителя в пользу более «сильного» иона. Выше ГПС структуру раствора можно рассматривать как структуру кристалла, раздвинутую и упорядоченную (в смысле ближней упорядоченности), в которую внедрены молекулы воды. Для растворов кристаллогидратов с увеличением концентрации переход от структуры искаженного растворителя к структуре искаженного кристаллогидрата происходит не через четкую ГПС, а через широкую переходную область, в которой в растворе одновременно существуют области с обеими структурами [Мищенко К. П., Полторацкий Г. М., 1976]. Ши­рина этой области падает с увеличением температуры. Структурированность уси­ливается с понижением температуры и увеличением концентрации растворов.

От степени соответствия ближней упорядоченности в растворе характеру структуры кристаллизующейся фазы во многом зависит возможность получения высококачественных монокристаллов из растворов. Хорошо известно, например, что большинство кристаллогидратов можно без особых затруднений получить в виде крупных монокристаллов.

**Неводные растворители и растворы**

В настоящее время применение в качестве растворителей при выращивании кристаллов находят спирты, формамид, бензин, диметилсульфоксид, пиридин, ртуть, сложные растворители (водные растворы кислот и другие смеси). Пред­ставляют интерес также в качестве растворителей для неорганических солей, на­пример, этиленгликоль, N-метилформамид, этиленкарбонат, пропиленкарбонат. Рассмотрим вкратце некоторые из них.

Одноатомные спирты содержат группы ОН- в молекулах и, следовательно, также могут образовывать водородные связи. Однако поскольку здесь имеется один протон и одна неподеленная пара электронов кислорода, каждая молекула может образовывать водородные связи только с двумя другими молекулами. В результате образуются цепочечные агрегаты с метильными группами наружу. Структура получается довольно компактной, без пустот, и спирты не обладают такими аномальными свойствами, как вода. Многоатомные спирты (глицерин, этиленгликоль) имеют две и более гидроксильных групп на молекулу. Это при­водит к образованию пространственной сетки водородных связей, и структура их в жидком состоянии более упорядочена, чем у одноатомных спиртов.

Характеризуя другие неводные растворители, можно сказать, что, в общем, отсутствие водородных связей приводит к компактной, плотноупакованной струк­туре жидкостей (жидкие углеводороды, СCl4), а наличие таких связей — к более рыхлой структуре (жидкие карбоновые кислоты, формамид и т. д.). Более по­дробно ознакомиться с неводными растворителями можно, например, по книге Ю. Я. Фиалкова и др. [1973 г.].

Введение ионов в неводные растворители приводит к гораздо меньшему раз­рушению их структуры, которая и так уже сильно разрушена тепловым движе­нием. В них преобладает упорядочивающее действие сольватированных ионов. Характерным свойством растворов солей в неводных растворителях является также наличие сильной ассоциации ионов, вплоть до их полимеризации [Ми­щенко К. П., Полторацкий Г. М., 1976].

**Температурные особенности физических свойств растворов**

Ряд свойств жидкостей: поверхностное натяжение, показатель преломления, плотность и др. — при изменении температуры могут резко изменяться или об­наруживать другие особенности. Например, изобарная теплоемкость воды имеет минимум при 37° С. К этим эффектам приводит скачкообразное изменение квазикристаллической структуры жидкостей. Такие скачки получили название непрерывных фазовых переходов, или гомеоморфных превращений. Подобный скачок

**16**

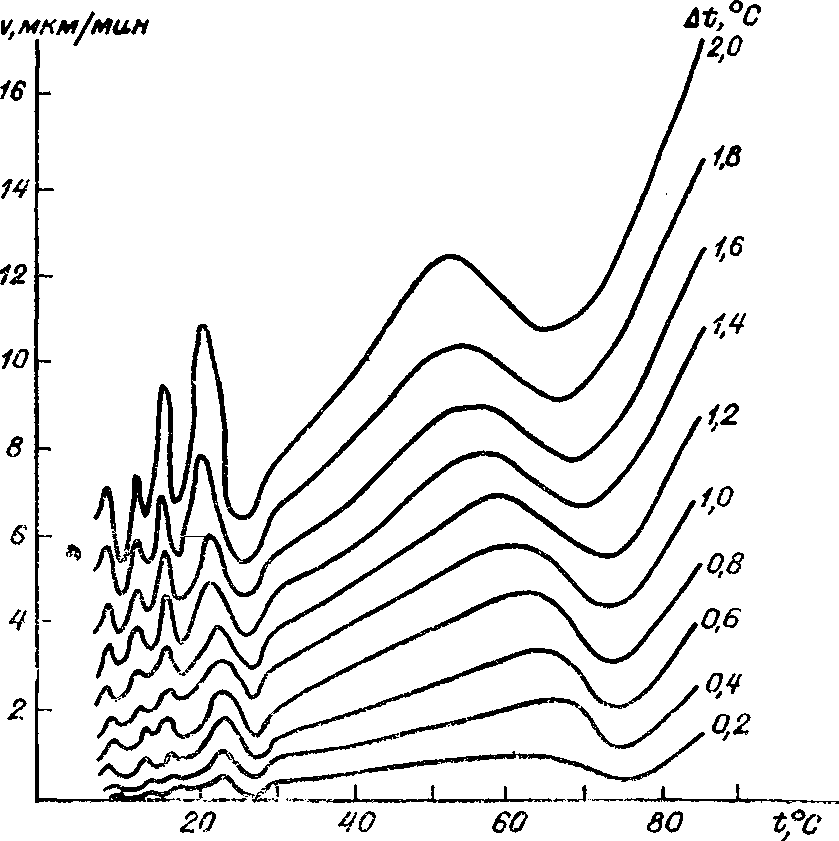


Рис. 1-7. Зависимость скорости роста кристаллов КС1 от температуры при раз­ных переохлаждениях (показаны при кривых).

может быть и несколько растянутым, но изменение будет все же существенным. Для интересующей нас в первую очередь воды это изменение столь резко выра­жено, что, как пишет К. П. Мищенко [1959], «можно без особого преувеличения сказать, что воду при 25—75° С и воду вблизи 0°С можно рассматривать как два различных по своей природе растворителя».

Имеются также особенности в физических свойствах растворов, вызванные присутствием растворенного вещества. Так, существуют изломы на графиках, характеризующих тонкую структуру спектра электронного парамагнитного резо­нанса растворов МnС12 в Н2О при —4, +20 и +30° С. Эти изломы объясняются скачкообразным размораживанием молекул воды соответственно; в третьей, второй и первой гидратных сферах [ЭПР..., 1975].

Именно со структурными перестройками в растворе, происхо­дящими при изменении температуры, связывают аномалии скорос­тей роста граней кристаллов ряда веществ. Явление аномалии ско­ростей роста заключается в том, что при увеличении температуры скорость роста возрастает не плавно, как это должно быть, а про­ходит через серию максимумов и минимумов (рис. 1-7). Сейчас аномалии скоростей роста обнаружены примерно для десятка со­лей, и есть основания считать, что это явление присуще многим, если не всем, веществам.

**Адсорбционный пограничный слой**

Состояние раствора вблизи поверхности кристалла отличается от его состояния вдали от кристалла. Поверхность активно взаимодействует

17

со всеми компонентами среды, в том числе и с растворителем, переводя их в адсорбированное состояние. Такое состояние отличается пониженной подвижностью частиц, их относительной упорядоченностью под воздействием подложки, что отражается на свойствах раствора в этой области. Так, в пленках воды толщиной 2—3 мкм, зажатых между пластинками слюды, диэлектрическая постоянная ε воды при комнатной температуре равна всего 10. Кроме того, ход ε с изменением частоты наложенного поля оказался подобным ходу ее для льда, что свидетельствует о высокой степени упорядоченности этой пленочной воды.

Растворитель на поверхности кристалла фактически является его сольватной оболочкой с некоторыми особенностями, обязан­ными упорядоченности частиц в кристалле. О большой прочности связи адсорбционных слоев с поверхностью свидетельствует, в частности, то, что энергия адсорбции воды из газовой фазы на поверхности кристаллов хлористого калия при температуре около 0°С составляет 50 кДж/моль. Это существенно больше обычных значений энергии водородной связи.

Слой раствора, в котором проявляется взаимодействие поверх­ности кристалла со средой, называется адсорбционным. Он со­стоит из ближайшего к грани мономолекулярного по толщине хи­мического адсорбционного подслоя, в котором проявляется хими­ческое взаимодействие частиц с поверхностью, и более удаленного физического адсорбционного подслоя, включающего остальную часть поверхностного слоя раствора. В последнем подслое взаимо­действие кристалла со средой проявляется более слабо и посте­пенно затухает по мере удаления от поверхности кристалла. Та­ким образом, здесь имеется полная аналогия с описанными выше ближней и дальней гидратацией отдельных ионов и молекул. При наличии эпитаксиальных соотношений между гранью кристалла-подложки и гранью кристалла-растворителя адсорбционный слой будет сравнительно более прочным, упорядоченность в растворе будет распространяться на большую глубину в объеме жидкости.

Толщина адсорбционного пограничного слоя для разных сред и на разных поверхностях варьирует, достигая значений порядка десятков и сотен молекул.

В. В. Сипягин и др. [1976 г.] связывали упомянутые выше ано­малии скоростей роста с перестройками жидкости не в объеме раствора, а в адсорбционном слое на грани кристалла. Оконча­тельно этот вопрос не решен.

**Понятие о примеси и растворителе**

В кристаллогенезисе обычно используется представление о при­меси как о чем-то постороннем в кристалле или растворе. При применении достаточно чувствительных методов химического ана­лиза в растворе любых веществ можно обнаружить практически все химические элементы, т. е. любой раствор содержит примеси. Разные примеси по отношению к данному кристаллизующемуся

**18**

веществу обладают различной степенью воздействия, а одна и та же примесь обладает разной активностью по отношению к разным веществам. В связи с этим поверхностно-активной (или просто активной) примесью называют вещество, которое заметно влияет на ход кристаллизации данного вещества.

**В настоящее время, когда выяснена активная роль растворителя в процессах, происходящих на поверхности кристалла, растворитель стал рассматриваться как примесь. С другой стороны, есть вещества, которые дают между собой непрерывные ряды смешанных кристаллов от одного чистого компонента до другого. (Такие вещества называются совершенно изоморфными). Они входят в структуру на равных правах, например Ni и Mg в семиводных сульфатах. Поскольку введение Ni в раствор MgS04\*7H20 или Mg в NiS04\*7H20 заметно не влияет на кристаллизацию этих солей, то эти вещества могут не считаться друг для друга примесями.**

**Что касается понятия растворителя, то, опять-таки, если попытаться определить строго, это будет все то, что находится в среде сверх идеального состава кристаллизующейся фазы, поскольку все это в той или иной степени определяет растворимость основного вещества. Практически же под растворителем пони­мают лишь ведущую, преобладающую часть в составе среды. Нет смысла об­суждать вопрос, являются ли примесями или растворителями составные части двухкомпонентной жидкости (спирт+вода), предназначенной для выращивания из нее кристаллов третьего компонента (соли). Пока речь идет о приготовлении раствора, спирт+вода является сложным растворителем. Когда пойдет речь о влиянии их на скорость роста кристаллов, отношение к ним не будет отличаться от отношения к примеси. Подробнее о понятии примеси см. в работе Т. Г. Петрова [1970].**

**1.3. РАСТВОРИМОСТЬ И ДВИЖУЩАЯ СИЛА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Растворы характеризуются в первую очередь концентрацией составляющих их веществ и температурой.

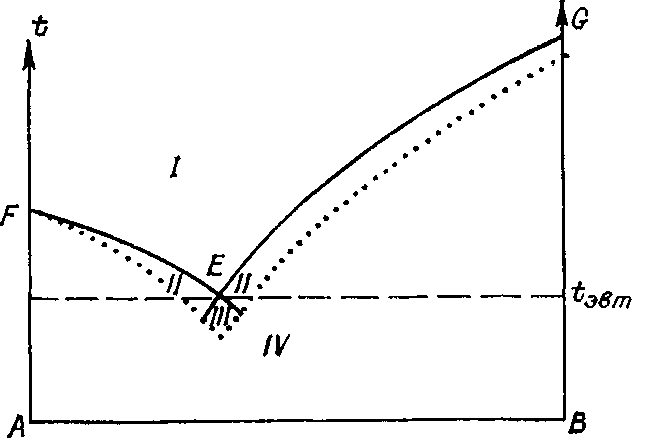
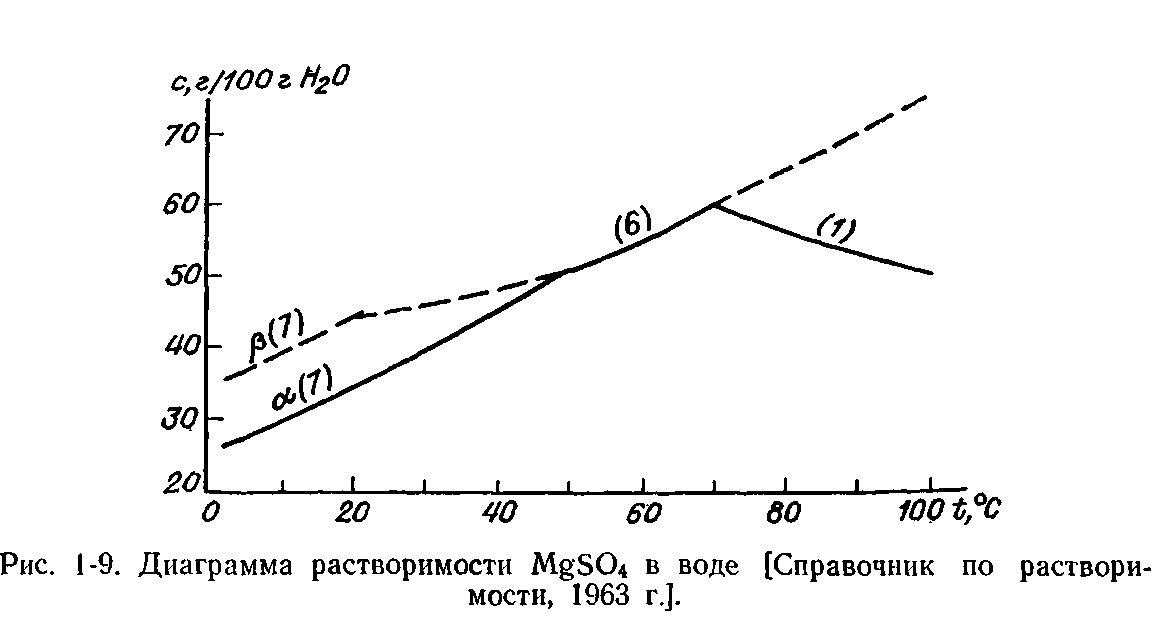
Рассмотрим типичную диаграмму растворимости в двухкомпо­нентной системе (рис. 1-8). Точка *А* соответствует чистому компо­ненту А, точка *В* — чистому компоненту В, промежуточные точки  
на линии *АВ* отражают пропорции в составе смеси А+В в данном  
масштабе. Все поле концентраций разделяется линией насыщенных  
растворов (кривой растворимости) *FEG* на две области — ненасы­щенных (/) и пересыщен­ных (//—///) растворов.  
В области ненасыщенных  
растворов происходит  
растворение кристаллов, в  
области пересыщенных  
растворов — кристаллизация (правее точки *Е* из  
растворов кристаллизуется вещество В, левее—вещество А). На линии *FEG* кристаллы находятся в равновесии с раствором, Т. е. не происходит ни роста, ни растворения

рис.. 1-8 Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой.

Пояснения см. в тексте.

19



Цифры при кривых в скобках указывают на число молекул воды в соответствующем кри­сталлогидрате; αиβ —разные модификации.

При этом на линии *FЕ* раствор насыщен относительно А, на линии *EG* — относительно В, а в точке *Е* (эвтектическая точка) — относительно обоих веществ. В области /// происходит кристаллизация обоих веществ. Растворы, имеющие состав, соответствующий области *IV,* не существуют. Граница между областью *IV* и лежащей выше областью возможных растворов приблизительна, что связано с особенностями поведения пересыщенных растворов (§ 1.4).

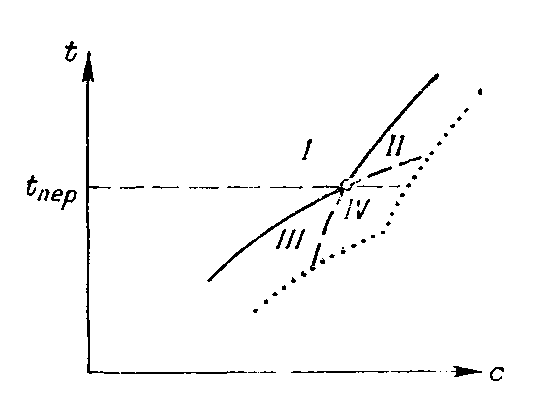
График на рис. 1-8 соответствует случаю, когда компонент А совершенно не входит в структуру кристалла вещества В, и наоборот, т. е. между обоими компонентами нет смесимости в твердом состоянии (вещества не изоморфны между собой).

В качестве растворителя обычно используется вещество с более низкой температурой плавления (в данном случае А), поэтому нас интересует правая часть диаграммы. Как видно на рис. 1-8, кон­центрация насыщенных растворов В в А растет с увеличением температуры. Это справедливо для подавляющего большинства веществ. Однако в редких случаях растворимость с возрастанием температуры падает: Li2S04, MgSO4. H2O в воде (рис- 1-9).

Растворимость характеризуется абсолютным значением раство­римости и ее температурным коэффициентом, который равен изме­нению растворимости при изменении температуры на 1°С. Темпе­ратурный коэффициент растворимости может быть как положи­тельным (растворимость растет), так и отрицательным (раствори­мость падает с температурой).

Если вещество В имеет несколько полиморфных модификаций или кристаллогидратов разной водности, на кривой растворимости обнаруживаются изломы (рис. 1-9 и 1-10), соответствующие тем­пературам превращения этих фаз. Продлив ветви кривой за точку излома на ней в область пересыщенных растворов, получим кривые метастабильного (неустойчивого) равновесия одной кристаллической формы с пересыщенным раствором другой. В поле *I*

**20**



**Рис. 1-10. Кривые растворимости для**

**вещества, имеющего две полиморфные**

**модификации.**

tпер - температура полиморфного перехода.

кристаллы обеих модификаций растворяются, *II* — кристаллы высокотемпературной модификации растут, низкотемпературной — растворяются, *III* — кристаллы низкотемпературной модификации растут, высокотемпературной— растворяются, *IV* — растут кристаллы обеих форм.

Знание положения метастабильных ветвей кривой раствори­мости имеет большое значение для выбора областей концентраций раствора, где кристаллизации интересующей нас модификации не мешает образование другой модификации.

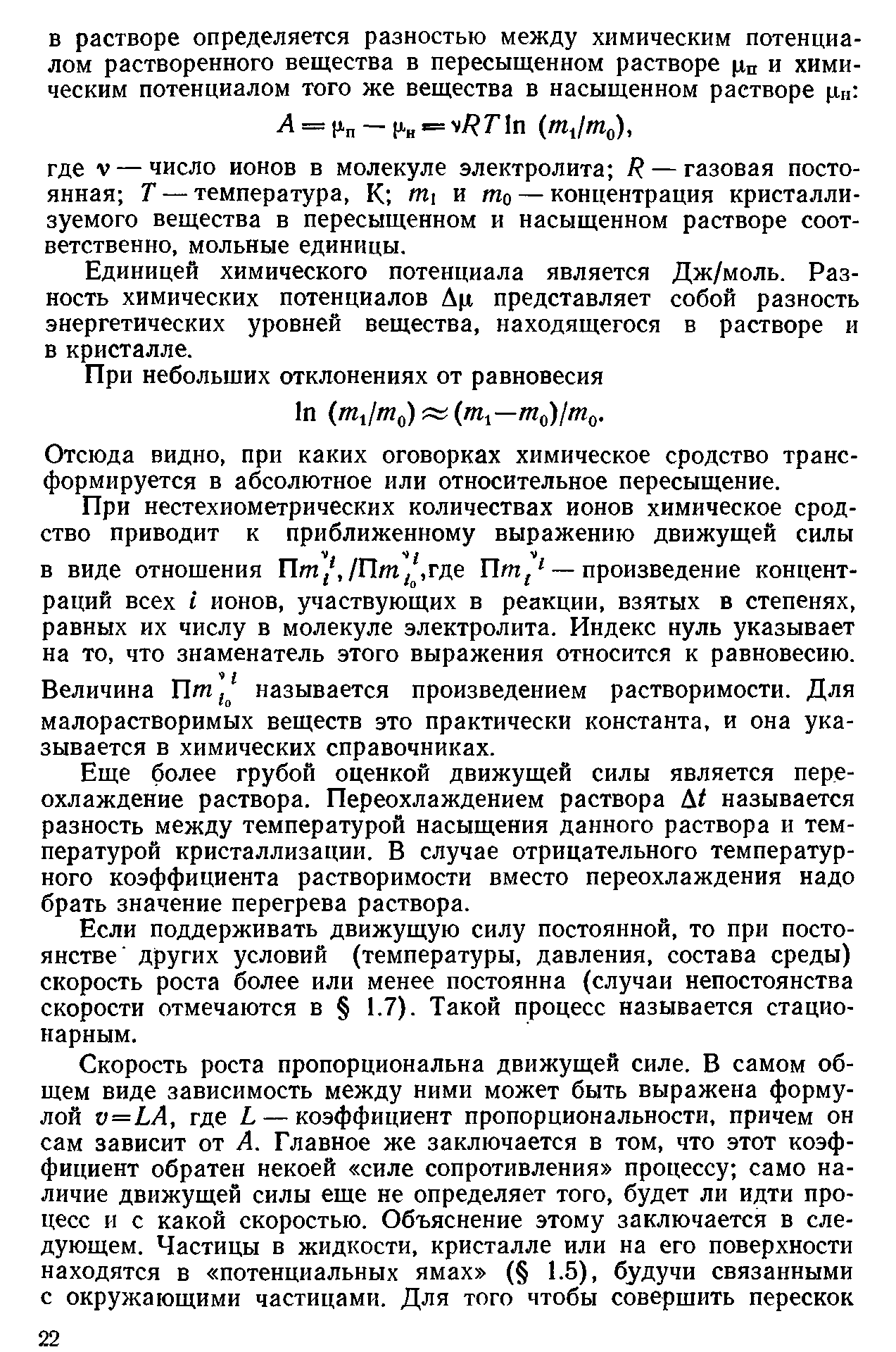
Для подбора растворителя с приемлемой растворимостью крис­таллизуемого вещества нередко используются добавки третьего компонента (кислот, органических растворителей). Эти добавки могут приводить как к увеличению растворимости (всаливанию), так и к ее уменьшению (высаливанию). Более того, при увеличении концентрации примеси падение растворимости, например, может сменяться ее подъемом. Общие закономерности здесь не уста­новлены.

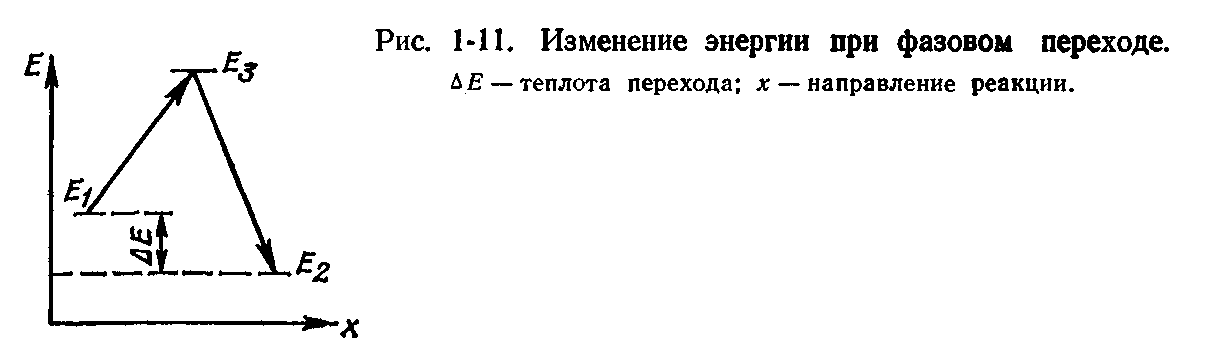
Диаграммы состояния двухкомпонентных и трехкомпонентных систем со смесимостью между компонентами затронуты в § 1.8. Разнообразные типы диаграмм состояния систем с разным числом компонентов разобраны в книге В. Я. Аносова и др. [1976 г.].

Движущая сила процесса кристаллизации. Как уже говорилось, кристаллизация идет только из пересыщенных растворов, содер­жащих избыток растворенного вещества против равновесного. При этом как вероятность зарождения кристаллов, так и скорость их роста прямо зависят от того, насколько далеко мы углубились в об­ласть пересыщенных растворов. Степень отклонения от равновесия определяет движущую силу кристаллизации.

В качестве движущей силы обычно пользуются либо абсолют­ным пересыщением (разностью между концентрацией пересыщен­ного раствора *т* и концентрацией насыщенного раствора *m*0, именно *т* — *m*о), либо относительным пересыщением [отношением *(т* — *то)/т0* или *т/то].* Однако так нельзя выразить движущую силу тогда, когда пропорции между концентрациями реагирующих компонентов отличаются от их стехиометрических соотношений в кристаллизующемся соединении (образование соли из ионов, образование кристаллогидрата). В таких случаях в качестве строго определенной движущей силы необходимо использовать так называемое химическое сродство *(А)* процесса [Трейвус Е. Б., 1979], которое для идеальных растворов при образовании некристаллогидрата и стехиометрическом соотношении в числе ионов

**21**





в соседнее равновесное положение (в соседнюю потенциальную яму), частице требуется разорвать часть своих связей с соседями, т. е. преодолеть некоторый энергетический барьер, называемый активационным. На рис. **1-11** *Е*1—энергетический уровень частицы в пересыщенном растворе, *Е2* — ее энергетический уровень в кристалле, *Е3* — в «активированном» (промежуточном, переходном) состоянии. Высота барьера *E*з - *Е*1— энергия активации. Она рассчитывается из данных по скоростям роста при разных температурах.

Энергия, необходимая для преодоления активационного барь­ера, временно приобретается данной частицей благодаря всегда существующим флуктуативным отклонениям значения энергии от среднего в микроскопических объемах вещества. С повышением температуры размеры и частота флуктуации растут, увеличивается частота перескоков и ускоряются все молекулярные процессы.

Энергии активации при росте кристаллов составляют 15— 80 кДж/моль. Для сравнения укажем, что энергия теплового движения молекул при комнатной температуре равна ~2,5 кДж/моль.

**1.4. ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ**

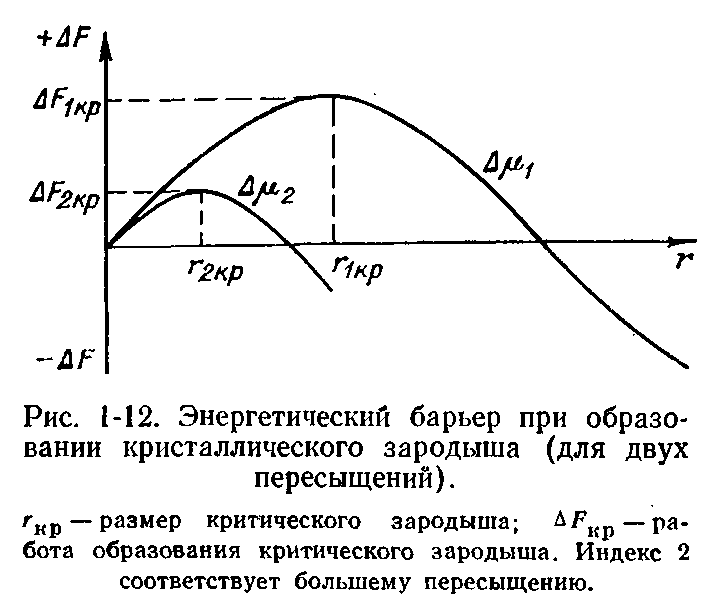
**Гомогенное зарождение**

Область пересыщенных растворов делится на две подобласти: метастабильных — устойчивых и лабильных — неустойчивых рас­творов (рис. 1-8 и 1-10). Несмотря на наличие пересыщения, крис­таллы в метастабильных растворах самопроизвольно не обра­зуются. Такие растворы могут храниться очень долго при условии, что они были герметизированы в недосыщенном состоянии. Прак­тически кристаллизация в метастабильном растворе происходит только в том случае, если в раствор поместить кристалл-затравку.

На границе с лабильной областью растворы распадаются с са­мопроизвольным (спонтанным) образованием кристаллов. Эта граница размыта и представляет собой переходную зону, в которой скорости зарождения кристаллов возрастают от нуля до не­определенно больших значений.

Уже в недосыщенных растворах при флуктуациях концентрации возникают области, охватывающие несколько ионов или молекул, в которых расположение частиц отвечает их расположению в соответствующей кристаллической фазе. В метастабильном растворе число таких областей и их размеры возрастают. Однако

**23**



устойчивость метаста-  
бильных растворов сви­  
детельствует о том, что  
для возникновения кри­  
сталлов требуется прео­долеть энергетический барьер. Природа этого барьера связана с образованием границы раздела между зародившимся кристаллом и окружающим его раствором, которая, как упоминалось, обладает избытком энергии (поверхностной энергией).

Энергетический барьер при возникновении зародыша характеризуется так называемой работой образования зародыша, рассчитываемой из значений химических потенциалов вещества в растворе и в кристалле и удельной поверхностной энергии кристалла. Эта величина имеет максимум при некотором размере зародыша, называемом критическим (рис. 1-12). Работа образования зародыша и его критический размер *r*кр уменьшаются с увеличением пересыщения. Устойчиво расти могут только те зародыши, размер которых больше гкр. В метастабильной области размер критического зародыша велик и вероятность кристаллизации крайне мала. Вблизи границы с лабильной областью критический размер уже настолько мал, что вероятность соответствующей флуктуации очень велика, кристаллизация начинается почти мгновенно. Согласно теории, подтвержденной экспериментально, скорость зародышеобразования возрастает с пересыщением по «закону экспоненты» —*f(ex).*

Существование метастабильной области, в которой центры кристаллизации сами не образуются, собственно, и дает возможность выращивать монокристаллы.

**Гетерогенное зарождение**

Тщательно очищенные пересыщенные растворы выдерживают переохлаждение на десятки градусов. При отсутствии специальной очистки растворов интервал переохлаждений без возникновения центров кристаллизации составляет первые градусы. Связано это с тем, что работа образования зародышей уменьшается при кристаллизации на инородных частицах. Такое зарождение называется гетерогенным. Можно выделить по меньшей мере два типа механических примесей, уменьшающих ширину метастабильной области и соответственно повышающих вероятность возникновения излишних (паразитических) центров кристаллизации [Овсиенко Д. Е., 1975].

**24**

1. Примеси с наведенной активностью — твердые частички, бывшие в контакте с кристаллизуемым веществом и сохранившие его в своих порах. Следы кристаллизуемого вещества приводят к запаразичиванию. Это устраняется при перегреве раствора на 5—10° С выше температуры насыщения в течение нескольких часов.
2. Примеси с естественной активностью — твердые частицы, структура которых имеет трехмерное или двумерное подобие со структурой кристаллизующегося вещества. В качестве примера укажем на резкое уменьшение ширины метастабильной области в растворах NaCl при внесении в них кристалликов PbS (с 16—20 до 6% в единицах относительного пересыщения) [Овсиенко Д. Е., 1975]. Кристаллы NaCl зарождаются на поверхности кристаллов PbS ориентированно (эпитаксично). Большая активность кристалла по организации около себя слоя с родственной ему структурой может приводить к возникновению на его поверхности кристаллических фаз, неустойчивых в данных условиях в отсутствие подложки. Это иллюстрируется, в частности, образованием высокотемпературных фаз NH4NO3 на различных подложках при комнатных температурах [Хокарт Р., Матье-Сико А., 1950].

**Влияние различных физико-химических факторов на образование зародышей**

Температура кристаллизации. С ростом темпера­туры растут флуктуации концентрации и уменьшается поверх­ностное натяжение кристалла. Это приводит к уменьшению устой­чивости пересыщенных растворов. При снижении температуры, особенно в случае вязких растворов, вероятность зарождения па­дает, что может приводить к застекловыванию растворов. Такую особенность проявляют водные растворы некоторых солей, обла­дающих большой растворимостью (например, растворы сегнетовой соли). В аморфное состояние, не кристаллизуясь, легко переходят также растворы многих органических соединений — в первую оче­редь имеющих сложные молекулы, например сахарозы.

Растворимые примеси. Обычно повышение раствори­мости основного вещества при введении растворимых примесей способствует росту устойчивости растворов. Понижение раствори­мости приводит к обратному действию. Для заметного изменения вероятности зародышеобразования описанным путем требуется значительное количество примеси. Известно, однако, много случаев, когда очень небольшие добавки примесей, практически не влияющие на растворимость, существенно меняют скорость зародышеобразования. Так, ионы тяжелых металлов резко снижают скорость зарождения в растворах КН2РО4. Ионы Рb2+, желтая кровяная соль, органические поверхностно-активные вещества препятствуют спонтанной кристаллизации растворов КС1. Видимо, примеси адсорбируются на кристаллических зародышах и препятствуют их дальнейшему росту.

**25**

Механические воздействия типа перемешивания, встряхивания, трения очень сильно увеличивают вероятность за­рождения. При этом чем интенсивнее воздействие, тем меньше ши­рина метастабильной области. Высказывалось даже мнение, что в любой части метастабильной области можно вызвать спонтанную кристаллизацию подходящим механическим воздействием. Очевидно, что трение и соударение твердых тел порождают механические примеси со свежеобразованной активной поверхностью, на которой могут возникать зародыши. Воздействие же собственно движения, вибраций остается неясным.

Значительно увеличивает вероятность запаразичивания раствора его перемешивание при выращивании кристаллов. Поэтому следует избегать слишком высоких скоростей перемешивания.

**«Размножение» кристаллов**

Зародышеобразование, порождаемое растущим кристаллом, на­зывается «размножением» кристаллов.

Во многих случаях причины размножения тривиальны: кристалл при введении в раствор был недостаточно хорошо обмыт и на его поверхности присутствовали мелкие кристаллические частицы; кристалл при перемешивании соприкасается со стенками кристал­лизатора, лопастями мешалки или соседними кристаллами, вслед­ствие чего образуются мелкие осколки; кристалл при росте рас­трескивается, что также приводит к возникновению осколков. Внесение кристалла в пересыщенный раствор, даже при его тщательной обмывке и уравнивании температур кристалла и раствора, практически всегда вызывает появление новых центров кристаллизации, в том числе и при малых пересыщениях, — видимо, из-за попадания кристаллообразующих пылинок из воздуха. Именно поэтому затравочные кристаллы всегда вносятся в недосыщенный раствор и лишь затем задается пересыщение. Однако даже при исключении всех перечисленных причин наличие растущего кристалла в пересыщенном растворе увеличивает вероятность запаразичивания. Причины этого «истинного» размножения кристаллов пока не ясны.

**Химические закономерности, касающиеся размеров метастабильной области**

Растворы различных веществ или одного вещества в разных растворителях при прочих равных условиях различаются по ширине метастабильной области (в значениях относительного пересыщения) в десятки раз. Существует несколько правил, описывающих связь устойчивости пересыщенных растворов с их свойствами. Так, согласно правилу Вант-Гоффа, чем больше произведение валентностей ионов, составляющих соль, тем легче образуются пересыщенные растворы. По правилу Фишера, кристаллогидраты труднее кристаллизуются спонтанно, чем некристаллогидраты.

**26**

Установлено также, что устойчивость пересыщенных растворов при переходе от одного соединения к другому возрастает с уменьшением абсолютной растворимости и увеличением температурного коэффициента растворимости — см. книгу Л. Н. Матусевича [1968]. В ней приведена обширная сводка данных по ширине метастабильной области для водных растворов неорганических соединений. Что касается растворов одного и того же вещества в разных растворителях, то чем меньше диэлектрическая постоянная растворителя, тем меньше ширина метастабильной области (там же).

**1.5. МЕХАНИЗМЫ РОСТА КРИСТАЛЛОВ**

Под механизмом процесса кристаллизации следует понимать всю цепочку, а точнее сеть, происходящих при росте кристалла микроскопических (атомно-молекулярных) процессов, объединенных причинно-следственными связями. Однако обычно под механизмом процесса понимают лишь способ присоединения частиц к кристаллу. Таких способов («механизмов») несколько. Их, главным образом, мы здесь и рассматриваем.

Первый акт процесса присоединения частиц к кристаллу — ад­сорбция собственных частиц на его поверхности. Для понимания дальнейшего введем понятие о потенциальном рельефе поверх­ности грани.

Если взять «пробную» частицу, имеющую определенную форму и заряд, и определить потенциальные энергии этой частицы при ее перемещении вдоль поверхности грани, то по значениям этих энергий и можно построить модель потенциального рельефа грани. Ямки потенциального рельефа отвечают местам поверхности с ми­нимальной потенциальной энергией (максимальной энергией связи). Для пробных частиц с противоположными зарядами места потенциальных ям для одной частицы будут отвечать местам бугров для другой. Частица, оказавшаяся на поверхности, попадает в потенциальную яму и будет там колебаться, но благодаря всегда существующим флуктуациям энергии может преодолеть барьер, отгораживающий ее от соседних ям, и перескочить туда. «Пожив» там некоторое время, зависящее от глубины ямы и средней энергии движения (температуры), она может перескочить в третью яму и т. д.

Проблуждав по поверхности какое-то время, частица может оторваться от нее и уйти в среду. Когда кристалл находится в растворе, поверхностная диффузия затруднена, длина пути блуждания для частиц здесь меньше, чем на поверхности в контакте с паром. Время жизни на поверхности тем меньше, чем выше температура. В случае кристаллов с неполярными связями глубина потенциальной ямы определяется почти исключительно числом ближайших соседей — частиц, с которыми контактирует адсорбированная частица. При достаточно большой глубине такой ямы частица вырваться из нее практически не может и, таким образом, присоединяется к кристаллу.

**27**

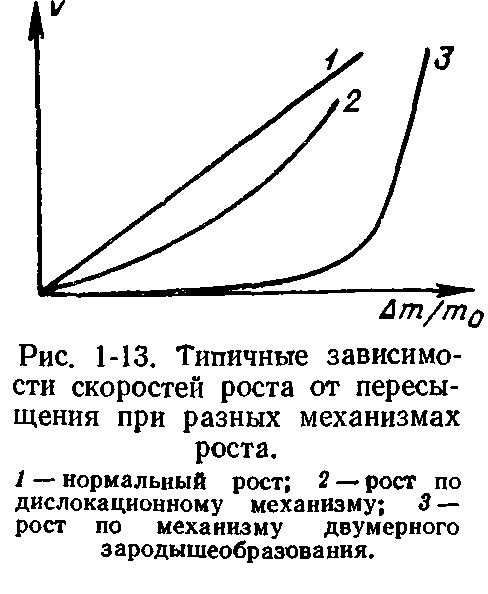
Частицы, находящиеся в таких ямах, имеют энергию связи, примерно равную половине энергии связи частицы, находящейся в объеме кристалла. Место на поверхности, соответствующее такой потенциальной яме, называется местом приложения, точкой роста или изломом.

С описанных позиций сингулярными являются грани, на кото­рых вероятность закрепления частицы очень мала. Поверхности, имеющие высокую плотность потенциальных ям, соответствующих изломам, относятся к несингулярным. Заметим, что такие поверх­ности возникают при растворении, раскалывании, шлифовке крис­талла

Нередко частицы представляют собой большие, сложные по форме молекулы или радикалы. Для этих частиц энергии связи существенно различаются при разной их ориентации на поверхности кристалла, и потому требуется сравнительно много времени для выбора такой частицей «правильной» ориентации. Поэтому вещества, состоящие из подобных молекул, бывает трудно получить в виде кристаллов (полимеры, другие сложные органические соединения).

**Нормальный механизм роста**

Поскольку на несингулярных поверхностях присутствует очень большое число мест приложения, то частицы к несингулярной по­верхности могут присоединяться практически повсеместно, и в этих случаях происходит макроскопическое перемещение поверхности почти параллельно самой себе. Такой механизм роста носит на­звание нормального. Он проявляется в начальном периоде роста растворенных или обколотых кристаллов, но уже через ко­роткое время после погружения кристалла в пересыщенный рас­твор, измеряемое в зависимости от скорости роста секундами или

минутами, несингулярные поверхности разбиваются на мелкие площадки, от­вечающие сингулярным граням (по­верхность приобретает ступенчатый вид), и нормальный рост прекращается. Это происходит потому, что быстрое занятие наиболее глубоких потен­циальных ям резко уменьшает их число. Образованные таким путем ступени в дальнейшем сливаются, укрупняются, случайная несингулярная поверхность заменяется обычными гранями. В этом заключается регенерация кристалла.

**28**

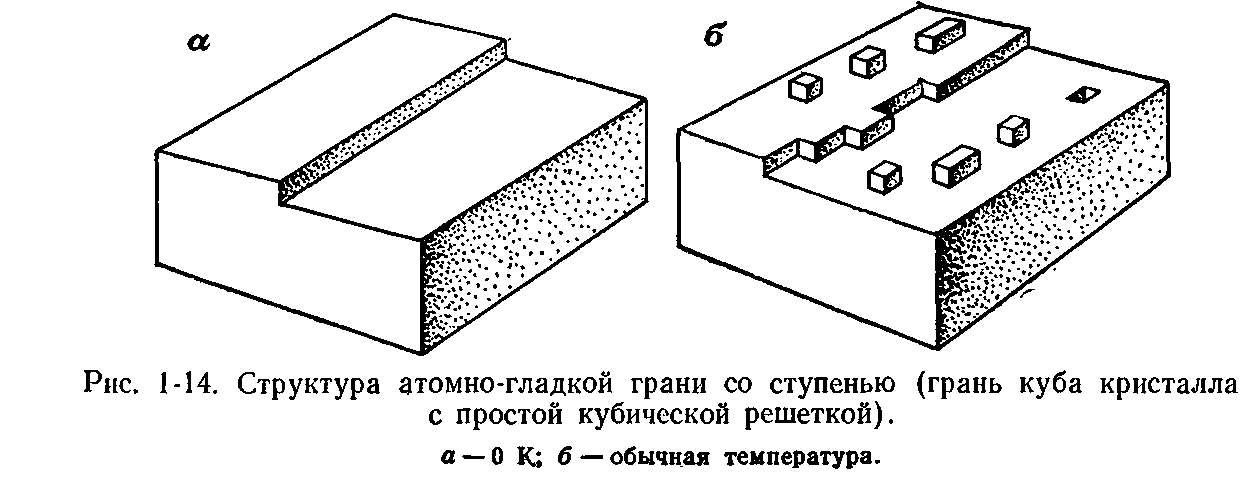
По нормальному механизму растут кристаллы на затравках, вырезаемых нередко по плоскостям, не отвечающим естественной огранке данного вещества. К таким поверхностям принадлежат искусственно приготовленные грани пинакоида на кварце, дигид-рофосфате калия. Они сохраняются в огранке кристалла сравни­тельно долго. Эти грани приобретают при росте бугристый вид, а описанная выше ступенчатость может на них и не развиваться. Поскольку плотность точек роста на шероховатой поверхности является предельно возможной и постоянной (вся поверхность реакционноспособна), то для несингулярной поверхности скорость роста линейно возрастает с увеличением пересыщения (рис. **1-13).**

**Механизмы послойного роста**

У частицы, адсорбированной на атомно-гладкой поверхности, число ближайших соседей (и соответственно глубина потенциаль­ных ям) гораздо меньше, чем в случае адсорбции на шероховатой поверхности. Прочного закрепления не происходит, и частицы легко десорбируются. Поэтому на идеальных сингулярных поверхностях нет мест присоединения. Пусть теперь на сингулярной грани имеется ступень, аналогичная ступеням вицинальных по­верхностей (§ 1.1). Расчеты показывают [Бартон В. и др., 1959], что при обычных температурах, задолго до точки плавления, торцы ступеней размыты тепловым движением частиц — шероховаты (рис. 1-14), т. е. вдоль ступеней существуют цепочки глубоких потенциальных ям.

Частица, попавшая в излом на ступени, имея большое число уже закрепленных соседей, прочно присоединяется к кристаллу. Поскольку торец ступени шероховат, т. е. изломов много, присо­единение может происходить практически в любом месте ступени, и ступень продвигается по нормальному механизму. Дойдя до ребра, эта ступень исчезает. Таким образом, при проходе ступени от одного края грани до другого грань продвинется на расстояние, равное высоте ступени. Такой способ роста за счет распространения слоев называется послойным (слоистым, тангенциальным) ростом.

Сами по себе за счет тепловых флуктуации ступени на гладких гранях возникать практически не могут.



**29**

Однако гладкие грани растут и, как показывают многочисленные наблюдения, растут именно послойно. Существует два механизма образования ступеней на гладких гранях: дислокационный и механизм двумерного зарождения; они подробно обсуждаются в книге Р. Ф. Стрикленд-Констэбл [1971].

*Дислокационный механизм роста*

Если на грань кристалла выходит винтовая дислокация, на этой грани имеется ступень высотой, равной вектору Бюргерса дислокации (рис. 1-1). При росте кристалла торец этой ступени будет служить местом присоединения частиц.

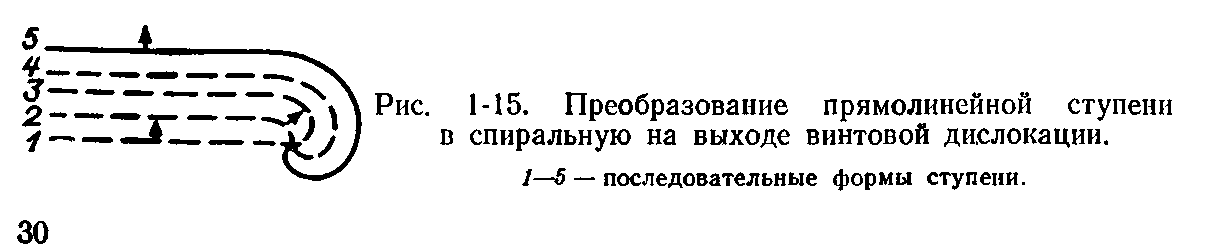
Если за начальную принять прямолинейную форму ступени, то при постоянстве скорости присоединения частиц к любой точке ступени (постоянстве линейной скорости роста ступени) ступень закручивается в спираль (рис. 1-15). При этом над местом выхода дислокации возникает конусообразное возвышение — конус или холмик роста. Холмик роста, ограненный плоскими (вицинальными) гранями, называется вицинальной пирамидой (вициналью).

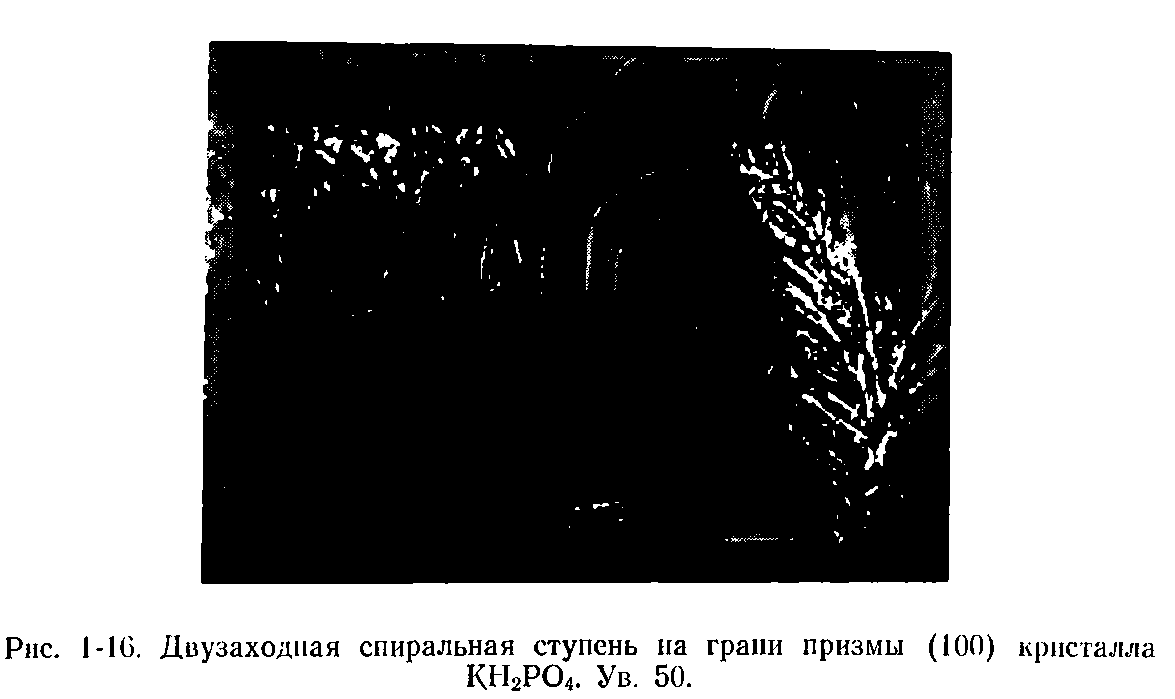
В случае медленного растворения наблюдается обратное движе­ние ступени с образованием ямки травления на месте выхода дис­локации.

На сингулярных поверхностях, как правило, присутствуют хол­мики роста самых разных размеров, вплоть до различимых нево­оруженным глазом. Нередко удается наблюдать их спиральный характер (рис. 1-16). Заметим, что особенности роста на дислокациях таковы, что описываемый холмик может иметь спиральный характер только вблизи своего центра.

Спирали могут быть одно- и многозаходные, контуры спираль­ных ступеней могут быть округлыми (гладкими) и многоугольными (полигональными). При малых пересыщениях симметрия полигональных контуров ступеней подчиняется симметрии граней, высота ступеней невелика и конус, имея при вершине угол, близкий к 180°, почти не виден. При этом боковые поверхности конусов роста иногда образуют макроскопически гладкие вицинальные грани, дающие в отраженном свете отдельные отблески. При увеличении пересыщения расстояние между ступенями уменьшается, соответственно увеличивается крутизна конусов; рельеф поверхности становится резким, контрастным. Одновременно контуры ступеней обычно становятся округлыми.

Контрастность рельефа при неизменной высоте элементарных ступеней может увеличиваться за счет появления на грани так на­зываемых кинематических волн плотности ступеней.





Появление таких волн, представляющих собой сгущения элементарных ступеней (рис. 1-17), обусловлено особенностями диффузионного поля вблизи центров роста. На рис. 1-17, *а* не видны элементарные ступени (высотой, равной вектору Бюргерса), образовавшие кольцеобразные кинематические волны, но сами волны видны прекрасно и дают возможность легко найти центр роста (вершину конуса). Кинематические волны в ряде случаев видны даже невооруженным глазом. Элементарные ступени требуют для своего обнаружения специальных тонких методик исследования поверхности: элек­тронной микроскопии, многолучевой интерферометрии [ФЭС, 1962—1966 гг.].

Еще раз подчеркнем, что холмики роста наблюдаются практически на всех кристаллах, выращиваемых из низкотемпературных растворов. Образование этих форм рельефа граней на выходах винтовых дислокаций подтверждается, в частности, путем травления граней октаэдра кристаллов А1 — К-квасцов и тетраэдра бромата натрия.

Конусы роста образуются, как правило, не на одиночных дислокациях, а на скоплениях дислокаций. Показано [Бартон В. и др., 1959], что чем больше дислокаций одного знака входит в группу, тем она активнее (т. е. тем больше она генерирует слоев в единицу времени). Если на грани работает одновременно несколько групп дислокаций, то слои, испускаемые наиболее активной группой, могут подавлять работу остальных групп и одиночных дислокаций. Поэтому, хотя плотность дислокаций, как уже указывалось, высока, в стабильных условиях на поверхности грани обычно действует всего несколько центров роста, а иногда и один. Если же изменить пересыщение, то поверхность покрывается множеством мелких конусов роста. В течение какого-то времени идет отбор, кончающийся тем, что на грани опять остается несколько наиболее активных центров роста, причем это могут быть и новые, но ранее не активные.

**31**

При возвращении к прежнему пересыщению после периода множественного проявления центров восстанавливается деятельность старых центров роста.

Иногда, особенно в присутствии примесей, тормозящих распространение слоев (§ 1.7), возникновение множества конусов роста на грани наблюдается и в стабильных условиях роста. При этом, если холмы роста относительно изометричны (т. е. скорость движения слоев от центра в разных направлениях примерно одинакова), возникает поверхность типа «булыжной мостовой» [грань (111) кристаллов пентаэритрита], как и при уже упоминавшемся нормальном росте пинакоида кварца. Если же холмы роста сильно вытянуты, на грани образуется «вицинальная штриховка» (медный купорос, эпсомит и т. д.) \*.

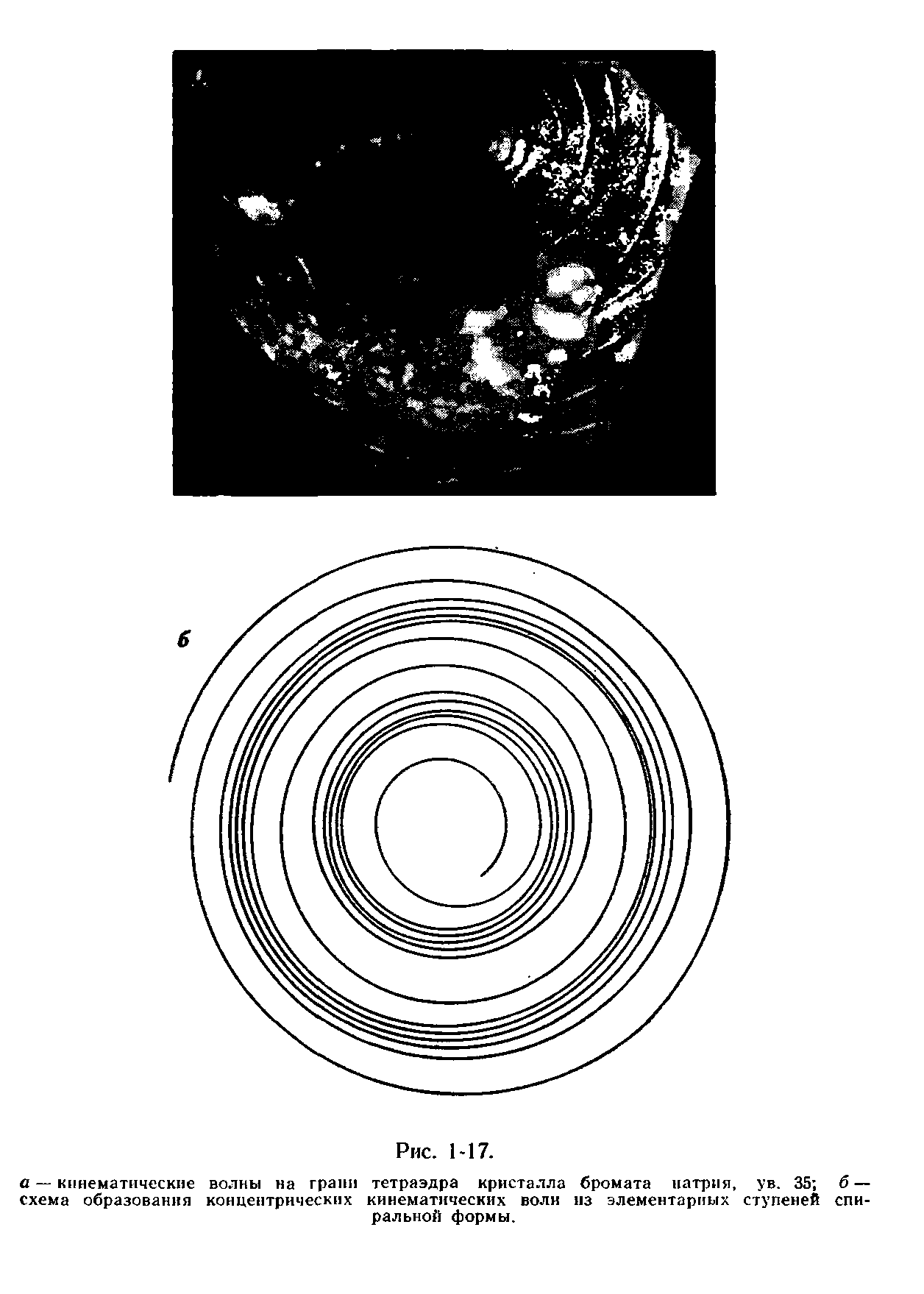
Основной источник дислокации в кристалле — это либо напряжения, вызванные неравномерным вхождением примесей в решетку (§ 1.8), либо термические напряжения. Установлены также некоторые частные способы образования дислокаций при росте. Так, Г. Г. Леммлейн и Е. Д. Дукова наблюдали возникновение дислокаций при срастании ветвей скелетного кристалла (о скелетах см. в § 1.6). М. И. Козловский [1958] описал возникновение дислокаций при слоистом обрастании кристаллом твердых частиц, осевших на его поверхность. Аналогично возникает большое число дислокаций при смыкании слоев над жидкостными включениями [Хаджи В. Е., 1966], в частности при обычном захвате включений при регенерации. Не случайно поэтому наблюдается преимущественное расположение ямок травления на гранях над затравками. Подробно возникновение дислокаций в кристаллах при росте рассмотрено Е. П. Костюковой и др. [1977].

Группы дислокаций, возникших при захвате включений при регенерации, сплошь и рядом оказываются весьма активными, а потому конусы роста обычно располагаются над затравкой, в средних частях граней. Вообще, чем больше дислокаций в кристалле, тем, естественно, больше вероятность наличия среди них более мощных активных группировок. Поэтому скорость роста кристалла, как правило, тем больше, чем более дефектен кристалл. Этот давно известный факт получил объяснение лишь на основе дислокационных представлений о росте.

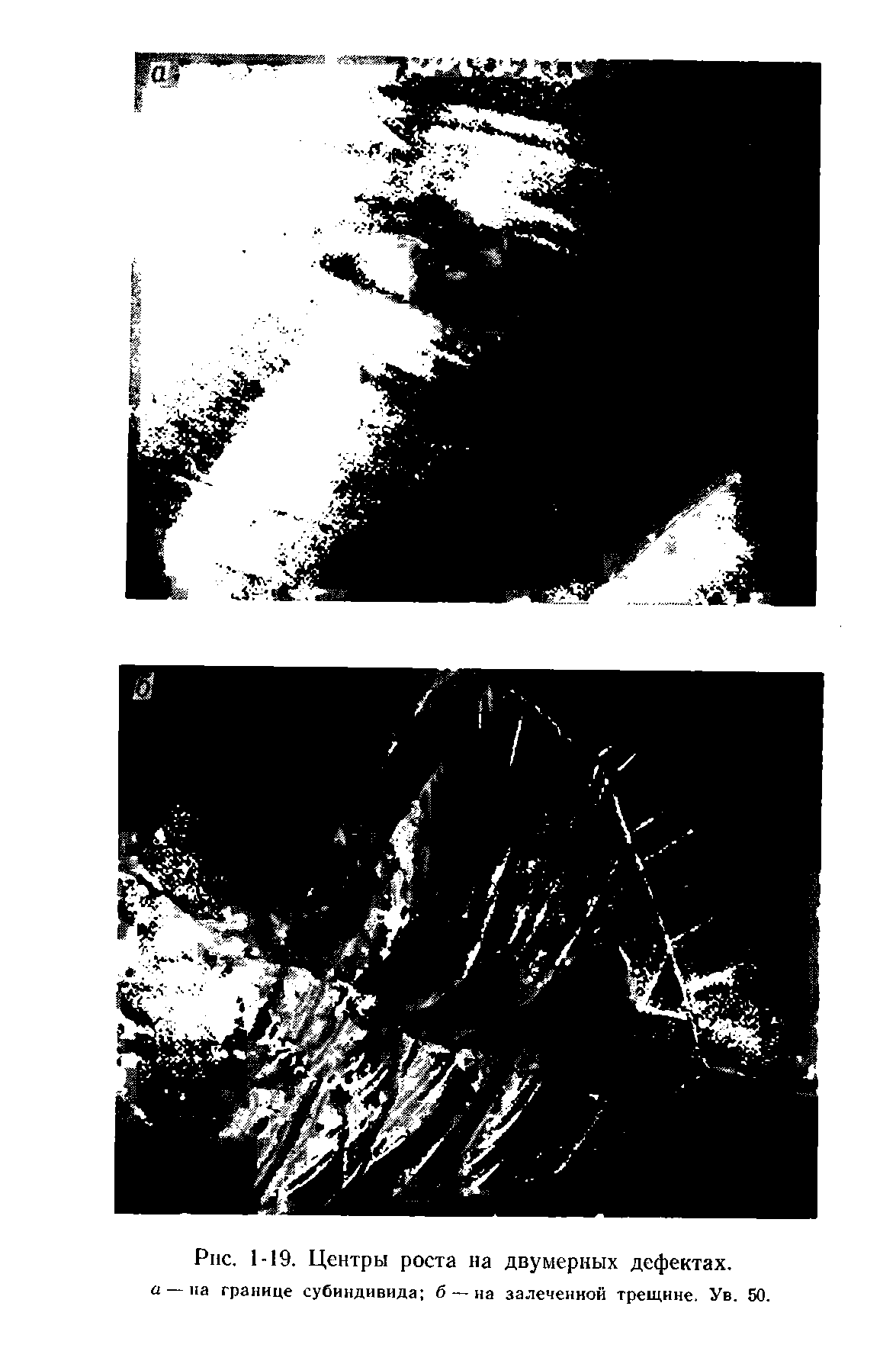
Дислокации, как уже говорилось, не могут обрываться внутри однородного кристалла. Однако они могут перекрываться включением. При этом часть дислокаций противоположного знака будет исчезать, замыкаясь друг на друга в объеме включения. Другая часть может менять ориентацию, переходя, в частности, в краевые дислокации.

**\* От вицинальной штриховки следует отличать «комбинационную штриховку», обусловленную комбинацией граней разных простых форм или одной формы (ис-штрихованные грани пентагондодекаэдра на кубообразных кристаллах пирита). Появление такой штриховки — способ замещения старой формы кристалла на новую при смене внешних условий.**

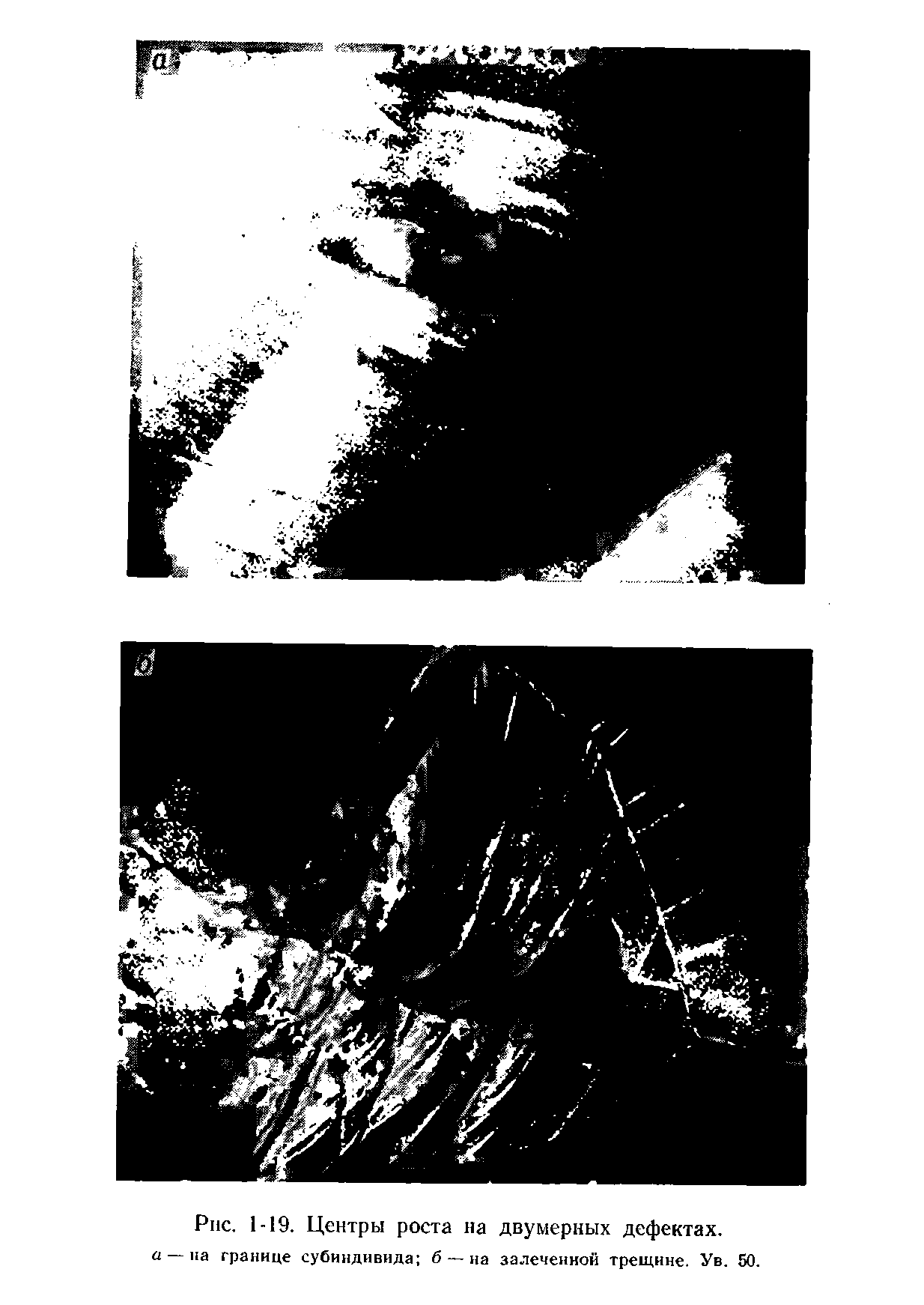
**32**



**33**



**35**



**35**

Таким образом, число дислокаций, возникающих за счет неточного смыкания слоев над включением, может оказаться меньше, чем число дислокаций, перекрытых включением, так что *υ* ~ (∆m/mo)n, а показатель степени *п* обычно заключен в интервале от 1 до 2. Типичная кривая скорости дислокационного роста показана на рис. 1-13.

Если зависимость скорости роста от пересыщения слабо нелинейна, ее трудно отличить от прямолинейной зависимости характерной для нормального роста, особенно при изучении этой зависимости на небольшом отрезке пересыщений. Поэтому измерение скоростей следует сопровождать изучением скульптуры граней, установлением атомарного типа грани и ее дефектности. Наличие различимых в оптический микроскоп отдельных центров роста, по-видимому, достаточное свидетельство дислокационного механизма.

*Рост двумерными зародышами*

Если несколько частиц адсорбируется в соседних позициях, то образованный ими островок может оказаться стабильным и дать начало новому слою. Эти островки называются двумерными зародышами. Закономерности образования двумерных и трехмерных зародышей в объеме раствора (§ 1.4) аналогичны.

Преобладание дислокационного роста во множестве изученных случаев является свидетельством малой вероятности образования устойчивых двумерных зародышей в сравнительно широком интервале пересыщений.

С ростом пересыщения размер критического двумерного зародыша уменьшается, и при достижении относительного пересыщения, равного по теории нескольким десяткам процентов, существование жизнеспособных двумерных зародышей на грани становится достаточно вероятным. По достижении этого пересыщения грань начинает быстро расти. Зависимость скорости роста от пересыщения при этом механизме, как и скорость образования трехмерных зародышей, носит экспоненциальный характер (рис. 1-13).

Такая зависимость скорости роста от пересыщения подтверждена экспериментально на примере роста кристалла из пара. Что касается роста из раствора, то, хотя подобные зависимости и встречаются, по ним обычно нельзя однозначно сказать, что рост происходил двумерными зародышами. Дело в том, что в присутствии некоторых примесей и при дислокационном механизме роста получаются сходные зависимости (§ 1.7). По наблюдению за поверхностью грани, ее морфологией также трудно установить, имеется ли рост двумерными зародышами, поскольку толщина их равна периоду повторяемости в данной решетке. В. Косселем и И. Странским было показано, что для ионных кристаллов наиболее энергетически выгодно образование двумерных зародышей у ребер гладкой грани. Атомарные слои, образовавшиеся за счет этих зародышей, могут сливаться в макроскопические слои благодаря особенностям диффузионного поля около кристалла (§ 1.6). Поэтому наблюдающееся образование слоев у вершин и ребер обычно считается признаком роста по механизму двумерного зародышеобразования.

**36**

Однако образование видимых слоев у ребер и вершин кристалла может происходить и при дислокационном механизме, также благодаря особенностям диффузионного поля, и, таким образом, оно не является однозначным признаком двумер­ного зародышеобразования. Если внешне грань гладкая, то вопрос о механизме роста остается открытым, так как центры роста вблизи ребер могут быть просто неразличимы.

Наиболее изящно было показано существование двумерного зарождения при электрокристаллизации серебра [Будевский Е. и др., 1974]. Кристаллы росли в капиллярах, где сравнительно легко получить бездислокационную грань благодаря выходу дислокаций на боковую поверхность кристалла. При отсутствии выходов дислокаций на торце кристалла и подаче соответствующего напряжения на систему кристалл — раствор ток проходил отдельными импульсами. Так как ток проходит только в момент кристаллизации, то он при дислокационном росте должен быть непрерывным. Установлено, что количество электричества, протекающего за один импульс, соответствует числу электронов, необходимому для восстановления того количества серебра, которое перекрывает пло­щадь капилляра моноатомным слоем.

Иногда кристаллы КС1, КВг, которые обычно изометричны, образуются в виде тонких кристаллических волокон — усов (подробнее об усах см. в книгах Г. В. Бережковой [1969], Е. И. Гиваргизова [1977 г.]). Боковые грани усов не имеют выходов винтовых дислокаций, поэтому утолщение усов может происходить только путем двумерного зародышеобразования. Для кристаллов нор­мального габитуса при обычном росте из растворов достоверных примеров их образования по механизму двумерного зарождения почти нет. Рост грани дипирамиды (101) кристаллов КН2Р04 при переохлаждениях свыше 14° С (относительное пересыщение 29%) идет, видимо, по рассматриваемому механизму [Белюстин А. В., Степанова Н. С, 1980]. Эта грань в процессе роста освобождается от дефектов (рис. 1-18) и не растет при переохлаждениях ниже 14° С. Мы практически всегда наблюдали работу дислокационных центров роста вплоть до пересыщений, когда в объеме раствора начинается трехмерное зарождение.

Замещение быстрорастущих шероховатых граней медленнорас­тущими сингулярными определяет обычную плоскогранную форму кристаллов. Сингулярные грани с разной плотностью ступеней различаются скоростями роста, соотношение которых определяет облик (огранку и габитус)\* кристалла. Быстро растущие грани, как правило, уменьшаются в размерах, и огранка определяется наиболее медленно растущими сингулярными гранями. Обычно кристалл огранен небольшим числом кристаллических форм, кото­рым отвечают малые значения рациональных символов.

Скорости роста кристалла в кристаллографически разных направлениях различны, но при заданных условиях относительно постоянны во времени.

\* Под огранкой понимается совокупность кристаллографических форм (граней), под габитусом — общая форма кристалла (изометрическая или анизометрическая: игольчатая, призматическая, пластинчатая и т. п.).

**37**

Можно построить полярную диаграмму скоростей, по виду аналогичную полярной диаграмме поверхностной энергии (рис. 1-5).

Закономерности в скоростях роста кристаллов рассматриваются в разделе кристаллогенезиса, называемом кинетикой.

**Механизм роста трехмерными зародышами**

Как показал Я. И. Френкель, уже в насыщенном паре в значительном количестве присутствуют комплексы, содержащие более 1000 молекул. При возрастании пересыщения растет уровень флуктуации в растворе, увеличивается его микрогетерогенность. Сильно пересыщенный раствор по строению приближается к коллоидному. Поэтому при больших пересыщениях рост кристалла может идти не только за счет двумерного зарождения на грани, но и путем присоединения уже имеющихся в среде трехмерных агрегатов частиц— «дозародышей» («субмикронных» частиц, «ассоциатов»). С увеличением пересыщения роль этого механизма должна увеличиваться. Вблизи лабильной области описываемый механизм может стать господствующим. Так, X. Пайбст и И. Ноак [Peibst H., Noack J., 1962] показали, что скорость образования зародышей К1 и скорость роста кристаллов КС1 из водных растворов при высоких пересыщениях подчиняются одному закону. Отсюда они сде­лали вывод, что рост кристаллов КС1 идет за счет присоединения ассоциатов. Соображения в пользу возможности роста кристаллов трехмерными агрегатами высказывались Д. Баларевым [1964], Л. Н. Матусевичем [1968] и др. Однако доказательства существования такого механизма упираются в те же трудности, что и в случае двумерного зародышеобразования. По кривой зависимости скорости роста от пересыщения делать выводы о механизме роста невозможно даже в случае чистых растворов. Существование температурных аномалий скоростей роста (§ 1.2) приводит к тому, что при явно дислокационном механизме роста в разных температурных интервалах можно получить зависимости, отвечающие каким угодно теориям роста. Еще больше дело осложняют примеси, всегда в том или ином количестве присутствующие в растворе.

Внешним признаком обсуждаемого механизма роста считают блочность получающихся кристаллов [Баларев Д., 1964]. Из-за неидеальной гладкости грани и наличия прочно адсорбированных частиц ориентация прилипших дозародышей не всегда строго параллельна основанию. Энергия активации для их переориентации сравнительно велика ввиду их большой массы, а выросший по этому механизму кристалл должен быть плохо образованным — мозаичным, блочным. Причем с увеличением пересыщения количе­ство дозародышей должно возрастать по экспоненциальному за­кону. Действительно, чем выше пересыщение, тем обычно резче выражена блочность кристаллов. Однако показано [Пунин Ю. О. и др., 1973; Ульянова Т. П. и др., 1973], что при росте из растворов блочные кристаллы образуются за счет иных механизмов (§ 1.8) при явно дислокационном способе роста. Поэтому способ роста кристаллов из растворов трехмерными агрегатами — пока только гипотеза.

**38**

**1.6. ПРОЦЕСС ОБЪЕМНОЙ ДИФФУЗИИ ПРИ РОСТЕ КРИСТАЛЛА**

Диффузия — процесс атомно-молекулярного переноса веще­ства — возникает при наличии разности химических потенциалов между двумя точками в жидкости, аналогично тому как переход вещества из одной фазы в другую возникает при наличии разности химических потенциалов между этими фазами.

Обычное представление о том, что движущей силой диффузии является просто разность концентраций, а диффузия направлена на выравнивание концентраций, не совсем верно. Пример — термодиффузия (эффект Соре), приводящая к возникновению разности концентраций в объеме первоначально однородной по концентрации смеси при наложении на нее разности температур. О разности концентраций можно говорить как о приближенной ве­личине движущей силы диффузии лишь в том частном случае, когда в растворе разность химических потенциалов вызвана только различием концентраций. Именно этот случай мы рассматриваем дальше.

Диффузия вещества к грани кристалла (объемная диффузия) — ведущее явление при кристаллизации, наряду с усвоением вещества кристаллом. Объемная диффузия возникает как следствие снижения концентрации раствора вблизи кристалла при его росте. Оба указанных процесса рассматриваются как основные стадии кристаллизации. Как и в любом многостадийном процессе, каждая из этих стадий в том или ином конкретном случае может лимитировать скорость протекания всего процесса в целом. На основании сказанного выделим три случая.

1. Количество вещества, которое может доставить диффузия при данных условиях (значении движущей силы процесса, температуре, составе среды и т. д.), не ограничивает скорость усвоения вещества кристаллом. В этом случае скорость роста будет полностью определяться скоростью встраивания частиц в кристалл (скоростью межфазной, или адсорбционной, стадии). Такой процесс называют кинетически-лимитируемым (протекающим в кинетической области).

При этом процессе убыль вещества вблизи поверхности кристалла за счет его роста немедленно компенсируется притоком вещества за счет диффузии. Поэтому концентрация раствора вблизи и вдали от кристалла при его росте в кинетической области одинакова (рис. 1-20).

В кинетической области преимущественно растут сингулярные грани при малой их дефектности, а также все грани в присутствии активных примесей (§ 1.7).

**39**



2. Скорость встраивания частиц в кристалл относительно велика, а скорость поступления вещества к кристаллу мала. В этом случае, очевидно, лимитирующим процессом является питание кристалла. Реально наблюдаемая скорость роста будет равна предельно возможной скорости диффузии при данном значении движущей силы процесса кристаллизации. Описанный процесс называется диффузионно-лимитируемым (протекающим в диффузионной области). В этом случае кристалл истощает около себя раствор настолько, что концентрация вещества вблизи поверхности грани практически равна концентрации насыщения раствора при данной температуре (рис. 1-20).

В качестве примера диффузионно-лимитируемого процесса можно при­вести рост несингулярных поверхно­стей и растворение кристаллов (по крайней мере в большинстве случаев). 3. Скорости обоих процессов сопоставимы по значениям (кристаллизация в области смешанной кинетики). Этот вариант чаще всего реализуется. Иногда можно говорить о преобладании того или иного типа лимитирования при осуществлении рассматриваемого случая.

В условиях смешанной кинетики концентрация раствора вблизи поверхности грани является промежуточной между той, которая соответствует насыщению, и концентрацией вдали от кристалла (рис. 1-20).

В неподвижной среде слой раствора с пониженной концентрацией вблизи кристалла имеет неопределенные границы. Если же раствор находится в макроскопическом движении относительно кристалла, то слой раствора имеет гораздо более четкий предел. Этот пограничный слой именуется диффузионным (рис. 1-20).

Отметим, что на процесс диффузии влияет выделение теплоты кристаллизации \*. Тепловыделение при кристаллизации вдали от температуры плавления невелико и для роста единичных кристаллов малозначимо, однако при массовой кристаллизации его необходимо учитывать.

\* Иногда теплота при кристаллизации не выделяется, а поглощается. Это характерно для веществ, обладающих обратной зависимостью растворимости от температуры, в частности для некоторых кристаллогидратов (Nа2СО3\* 10Н2О).

**40**

**Диффузионные режимы**

Различают три разновидности диффузионных режимов.

1. Режим молекулярной диффузии (кристаллизация в неподвижном растворе). Он осуществляется в вязких средах, а также при очень малых пересыщениях. Его следует ожидать  
при росте в тонких пленках жидкости и в капиллярах. Этот режим,  
видимо, часто возникает при выращивании кристаллов по методу  
встречной диффузии (§ 3.4). При молекулярной диффузии количество перенесенного вещества определяется уравнением

*υ =* - *Ddc/dx,*

где *υ* — удельная скорость диффузии (количество вещества, перенесенного за единицу времени через единицу площади); *D* — коэффициент диффузии; *dc/dx* — градиент концентрации (приращение концентрации *dc,* отнесенное к приращению расстояния *dx* по направлению изменения концентрации). При молекулярной диффузии скорость переноса вещества к кристаллу меньше скорости переноса при других режимах. Пограничный слой по мере роста кристалла увеличивается, а градиент концентраций уменьшается. Из сказанного ясно, что скорость роста при этом режиме является малой, причем она уменьшается со временем, по мере увеличения размера кристалла. Диффузионное влияние на рост выражено наиболее рельефно.

2. Режим естественной (свободной) конвекции.  
Во время роста кристалла плотность раствора вблизи кристалла  
обычно уменьшается за счет уменьшения концентрации раствора  
и отчасти за счет выделения теплоты. В результате менее плотные  
порции раствора всплывают, возникает естественный конвекционный поток. При растворении плотность раствора около кристалла  
повышена, поток направлен вниз.

В режиме свободной конвекции к молекулярной диффузии присоединяется конвективный перенос вещества, поэтому можно получить гораздо большие скорости роста. Если в режиме свободной конвекции имеется сильное диффузионное лимитирование, то скорость роста будет уменьшаться со временем, хотя и не так быстро, как в режиме молекулярной диффузии. (Аналогичное замечание следует сделать и к описываемому дальше режиму).

Около свободно растущего кристалла диффузионный пограничный слой при естественной конвекции имеет толщину до десятых долей миллиметра и более; она зависит от разности между плотностями раствора вдали и вблизи от кристалла (т. е. от скорости роста), вязкости раствора, размера кристалла и коэффициента диффузии.

В этом режиме благодаря конвекции наряду с диффузионным пограничным слоем около кристалла образуется гидродинамический пограничный слой. В этом слое скорость течения раствора возрастает от нуля на поверхности кристалла до максимальной на некотором удалении от него и далее снова падает до нуля.

**41**

Толщина гидродинамического пограничного слоя несколько больше толщины диффузионного слоя. Времена образования диффузионного и гидродинамического пограничных слоев близки и не превышают десятков секунд.

3. Режим вынужденной конвекции (динамический режим). Он создается при относительном движении раствора и кристалла. В этом режиме скорость движения раствора в гидродинамическом слое увеличивается от нуля на поверхности кристалла до максимального значения на границе слоя. Скоростью движения раствора управляют, добиваясь значительного ее увеличения по сравнению со скоростью движения в режиме свободной конвекции. Таким путем можно увеличивать скорость роста граней, однако не беспредельно. Уже при скоростях движения 5—20 см/с (в зависимости от конкретного вещества) скорость роста монокристаллов достигает предельного значения, различного для разных температур и пересыщений, т. е. рост кристалла из области смешанной кинетики переходит в кинетически-лимитируе-мую. Следует заметить, что при вращении крупного кристалла в сравнительно небольшом объеме раствора жидкость вовлекается в круговое движение. В этом случае увеличение частоты вращения кристалла, начиная с некоторого ее значения уже не приводит к увеличению скорости роста, хотя кинетически-лимитируемая область процесса и не достигнута. Второй причиной прекращения возрастания скорости роста (а затем даже ее снижения) является растущее выделение джоулевой теплоты при трении, сопровождающем вращение. Уменьшение скорости роста при 250—600 об/мин в зависимости от типа вещества наблюдали К. Н. Шабалин и Г. В. Инюшкин [1965].

Толщина диффузионного пограничного слоя и скорость диффузии меняются по грани и зависят от скорости течения раствора, его вязкости, коэффициента диффузии, размера грани и от скорости межфазного процесса.

**Связь формы кристалла с особенностями диффузионного поля**

Ориентировка кристалла в поле силы тяжести (при свободной конвекции) или в вынужденном потоке раствора влияет на характер конвекции и на толщину пограничного слоя у разных граней. Так, при отклонении грани от вертикали и обращении ее вниз питание ее в режиме свободной конвекции ухудшается. Вообще скорости роста граней даже одной простой формы — фронтальной, боковой и тыльной относительно направления потока — различны. В результате эти грани получают разное развитие на кристалле и он приобретает искаженную форму, его внешняя симметрия практически никогда не соответствует симметрии его структуры.

При разных диффузионных режимах роста, разных особенностях относительного движения кристалл — раствор диффузионное поле около кристалла имеет разную симметрию.

***42***

Согласно принципу П. Кюри, объект сохраняет только те элементы своей собственной симметрии, которые совпадают с элементами среды. Поэтому, зная симметрию диффузионного поля около кристалла, можно предсказать характер искажения формы кристалла, некоторые особенности морфологии его граней, места появления включений раствора и других дефектов. Обратим внимание на то, что распределение примесей в кристаллах также должно быть связано с симметрией диффузионного поля. С другой стороны, по особенностям природного кристалла можно судить о симметрии диффузионных потоков в среде, существовавших в период его образования [Шафрановский **И. И.,** 1968 **г.].**

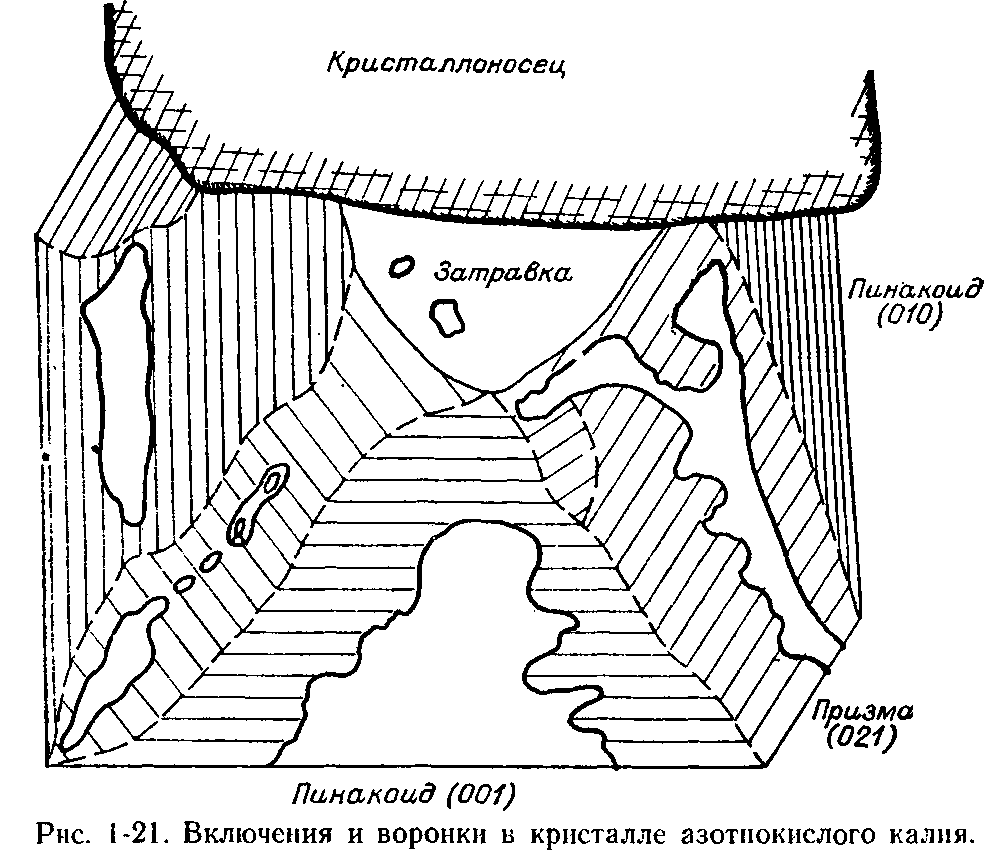
**Диффузия и однородность кристалла**

К выступающим частям кристалла — вершинам и ребрам — вещество поступает в большем, чем к серединам граней, количестве, поэтому градиенты концентрации (пересыщения) возникают и вдоль поверхности. Пока размеры кристалла невелики, малы и градиенты пересыщений, кристалл обычно растет плоскогранным. Причина этого заключается в том, что слои роста имеют повышенные скорости продвижения по поверхности по сравнению со скоростью возникновения новых слоев (§ 1.5). Однако с увеличением кристалла градиенты пересыщений вдоль грани нарастают. Теперь уже могут возникнуть условия, при которых вновь возникший слой не успеет распространиться по всей грани, приреберные участки обгонят в своем росте центральные участки грани, в ней возникнет углубление (рис. **1-21).** При росте кристалла до некоторых размеров оно периодически перекрывается слоем вновь нарастающего вещества, так что в кристалле образуется серия уплощенных включений раствора, расположенных друг под другом. Может образоваться и одиночное включение раствора. Такие включения, занимающие сравнительно большую площадь, будем называть «площадными».

Неравномерность диффузии может приводить к тому, что слои по поверхности кристалла также будут распространяться неравномерно и иметь в результате извилистые торцы (такая форма ступеней возникает иногда и по другой причине — см. рис. 1-25). За впадинами торцов в кристалле тогда будут оставаться мелкие — «точечные» («цепочечные») включения раствора. По мере дальнейшего увеличения размера кристалла продолжают увеличиваться градиенты пересыщений вдоль грани, и наступает такой момент, когда захоронения включений не происходит, в кристалле образуется воронка (рис. 1-21). Кристалл с воронками-провалами в гранях называется «реберным скелетом». При нарастании неравномерности пересыщения происходит разрыв и ребер — кристалл превращается в «вершинный скелет» (рис. 1-22). Подчеркнем, что скелетный кристалл имеет единую непрерывную кристаллическую структуру в любом своем участке в отличие от дендрита (§ 1.8).

Из сказанного понятно, почему включения раствора возникают в первую очередь в пирамидах роста быстрорастущих граней.

**43**



Последовательные стадии роста кристалла зафиксированы киносъемкой (интервал между кадрами 2 мин). Штрихами показана граница между пирамидами роста. Наложивишеся друг на друга контуры включения в пирамиде роста грани (021) — изменения в форме и размерах одного и того же включения в процессе роста. Размер кристалла около 1,5 мм, температура опыта 72° С, переохлаждение раствора 0,75° С. Рост в режиме свободной конвекции, в водном растворе, головкой вниз.

Например, на рис. **1-21** противоположные грани одного и того же пинакоида (010) растут с разной скоростью; включения раствора имеются в грани с большей скоростью роста (слева).

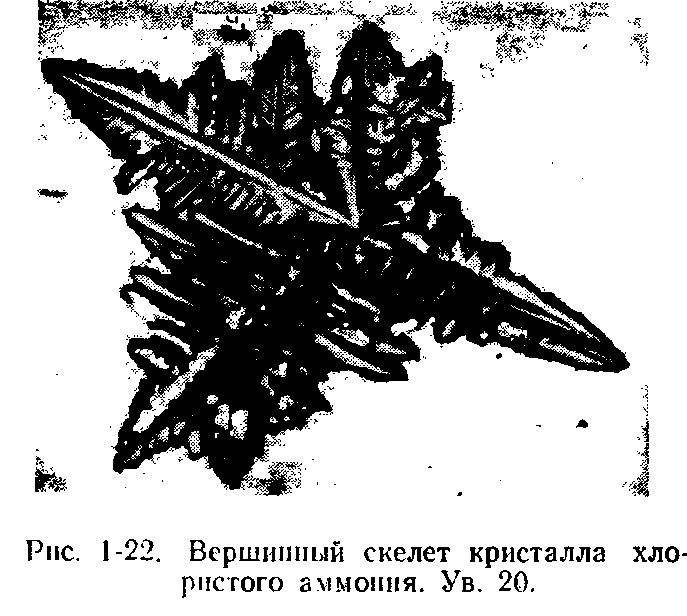
Иногда образованию включений раствора или скелетному росту предшествует также образование толстых, различимых невоору­женным глазом слоев. Серия таких толстых слоев может привести к ступенчатости грани. Ступенчатость, образованная прямолиней­ными ступенями, бывает довольно сложной по профилю (одно­сторонней, двусторонней и т. д.) и называется в данном случае диффузионной штриховкой.

Включения раствора, скелетный рост, толстые слои на гранях и диффузионная штриховка — признаки заметного диффузионного влияния среды.

Чем больше пересыщение, тем при меньших размерах кристал­лов происходят переходы к скелетным формам. В отношении этих явлений разные вещества ведут себя крайне индивидуально. Так, хлористый аммоний (рис. 1-22) растет таким практически при лю­бых, даже самых малых доступных пересыщениях и очень малых размерах кристалла. В то же время, например, алюмокалиевые квасцы неохотно дают включения раствора и тем более скелетные кристаллы и образуют прекрасные крупные кристаллы в широкой области пересыщений.

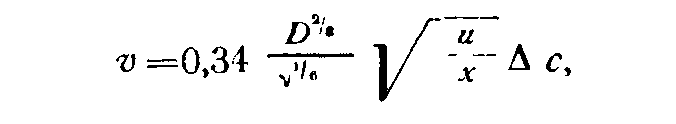
**44**

***•fig?***

В разных диффузион­ных режимах вероятность  
возникновения описанных  
особенностей кристаллов  
различна. В режиме мо­лекулярной диффузии  
только малые пересыще­ния могут привести к рос­ту полногранных кристал­лов ввиду малых скоростей диффузии. В режиме  
свободной конвекции

меньше градиенты кон­центраций вдоль граней из-за конвекционных по­токов и из-за того, что скорости диффузии боль­ше. Это позволяет получить однородные кристаллы при сущест­венно больших пересыщениях (скоростях роста), чем в предыду­щем режиме. В режиме вынужденной конвекции в связи с повы­шением скорости течения раствора и уменьшением толщины диффузионного слоя скорости диффузии еще больше, а градиенты пересыщений вдоль грани еще меньше, что дает возможность от­носительно быстро выращивать крупные однородные кристаллы, получение которых при других режимах затруднительно.

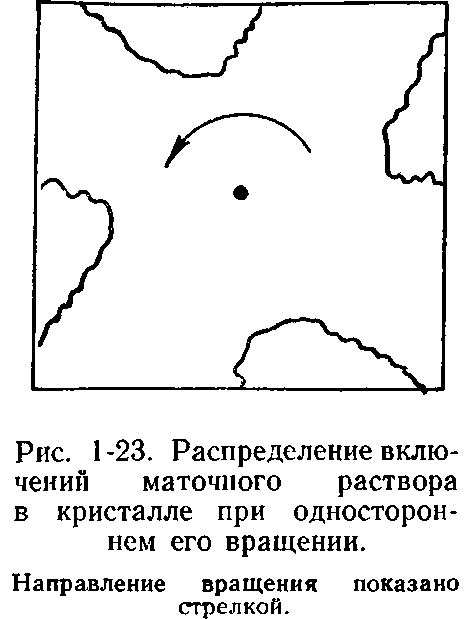
Имеется формула, которая описывает скорость диффузии ве­щества к грани, расположенной параллельно ламинарному (по­слойному, упорядоченному) потоку жидкости, в которой находится кристалл [Лыков А. В., 1978 г.]:



где *D* — уже упоминавшийся коэффициент диффузии; υ — кинема­тическая вязкость раствора; *и* — скорость движения раствора от­носительно кристалла; ∆ *с* — пересыщение; *х* — расстояние вдоль грани от переднего ребра, где раствор набегает на кристалл, до точки, для которой производят расчет. Как видно из формулы, скорость диффузии к грани падает при удалении от ребра, встре­чающего поток. Эта формула описывает ту скорость диффузии, ко­торая имела бы место, если бы кристалл усваивал все поступаю­щее к нему вещество и повсеместно по поверхности кристалла сохранялась бы одинаковая концентрация раствора, равная кон­центрации насыщения (т. е. если бы был чисто диффузионный ли­мит скорости роста).

Зная скорость роста грани при данном пересыщении, по этой формуле можно рассчитать, на каком расстоянии от переднего ребра (т. е. при каком приблизительно размере кристалла) ско­рость диффузии окажется лимитирующей, раствор истощится и на грани возникнет углубление. Или, например, зная скорость роста и размер кристалла, можно рассчи­тать, при какой скорости движения жидкости исчезнут включения раст­вора.

45

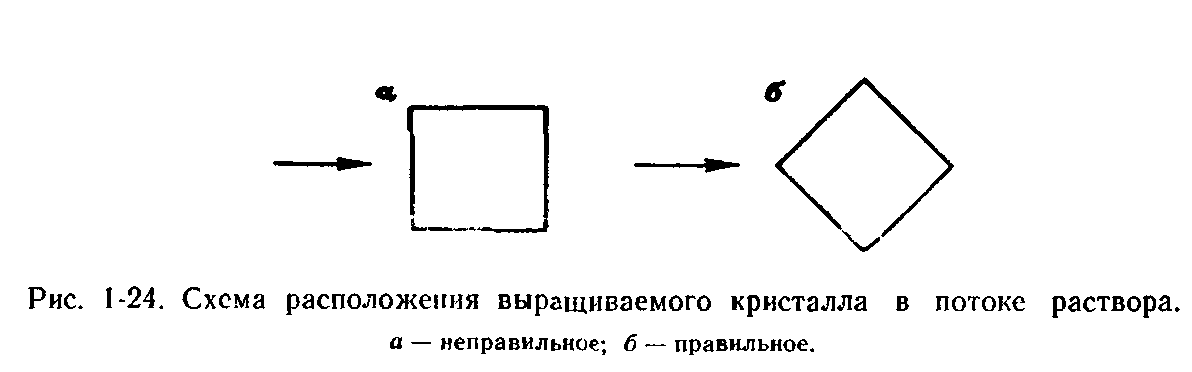


Подобную формулу (с несколь­ко отличным числовым коэффициен­том при формуле) для анализа про­цесса образования включений раство­ра в кристаллах впервые использовал А. Карлсон. Рассчитанная им по ука­занной формуле скорость движения раствора, обеспечивающая однород­ность кристаллов КН2Р04 и NH4H2P04, равна 9 см/с. Результат эксперимента, проведенного А. Карлсоном (10— 15 см/с), можно считать удовлетвори­тельным. В дальнейшем систематиче­ские исследования в этом направлении [Трейвус Е. Б., 1979] подтвердили воз­можность указанного подхода к захвату включений раствора в режиме не только вынужденной, но и свободной конвекции. Подчеркнем, что приведенное выше уравнение справедливо только для гладкой грани, параллельной потоку. При появлении у переднего ребра макроскопической ступени можно ожидать воз­никновения турбулизации (завихрений) раствора за ней, т. е. уве­личения перемешивания раствора, и некоторого не предусмотрен­ного в формуле увеличения скорости диффузии. Формула непри­менима к тыльным по отношению к потоку граням кристалла. Около этих граней легко образуется застойная зона раствора, и в них наиболее часто возникают включения. Так, при вращении кристалла застойная зона образуется за передним ребром грани (рис. 1-23), здесь по мере роста кристалла раствор обедняется ве­ществом. Участок грани вблизи застойной зоны оказывается в условиях относительного «голодания». На грани возникает углубление и затем включение. Поэтому при выращивании необ­ходимо располагать кристалл так, чтобы поток в наилучшей сте­пени обтекал кристалл (рис. 1-24).

В одном и том же кристалле включения раствора в пирамидах роста одних граней могут возникать, а в других нет, хотя скорости роста этих граней приблизительно равны и прочие условия роста приблизительно одинаковы. Для объяснения этого явления пред­лагалось [Петров Т. Г., 1964] учесть особенности состояния рас­твора вблизи поверхности кристалла.

Поскольку существует упорядоченный слой жидкости на грани, в котором подвижность молекул снижена по сравнению с их по­движностью вдали от кристалла, то коэффициент диффузии крис­таллизуемого вещества в этом слое должен быть меньше, чем в объеме раствора. Так как ориентирующее влияние разных гра­ней на раствор в принципе разное, неодинаковым будет и коэффи­циент диффузии у разных граней в адсорбционном слое.

**46**



В этом можно видеть объяснение того, почему для кристаллов азотнокис­лого калия частоты образования включений раствора в разных пирамидах роста при сходных скоростях их нарастания хорошо согласуются со степенью сходства атомарного рисунка разных граней кристаллов и базисной грани льда [Петров Т. Г., 1964], т. е. включения возникают чаще при большем сходстве рисунков. Сход­ство рисунков — косвенный признак того, что данная грань обла­дает большим ориентирующим действием на растворитель.

При повышении температуры скорость межфазной стадии воз­растает быстрее, чем скорость диффузии. Таким образом, с повы­шением температуры должны возрастать диффузионное влияние на рост кристалла, вероятность возникновения включений, скелет­ного роста, появления толстых слоев на гранях. Тем не менее, час­тота образования включений, например на некоторых гранях крис­таллов нитрата калия, с температурой уменьшается. Для объясне­ния указанного факта можно привлечь уже изложенные представ­ления о существовании адсорбционного слоя раствора на грани. Поскольку повышение температуры ослабляет химические связи в адсорбционном слое, следствием этого является уменьшение ориентирующего действия поверхности кристалла на раствор, спе­цифическое (зависящее от конкретной грани) уменьшение тол­щины этого слоя, короче говоря, десольватация грани. Видимо, этот процесс идет с повышением температуры достаточно интен­сивно, что и вызывает уменьшение частоты возникновения включе­ний раствора. Другая возможная причина уменьшения частоты возникновения включений может заключаться в так называемом недиффузионном захвате материала, обусловленном тем, что крис­талл при росте занимает пространство, часть которого уже была занята веществом, находившимся в растворе и непосредственно использованном на постройку кристалла. Так как с повышением температуры концентрация раствора увеличивается, то увеличи­вается и часть объема, занятая этим веществом. Соответственно уменьшается и роль объемной диффузии. Роль недиффузионного захвата в уменьшении частоты возникновения включений может быть особенно заметна для нитрата калия, растворимость которого сильно возрастает с температурой.

Отметим, что специфическую десольватацию кристалла, т. е. разупорядочение и утоньшение адсорбционного слоя, следует ожи­дать, согласно В. Клеберу, и при повышении пересыщения.

**47**

Однако в этом случае, видимо, быстрее нарастают градиенты концентраций вдоль граней и потому число включений раствора в кристал­лах все-таки с пересыщением возрастает.

На объемную диффузию и диффузию в упорядоченном слое раствора вблизи грани могут оказывать влияние примеси. Увели­чение скорости диффузии должно происходить в присутствии час­тиц, обладающих десольватирующим эффектом, например Н+ и ОН-. Действительно, по нашим данным, скорости роста кристаллов KNO3 в присутствии избытка ионов Н+ или ОН- увеличиваются. Так как это вещество не подвергается гидролизу и указанные ионы, согласно правилу Панета (§ 1.7), не должны заметно адсор­бироваться азотнокислым калием, то их воздействие можно объ­яснить увеличением скорости диффузии как в объеме раствора, так и в адсорбционном слое. Заметим, однако, что во многих случаях ионы Н+ и ОН- обнаруживают десольватирующий эффект только при сравнительно небольшой их концентрации в растворе. При их больших концентрациях нередко преобладают эффекты комплексообразования, что приводит к уменьшению скоростей роста.

**1.7. РОЛЬ СИЛЬНО АДСОРБИРУЮЩИХСЯ ПРИМЕСЕЙ**

**ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

На поверхности кристалла адсорбированы частицы практи­чески всех разновидностей, имеющихся в среде. Во время роста между ними идет постоянная борьба за место на поверхности.

В первом приближении концентрация частиц данного сорта на поверхности *тпов* (в мольных долях) определяется выражением

*mпов = gm* exp (Q*RT),*

где *т* — концентрация этих частиц в растворе; *Q* — теплота (энер­гия) их адсорбции; *g* — постоянный множитель [Герасимов Я. И. и др., 1969 г.].

Из этой формулы видно, что соотношение площадей, занимае­мых частицами разного сорта на поверхности, в первую очередь определяется энергиями адсорбции и лишь во вторую — концен­трациями их в среде.

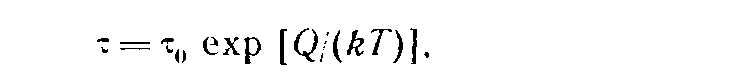
Так как грани разных кристаллографических форм разли­чаются потенциальным рельефом, то энергия адсорбции одних и тех же частиц на разных гранях имеет различные значения, или, как говорят, адсорбция на гранях разных кристаллографических форм специфична. Так, найдено, что теплота адсорбции молекул воды на гранях пинакоида кристаллов льда равна ~38 кДж/моль, на гранях призмы— ~34 кДж/моль.

Поскольку величина теплоты адсорбции положительна (тепло выделяется), при повышении температуры экспоненциальный со­множитель в приведенной формуле уменьшается, адсорбция падает с увеличением температуры. Однако энергия связи частиц с по­верхностью может быть столь велика, что в ряде случаев адсорби­руемая частица вообще не десорбируется без разрушения струк­туры подложки. Так, адсорбированную воду нельзя полностью удалить с поверхности NaCl, BaCl2, CaF2 нагреванием в вакууме.

**48**

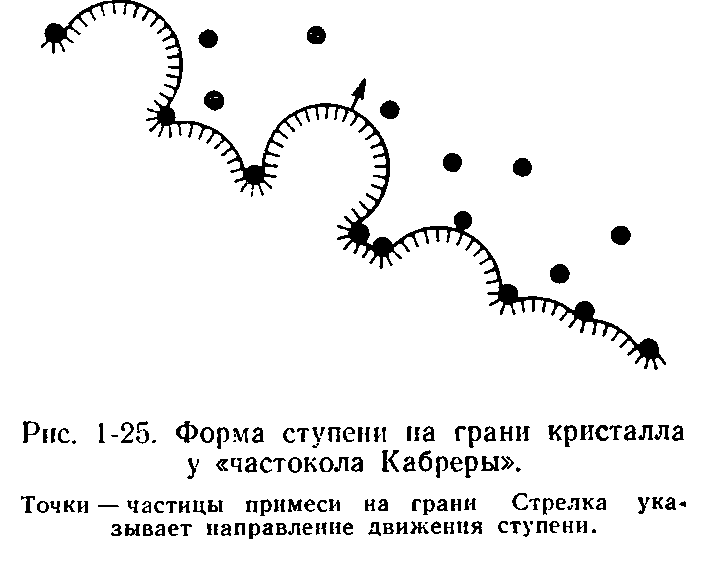
При температуре около 500°С происходят химические реакции, в результате которых выделяются соответствующие кислоты **[Де** Бур **Я. X., 1959].**

Среднее время пребывания адсорбированной частицы (время жизни) на поверхности от момента адсорбции до момента десорб­ции равно



где τ0 — период колебания частицы, τ0~10-13 с; *k* — константа Больцмана. В течение времени τ частица может либо оставаться на том месте, где она адсорбировалась, либо перемещаться по по­верхности. Соответственно различают неподвижную (локализован­ную) и подвижную адсорбцию. Влияние примесей на рост кристал­лов в этих двух случаях будет различным.

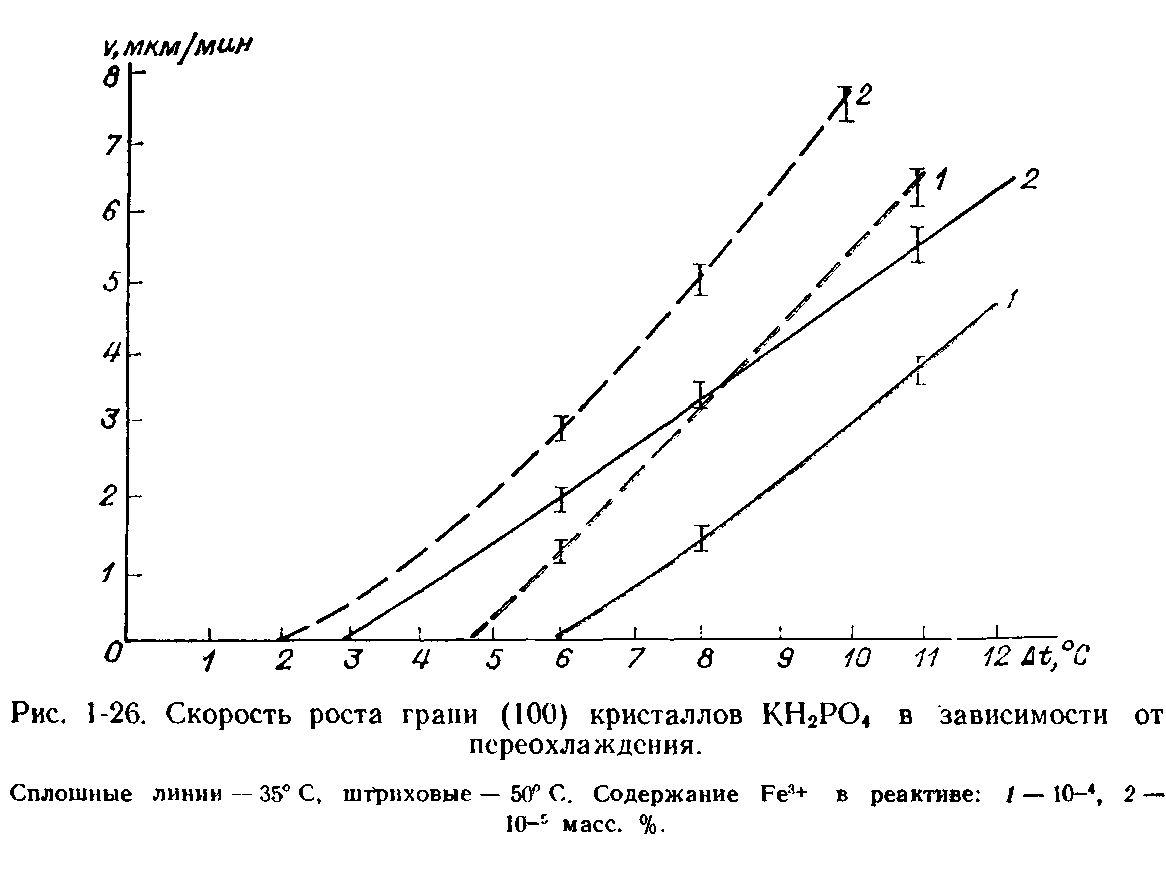
Если адсорбированная частица практически не мигрирует по поверхности, то в этом случае τ будет временем, в течение кото­рого, во-первых, место, занятое данной посторонней частицей, не может быть занято собственной частицей кристалла; во-вторых, из-за искажения потенциального рельефа поверхности не может происходить нормального заполнения ближайших мест прило­жения.



Очень прочно адсорбированные на грани частицы (с боль­шим τ) являются для ступеней препятствием, называемым «частоколом Кабреры». Ступень роста может двигаться по поверхности, только проникая между частицами, образующими «частокол», и охватывая их (рис. 1-25). Частицы, которые ступень обошла, ока­зываются включенными в кристалл. Если среднее расстояние ме­жду частицами примеси меньше диаметра двумерного критиче­ского зародыша, ступени роста останавливаются и скорость роста такой «отравленной» грани падает до нуля. Если же при данной концентрации примеси на поверхности увеличить пересыщение (вследствие чего умень­шится размер критического зародыша), ступень начнет двигаться. Таким образом, существует критическое пересыщение, до которого скорость роста равна нулю (область за­торможенного роста пли «мертвая зона»). Чем вы­ше содержание данной примеси в растворе, тем больше критическое пере­сыщение (рис. 1-26).

**49**

Так как с повышением температуры адсорбция примесей ослабляется, область заторможенного роста сужается.



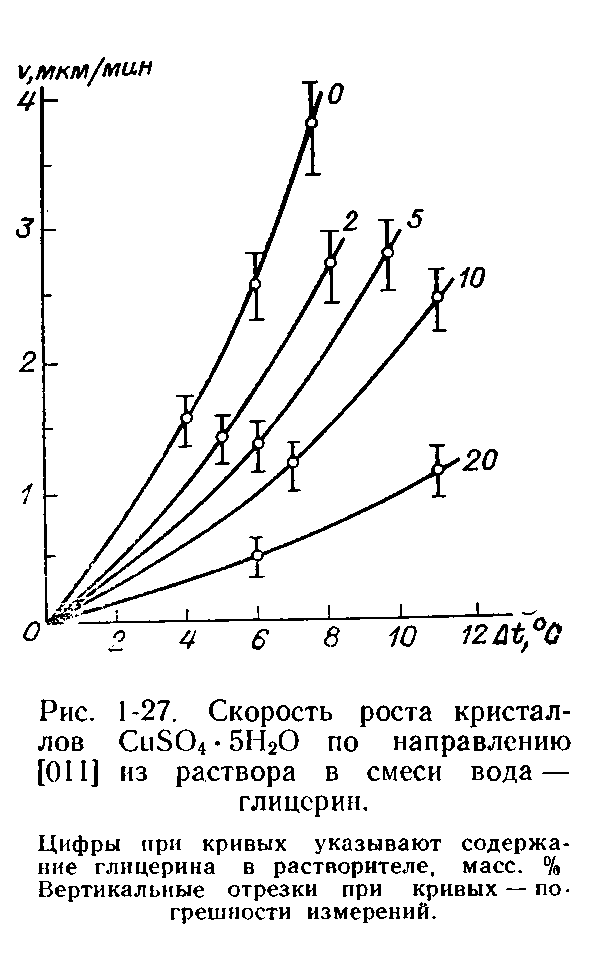
Во многих случаях эту об­ласть можно ликвидировать увеличением температуры.

Если адсорбция специфична, отравляются грани только некото­рых простых форм, и резко меняется габитус. Так, кристаллы КН2РО4, растущие из чистых растворов короткопризматическими, с примесями ионов тяжелых металлов дают кристаллы вытянутого, игольчатого габитуса, поскольку рост граней призмы полностью заторможен, а на грани дипирамиды воздействие примесей ска­зывается слабо. Одновременное наличие таких примесей приводит к выклиниванию кристаллов (см. ниже). Если адсорбция неспеци­фична, могут измениться существенно скорости роста всех граней приблизительно на одно и то же значение, что также будет сопро­вождаться изменением облика кристаллов.

Извилистый контур ступени роста, возникающий в случае островного (локального) покрытия примесью поверхности, может приводить к захвату кристаллом множества микроскопических включений раствора, аналогично описанному в § 1.6. В крайних случаях, при большой концентрации включений, это вызывает по­явление непрозрачных кристаллов. Так, азотнокислый свинец из чистого водного раствора растет в виде фарфоровидных кристал­лов, по-видимому, из-за отравления поверхности менее раствори­мой основной солью Pb(OH)N03 [в присутствии HN03 кристаллы Pb(NO3)2 растут прозрачными].

Локализованной адсорбцией отличаются крупные органические молекулы, неорганические коллоидные примеси, а также в неко­торых случаях многозарядные ионы.

50

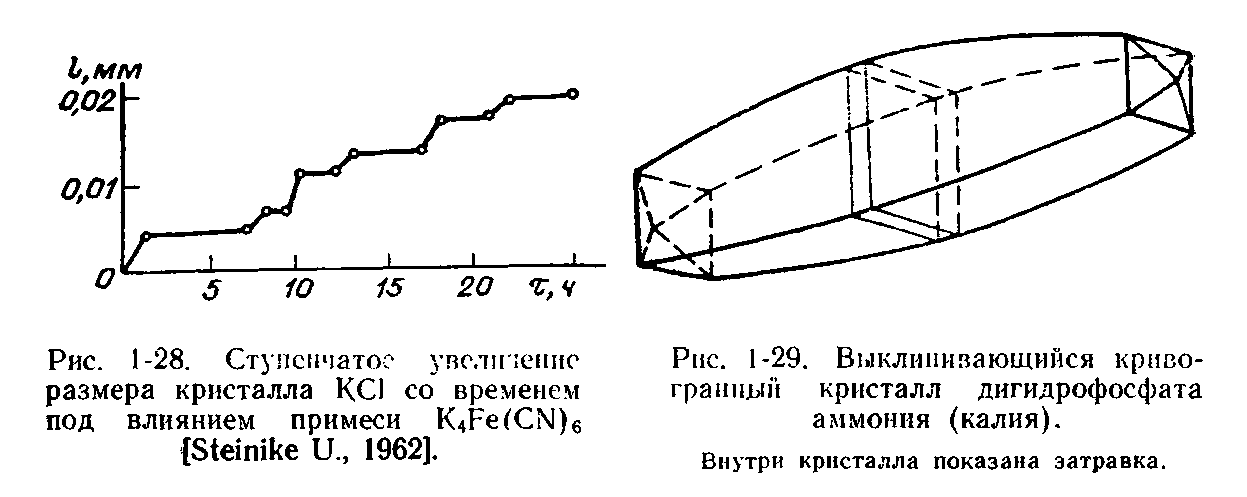


Если адсорбция примесей не-локализована, такие примеси, ад­сорбированные на гладких уча­стках грани, не могут быть ча­стоколом перед ступенями. Од­нако в изломах на ступенях они могут адсорбироваться достаточ­но прочно. При этом число сво­бодных, доступных для основно­го вещества изломов снижается, и скорость движения ступени по грани уменьшается. Соответст­венно происходит и уменьшение скорости роста грани. Однако в отличие от случая неподвиж­ной адсорбции отравление изло­мов не приводит к полному тор­можению грани, так как всегда возможен обмен между частица­ми примеси, адсорбировавшимися в изломах, и частицами основно­го вещества. Кроме того, все время флуктуативно возни­кают новые изломы. На рис. 1-27 дан график изменения ско­рости роста кристаллов CuS04\*5H20 при разных концентрациях глицерина, видимо отравляющего изломы. Как и примеси, локали­зованные на поверхности, примеси, отравляющие изломы, могут адсорбироваться специфически, меняя габитус кристаллов. Глице­рин приводит к резкому уплощению кристаллов CuS04 • 5Н2О по грани (111).

Адсорбция локализованной примеси может приводить к коле­баниям скорости роста, что, видимо, особенно характерно для эпитаксиальной примеси. Так, добавка ничтожных количеств желтой кровяной соли к раствору приводит к тому, что периоды роста кристаллов КС1 начинают чередоваться с периодами полной оста­новки роста (рис. 1-28). При этом нарастание слоя основного ве­щества перемежается образованием ориентированного слоя из мельчайших кристалликов желтой кровяной соли. Возникают ано­мально-смешанные кристаллы.

Выше говорилось о торможении роста кристаллов примесями. Однако известны и случаи увеличения скорости роста под влия­нием примесей. Более того, одна и та же примесь может в малых количествах увеличивать скорость роста, а в больших — тормозить ее. Возможно, повышение скорости роста связано с уменьшением поверхностной энергии ступени (так называемой краевой энергии ступени) при адсорбции на ней примесей, так как известно, что адсорбция уменьшает поверхностную энергию. При этом умень­шается связанный с поверхностной энергией размер двумерного критического зародыша. Следовательно, облегчается его возник­новение.

**51**



По-видимому, комбинированное воздействие примесей (умень­шение краевой энергии ступеней и одновременно торможение рас­пространения ступеней) вызывает обычно наблюдаемое образова­ние сильно выпуклых вицинальных холмов. Часто при этом грани приобретают общее искривление, обусловленное тем, что цент­ральные участки грани обгоняют в росте приреберные. Такой рост называют «антискелетным». При нем искривление граней не со­провождается искажением решетки кристалла.

При резком различии в скоростях роста искривленных и плос­ких поверхностей, которые присутствуют на кристалле одновре­менно, антискелетный рост может приводить к «выклиниванию» кристаллов (дигидрофосфат калия и дигидрофосфат аммония — рис. 1-29).

Очень сильная адсорбция поверхностно-активных примесей мо­жет приводить к тому, что рост будет происходить только у выхо­дов дислокаций. На грани кристалла при этом возникнут усы, или нитевидные выросты, за счет чего при дальнейшем росте и неточ­ном смыкании этих выростов могут развиваться макроблочность [Пунин Ю. О. и др., 1973] или формы, внешне не отличимые от обычных скелетных форм. Образование нитевидных выростов на­блюдается на кристаллах галогенидов щелочных металлов, адипиновой кислоты, КН2Р04, К2CrO4 и других веществ в присутствии некоторых примесей.

С накоплением примеси на поверхности кристалла в течение роста, видимо, связаны известные случаи падения скорости роста со временем практически до нуля.

Примеси могут влиять на скорости роста кристаллов в чрезвы­чайно малых концентрациях. Так, используемые при производстве КС1 и остающиеся в реактивах примеси аминов в количестве всего 10-5—10-6% по массе меняют огранку кристаллов с кубической на октаэдрическую и приводят к резко выраженному отравлению граней, проявляющемуся в том, что кристаллы не растут в широ­кой области пересыщений. Многочисленные примеры резкого воз­действия ничтожных концентраций примеси на рост кристаллов (1 и меньше частиц на миллион) указаны у Г. Бакли [1954].

**52**

Для оценки адсорбируемости, пожалуй, наиболее простым и надежным является правило Панета, согласно которому на крис­талле наиболее прочно адсорбируются те частицы, которые дают с частицами кристалла наименее растворимое соединение. Можно предвидеть, например, что ион К+ в растворе NaBr03 в силу мень­шей растворимости КВr03 будет сравнительно энергично адсорби­роваться на кристаллах NаВrОз, а следовательно, и влиять на их рост, в то время как примесь такого же количества ионов С1- су­щественно не повлияет на процесс из-за сравнительно большой растворимости NaCl.

Растворимость кислых, нормальных и основных солей обычно существенно различается. Поэтому изменение кислотности — щелоч­ности (значения рН) среды, приводя к смещению химического рав­новесия в растворе, будет влиять на адсорбционный процесс со­гласно правилу Панета. Так, кристаллы А1 - К-квасцов при вве­дении группы ОН- в раствор уменьшают скорость роста [Порт-нов В. Н., Белюстин А. В., 1965]. Этого и следовало ожидать, так как при этом должна образовываться плохо растворимая гидро­окись алюминия. Соответственно, если рост тормозится образова­нием плохо растворимого соединения на поверхности, а изменение кислотности сдвигает равновесие реакции в сторону образования более растворимого соединения, то скорость роста кристалла бу­дет увеличиваться. В других случаях изменение рН может приво­дить просто к удалению примеси из раствора в виде нераствори­мого осадка. Так, добавка щелочи к растворам солей типа КН2Р04 переводит трехвалентные катионы в гидроокиси. Возможно также изменение состояния примеси в растворе. Например, при уве­личении рН высокомолекулярные амины переходят из солевой формы в нейтральную и их адсорбируемость на кристаллах КС1 падает.

Среди органических примесей обычно сильно адсорбируются красители [Бакли Г., 1954]. Причина этого, по-видимому, заклю­чается в том, что окрашенность соединения связана с его химиче­ской ненасыщенностью — наличием нечетного числа электронов в молекуле, а это последнее и обусловливает повышенную адсорб­ционную способность таких веществ.

Известно большое число поверхностно-активных органических веществ, которые благодаря наличию у них полярных, групп хо­рошо адсорбируются на разнообразных неорганических поверх­ностях [Поверхностно-активные вещества, 1979 г.]. Эти вещества следует иметь в виду при поисках примесей, воздействующих на рост кристаллов. Кроме уже упоминавшихся аминов к таким ве­ществам относятся различные мыла, карбоновые кислоты, высоко­молекулярные спирты и пр.

В ряде случаев замечено, что если соединение неустойчиво и разлагается, пусть с небольшой скоростью, то кристаллы растут медленно, со множеством дефектов. Мы связываем это с высокой химической активностью промежуточных продуктов реакции именно в момент прохождения реакции разложения, т. е пока эти продукты находятся в растворе и на поверхности кристалла в виде радикалов.

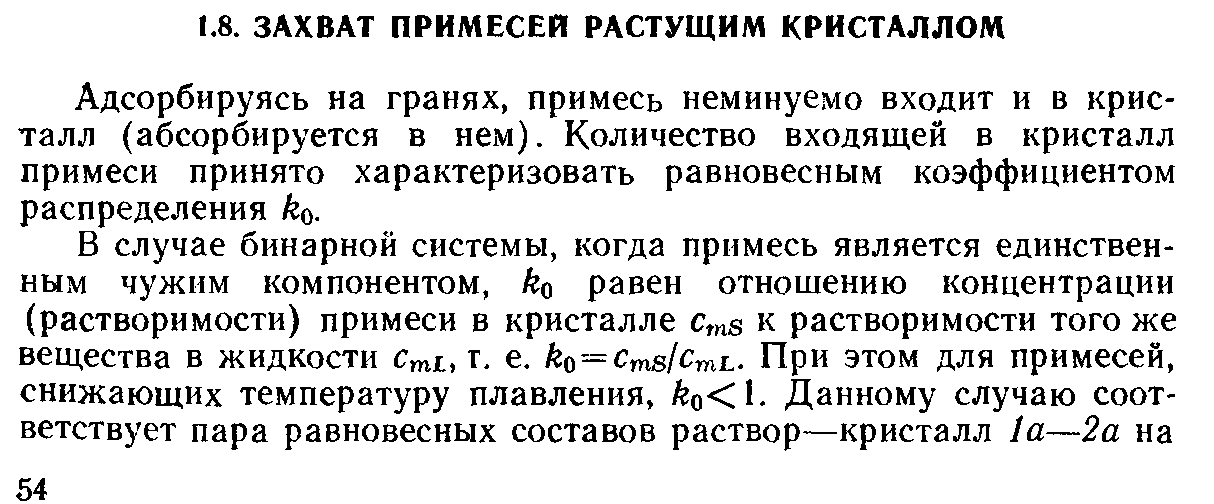
**53**

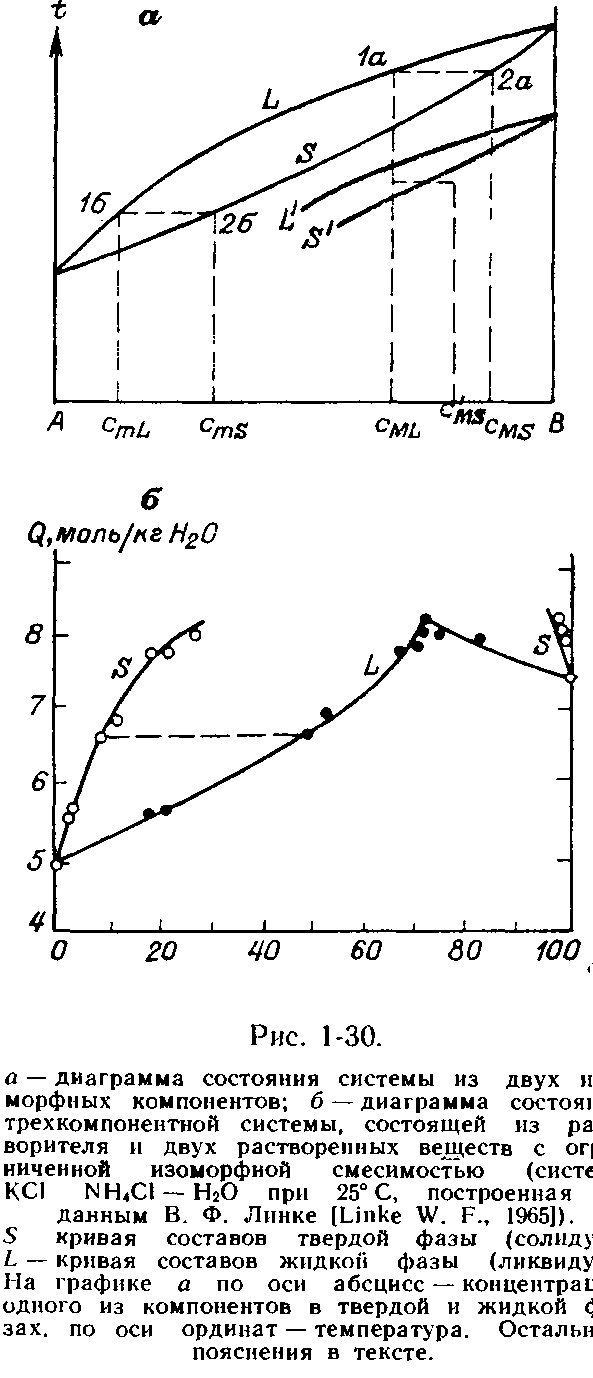
Согласно теории, на равновесной поверхности раздела двух фаз концентрируются те вещества, которые слаборастворимы в обеих фазах. Именно такие вещества уменьшают поверхностную энергию границы раздела и являются поверхностно-активными. Указанное правило может быть использовано для выявления по­верхностно-активных веществ при выращивании кристаллов. Из этого правила следует также, что для подавления действия неиз­вестной нам вредной примеси можно попытаться добавить в рас­твор некоторое количество того или иного растворителя, обладаю­щего хорошими растворяющими свойствами.

Особенно эффективно воздействуют на рост примеси, кристаллы которых нарастают на кристалл-подложку эпитаксично, пример чему приводился выше. Однако надежных признаков для предска­зания эпитаксии нет. Сходство рисунка в расположении частиц и расстояний между ними в контактирующих поверхностях как условие эпитаксии не является универсальным. Списки эпитаксиальных примесей, найденных на опыте, собраны в специальном томе справочника X. Ландольта и Р. Бернштейна [Landolt H., Bornstein R., 1972 г., Bd. 8].

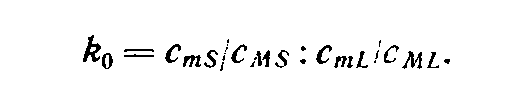
О том, что в качестве вещества, энергично адсорбирующегося на гранях кристалла, выступает и растворитель, свидетельствуют наблюдающиеся иногда различия облика кристаллов органических веществ, выращенных из разных растворителей, а также резуль­таты изучения роста кристаллов из водных растворов. Исходя из представлений об эпитаксиальной адсорбции растворителя на гра­нях, удалось объяснить наблюдаемое соотношение скоростей роста граней разных простых форм кристаллов нитрата калия [Пет­ров Т. Г., 1964] и кварца [Чернов А. А., Кузнецов В. А., 1969], а также температурную зависимость скоростей роста и различие в интенсивности захвата включений раствора пирамидами роста разных граней (§ 1.8).

Отметим, что изоморфная примесь не является поверхностно-активным веществом, так как она близка по своим свойствам к веществу кристалла.



рис. 1-30, *а.* Здесь в каче­стве основного компонента кристалла выступает ве­щество В, в качестве при­меси — вещество А. Если же примесь повышает темпера­туру плавления, то k0>1. Этому случаю соответствует пара составов *1б*—*2б* на том же рисунке. Теперь в каче­стве основного компонента выступает вещество А, в ка­честве примеси — веще­ство В.

При росте кристалла из раствора с числом компо­нентов больше двух (в ча­стности, при росте трехкомпонентных растворов: рас­творитель — основное веще­ство *M* —примесь *т)* коэф­фициент распределения оп­ределяется как двойное от­ношение



Здесь S по-прежнему отно­сится к твердой фазе, *L* — к жидкости, т. е. *cML* и *сmL* — растворимость основ­ного вещества и примеси.

В этом случае составы растворов и равновесных с ними кристаллов также удобно изображать в виде графика, пример которого приведен на рис. 1-30, б. Здесь по оси абсцисс откла­дывается процентное содержание (или доля) одного из компонен­тов в общей массе содержащихся в растворе солей и в кристалле, а по оси ординат — суммарная концентрация солей в растворе («солевая масса» раствора). Очевидно, что количество каждой из солей в насыщенном растворе легко определить из указанных на графике двух величин: общей массы растворенных веществ и доли одного из них в этой массе.

Кривую *S,* соответствующую твердой фазе, строят на этом гра­фике, зная состав кристаллов и солевую массу равновесных с ними растворов *L.* Такие диаграммы наглядно показывают особенности конкретных систем. Так, в случае пары точек равновесных между собой составов, соединенных на рис. 1-30, *б* штриховой линией, на­сыщенный раствор, содержащий в солевой массе 53 мольн.% хло­ристого аммония, находится в равновесии с кристаллами, содер­жащими 8 мольн. % NH4C1.

Как видно из рис. 1-30, б, хлористый аммоний в кристаллы КС1, равно как и хлористый калий в крис­таллы NH4C1, способны входить лишь в ограниченных количествах.

55

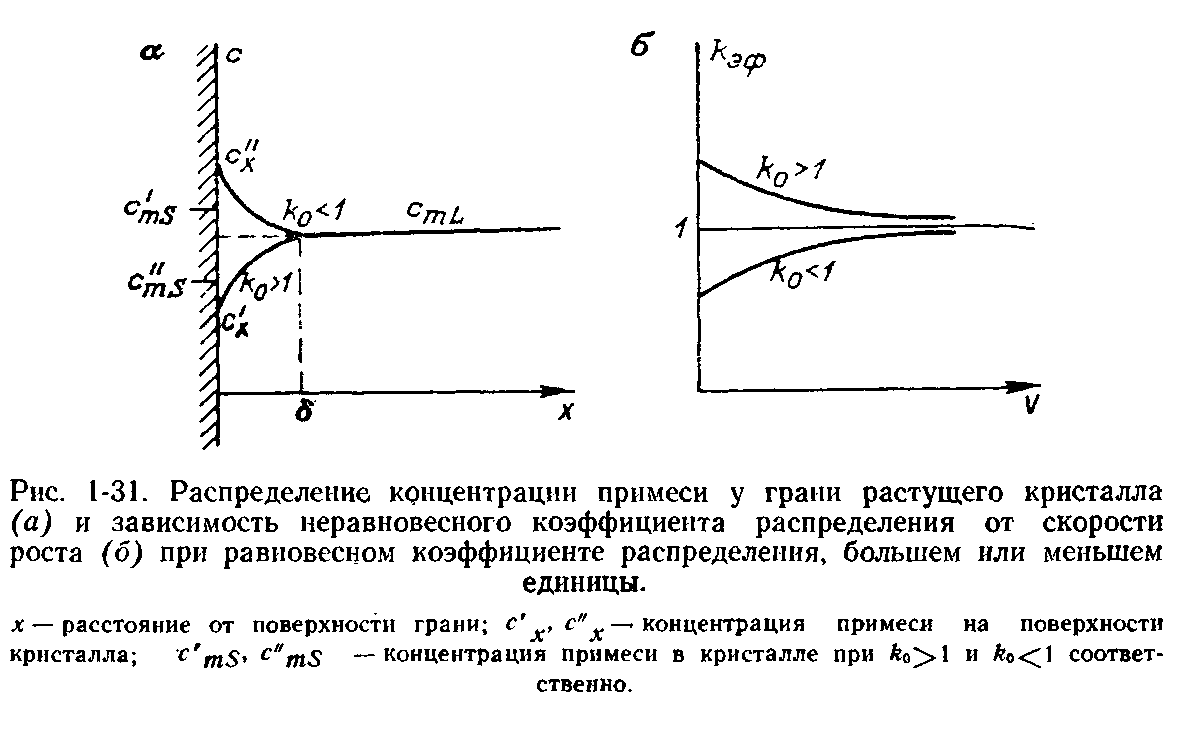
Захват примеси кристаллом приблизительно соответствует рав­новесной диаграмме состояния только при очень медленном его росте. Если же скорость роста не является малой, то при *k0<*1 отталкиваемая примесь не успевает равномерно распределиться по объему жидкости. В результате вблизи растущей грани крис­талла концентрация этой примеси оказывается повышенной (рис. 1-31, а, верхняя кривая). Соответственно больше и количе­ство примеси, входящей в кристалл, по сравнению с ее равновес­ным содержанием в кристалле. Поскольку мы рассчитываем коэф­фициент распределения, исходя из экспериментально определенной концентрации примеси в жидкости и в кристалле, то при *k*0< 1 по­лучаем эффективный (неравновесный) коэффициент распределе­ния, больший, чем равновесный: *kэ*ф>*k*о.

Захват примеси зависит от скорости роста. Чем больше ско­рость роста, тем большее количество примеси оттесняется, тем выше ее концентрация на поверхности и тем ближе *k*эф к 1 (рис. 1-31,6).

Если *k*о> 1, т. е. кристалл захватывает примесь в большем ко­личестве, чем она содержится в окружающей среде, то слой рас­твора около кристалла при его росте обедняется примесью (рис. 1-31, а, нижняя кривая). Соответственно меньше примеси входит и в кристалл. В результате неравновесный коэффициент распределения примеси меньше, чем равновесный. Причем, чем больше скорость роста, тем беднее приграничный слой раствора примесью. Таким образом, как и в случае с *k*о<1. в данном случае коэффициент распределения *kэ*ф также стремится к 1 с увеличением скорости роста.

Увеличение эффективного коэффициента распределения по сравнению с равновесным при *k*0< 1 происходит также за счет адсорбции. При сильной адсорбции примесь захороняется нарас­тающими слоями, не успев десорбироваться. Чем больше скорость роста и чем выше энергия адсорбции примеси, тем выше вероят­ность захвата адсорбированных частиц кристаллом. В отличие от описанных выше диффузионных эффектов сильная адсорбция мо­жет приводить к *kэ*ф> 1 и при *k*о<1. В практике выращивания мо­нокристаллов из низкотемпературных растворов такие случаи до­вольно часты. Поскольку *k0* бывает больше 1 только для изоморф­ной примеси, а эффективно влияет на рост адсорбционно-активная неизоморфная примесь, то описанные случаи легко распознаются при очистке веществ путем перекристаллизации (§ 4.1), когда об­наруживается, что прямая перекристаллизация не очищает, а за­грязняет вещество (загрязнение вещества устанавливается по уменьшению скоростей роста кристалла и ухудшению его ка­чества).

**56**



Для неравновесных условий диаграмма состояния видоизме­няется. Составы растворов, переохлажденных на одинаковое зна­чение, изображают в виде кривой *L'* (рис. 1-30,а). Составы крис­таллов, образующихся из переохлажденных растворов *L'*, отра­жает на рис. 1-30,*а* кривая *S'.* При увеличении переохлаждения кривая *L'* смещается вниз, а кривая *S'* ввиду того, что *кэф* стре­мится к 1, сближается с кривой *L*' и в пределе сливается с нею. Положение кривой *S'* при данном положении кривой *L'* зависит от интенсивности перемешивания раствора, и, согласно рис. 1-31,а, *сх* должна стремиться при перемешивании к *cmL,* а *k*эф — к неко­торому предельному коэффициенту распределения.

Заметим, что диаграмма неравновесных величин *L'* — *S'* назы­вается кинетической. Такая диаграмма может быть построена и для трехкомпонентных систем, таких как на рис. 1-30,б.

Из-за различных скоростей роста и различных энергий ад­сорбции примесь входит в пирамиды роста граней разных кристал­лографических форм в разных количествах. В связи с этим физи­ческие свойства пирамид могут весьма сильно различаться. Так, если разрезать кристалл нормально к его граням, отполировать и протравить образовавшиеся поверхности, то довольно часто обна­руживается, что вещество разных пирамид роста растворяется с разной скоростью. Материал из разных пирамид роста обычно различается по твердости, показателю преломления, иногда по цвету и т. д.

В отдельный сектор примесь может входить неравномерно на разных этапах роста кристалла, что приводит к его зональному строению. Главной причиной зональности являются колебания ско­ростей роста граней по тем или иным причинам, в первую очередь в результате непостоянства условий ведения процесса (темпера­туры, пересыщения). Частным случаем зональных кристаллов яв­ляются аномально-смешанные кристаллы с прослойками эпитаксиальной примеси (§ 1.1 и 1.7).

57

Наконец, примесь входит неравномерно по площади грани. Разноориентированные вицинальные поверхности, образующие холмики роста, поглощают примесь в разных количествах. При этом возникает субсекториальность в распределении примеси в кристаллах. Характерно также повышенное содержание примеси на стыках слоев роста от соседних центров роста.

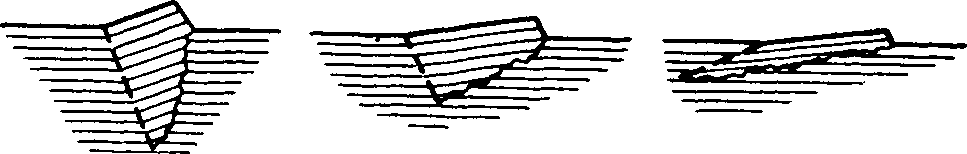
Различия в содержании примесей в разных участках кристалла приводят и к различиям в параметрах элементарной ячейки струк­туры кристалла в разных его участках. Это явление получило на­звание «гетерометрии» [Штернберг А. А., 1962] и широко распро­странено в природных и искусственных кристаллах. Гетерометрия приводит к местным напряжениям внутри кристалла, которые про­являются различно. Так, при неравномерном вхождении примеси в отдельную пирамиду роста могут возникать дислокации. Дисло­кации возникают и при разрешении напряжений между соседними пирамидами роста.

Пластическая деформация за счет внутренних напряжений (ав­тодеформация) может приводить к изгибу и скручиванию крис­таллов в процессе роста (Бакли Г., 1954]. Мы сталкивались со скручиванием или изгибом при росте кристаллов щавелевой и ян­тарной кислоты, сегнетовой соли, медь-аммоний сульфата, гипса. Необходимо отличать истинное скручивание и изгиб от образова­ния кривогранного кристалла, не имеющего искажения решетки

(§ 1.7).

Рис. 1-32. Субиндивиды разной формы в теле материнского кристалла.

Поскольку пластическая деформация возникает одновременно с ростом, образующиеся в ходе деформации микроблоки, выходя­щие на поверхность кристалла, могут начать расти самостоятельно за счет собственных центров роста, давая субиндивиды в теле основного кристалла (рис. 1-32). При этом происходит быстрое разрастание блоков до макроскопических размеров (рис. 1-33) [Ульянова Т. П. и др. 1973]. Кристаллизационное давление, разви­вающееся по индукционным поверхностям между основным крис­таллом и блоком, создает новые напряжения, и возникают новые блоки. Таким образом, происходит прогрессивное нарастание блочности, причем каждый блок по-прежнему растет как само­стоятельный кристалл. Такой процесс называется расщеплением кристаллов. Расщепление чрезвычайно распространено. Оно при­водит к образованию макроблочных кристаллов (рис. 1-34), мно­гоглавых и сноповидных кристаллов и в конце концов к радиально-лучистым агрегатам — сферолитам (рис. 1-35).



58

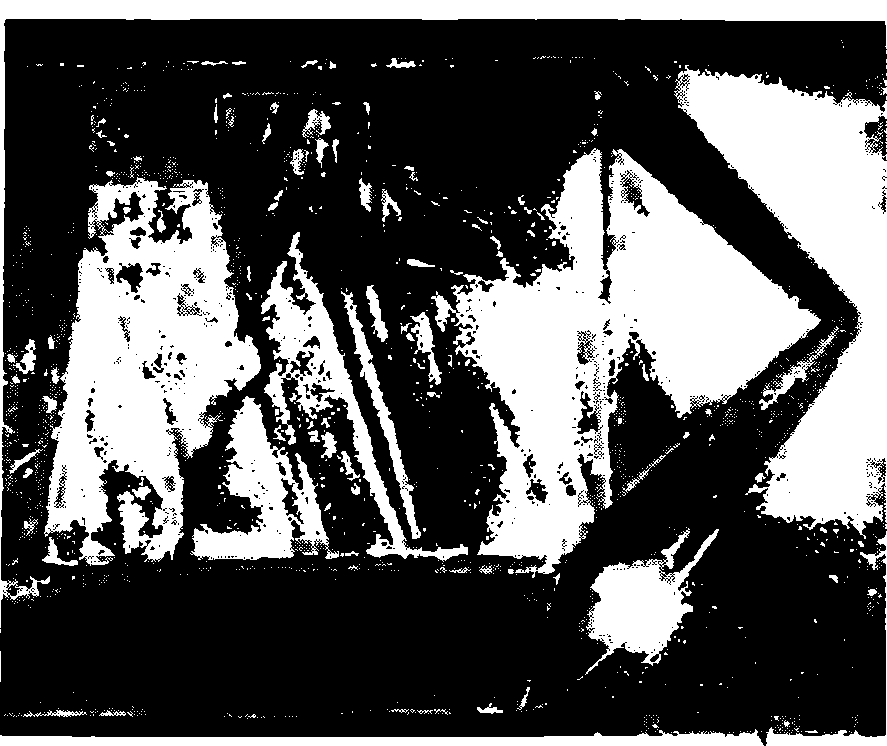


Рис. 1-33. Первичный субиидивид на грани призмы КH2Р04. Ув. 100.

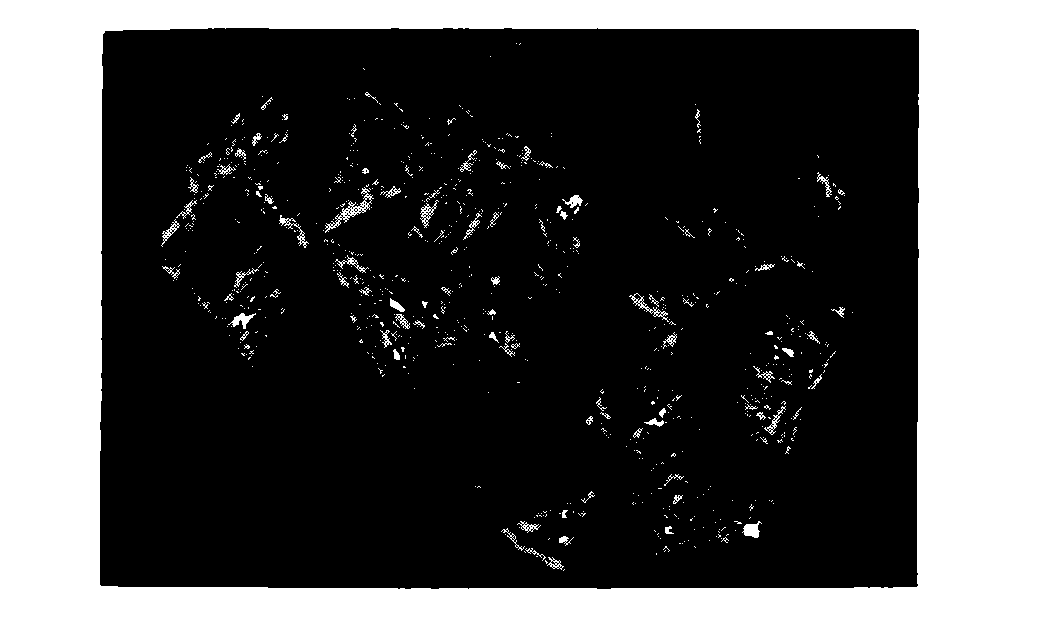
Сочетание скелет­ного роста с расщеплением приводит к возникновению дендритных образований (дендритов) — древовидных образований, в которых в отличие от скелетных кристаллов единая решетка по всему крис­таллическому образованию не сохраняется.



Рис. 1-34. Сросток блочных кристаллов желтой кровяной соли.

Ув. 2. Блочность вы звана расщеплением.

59



**Рис. 1-35. Сферолиты цитрата натрия. Ув. 1.00.**

Расщепляться при росте могут кристаллы любого вещества. Однако растут самостоятельно только те из образовавшихся при пластической деформации блоков, размеры которых по крайней мере больше диаметра двумерного критического зародыша. Чем вышe пересыщение, тем меньшие по размеру блоки смогут раз­растаться, тем больше, следовательно, вероятность расщепления. При этом имеет значение не общее пересыщение в объеме рас­твора, а пересыщение непосредственно у растущей грани. Именно поэтому легче расщепляются кристаллы веществ, растущих в ки­нетической области.

Внутренние напряжения снимаются не только путем образова­ния и перемещения дислокаций, не только при расщеплении, но и посредством механического двойникования при росте (§ 1.1), на­пример ВаСl2 • 2Н20. Наблюдается также своеобразное сочетание двойникования и расщепления: двойниковое расщепление, т. е. та­кое расщепление монокристалла, при котором образуются сдвойникованные субиндивиды. Повышенная скорость роста сдвойникованных субиндивидов по сравнению с обычными приводит к тому, что последние подавляются и образуется сферолит, который назы­вается двойниковым. Обычное и двойниковое расщепление прояв­ляются одновременно в одном кристалле, обладают сходными за­кономерностями в своем развитии.

К двойникам, связь которых с автодеформацией не является очевидной, относят собственно двойники роста и их разновид­ность — двойники зарождения. К последним причисляют крис­таллы, сдвойникованные уже к тому моменту, когда они стано­вятся различимыми в оптический микроскоп.

При ростовом двойниковании в поверхностном слое растущего монокристалла происходит зарождение (разрастание) субиндиви­дов («сателлитов») в двойниковом положении относительно подложки.

60

Такой процесс напоминает начальный этап расщепления, но с двойниковой ориентировкой субиндивида. Типичным приме­ром является кварц, для которого установлено, что образование ростовых двойниковых сателлитов (так называемых дофинейских и бразильских типов двойникования) вызывается захватом меха­нических примесей [Карякина Т. А., 1974]. На примере гипса и ВаС1 • 2Н20 показано, что для одного и того же вещества наблю­дается сходное влияние пересыщения и примесей на двойникование и расщепление, а также на образование механических двой­ников и двойников зарождения. Поэтому возникновение ростовых двойников — во многих случаях также один из способов снятия внутренних напряжений при росте, и мы можем причислить их к автодеформационным.

Ряд данных указывает на то, что политипия и образование синтаксических срастаний разных политипов (§ 1.1) также свя­заны с напряжениями, возникающими в кристалле при неоднород­ном захвате примесей.

Если материал непластичен, то напряжения разрешаются тре­щинами, обычно закономерно ориентированными. Иногда эти тре­щины поражают пирамиду роста лишь одной кристаллографиче­ской формы. Такие случаи отмечались при выращивании сегнетовой соли с примесью иона олова [Штернберг А. А., 1962], MgS04 • 7Н20. В некоторых случаях примеси приводят к «охрупчиванию» кристаллов, и макродефекты пластического типа (двойникование, расщепление) сменяются при введении таких примесей трещиноватостью.

Тот или иной тип деформации кристалла при росте опреде­ляется прежде всего механическими свойствами этого кристалла. Поэтому один и тот же материал в зависимости от температуры роста, характера захваченных примесей, распределения напряже­ний может проявлять и хрупкие, и пластические свойства. Оба типа деформаций могут осуществляться в непосредственной бли­зости в объеме кристалла. Так, расщепление обычно сопровож­дается последующим растрескиванием кристалла. И наоборот, ростовая трещиноватость может приводить к расщеплению.

**2**

ГЛАВА

**ПОДГОТОВКА К ВЫРАЩИВАНИЮ КРИСТАЛЛОВ**

**2.1. СБОР СВЕДЕНИЙ, НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ**

В первую очередь следует попытаться найти сведения о выра­щивании нужных кристаллов в литературе. Наиболее полной и не­давней по времени сводкой по способам получения кристаллов является книга К.-Т. Вильке [1977]. Сохраняет ценность и старый многотомный труд П. Грота [Groth P., 1906—1919], в котором собраны данные о способах выращивания, внешней форме, сим­метрии, некоторых физических свойствах (преимущественно опти­ческих) большого числа веществ, как неорганических, так и орга­нических. Краткое описание неорганических кристаллов и способов их получения со ссылками на оригинальные работы имеется в хи­мических! энциклопедиях: Дж. В. Меллора [Mellor J. W., 1927— 1971 гг.|], Гмелина [Gmelins Handbuch, 1926—1979 гг.], П. Пас­каля [Pascal.Р., 1956—1964 гг.]; краткое описание органических кристаллов, способов их получения и ссылки на первоисточники содержатся в энциклопедии Ф. К. Байльштейна [Beilsteins Hand­buch, 1918—1977 гг.] и словаре органических соединений [Dictio­nary, 1965 г.], имеющем также ряд томов — ежегодных приложе­ний [Dictionary, Supplement, 1966—1979 гг.]. Указания на то, как были получены кристаллы, обычно приводятся и в работах по исследованию структур. Поэтому рекомендуются также в каче­стве источника необходимых сведений продолжающееся по настоя­щее время многотомное издание Structure Reports, известное до седьмого тома как Strukturbericht, а также справочные издания Crystal Data [1972—1973 гг.] и рентгеновская картотека Амери­канского общества технологии материалов [ASTM, 1946—1969 гг.]. Во всех этих изданиях имеются ссылки на оригинальные работы. Для разыскания необходимых материалов полезны также: библио­графический указатель «Образование кристаллов» [1970 г.], биб­лиографический указатель «Дислокации в кристаллах», т. I—IV [1960—1981 гг.], многочисленные обзоры по кристаллизации [Re­view, 1946—1970]. Много данных о выращивании кристаллов со­держится у Г. Бакли [1954|], Ф. Иона и Г. Ширане [1965 г.], в сборниках «Рост кристаллов», т. I—XIII [1957—1980 гг.]. Све­дения, не попавшие в справочники и пособия, особенно новые, на­ходят, пользуясь предметными указателями к отечественным рефе­ративным журналам по химии, физике и геологии, а также к ре­феративному журналу Chemical Abstract.

**62**

Наиболее полный перечень изданных за рубежом справочных пособий по химической литературе представляет собой «Библиография иностранной биб­лиографии по химии» [1966 г.].

Знакомясь с литературой, необходимо извлечь из нее данные о внешней форме кристаллов, их оптических свойствах и пр. Эти сведения могут понадобиться для последующей диагностики кри­сталлов.

Имеющиеся в литературе сведения о способе получения необ­ходимых кристаллов, безусловно, полезны. Однако в большинстве случаев описание получения кристаллов, как правило, бывает кратким, по нему зачастую трудно воспроизвести данный способ выращивания. Иногда описанный в литературе способ по тем или иным причинам нельзя использовать. Наконец, нередко сведения о получении нужных кристаллов не удается разыскать. Поэтому приходится заново разрабатывать метод выращивания, в связи с чем нужно ознакомиться со свойствами вещества, существен­ными для выбора наиболее удобного метода и условий выращи­вания кристаллов. Наиболее важными являются следующие све­дения.

1. О химической устойчивости вещества в твердом и в раство­ренном состоянии (осмоляется ли, гидролизуется, подвержено фо­толизу и т. д.) с учетом также возможных взрыво- и огнеопас­ности его. Сведения о химических особенностях веществ имеются как в названных химических энциклопедиях, «Справочнике хи­мика» (1962—1968 гг.], так и в многочисленных учебниках по хи­мии, монографиях по отдельным группам химических соединений, в оригинальной литературе по химии, отыскиваемой по предмет­ному указателю к уже упоминавшимся реферативным журналам.
2. О степени ядовитости вещества. Токсические особенности многих веществ описаны в книгах: «Вредные вещества в промыш­ленности» [1976 г.], Dangerous Properties of Industrial Materials [ 1963 г.].
3. О растворимости его в различных средах (последние полез­но собирать и тогда, когда известен способ его получения из какого-либо конкретного раствора). Сведения о растворимости, помимо многих упомянутых химических изданий (например, в «Справочнике химика», т. II, III), собраны в «Справочнике по растворимости» [1961 —1970 гг.], «Справочнике экспериментальных данных по растворимости солевых систем» [1953—1963 гг.], «Спра­вочнике экспериментальных данных по растворимости многоком­понентных водно-солевых систем» [1973—1975 гг.], «Справочнике по растворимости нитритных и нитратных солевых систем» [Проценко П. И. и др., 1971 г.], справочнике В. Ф. Линке [Linke W. F., 1958, 1965 г.г.|]. Последний является переработкой части извест­ного справочника А. Сейдела, который посвящен растворимости неорганических и органических соединений. Данные по раствори­мости содержит также справочник X. Ландольта, Р. Бернштейна [Landolt H., Bornstein R., 1956, 1962 гг.].

**63**

Среди указанных спра­вочников есть такие, в которых дана растворимость в сложных системах. Такие сложные растворители (например, вода плюс вто­рое вещество: соль, кислота, щелочь) могут быть иногда полезны при выращивании кристаллов. В некоторых из справочников даны и неводные растворители. Иногда также приходится разыскивать данные по растворимости в оригинальных статьях и проводить собственные определения растворимости (§ 4.3).

Не следует удивляться тому, что в разных источниках сведения о растворимости различны для одного и того же вещества в одном и том же растворителе. Определение растворимости, несмотря на кажущуюся простоту, — трудоемкое дело и таит в себе много ис­точников ошибок. Поэтому растворимость с погрешностью менее 1% обычно неизвестна. Неточность данных о растворимости, в об­щем, не является препятствием для получения кристаллов. Как обходят эту трудность, ясно из описания постановки опытов при выращивании кристаллов разными способами.

Если известна растворимость вещества в нескольких раствори­телях и предстоит выбор его, нужно учитывать ряд факторов:

а) следует избегать ядовитых, агрессивных и огнеопасных рас­творителей;

б) сильнолетучие и плохо пахнущие растворители потребуют  
тщательной герметизации кристаллизатора и тщательной регули­ровки скорости испарения (в соответствующем методе);

в) вещество в растворе должно быть максимально устойчивым,  
равно как и сам растворитель, ибо наличие продуктов разложения  
обычно сказывается на росте кристаллов, о чем уже упоминалось;

г) в ряде случаев возникают большие затруднения при исполь­зовании растворителей, в которых растворимость вещества слиш­ком сильно зависит от температуры. Выращивание кристаллов из  
таких растворов предъявляет повышенные требования к качеству  
термостатирования кристаллизатора;

д) чем меньше растворимость, тем, в общем, медленнее идет  
рост кристаллов, длительнее процесс, труднее его организовать  
с технической стороны и увеличиваются возможности срыва опыта;

е) при очень большой растворимости растворы в ряде случаев,  
особенно органических соединений, становятся вязкими и рост  
кристалла идет очень медленно. Кроме того, как уже указывалось,  
повышенная вязкость способствует появлению включений в крис­таллах, реберному и вершинному росту. Если же высокой растворимостью обладают интенсивно окрашенные соединения, то их вы­сокая концентрация в растворе приводит к образованию непро­зрачного раствора, что затрудняет наблюдение за растущим крис­таллом.

При очень большой растворимости, если нет других подходя­щих растворителей, можно снизить растворимость, подобрав и до­бавив в раствор жидкость, хорошо смешивающуюся с основным растворителем, но плохо растворяющую кристаллизуемое веще­ство. Так, растворимость ионных соединений сильно снижается при добавлении в раствор этилового или пропилового спирта, этиленгликоля и т. д.

**64**

Однако следует иметь в виду, что такие растворители обычно неудобны для выращивания кристаллов при испа­рении растворителя, так как его составные части, как правило, улетучиваются с разными скоростями. Сведения об органических растворителях можно найти, например, в книгах А. Вайсбергера и др. [1958 г.], Г. Янца и Р. Томкинса [Janz G.,Tomkins R., 1972 г.]. Полезен библиографический указатель литературы об электролит­ных неводных растворах [Якубсон С. И., 1967 г.].

**2.2. ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ ОЗНАКОМЛЕНИЕ С РОСТОМ КРИСТАЛЛОВ ДАННОГО ВЕЩЕСТВА**

Современное состояние теории не позволяет предсказывать оптимальные условия для получения кристаллов. Понимание взаи­мосвязей основных параметров, влияющих на рост кристаллов, закономерностей кристаллизации необходимо при выборе опти­мальных условий роста, но не заменяет предварительного, до по­становки пробных опытов по выращиванию крупных кристаллов, ознакомления с ростом кристаллов из выбранного растворителя.

Ознакомиться с кристаллизацией вещества можно следующими способами.

1. Получение мелких кристаллов.

а) Летучесть растворителя значительно больше летучести рас­творенного вещества. В этом случае приготавливают насыщенные растворы при двух температурах, по возможности далеких друг от друга (примерно при комнатной температуре и при темпера­туре, скажем, около 60°С), в количествах 4—5 см3. Для этого, если растворимость неизвестна, оценивают ее хотя бы приблизи­тельно, используя приемы, описанные в § 4.3. Убедившись, что растворимость удовлетворительна, для приготовления насыщен­ного раствора выдерживают его с избытком вещества при соот­ветствующих температурах в течение 1—2 сут. (лучше взбалты­вая), после чего осторожно отделяют его от осадка. Полученные таким образом растворы разливаются каждый на 4 часовых стекла примерно равными порциями. К поверхности раствора прика­саются иглой, которую предварительно заражают кристаллизуе­мым веществом, дотрагиваясь ею до реактива. Затем растворы на стеклах оставляются при той же температуре, при которой насы­щались; при этом они прикрываются фильтровальной бумагой. Пара растворов из каждой группы поверх фильтровальной бу­маги накрывается, кроме того, куском стекла для резкого замед­ления испарения. В зависимости от конкретных особенностей рас­твора (значения растворимости, скорости испарения), что опреде­ляет скорость кристаллизации и число образующихся кристаллов, раствор оставляют на то или иное время, иногда до полного испа­рения. Испарение органических растворителей лучше вести в вы­тяжном шкафу. До окончания периода испарения часовые стекла не следует открывать, переставлять и вообще беспокоить, чтобы не вызвать появления новых центров кристаллизации. Опыты по­вторяют два-три раза для проверки воспроизводимости резуль­татов.

**65**

б) Летучести компонентов раствора сходны, и растворимость заметно зависит от температуры. Приготовленные тем же спосо­бом растворы, также при двух температурах (например, при 25 и 60°С), но в количестве 10—15 см3, заливаются в бюксы. Произво­дится такое же заражение растворов, как и в предыдущем случае, после чего температура в сушильных шкафах, лучше в термоста­тах, в которых должны находиться бюксы, снижается примерно на 5° С. После этого растворы оставляются на день-два.

Кристаллы, полученные по тому или другому из описанных способов, отделяют от раствора и высушивают на фильтровальной бумаге. Кристаллы, выросшие при высокой температуре, лучше отделять от раствора, не вынимая кристаллизатор из горячего шкафа. При использовании метода испарения наиболее интересны кристаллы, образовавшиеся в средней части часового стекла и ле­жащие свободно.

2. Изучение готовых мелких кристаллов. Полученные кристаллы изучают под бинокуляром или микроскопом. При  
этом устанавливают типичные, для данного вещества дефекты роста  
(§ 3.10), масштабы их развития, тенденции в изменении дефект­ности с температурой и пересыщением. Исходя из требуемого ка­чества кристаллов, решают, можно ли считать чистоту вещества,  
характер и чистоту растворителя и — пусть грубо оцененное — пе­ресыщение для начала удовлетворительными. Если же проверен­ные растворы оказываются непригодными, то или заменяют рас­творитель, или, используя описанные в § 1.7 закономерности, под­бирают примесь, или разрабатывают другие меры в соответствии  
с конкретным типом дефектов и рекомендациями § 3.10 по борьбе  
с ними.

Для проверки действия примеси поступают следующим обра­зом. В серию порций растворителя добавляют различные количе­ства примеси. Обычно стремятся к минимальным концентрациям примеси в растворе, имея в виду возможность ее вхождения в кристалл и влияния на свойства кристалла. Всегда существует какой-то оптимальный интервал концентраций (иногда очень ма­лых), меньше которых примесь еще недостаточно эффективна, а выше которых вредна.

В разные порции этого сложного растворителя добавляется кристаллизуемое вещество так, чтобы избыток его остался на дне примерно на сутки, лучше при перемешивании. В этом случае бу­дут получены растворы, близкие к насыщенным. Далее с ними следует работать так же, как указано выше.

Разумеется, рекомендуемая методика является лишь пример­ным планом действий, отнюдь не шаблоном.

3. Изучение кристаллов в процессе роста.  
Только что описанные методики просты и обычно являются достаточными для оценки качества получаемых кристаллов, т. е. тем са­мым и качества используемых составных компонентов раствора,  
а также достаточными для ориентировочного выбора оптимальных  
условий кристаллизации. Обычно после этого сразу переходят

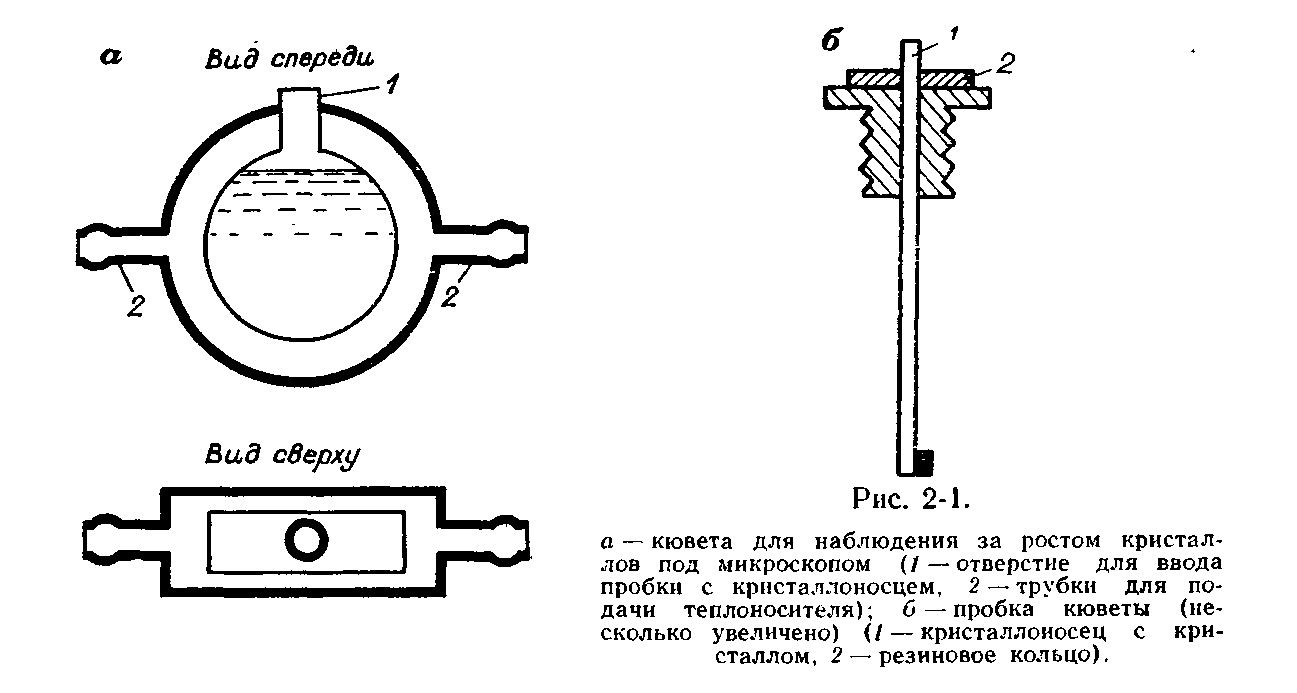
**66**

к получению крупных кристаллов, надеясь в процессе их выращи­вания сравнительно быстро окончательно подобрать приемлемые режимы кристаллизации. Действительно, иногда это получается. Однако, как правило, быстро добиться этого не удается. Поэтому, вообще говоря, после предварительной работы, описанной в п. I—2, следует обратиться к более или менее детальному изучению роста кристаллов данного вещества под микроскопом при контролируе­мых условиях, которые позволяют получить количественные дан­ные для объективной оценки качества используемых реактивов, для выбора оптимальных температур и пересыщений. Стремление избежать этого этапа работ, сэкономить на нем время нередко оборачивается значительными последующими потерями времени. Необходимость такой работы тем более настоятельна, чем крупнее нужны кристаллы, чем выше требования к их качеству.

Методика наблюдения за кристаллизацией под микроскопом в термостатированной кювете [Микроскопический метод..., 1975; Трейвус Е. Б., 1979] в принципе проста, хотя требует эксперимен­таторского навыка. Заметим, что полученные в такой работе дан­ные представляют уже самостоятельный научный интерес. Наи­более удобной для целей изучения роста единичных кристаллов на затравке является кювета в термостатированном кожухе, изоб­раженная на рис. 2-1, а. Кюветы рассчитаны обычно на объем рас­твора 10—50 мл. Изготовление кюветы с плоскопараллельными передней и задней стенками, как на рис. 2-1, а, не обязательно, она может быть заменена круглым баллончиком. Последний го­раздо легче изготовить. Важно, чтобы термостатируемый кожух имел плоскопараллельные переднюю и заднюю стенки.

Термостатирование производится протекающей через кожух водой с постоянной температурой. Проток воды осуществляется с помощью специальных термостатов (§ 5.3). Кювета закрепляется на столике микроскопа с помощью прижимного кольца, позволяю­щего перемещать кювету при установлении кристалла в поле зре­ния. Для наблюдений используются микроскопы, столики которых могут принимать вертикальное положение (типов МП, МИН). При их отсутствии могут находить применение и другие, но закреплен­ные на вертикальных кронштейнах. В качестве кристаллоносца используется стеклянная палочка толщиной 0,6—1 мм. На нижнем ее конце крепится кристалл (§ 4.6), а верхний проходит через тефлоновую пробку с отверстием (рис. 2-1,6), соответствующим диа­метру палочки. Для лучшего уплотнения пробка имеет тонкие на­ружные горизонтальные ребра. Резиновый диск фиксирует кристаллоносец по высоте и служит для вращения кристалла при его установлении в нужное положение. При хорошем осевом закрепле­нии затравки удается наблюдать все грани, которые находятся в зоне, параллельной оси вращения. С такой кюветой работают как в проходящем, так и в отраженном свете, что важно при на­блюдении поверхности граней. Для заливки раствора исполь­зуется стеклянный медицинский шприц с натянутой вместо иглы тонкой полиэтиленовой или тефлоновой трубкой или просто маленькая воронка.

**67**



Раствор заливается так, чтобы он не доходил до входной трубки. Так как при его заливке на входной трубке остается пленка раствора, которая, высыхая, дает паразитические кристаллы, то после заливки входную трубку протирают мокрым жгутом из фильтровальной бумаги. Работа с кюветой аналогична действиям, описанным в § 3.2. С использованием этой методики можно наблюдать развитие кристалла во времени со всеми его особенностями при разных пересыщениях и температурах. По спонтанному образованию кристаллов в кювете оценивают пре­дельные пересыщения, которые выдерживает данный раствор.

Для измерения скоростей роста отдельных граней по их пере­мещению в поле зрения применяют либо окуляр с линейкой, либо окуляр-микрометр. Более полную информацию получают при фо­тографировании: при этом можно проследить и задокументировать образование разного рода дефектов, подметить те моменты, кото­рые остаются незамеченными при простом наблюдении. Скорость роста при этом устанавливается по увеличению размера кристалла от кадра к кадру. Еще больший эффект дает кинематографирование.

С применением описанной техники при малых затратах веще­ства и в сравнительно короткий срок можно проверить пригод­ность реактивов для выращивания кристаллов (§4.1) и найти наиболее благоприятные условия для кристаллизации. Можно установить область пересыщений и температур, в пределах кото­рых мелкие кристаллы растут без включений и других дефектов, подобрать примесь, растворитель.

**68**

Следует, однако, подчеркнуть, что и описанная методика не поз­воляет указать с достаточной точностью оптимальные условия для выращивания крупных кристаллов; они устанавливаются оконча­тельно только при переходе к самому получению кристаллов, да и в дальнейшем условия роста постоянно корректируются в процессе выращивания. Более того, выбранный описанным путем спо­соб может не принести должных успехов в получении крупных кристаллов, и тогда возвращаются к поиску нового растворителя, новых примесей. Одна из причин этого состоит в том, что перене­сение результатов изучения роста мелких кристаллов за неболь­шой интервал времени на рост крупных кристаллов за несравненно больший интервал времени не всегда оправдано. Существуют не­кие временной и размерный «масштабные эффекты», которые еще плохо изучены. Единственное более или менее изученное — это связь размеров кристалла с образованием включений раствора (§ 1.6).

Имеет значение и то, что по описанному выше методу рост кристалла изучается в режиме свободной конвекции, в то время как выращивание, как правило, ведется в режиме вынужденной конвекции. Поэтому, вообще говоря, предварительное изучение роста кристаллов желательно проводить в движущемся растворе, на соответствующих приборах [Трейвус Е. Б., 1979]; об указанной методике дает представление § 3.8. Однако эта методика относи­тельно сложна и потому в кристаллизационной практике широко не применяется.

В общем, работа, затрачиваемая на поиски оптимальных усло­вий получения крупных промышленных кристаллов, зачастую яв­ляется длительной, трудоемкой, и нередки случаи, когда на нее уходят годы труда целых научных коллективов.

**3**

ГЛАВА

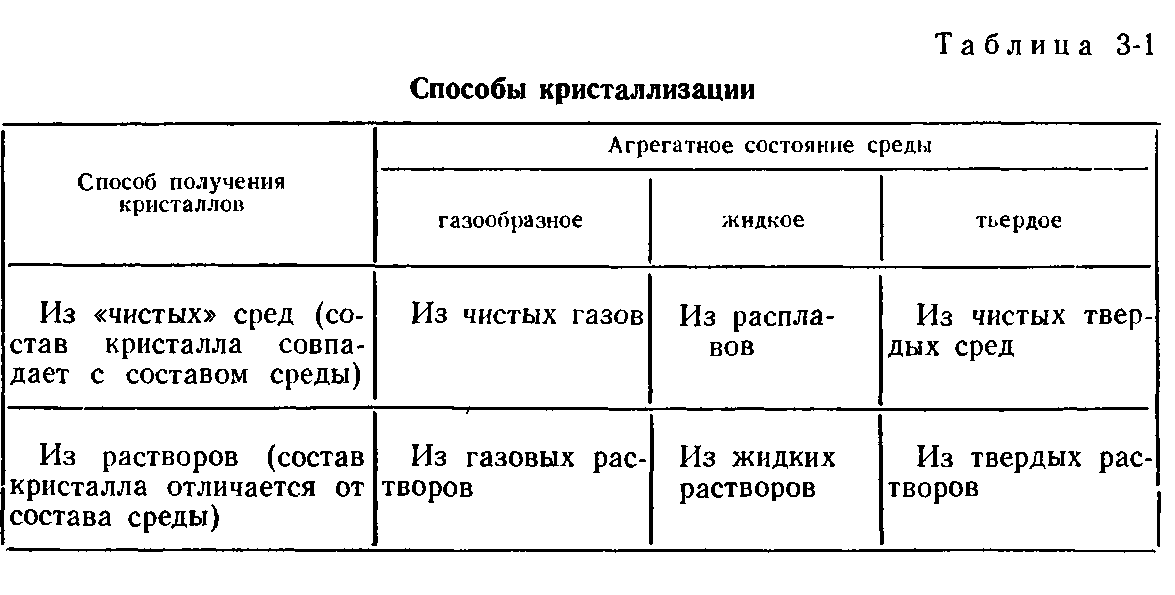
**СПОСОБЫ (МЕТОДЫ) И МЕТОДИКИ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ**

**3.1. ОСНОВЫ КЛАССИФИКАЦИИ СПОСОБОВ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ**

Назовем способом выращивания совокупность принципов орга­низации неравновесной физико-химической системы с целью полу­чения кристаллов. Это определение выглядит сложным, но оно до­статочно точное. Смысл его будет ясен из дальнейшего. Давая такое определение, мы сразу оставляем в стороне те классифика­ции методов выращивания, которые основаны на технических осо­бенностях кристаллизационных приборов.

Скорость роста и совершенство кристалла в первую очередь определяется соотношением между составом среды и составом кристалла. Поэтому первым шагом в классифицировании способов получения кристаллов будет выделение способов получения крис­таллов из «чистых» сред и способов получения из «растворов», параллельно с разбиением методов на основании различий сред по их агрегатному состоянию. Движение атомов и молекул, харак­тер взаимодействия между частицами (постоянный, временный), порядок в расположении их различаются для разных агрегатных состояний. В связи со сказанным выделяют шесть типов способов кристаллизации (табл. 3-1). В дальнейшем мы ограничиваемся рассмотрением лишь одного типа: кристаллизация из жидких рас­творов.

Типы методов разделим на классы по принципу задания дви­жущей силы процесса.



**70**

Движущая сила кристаллизации (§ 1.3) при решении практи­ческих задач определяется неравновесной концентрацией пересы­щенного раствора c1и концентрацией насыщенного раствора cо*.* Таким образом, создать движущую силу можно двояким путем: либо воздействуя на с0 в сторону ее уменьшения, либо воздействуя на с1в сторону ее увеличения. Способы одновременного измене­ния той и другой величины почти не используются из-за трудно­стей контроля и управления движущей силой, задаваемой таким путем.

Для уменьшения *с*0могут быть использованы следующие спо­собы.

1. Изменение температуры *(t)* раствора для веществ, имеющих существенную зависимость растворимости от температуры (§ 3.2, 3.7, 3.8).
2. Введение в раствор веществ, понижающих растворимость интересующего нас вещества. Это создает пересыщение в растворе и приводит к выпадению кристаллов. Такой процесс называется высаливанием. Примеры использования этого способа получения кристаллов, например, триглицинсульфата и иодида серебра опи­саны Г. Генишем [1973].
3. Изменение давления (р). Практически всегда повышение давления ведет к росту растворимости, поэтому для создания пе­ресыщения нужно снижать давление, предварительно имея насы­щенный раствор при высоком р. Зависимость растворимости от р, в общем, мала, и этот метод создания пересыщения, насколько нам известно, не используется. Однако кристаллизация благодаря понижению давления, по-видимому, нередко идет в природе (по­нижение давления обычно также сопровождается уменьшением температуры).

Для увеличения c1используют следующие процессы.

1. Испарение растворителя, более быстрое, чем растворенного вещества. На этом принципе основаны методы, описываемые в § 3.3 и 3.5. В случае использования смешанных растворителей следует учитывать, что существуют так называемые азеотропы — смеси, испарение которых при данной температуре идет без изме­нения их состава. Большой перечень таких смесей приведен в книге Л. Хорсли [1951 г.]. Растворение нового вещества в азеотропе не­пропорционально изменяет давление паров над раствором, и пер­воначально происходит ускоренное испарение одного из компонен­тов, после чего этот раствор также становится азеотропным.
2. Химическая реакция с образованием вещества, которое нас интересует, и возрастанием его концентрации до значений, боль­ших концентрации насыщения. Варианты этого способа: обменные реакции с осаждением (§ 3.4), реакции с разложением, разруше­ние коллоидов под влиянием кислотности — щелочности среды и температуры.
3. Введение в раствор вещества в газообразном состоянии под давлением в количествах, превышающих его растворимость в дан­ном растворителе, — метод VLS [Вильке К-Т., 1977].

**71**

1. Наложение электрического поля на раствор с прохождением соответствующей химической реакции (так называемая электро­кристаллизация).
2. Наложение на раствор гравитационного потенциала — на­пример, при центрифугировании, что приводит к перераспределе­нию компонентов среды по плотности и созданию в растворе об­ластей, имеющих концентрацию некоторых компонентов выше рав­новесной [Shlichta P. J., Knox R. Е., 1968].
3. Разложение растворителя под действием электрического поля [Rouse L. M., White E. A. D., 1976].
4. Отбор растворителя благодаря явлению осмоса (диффузия растворителя через полупроницаемые стенки кристаллизатора) [Варикаш В. М., 1963].
5. Создание пересыщения благодаря различию в растворимости разных полиморфных модификаций. Метод предложен Б. И. Кидя-ровым и П. Л. Митницким [1977] (в их приборе поддерживалась также разность температур между камерой, где растворялись крис­таллы одной модификации, и камерой, где росли кристаллы дру­гой модификации, хотя в принципе в этом нет необходимости).

Итак, при кристаллизации из растворов на сегодняшний день известны 11 классов способов кристаллизации.

Деление классов на отдельные методы проведем по принципу поддержания движущей силы во времени. Например, в классе ме­тодов, в которых пересыщение задается путем изменения темпе­ратуры, отдельные методы выделяются именно на этом основании; пересыщение в них поддерживается постоянным изменением тем­пературы в процессе выращивания (§ 3.2) или разного рода кон­векцией раствора (§ 3.6—3.8).

В названии метода отражается принцип задания движущей силы и (или) принцип ее поддержания во времени; в этой номен­клатуре нет строгости.

Важным моментом в разбиении методов является выделение их стационарных и нестационарных вариантов, различающихся по поведению движущей силы во времени. Это выделение принципи­ально, так как от того, постоянна или нет движущая сила, зависит качество кристалла, его однородность. Заметим, что практически любой метод может быть осуществлен как в стационарном, так и в нестационарном варианте, но сложность их технической реа­лизации обычно резко различается. Поскольку разные методы ис­пользуются преимущественно в одном из вариантов, мы в дальней­шем описании объединяем их по вариантам.

Как уже говорилось в предыдущей главе, скорость роста крис­талла зависит от значения активационного барьера для перехода вещества из раствора на кристалл. Имеются возможности для управления этим барьером (по крайней мере отчасти) при данном значении движущей силы. Способы воздействия на активационный барьер разнородны. К ним относятся, например, изменение темпе­ратуры, давления, состава среды (растворитель, примеси), пере­мешивание, световое воздействие на раствор, его магнитная обработка и т. д.

**72**

Используя термин из области кибернетики, назовем параметры, лежащие в основе способов воздействия на активационный барьер, управляющими параметрами. Параметры, благо­даря которым задается движущая сила (температура, давление и пр.), воздействуют одновременно и на активационный барьер и потому являются одновременно также и управляющими пара­метрами.

Деление вариантов методов по управляющим параметрам мы называем «модификацией метода».

В настоящее время, если не считать предыдущего издания на­шей книги, нет нигде четкого выделения управляющих парамет­ров. В результате термин метод (способ) употребляют для обозна­чения понятий на разном классификационном уровне. Так, можно встретить такие термины, как динамический метод выращивания, методы выращивания из раствора в расплаве, гидротермальные методы выращивания, метод выращивания в гелях и т. п. При та­ком подходе методов становится неопределенно много. Выделение методов производится по второстепенным признакам, и границы между ними совершенно расплываются.

Итак, метод выращивания кристаллов можно определить как совокупность следующих принципов организации неравновесной физико-химической системы. 1. Агрегатное состояние среды крис­таллизации и соотношение между составом получаемого кристалла и составом среды (тип способа). 2. Принцип задания движущей силы (класс способов). 3. Принцип ее поддержания во времени. Характеристика способа выращивания дополняется указанием на особенности поведения движущей силы во времени (вариант спо­соба) и на используемые управляющие параметры (модификация варианта способа).

Поскольку для осуществления данного способа выращивания можно предложить целый ряд технических решений, то следует выделить отдельно техническое устройство (аппаратуру) для вы­ращивания кристаллов. Методика выращивания зависит от вы­бранного метода и технического устройства и характеризуется:

а) приемами работы, совокупностью и последовательностью  
применяемых операций;

б) собственными значениями параметров кристаллизации и ре­жимами работы. Сюда относятся, как ясно из предыдущего, кон­центрации веществ, пересыщение, температура, давление, режимы  
перемешивания и т. д.

В дальнейшем в этой главе описываются некоторые применяю­щиеся сейчас в лабораторных условиях методы выращивания крис­таллов из жидких растворов, по возможности простые технические устройства для их осуществления и методики работы. Описание мы начнем с рассмотрения кристаллизации в нестационарных условиях при снижении температуры, как метода наиболее рас­пространенного. Большинство приемов, описанных в следующем параграфе, используется и при работе иными методами, поэтому ознакомление с ним представляется обязательным для работы по выращиванию кристаллов вообще.

**73**

Кристаллизации в нестационарных условиях посвящены § 3.2— 3.4, в стационарных — § 3.5—3.8.

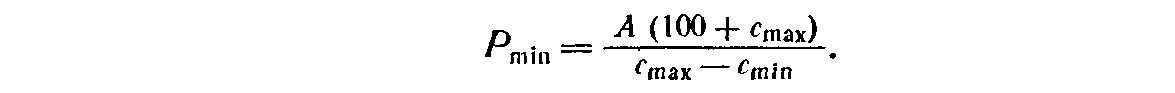
**3.2. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРА**

Пересыщение в этом методе создается за счет такого изменения температуры насыщенного раствора, которое переводит его в метастабильное, неравновесное состояние (см. диаграмму раствори­мости на рис. 1-8).

В тех редких случаях, когда растворимость падает с повы­шением температуры (см., например, MgS04-H20 на рис. 1-9), температурный коэффициент растворимости мал и поэтому описы­ваемый метод для выращивания кристаллов таких веществ прак­тически не применяется. В силу ограниченности объема кристалли­затора невозможно осуществить процесс так, чтобы он шел одно­временно при постоянных температуре и пересыщении. Поэтому кристаллизация ведется так, что точка состав — температура дви­жется в области метастабильных растворов вдоль кривой насы­щения в сторону уменьшения растворимости, что соответствует снижению температуры, почему описываемый метод обычно назы­вают методом кристаллизации при снижении температуры.

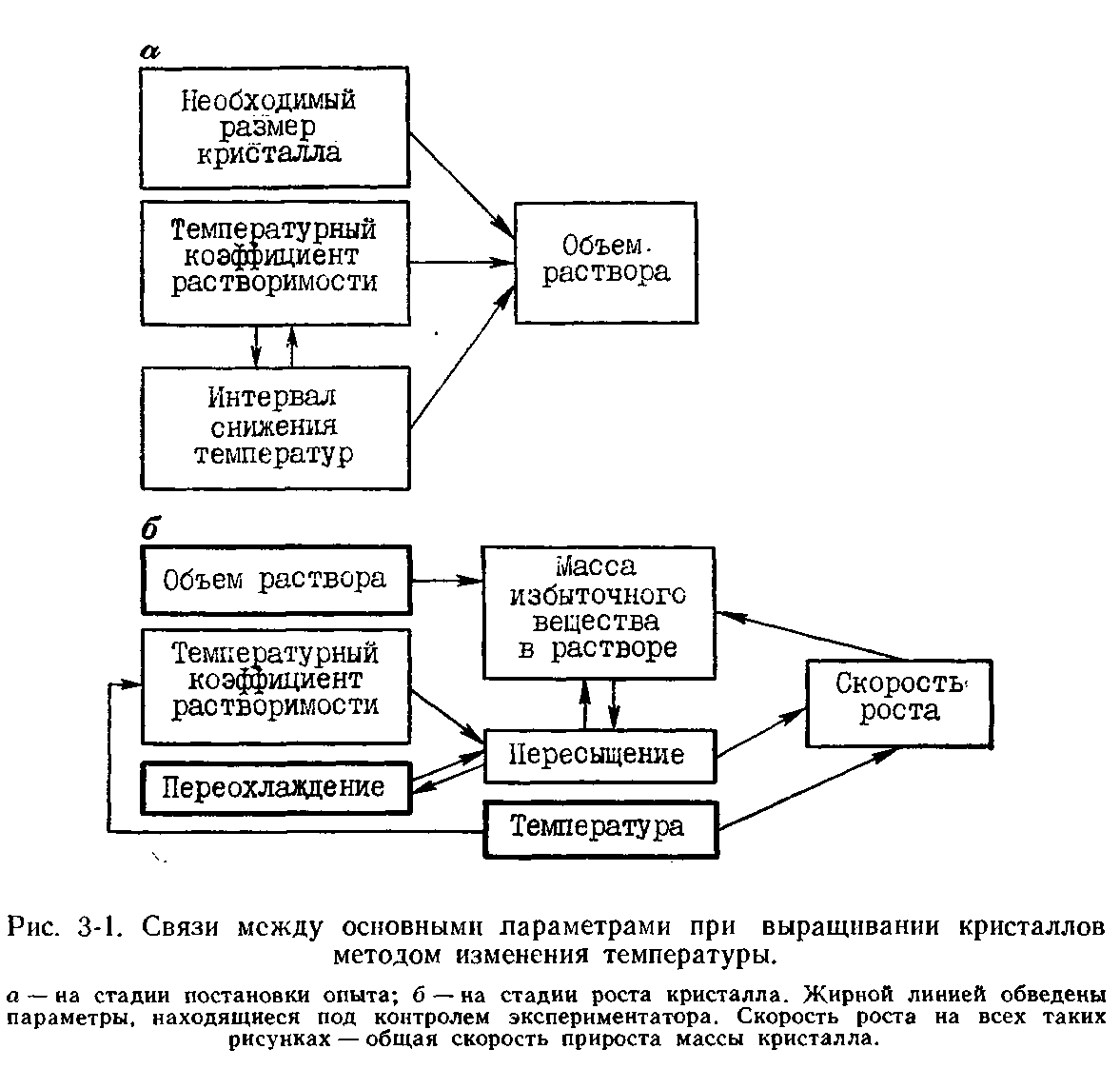
Как следует из гл. 1, изменение температуры и пересыщения неизбежно в большей или меньшей мере сказывается на ходе про­цесса роста и порождает различие состава и строения между от­дельными зонами кристалла. В этом основной недостаток метода.

Для выращивания кристаллов по методу снижения темпера­туры используют кристаллизаторы, изображенные на рис. 5-2. Объем раствора определяют, исходя из необходимого размера (массы) кристалла и хода растворимости вещества (рис. 3-1, *а).* Так, если растворимость при температуре начала процесса состав­ляет cmax г/100 г растворителя, а при температуре конца про­цесса — cmin и нужно получить кристалл массой A*,* г, то минималь­ное количество раствора в граммах составит



Верхняя граница температур, с которых начинают процесс кристаллизации, обычно 50—70° С. При более высоких температу­рах постановка опыта существенно затрудняется. Необходим подо­грев фильтровальной колбы и фильтра; при откачке воздуха из колбы раствор начинает кипеть и резко растут потери раствори­теля. Кроме того, чем выше температура, тем большую опасность представляет открывание кристаллизатора (при введении за­травки, в частности) ввиду испарения раствора и образования паразитических кристаллов на его поверхности. С повышением температуры уменьшается также ширина метастабильной зоны раствора, что предъявляет повышенные требования к качеству термостатирования и к чистоте при постановке опытов.

**74**



При из­вестном опыте выращивания кристаллов эти затруднения, в об­щем, преодолимы, но нужно хорошо отдавать себе отчет в особен­ностях постановок при повышенных температурах. Заметим, что в случае очень больших затруднений можно перейти к выращива­нию методом тепловой конвекции (§ 3.6) практически без измене­ний в технике. Обычно нижний предел снижения температуры — комнатная. Однако с целью максимального извлечения вещества из раствора можно снижать температуру в термостате и ниже ком­натной. Это достигается введением холодильников в термостат с прогоном через них водопроводной или специально охлаждае­мой воды. Таким путем добиваются снижения температуры на 10—15° С ниже комнатной.

При выборе рабочего участка кривой растворимости нужно учитывать, что крутизна кривой растворимости обычно увеличи­вается с возрастанием температуры. Иначе говоря, выбор интер­вала снижения температур и температурного коэффициента рас­творимости сообразуют между собой, что отмечено стрелками на рис. 3-1, а.

**75**

Взаимосвязи между основными параметрами при выращивании кристаллов по этому методу достаточно просты (рис. 3-1,б). Про­изведение температурного коэффициента растворимости на вели­чину переохлаждения дает пересыщение раствора. Пересыщение раствора в совокупности с объемом раствора создают общую массу избыточного вещества в растворе. Пересыщение в совокуп­ности с температурой определяют скорость роста и соответственно качество кристалла. Качество кристалла, как уже упоминалось в предыдущей главе, влияет в свою очередь на скорость роста. По мере роста кристалла в зависимости от его скорости уменьшается избыточная масса вещества в растворе, т. е. соответственно и пе­ресыщение, и переохлаждение. Основная трудность технического порядка при использовании этого метода — это контроль за изме­нением пересыщения в процессе роста кристалла, что порождает затруднения в выборе необходимой скорости снижения темпера­туры с целью поддержания пересыщения на необходимом уровне. Обычно идут по пути экспериментального подбора оптимальных скоростей снижения *t* для разных периодов роста.

Методика постановки опытов следующая. Приготавливается раствор с концентрацией, соответствующей насыщению при выбран­ной температуре, которая, пусть, например, составляет 50°С, и пере­гревается градусов на десять. Тщательно вымытый кристаллиза­тор, который не следует сушить, а тем более вытирать (при этом попадают механические примеси!), прикрытый от попадания пыли из воздуха, должен находиться в термостате при 55—57° С. Рас­твор быстро — чтобы не остыл — фильтруется и без промедления сливается в кристаллизатор, который сразу закрывается времен­ной крышкой с закрепленным в ней термометром.

Неточность в табличных данных по растворимости, ошибки при взвешивании и отмеривании растворителя и растворяемого вещества, потери растворителя при приготовлении раствора и фильтрации — все это приводит к тому, что к моменту заливки раствора в кристаллизатор температура его насыщения может су­щественно отличаться от ожидаемой. Если раствор сильно недосыщен, то затравка в нем будет быстро растворяться, а большая теп­ловая инерция термостата и кристаллизатора не позволит быстро установить нужную температуру и предотвратить потерю затравки. Если в кристаллизаторе раствор пересыщен, то приоткрывание крышки кристаллизатора, не говоря уже о введении в него за­травки, ведет к запаразичиванию раствора и к срыву опыта.

Для роста удовлетворительных кристаллов многих веществ требуются переохлаждения, составляющие десятые доли градуса или первые градусы. Повышение пересыщения часто ведет к порче кристалла и к запаразичиванию раствора. Все это вынуждает пе­ред постановкой затравки определять температуру насыщения раствора *tн* (§ 4.4). Если выбран способ определения температуры насыщения по конвекционным потокам или по наблюдению за ростом — растворением кристалла непосредственно в кристаллиза­торе, то в крышке наряду с термометром укрепляют кристаллоносец с пробным кристаллом.

**76**

Крышка тщательно моется, а кристалл должен быть сполоснут теплой водой. После окончания определе­ния *tH* пробный кристалл извлекают и в термостате устанавливают температуру на 5—6° С выше температуры насыщения. Кристал­лизатор герметизируется и оставляется на 10—12 ч для растворе­ния попавших из воздуха или отделившихся от пробного кристалла частиц, которые могут стать центрами кристаллизации. По исте­чении этого срока температуру снижают. К этому времени подго­тавливается кристаллоносец с затравкой. После мытья в горячей воде кристаллоносца и крышки споласкивается теплой водой за­травка. Удобно, особенно для кристаллов, плохо переносящих рез­кие изменения температуры, выдерживать кристаллоносец и крышку в теплых парах растворителя. Для этого достаточно в сво­бодный кристаллизационный сосуд налить немного горячей воды, закрыть его крышкой с кристаллоносцем и держать его так до момента постановки. Хранение чистого кристаллоносца в открытом виде не допускается.

Когда температура в кристаллизаторе станет на 2—2,5° С выше температуры насыщения, в кристаллизатор можно ввести затравку. Делать эту операцию нужно быстро, лучше вдвоем. Один убирает крышку с термометром, другой переносит крышку с кристаллонос­цем на кристаллизатор, после чего оба его герметизируют. Темпе­ратуру в термостате снижают до температуры роста, например на 1°С ниже *tн,* и ждут начала регенерации кристалла, которая уста­навливается по появлению отблесков от граней или по помутне­нию поверхности, что при некотором навыке легко замечается. При регенерации в районе будущих вершин и ребер возможно по­явление очень тонких нависающих слоев кристаллического веще­ства, которые при преждевременном включении движения могут отрываться и давать начало паразитическим кристаллам. По­этому следует подождать с включением движения до завершения регенерации, отмечаемой по исчезновению замутнения поверх­ности. Если по истечении нескольких часов ни на дне кристаллиза­тора, ни на кристаллоносце не возникло паразитических кристал­лов, если затравочный кристалл не превратился в сросток или в скелет, то можно считать, что первая часть постановки опыта успешно завершена. Следующий этап — собственно выращивание кристалла — требует постепенного снижения температуры.

С какой скоростью и как снижать температуру кристаллиза­ции? Здесь возможно несколько вариантов. Первый, наименее благоприятный, когда предварительным обследованием (кристал­лизацией в малых объемах раствора, согласно рекомендациям пре­дыдущей главы) установлено только, что кристаллы из имеюще­гося вещества и выбранного растворителя растут визуально одно­родными (прозрачными), а сведений о желательном пересыщении нет. В этом случае к вопросу подходят грубо эмпирически — мето­дом проб и ошибок. Например, в начале опыта задано переохлаж­дение 1°С. Рост идет хорошо. Допустим, через 12 ч снижают тем­пературу на 0,4° С. Все в порядке. Еще через 12 ч — на 0,4° С. Через час-полтора появились включения.

**77**

Не следует прерывать про­цесс, пусть кристалл испорчен. Регулярно записывая время, сни­жение температуры и реакцию кристалла, мы получим сведения для корректировки своих действий при последующих опытах.

Появившиеся включения раствора свидетельствуют о том, что при существующем размере кристалла и скорости перемешивания раствора (или движения кристалла) пересыщение велико. Для его уменьшения по прошествии следующих 12 ч либо вообще не сни­жают температуру, либо снижают ее на 0,2—0,3° С. Если наблю­дение за поверхностью в отраженном свете показывает, что грани стали гладкими, т. е. включения заросли, необходимое снижение пересыщения найдено.

При последующем снижении можно вновь вернуться к скачку в 0,4° С и проверить реакцию кристалла. Если включения пере­стали появляться, можно постепенно увеличивать скачки сниже­ния, имея в виду, что увеличивающийся в размере кристалл при сохранении линейной скорости роста будет иметь возрастающий прирост массы. Результаты эксперимента нужно перенести на график время — температура с отметками периодов возникновения включений и следующий опыт проводить с уменьшением тех ско­ростей снижения, которые привели к появлению дефектов. Для хорошо растворимых веществ с крутой зависимостью раствори­мости от температуры и в случае простой геометрической формы кристалла, приставив линейку к кристаллизатору, определяют приблизительно размеры и массу кристалла. Затем (конечно, с погрешностью) рассчитывают температуру насыщения при дан­ной температуре роста. И, уже исходя из этого расчета, опреде­ляют, насколько следует снизить температуру в кристаллизаторе. Заметим, что в цилиндрических кристаллизаторах остаются неис­каженными лишь вертикальные размеры кристалла.

Слежение за размерами кристалла удобно вести, если на крис-таллоносец нанести метки через 5 мм.

Описанная последовательность операций проста, но она отно­сится к получению кристаллов, в общем хорошо растущих (Аl - К-квасцы, сегнетова соль, семиводный сульфат магния), кото­рые легко получить массой до 200—300 г. Что касается других ве­ществ, то обычно довольно легко найти оптимальные условия для получения небольших кристаллов, но трудности резко возрастают при увеличении их размеров. Опыт показывает, что такой путь по­иска оптимальных условий выращивания какого-либо даже не слишком капризного вещества может занять месяцы. Поэтому под­черкнем еще раз, что не следует считать потерянным время, потра­ченное на предварительное обследование роста методом, описан­ным в § 2.2.

Поиск оптимальных условий роста крупных кристаллов облег­чается, если кристаллизатор снабжен измерителем пересыщения — переохлаждения (§ 4.4). В этом случае нахождение нужных пере­сыщений на разных этапах роста кристалла ведется таким же пу­тем, как описано выше, — по границе между внешне однородным и неоднородным ростом, но здесь мы уже можем действовать го­раздо увереннее, определяя числовые значения области пересы­щений, в которой растут кристаллы удовлетворительного качества.

**78**

В описываемом способе выращивания сложной задачей яв­ляется борьба с возникновением паразитических кристаллов. Еди­ничные или множественные паразиты могут появиться вскоре — в первые часы после начала роста основного кристалла — или по­явиться (появляться) по истечении более длительных сроков. В первом случае причины связаны с ошибками в постановке экс­перимента, во втором — с нарушением нормального хода кристал­лизации. Основные причины появления паразитов при постановке сводятся к следующим.

1. Попадание кристаллической пыли из воздуха при введении затравки в кристаллизатор. Для предотвращения этого работы с соответствующим сухим веществом должны проводиться либо в другом помещении, либо в вытяжном шкафу.
2. Плохое обмывание крышки, кристаллоносца и затравки.
3. Дефектность затравки — трещины и включения в ней, что приводит к отрыву от нее крупинок при выдержке кристалла в не-досыщенном растворе перед началом роста.
4. Недостаточное время или низкая температура выдержки раствора после определения температуры насыщения с помощью пробного кристалла.
5. Слишком большое начальное пересыщение, которое может быть следствием как испарения, ввиду плохой герметизации крис­таллизатора при выдержке раствора перед введением затравки, так и ошибки при определении температуры насыщения.

Если эти погрешности постановки сравнительно легко устра­нимы, то появление плавающих кристаллов или кристаллических пленок на поверхности кристаллизатора говорит за то, что необ­ходимо либо менять температуру начала процесса, либо даже как-то изменять аппаратуру. Если герметизация удовлетворительна, то появление плавающих кристаллов на поверхности является ре­зультатом переохлаждения поверхности раствора. Устранению переохлаждения поверхности способствует дополнительная тепло­изоляция крышки кристаллизатора либо даже специальный обо­грев ее.

Причины появления паразитических кристаллов по истечении суток и более после начала роста обычно следующие.

1. Единичные кристаллы, особенно если они появляются в од­них и тех же местах кристаллоносца или кристаллизатора из опыта в опыт, свидетельствуют о наличии трещин и царапин, в ко­торых даже при тщательном мытье посуды сохраняются остатки кристаллической фазы. Это происходит при использовании крис­таллизаторов, в которых было допущено высыхание раствора. В такие сосуды перед их использованием надо на несколько суток налить растворитель. Кристаллоносцы, имеющие сложную форму, вообще лучше хранить в растворителе.

**79**

1. Нарушение герметизации кристаллизатора, что обычно вы­зывает массовое запаразичивание.
2. Нарушение нормального движения кристаллоносца, приво­дящее к его вздрагиванию и выкрашиванию кристалла в контакте с ним.
3. Появление трещин в кристалле, выходящих на его поверх­ность (о причинах их см. в § 3.10).
4. Превышение допустимой скорости снижения температуры, что приводит к переходу раствора в лабильное состояние. Этому почти всегда предшествует порча кристалла, появление включе­ний, расщепление, рост в виде скелета, дендрита и т. д. Разу­меется, может действовать одновременно ряд причин, и устране­ние какой-либо одной из найденных причин не даст тогда ощути­мых результатов. В качестве способа борьбы с паразитами можно использовать такой подогрев, который обеспечивает более высо­кую температуру придонных частей раствора. Это достигается, в частности, если в использующемся, обычно жидкостном, термо­стате оставить такое количество воды, чтобы кристаллизатор был погружен в нее всего на 10—15 мм. В этом случае температура в кристаллизаторе будет несколько ниже температуры термостата. Последняя мера в общем не может считаться радикальной, так как уменьшение поверхности контакта кристаллизатора с термостатирующей жидкостью приводит к снижению стабильности тем­пературы в кристаллизаторе, что в свою очередь влияет на одно­родность кристаллов, а также резко увеличивает переохлаждение поверхности раствора.

Заметим, что описанные причины возникновения паразитиче­ских кристаллов являются общими для почти всех методов крис­таллизации.

Температуру в процессе выращивания снижают либо вруч­ную — один - два раза в сутки (желательно чаще, но на более ма­лые значения), в соответствии с подобранным режимом снижения, либо с помощью специальных устройств (§ 5.4), позволяющих уменьшать ее плавно и непрерывно. Автоматическое снижение температуры, разумеется, предпочтительнее ручного.

Кристаллизацию можно считать законченной по истечении су­ток с момента последнего снижения температуры. Затем кристалл извлекается из кристаллизатора (§ 4.7). Оставшийся раствор мо­жет быть вновь использован. Для этого в раствор добавляется ве­щество в количестве, равном массе полученного кристалла. Во время длительных опытов бывают заметные потери растворителя. Поэтому после зарядки кристаллизатора нужно измерить уровень раствора, а после окончания опыта и досыпки вещества долить растворитель до прежнего уровня раствора. После этого вновь определяют температуру насыщения и ведут процесс, как было изложено выше.

Даже в случае использования весьма чистых веществ много­кратное получение кристаллов из одного и того же раствора ведет к накоплению в нем примесей, которые рано или поздно начнут

**80**

заметно влиять на рост и качество кристаллов. Нужно суметь во­время уловить этот момент и полностью заменить раствор. Это замечание относится и к ряду последующих методов.

Описываемый метод широко применяется для получения крис­таллов из растворов, в том числе из раствора в расплавах солей. Этому способствует относительная простота метода и, по-види­мому, большая его освоенность по сравнению со многими другими.

С помощью этого метода выращивается ряд важных в промыш­ленном отношении веществ: дигидрофосфат калия, дигидрофосфат аммония, сегнетова соль, бифталат калия, алюмокалиевые квасцы и др.

В природе при снижении температуры растворов образуется, видимо, наибольшая часть всей массы кристаллов. При снижении температуры кристаллизуются горные породы из магмы, представ­ляющей собой, как уже говорилось в § 1.2, поликомпонентные рас­творы. При снижении температуры образуются кристаллы различ­ных минералов из растворов при самых разных температурах, в том числе и высокотемпературных (гидротермальных) раство­ров. При уменьшении температуры кристаллизуется лед, при па­дении температуры осенью и зимой растут кристаллы в соляных озерах. Заметим, что в последнем случае пересыщение создается также и за счет испарения, что рассматривается в следующем па­раграфе.

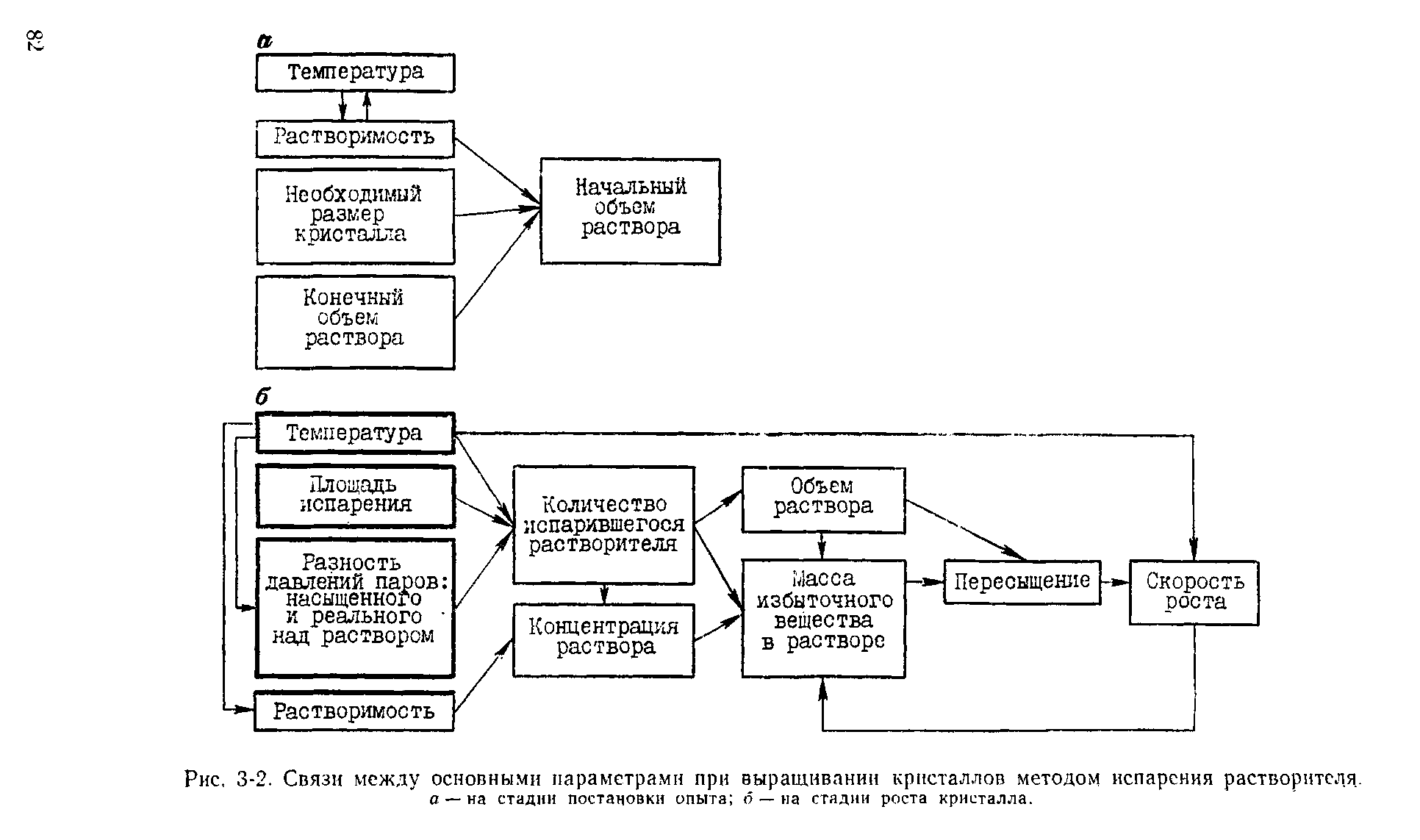
3.3. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИ ИСПАРЕНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ

Для создания избытка вещества здесь используются различия в скорости испарения из раствора растворенного вещества и рас­творителя. Поэтому главным требованием для использования этого метода является то, что давление равновесных (насыщенных) па­ров растворителя над раствором должно быть существенно больше давления равновесных паров растворенного вещества. Это требо­вание практически всегда выполняется для водных растворов ион­ных соединений, но не всегда реализуется для растворов органи­ческих соединений. Вторым общим требованием является превы­шение давления насыщенных паров растворителя над данным раствором сверх реально существующего давления паров раство­рителя в окружающей среде.

На рис. 3-2, *а* показано, какие параметры являются определяю­щими при постановке выращивания кристаллов по этому методу. Выбор температуры и растворимости взаимообусловлен, что отра­жают противоположно направленные стрелки между обоими ука­занными параметрами. Взаимосвязь между основными парамет­рами в процессе выращивания кристалла методом испарения изоб­ражена на рис. 3-2, *б.* Температура, площадь испарения раствора и разность упомянутых выше давлений определяют количество испарившегося растворителя.\* Произведение количества испарившегося

\* Вообще говоря, равновесное давление паров растворителя зависит от кон­центрации раствора, но здесь это несущественно, и соответствующая стрелка от­сутствует, так как концентрация раствора в течение выращивания почти не из­меняется.

81



растворителя на концентрацию раствора (в граммах на 100 г растворителя) дает массу избыточного вещества в растворе. От количества испарившегося растворителя зависит наличный объем раствора. Масса избыточного вещества, будучи отнесенная к объему раствора, определяет пересыщение. Рост кристалла при­водит к уменьшению массы избыточного вещества, т. е. и к умень­шению пересыщения.

Общие требования к устройствам для кристаллизации по этому методу следующие.

1. Кристаллизатор должен быть термостатирован. При слабой зависимости растворимости от температуры и в случае не очень высоких требований к качеству кристаллов нередко применяется пассивное термостатирование (§ 5.3), обеспечивающее отсутствие резких колебаний температуры. Оно не ликвидирует плавных, хотя, может быть, и значительных, ее изменений, которые не так опасны для кристалла. Дело в том, что при медленных колебаниях температуры, например в период ее повышения, пересыщение уменьшается. Но одновременно при повышении температуры уве­личивается скорость испарения, что препятствует уменьшению пе­ресыщения. При понижении температуры действуют обратные тен­денции. Таким образом, происходит частичная саморегулировка пересыщения. Однако всегда, когда есть возможность, следует ис­пользовать активное термостатирование (воздушные термостаты, например, или хотя бы сушильные шкафы).
2. Испарение раствора необходимо вести при изоляции рас­твора от пыли, находящейся в воздухе. Несоблюдение этого при­водит к появлению паразитических кристаллов.

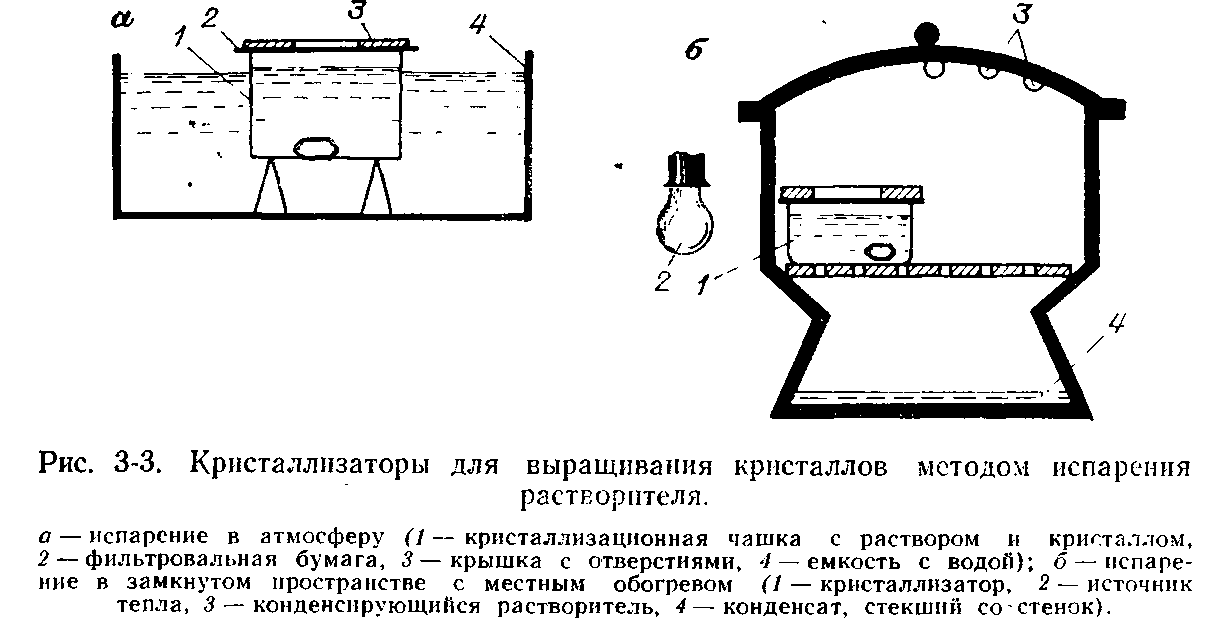
Выделим два варианта осуществления описываемого метода.

а) Испарение растворителя в атмосферу. Это один из простей­  
ших приемов получения кристаллов. Здесь необходимы: сосуд лю­  
бой формы, предпочтительно из стекла (стандартный кристалли­  
затор, стеклянная банка, колба), пыленепроницаемый фильтр —  
лист фильтровальной бумаги или кусок плотной ткани для пере­  
крытия отверстия сосуда и кусок шпагата, которым закрепляется  
фильтр. Фильтр можно прижать перфорированной крышкой или  
плоским кольцом. Щелей между фильтром и торцом отверстия ис­  
пользуемого сосуда не должно быть. Поэтому крышка должна  
быть плоской и не должна коробиться при увлажнении и нагреве.  
Если торец сосуда недостаточно плоский, его пришлифовывают.

На рис. 3-3, *а* показан такой кристаллизатор, помещенный в пассивный термостат.

б) Испарение растворителя в закрытом сосуде. Для использо­вания этой методики, помимо желания ускорить испарение, могут  
быть и другие причины. Первая — невозможность получения крис­талла вышеописанным путем, из-за того что равновесное давление  
паров растворителя над раствором меньше, чем реально существу­ющее в атмосфере. Растворы некоторых солей (например, Nal)  
поглощают из воздуха воду и разбавляются. Вторая — нежела­тельность испарения растворителя в атмосферу, из-за того что он

**83**



либо ядовит, либо имеет неприятный запах, огнеопасен или де­фицитен.

Для поддержания испарения в закрытом сосуде создают внутри него перепад давления паров растворителя. Это может быть сде­лано путем помещения в указанный сосуд какого-нибудь веще­ства, поглощающего пары используемого растворителя, как это делается в обычном эксикаторе, в который для поглощения водя­ных паров помещается концентрированная серная кислота или обезвоженный хлористый кальций. Если же вещество, поглощаю­щее пары, трудно подобрать (например, пары органических рас­творителей) или если стремятся к повышенной чистоте при крис­таллизации, так как поглотители паров сами испаряются и их пары поглощаются раствором, то можно организовать местный боковой подогрев кристаллизатора. На удаленных от него стенках сосуда идет конденсация паров, и конденсат в простейшем вари­анте этой методики стекает на дно сосуда (рис. 3-3, б).

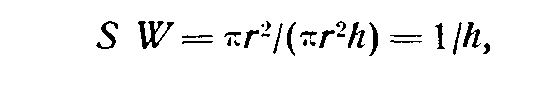
Методика постановки опыта при выращивании кристаллов по описываемому способу следующая. Вымешиванием или с использо­ванием табличных данных приготавливается раствор, насыщенный при выбранной температуре роста. Раствор перегревается на 8—10° С и заливается в чистый, можно мокрый, кристаллизатор. Если растворимость вещества сильно зависит от температуры, то кристаллоносец вводится в раствор, когда температура будет выше температуры роста на 2—3°С. Раствор можно заливать в кристал­лизатор, в котором уже находятся затравки. В этом случае, чтобы предотвратить их полное растворение, затравки следует помещать в углубления, высверленные в пластине из какого-либо инертного материала (фторопласт, оргстекло). Кристаллизатор закрывается заранее подготовленными фильтром, крышкой с отверстиями (или кольцом) и устанавливается в термостат или эксикатор. После установки кристаллизатора его нельзя переставлять, двигать,

**84**

наклонять, так как жидкость, смочившая стенки, может дать начало паразитическим кристаллам. Если затравка на стадии постановки сильно уменьшилась в размерах, кристалл может появиться из углубления лишь на вторые — третьи сутки. Поэтому не следует спешить с выводами о неудаче опыта.

Внешняя простота описанного метода не означает отсутствия трудностей при получении крупных однородных кристаллов. По мере испарения растворителя и высадки растворенного вещества возрастает концентрация в растворе всех примесей, коэффициент распределения которых меньше единицы. Так, при уменьшении объема растворителя вдвое почти вдвое увеличивается концентра­ция плохо входящих в кристалл примесей, и при сохранении ко­эффициента распределения соответственно почти вдвое увеличи­вается концентрация этих примесей в кристалле. Поэтому, в прин­ципе, нужно использовать специально очищенные вещество и растворитель. Можно, кроме того, вести получение небольших кристаллов из больших объемов раствора, с тем, чтобы в течение опыта несущественно изменялся объем раствора.

Пересыщение также изменяется в процессе кристаллизации. Изменение пересыщения зависит в первую очередь от скорости испарения. Скорость испарения единицы массы растворителя при прочих равных условиях зависит от поверхности жидкости в крис­таллизаторе *S.* Возникающий избыток растворенного вещества рас­пределяется в объеме раствора *W.* Скорость нарастания пересы­щения в отсутствие затравки пропорциональна *S/W.* Если взять, как это обычно делается, цилиндрический сосуд радиусом r, то пе­ресыщение, мало изменяющееся при большой высоте жидкости в нем, очень быстро увеличивается, когда жидкости остается не­много. Зависимость элементарна:



где *h* — высота столба жидкости. Поэтому опять-таки рационально вести кристаллизацию, пока изменение уровня невелико по сравне­нию с самим уровнем. (Между прочим, резкие различия в скоро­стях роста кристаллов и их огранки в пределах одной испаряю­щейся капли на предметном стекле связаны с неравномерностью нарастания пересыщения в разных участках капли).

Так как поверхность свободно растущего кристалла увеличи­вается во время роста, кристалл будет выбирать со временем все больше и больше вещества. Поэтому нарастание пересыщения в известной степени компенсируется увеличением поверхности рас­тущих кристаллов. Отсюда следует, что большая площадь крис­таллов (несколько затравок) обеспечит меньшие пересыщения, а следовательно, в общем и более высокое качество кристаллов. Понятно, что прирост каждого кристалла уменьшится по сравне­нию с тем, который был бы при наличии одной затравки.

Таким образом, важнейшие параметры, с помощью которых можно управлять здесь ростом кристалла, — это объем и поверх­ность раствора (т. е. отношение *S/W),* температура, давление па ров растворителя в окружающей среде, растворимость.

**85**

Однако интенсификация испарения с помощью изменения каких-либо из упомянутых параметров заключает в себе опасность запаразичивания, особенно серьезную в этом методе. Дело в том, что при вы­ращивании по этому методу в статическом режиме концентрация раствора сильно переменна от точки к точке. На поверхности рас­твора может создаться очень большое пересыщение, которое не успеет распределиться по остальному объему раствора. В резуль­тате на поверхности начнется самопроизвольное зародышеобразование.

Если нужно уменьшить испарение, т. е. вести опыт при мень­шем пересыщении, то либо увеличивают число листов фильтро­вальной бумаги, покрывающей кристаллизатор, либо уменьшают площадь отверстия (отверстий) в крышке, придавливающей бумагу.

Одно из обычных затруднений, встречающихся в этом методе, — ползучесть раствора по стенкам кристаллизатора. Поднимаемый капиллярными силами раствор кристаллизуется на стенках и дает начало паразитическим кристаллам. Для борьбы с ползучестью применяется обмазывание стенок кристаллизатора выше уровня раствора инертным веществом — парафином, воском и т. д. Однако нельзя забывать, что при повышенной температуре эти вещества могут, давая пленку на поверхности раствора, существенно затор­мозить испарение. Ползучесть затормаживается, если кристалли­зационный сосуд имеет наклонные внутрь стенки (заметим, что в этом случае переменна площадь испарения). Наблюдается связь между ползучестью и скоростью испарения. В связи с этим можно попытаться снизить скорость испарения. Ползучесть сильно зави­сит от кислотности раствора, что заметно проявляется, например, при кристаллизации KNO3. Поэтому можно также избавиться от ползучести, несколько меняя кислотность среды, если, конечно, это не отражается на качестве кристалла и не ведет к нежелательным химическим реакциям в растворе. Простой метод борьбы с ползу­честью и связанным с ней запаразичиванием предложил И. В. Иса­ков [1973]. В крышке кристаллизатора делается отверстие с диа­метром, существенно меньшим, чем диаметр кристаллизатора. В него плотно вставляется стеклянный цилиндр, нижний край ко­торого должен находиться на высоте нескольких миллиметров над поверхностью раствора. Цилиндр сверху закрывается так же, как кристаллизатор в других случаях в этом методе. В пространстве вокруг цилиндра над раствором давление паров становится близ­ким к давлению насыщения, испарение здесь затрудняется, и па­разитические кристаллы не возникают. Единственная погрешность этого технического решения задачи — необходимость поддержания указанного расстояния между цилиндром и раствором, чего без усложнения конструкции не добиться.

Простые варианты метода испарения удобны для получения небольших кристаллов, пригодных для исследования целого ряда их физических свойств. Этим путем выращивают визуально однородные

***86***

кристаллы многих соединений с хорошей растворимостью, таких как сернокислые соли магния, никеля, цинка, калия и др., некоторые нитраты, сегнетову соль и многие другие. Таким путем можно получить первые сведения об особенностях роста кристал­лов, вырастить первые затравки нового вещества.

В природе при испарении растворителя образуются кристаллы солей в солевых озерах, а также агрегаты кальцита в виде сталак­титов и сталагмитов в карстовых пещерах. В последнем случае мы имеем в основном снижение растворимости карбоната кальция за счет ухода из раствора углекислого газа.

В устройствах, предназначенных для промышленного выращи­вания кристаллов, используется активное термостатирование, а конденсат собирается и периодически с нужной скоростью выво­дится из кристаллизатора. Эти варианты кристаллизаторов носят название испарительных с регулируемым отбором. Трудности оценки необходимой скорости отбора растворителя для поддержа­ния постоянного пересыщения в отсутствие датчика пересыщения здесь остаются теми же, что и в других вариантах метода.

Прибор, описанный В. Ф. Парвовым [1964], обеспечивает дина­мический режим роста и возможность плавной регулировки ско­рости испарения растворителя. Заметим только, что на рисунке в этой статье водосборное кольцо имеет одинаковую высоту вну­треннего и внешнего краев. Чтобы избежать перелива конденсата наружу, внутренний край кольца должен быть несколько ниже внешнего. Способ кристаллизации при регулируемом испарении растворителя, примененный для вещества с обратной зависимостью растворимости от температуры (Li2S04\*H20), описан В.Н. Непом­нящей и др. [1961]. Там же даны способ вращения кристалла при его росте, а также удобная методика выращивания кристаллов в формах. Нужно отметить, что добавление раствора в кристалли­затор, описанное в этой статье, переводит данный способ выращи­вания в число стационарных методов получения кристаллов.

**3.4. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В УСЛОВИЯХ ВСТРЕЧНОЙ ДИФФУЗИИ**

В этом методе избыточная против равновесной концентрация вещества создается за счет химической реакции. Это возможно тогда, когда образующееся вещество имеет растворимость меньше, чем у исходных веществ. В качестве примеров приведем реакции:

CaCl2 + 2KF= ↓ CaF2 + 2KCl;

Pb (C2H302)2 + Zn = ↓ Pb + Zn (C2H302)2.

Движущая сила (§ 1.4) выражается приближенно в случае кристаллизации по химической реакции с образованием вещества *AnYm* следующим образом:

[*А*]*n* [*Y*]*m* = *П*Р.

Здесь *А* и *Y* — концентрации каждого из ионов

**87**

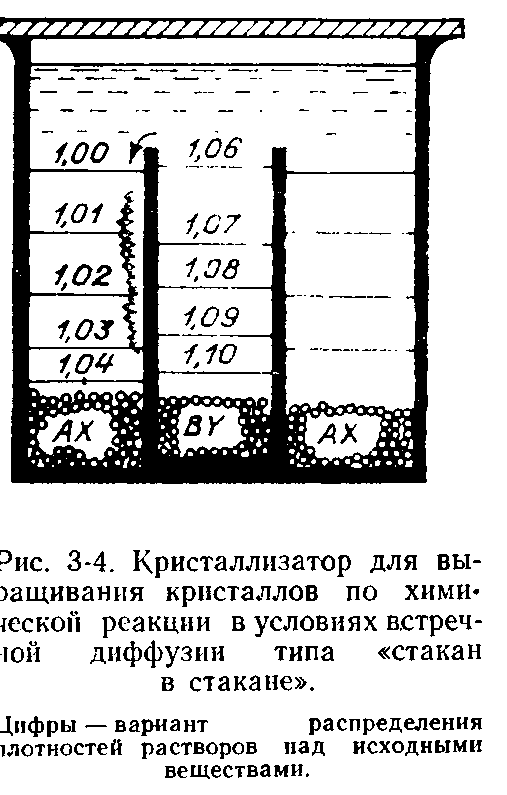
(рассматриваем наиболее распространенный случай — образование бинарного со­единения); *П*р — произведение растворимости; *п* и *т* — стехиометрические коэффициенты.

Обменные реакции с участием простых ионов идут с большой скоростью, лимитируемой практически только скоростью поступле­ния исходных веществ в зону реакции. Поэтому при простом слия­нии, а тем более перемешивании двух концентрированных раство­ров (пусть тех же СаС12 и KF), почти мгновенно проходящая реак­ция образования CaF2 приводит к образованию раствора этого ве­щества, по концентрации в сотни раз большей, чем концентрация насыщения. Вообще, малорастворимые соединения имеют очень большую ширину метастабильной зоны. Если же раствор дости­гает лабильной области, то происходит множественное зародышеобразование, приводящее к появлению мелкокристаллического, а то и коллоидного материала. Предотвратить это можно, либо существенно замедлив поступление исходных веществ в зону ре­акции, либо использовав растворы пониженной концентрации. Вто­рой вариант более прост, поэтому начнем с него. Для целого ряда физических исследований достаточно иметь кристаллы с разме­рами, не превышающими десятые и сотые доли миллиметра. Для получения таких кристаллов [Мошкин С. В. и др., 1980] требуется всего лишь чашка Петри с крышкой и пара стеклянных полосок толщиной 1 —1,5 мм. Приготавливаются две порции исходных рас­творов объемом по 5 мл с такой концентрацией, чтобы при их слиянии, т. е. на объем 10 мл, создавалось пересыщение, соответ­ствующее 300—500%, т. е. 3—5 концентрациям насыщения. Рас­творы сливаются в колбу, которая встряхивается 5—10 с, после чего раствор выливается в большую емкость чашки Петри (крышку) с положенными в нее заранее упомянутыми полосками стекла. Затем меньшая емкость, донной частью вниз, вводится внутрь большой и ставится на стеклянные полоски. Кристаллизация идет в растворе, находящемся в узкой щели между донными частями емкостей. Возникающие кристаллы способствуют быстрому сни­жению пересыщения и прекращению зародышеобразования. От­сутствие контакта раствора с воздухом также уменьшает вероят­ность возникновения зародышей сверх тех, которые возникли при смешении. Через несколько часов кристаллизация заканчивается, крышка вынимается, раствор осторожно сливается, а его остатки оттягиваются фильтровальной бумагой. Без извлечения кристаллов этот метод успешно используется для изучения под микроскопом особенностей кристаллизации, в частности, гипса.

Для получения более крупных кристаллов этот метод неприго­ден, и нужно переходить к обеспечению длительного и замедлен­ного поступления реагентов к месту роста кристаллов. Как это сделать?

Ознакомимся с процессами, идущими в простейшем варианте кристаллизатора (рис. 3-4), который не дает возможности полу­чить одиночные кристаллы, но зато позволяет понять ограничения этого метода. Возьмем два стакана с разными диаметрами и разной высоты,

**88**



поставим меньший внутрь большего, засыплем во вну­тренний и внешний стаканы исход­ные вещества АХ и BY соответ­ственно (А и В —катионы, X и Y — анионы). Осторожно, по стеклянной палочке с грибообразным утолщением внизу, чтобы струя вливаемого растворителя не приводила к силь­ному перемешиванию и быстрому растворению вещества, зальем ра­створитель в каждый по отдель­ности стакан до краев внутреннего. Потом аккуратно добавим порцию растворителя, чтобы растворы сое­динились. Закроем стакан куском стекла, а щели замажем пластили­ном. Этого достаточно, чтобы по­тери воды были совершенно нечув­ствительны (заметим, что так со­хранялись растворы без подпаривания в течение нескольких лет). Если все сделано правильно, в растворе не будет наблюдаться по­мутнения, обязанного появлению мельчайших кристаллов новооб­разования.

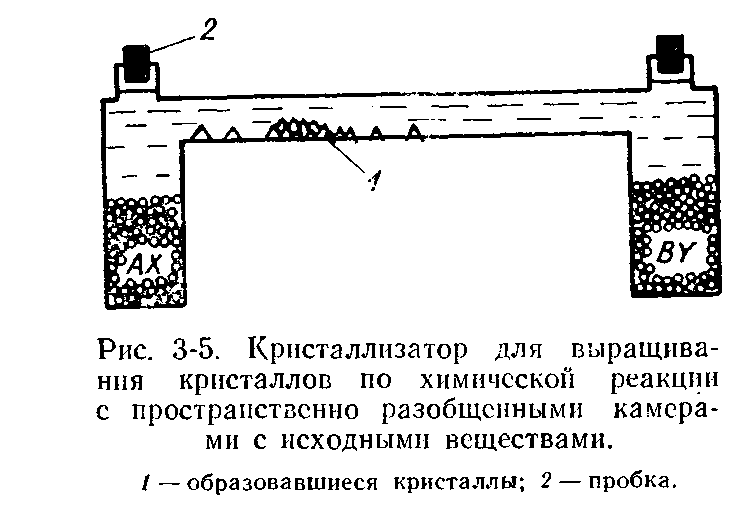
Первые изменения вне растворяющихся веществ заметны только через несколько часов или дней в зависимости от раство­римости веществ и высоты внутреннего стакана над уровнем ве­ществ.

Взаимодействие между компонентами в кристаллизаторе проте­кает следующим образом. Молекулярная диффузия приводит к возникновению градиентов концентрации по вертикали над подпиточным веществом. Градиент этот особенно велик при растворе­нии хорошо растворимых соединений. Иначе говоря, при раство­рении и диффузии веществ вверх в сосудах возникает некоторое распределение концентраций, которому соответствует, например, указанное на рис. 3-4 распределение плотностей раствора. Когда, как показано на рисунке, у края внутреннего стакана окажутся растворы с различными плотностями, начнется перетекание более плотного раствора во внешний стакан (см. стрелку). Неидеально ровные края и нестрогая горизонтальность внутреннего стакана приводят к тому, что обычно переток через край происходит в од­ном месте (на рисунке — слева). В районе встречи исходных рас­творов концентрация раствора по труднорастворимому веществу AY быстро возрастает, она достигает концентрации насыщения, за­тем раствор становится пересыщенным. Когда же раствор перей­дет в лабильное состояние, в нем начнутся самопроизвольное об­разование зародышей и их рост. В результате (в данном случае на внешней стенке стакана) сначала возникает в месте перетока

89

вертикальная полоска — корочка кристаллов AY. По достижении слоя жидкости с той же плотностью во внешнем стакане струйка растекается и смешивается со слоем раствора вещества АХ, что приводит к возникновению на стенках стаканов горизонтальных поликристаллических воротничков—друз кристаллов новообразо­вания. Возникновение зародышей происходит и на удалении от стенок. Поэтому на поверхность исходного вещества, пока идет процесс, будет оседать микрокристаллический осадок вещества AY, приостанавливающий растворение исходной соли АХ. Витающие в растворе микрозародыши, оседая в различных положениях на кристаллы, закрепившиеся на стенках, дают начало новым крис­таллам, и формируется более или менее равномерно зернистая корка.

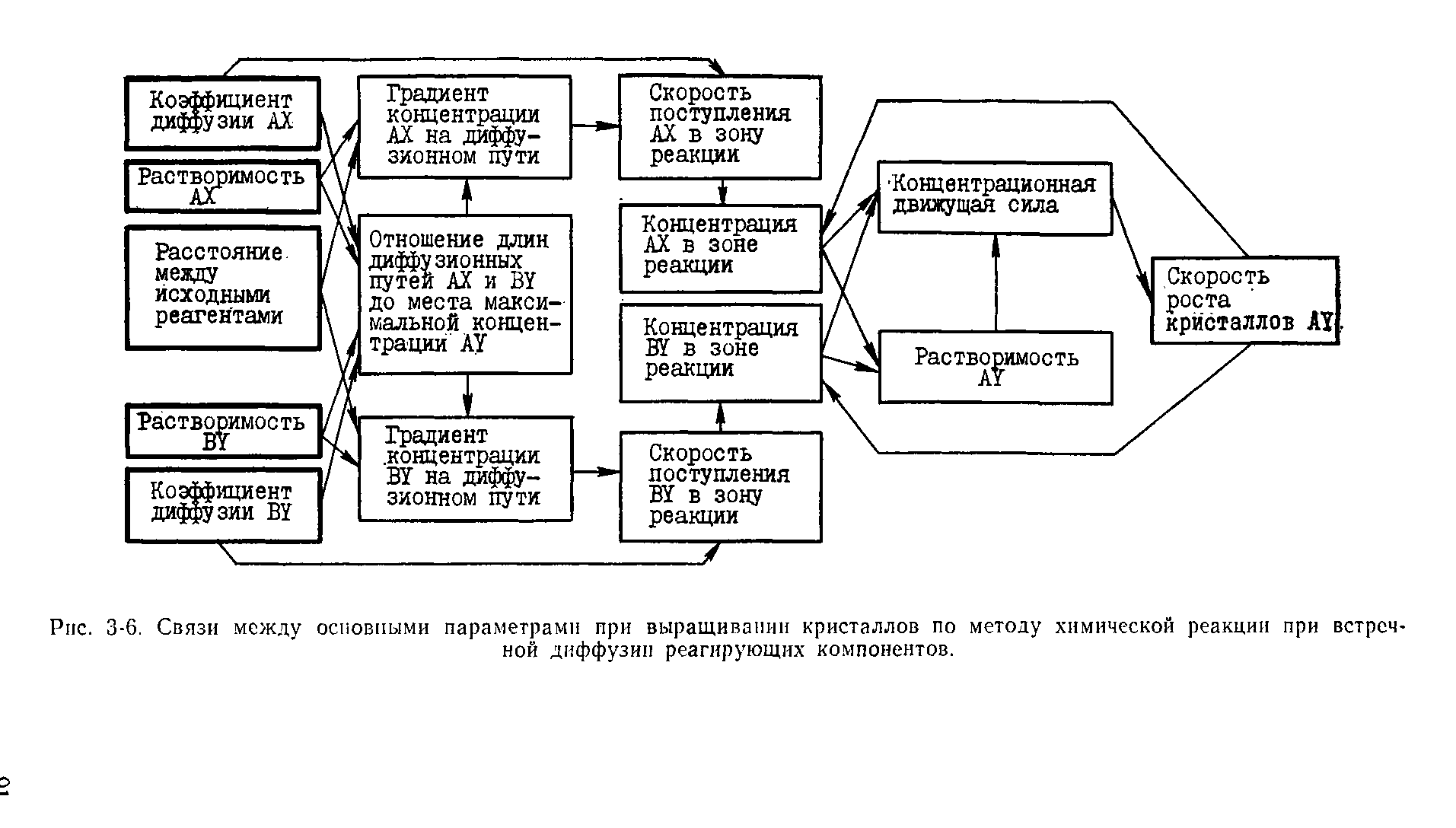
События, развертывающиеся в описываемом кристаллизаторе, довольно типичны для всех случаев протекания химических реак­ций в подвижной, маловязкой среде, в которой образующиеся за­родыши не закреплены. Успех борьбы с подвижностью зародышей и с образованием концентрационных потоков в значительной сте­пени определяет успех в получении монокристаллов этим методом.



Обычным средством для достижения этого служит использова­ние веществ, повышающих вязкость раствора в районе роста крис­таллов. С помощью таких веществ одновременно регулируется скорость поступления исходных веществ в зону реакции. Для ука­занных целей давно используют желатин и агар-агар. Однако наи­лучшие результаты, по утверждению Г. Гениша [1973] и судя по частоте использования, дает гель на основе метасиликата натрия. Массовое соотношение метасиликата натрия и воды должно быть равно примерно 1 : 2. Этот раствор следует защищать от контакта с атмосферой, чтобы избежать поглощения им углекислого газа. Гели на основе желатина содержат 5—20% этого вещества, на ос­нове агар-агара—1—5%. Гели пониженной плотности неэффек­тивны, а с увеличением плотности геля качество кристаллов мо­жет ухудшаться. При хорошо подобранной плотности геля крис­таллы растут во взвешенном состоянии, имея правильную форму. Заметим, что некоторые электролиты разжижают гели, приготов­ленные на основе органиче­ских веществ.

J90

Перейдем к анализу про­цесса в типичном варианте кристаллизатора, схемати­чески изображенном на рис. 3‑5. Сеть основных при­чинно-следственных связей изображена на рис. 3-6. Имея в виду удержать про­цесс в оптимальном интер­вале поступления вещества к кристаллам, т. е. вести его, не допуская слишком больших скоростей диффузии,



приводящих к массовому выпадению кристаллов, и слишком малых, неоправданно затягивающих про­цесс, выбирают длину кристаллизатора и исходные вещества с присущими им растворимостями и коэффициентами диффузии, зависящими от вязкости выбранной среды. Напомним (§ 1.6), что удельная скорость диффузии *υ = V/S* нормально к поверхности *S* определяется коэффициентом диффузии *D* и градиентом концентра­ции *dc/dx:*

*υ = V/S=-D(dc/dx).*

Удельная скорость диффузии через единицу поверхности *V/S* отождествлена с удельной (на единицу площади сечения) ско­ростью поступления вещества в зону реакции. Естественно, эта скорость определяется по отдельности для каждого компонента. Средний градиент концентрации на диффузионных путях — от мес­тонахождения исходных веществ до возникающих кристаллов — в установившемся режиме диффузии есть

*dc/dx* ≈*(c—c')/l,*

где *l* — расстояние от данного исходного вещества (пусть АХ) до максимального скопления кристаллов; *с* — концентрация этого ве­щества в растворе вблизи поверхности АХ, соответствующая его насыщенному раствору; *с'* — концентрация АХ в зоне реакции. Ввиду малой растворимости кристаллизующегося вещества значе­ние *с'* обычно ничтожно по сравнению с *с.* Поэтому можно при­нять, что *dc/dx* ≈c*/l,* а скорость поступления вещества в зону реак­ции *V/S* ≈*D(d/l).*

Если в этой формуле соответствующие величины выразить че­рез мольные единицы, то в случае стехиометрических коэффици­ентов *п=т=*1можно приравнять скорости поступления разных веществ друг другу и определить отношение длин диффузионных путей АХ и BY до места их встречи, где выделяется максимальное количество кристаллического материала:

*l*AX/*l*BY = DAX *Cax/(Dby C*By).

Из данной формулы следует, что образующиеся кристаллы бу­дут располагаться ближе к тому из реагентов, коэффициент диф­фузии которого меньше (при близости их растворимостей), а при близости коэффициентов диффузии — ближе к тому реагенту, рас­творимость которого меньше. Поэтому, если в качестве исходных взять вещества с резко различающимися растворимостями, то но­вообразовавшееся вещество может давать кристаллы прямо на по­верхности исходного, менее растворимого вещества. Так, при ре­акции между цинком и уксуснокислым свинцом кристаллы свинца растут на поверхности цинка. Мы упомянули соотношение раство­римостей в качестве решающего фактора для оценки места встречи диффундирующих веществ потому, что различия между коэффици­ентами диффузии различных веществ, в общем, лежат в пределах одного порядка, тогда как растворимости могут различаться очень значительно.

**92**

Нарастание возникающих кристаллов на поверхности исходных веществ обычно нежелательно. Их часто нелегко отделить от ис­ходного вещества, и, что более важно, возникшее химическое со­единение препятствует доступу растворителя к поверхности исход­ного вещества, замедляя реакцию порой вплоть до ее прекращения.

По мере хода реакции в растворе накапливается второй про­дукт реакции (ВХ), обычно более хорошо растворимый. Если рас­творимость его велика, то он как-то изменяет растворимость AY и, кроме того, адсорбируясь, входит в нарастающих количествах, пусть небольших, в кристаллы AY. Это делает метод нестационар­ным. Однако он становится существенно более стационарным, если ВХ выделяется в виде самостоятельной твердой фазы. Очевидно, что это произойдет тем быстрее, чем меньше его растворимость. Так, если в раствор медного купороса поместить кристаллы каль­цита, то на его поверхности очень скоро появляются и сферолиты малахита, и кристаллы гипса (кстати, эпитаксично нарастающие на кальцит).

Варианты технического оформления метода обычно просты, но многообразны. Многие из них описаны Г. Генишем [1973] и К.-Т. Вильке [1977]. Наиболее употребительны стандартные U-образные трубки, в которые на 3/4 высоты заливается гель, а после его застывания на его поверхность в разные колена трубки засы­паются и заливаются небольшим количеством воды исходные ве­щества. После герметизации трубка закрепляется в вертикальном положении, и постановка опыта завершена. Если затем кристаллов возникает много, это означает, что длина трубки мала или велики растворимости исходных веществ. Из анализа процесса должно быть ясно, что общее изменение диаметра трубки бесполезно. Од­нако сужение трубки в районе диффузионных путей одного или обоих веществ является средством регулирования скорости по­ступления вещества в зону реакции. Вещества особо труднорас­творимые (PbS, BaSО4 и т. п.) удается выращивать при очень ма­лых скоростях роста, и для уменьшения скоростей поступления веществ в реакционную зону требуются трубки большой длины, измеряемой десятками сантиметров.

Если кристаллы не появились через одну - две недели, то, ви­димо, малы растворимости исходных веществ или слишком длинен диффузионный путь. В такую трубку следует залить гель, скажем, до половины ее высоты.

Можно воспользоваться и прямыми трубками. В этом случае гель заливают в вертикальную трубку, нижний конец которой упи­рается в резиновый лист или закрыт резиновым колпачком. После застывания геля часть его извлекается из противоположных концов и в освободившиеся камеры помещаются исходные реактивы и рас­творитель. Герметизацию лучше проводить не с помощью пробок, которые довольно часто выдавливаются при изменении темпера­туры в комнате, а с помощью тех же резиновых колпачков. Заме­тим, что в качестве гелеобразователя можно использовать и про­мытую глину. Очевидный ее недостаток — непрозрачность, достоинство — доступность и довольно высокая химическая инертность.

93

Есть опасность также захвата глины кристаллом. Однако ее не­достатки становятся несущественными, если глиняные пробки нужны лишь на диффузионных путях для эффективного уменьше­ния скорости диффузии.

Помимо упомянутых способов управления процессом, можно еще указать на возможность подогрева одного из концов трубки, где требуется повысить растворимость. Это невозможно для обыч­ных гелей из-за потери ими прочности при повышении темпера­туры, но вполне возможно для кристаллизаторов с глиной.

Не должно быть неожиданным, что формы, размеры и качество кристаллов, выделяющихся вдоль трубки, оказываются разными. Вдоль трубки различны содержания вещества, и их влияние может сказываться очень резко, как это, например, было обнаружено при изучении роста кристаллов SrSО4 в кристаллизаторе, диффузион­ный канал которого представлял собой щель сечением 1X20 мм. Такой кристаллизатор можно помещать на столик микроскопа и следить за происходящими в нем изменениями по длине кристал­лизатора и во времени, что важно для моделирования генезиса минералов.

Размер кристаллов, получаемых этим методом, составляет от долей до 10 мм, а с использованием пересадки кристаллов из од­ного кристаллизатора в другой — и больше. Однако последняя операция сопряжена с нарушением нормального хода процесса роста. Из необычных способов управления процессом следует упо­мянуть способ Я. Кашпара и др. [1965 г.], которые регулировали скорость диффузии компонентов с помощью разности электриче­ских потенциалов.

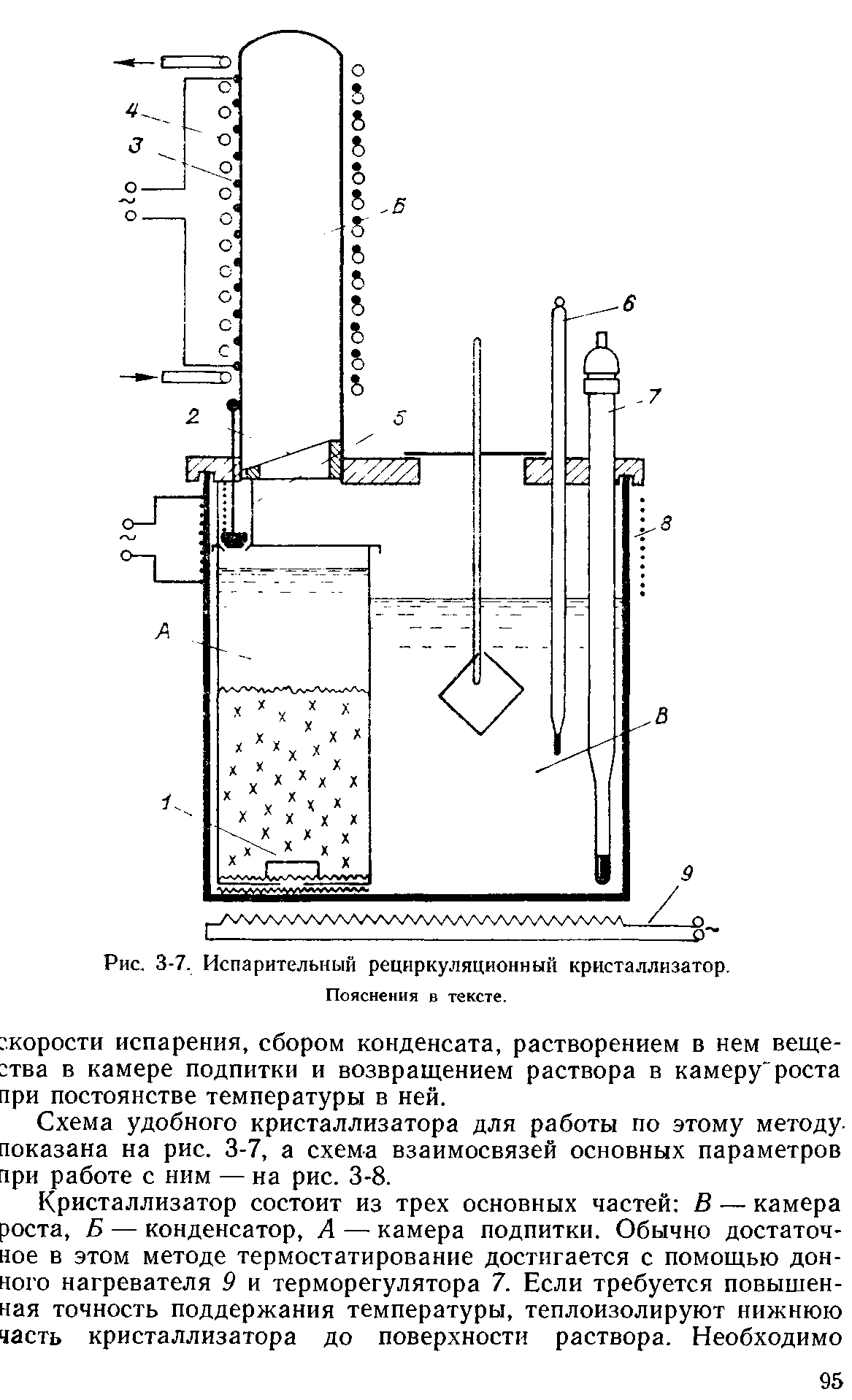
Довольно большой перечень веществ, в том числе и аналогов многих минералов (кальцит, целестин, гипс, флюорит, цеолиты и многие другие), которые можно выращивать этим методом, обу­словливает возрастающий интерес к нему, что позволяет надеяться на разработку методик получения кристаллов и более крупных, чем обычно получают этим методом. Здесь большое поле для ини­циативы в создании новых вариантов кристаллизаторов и методик.

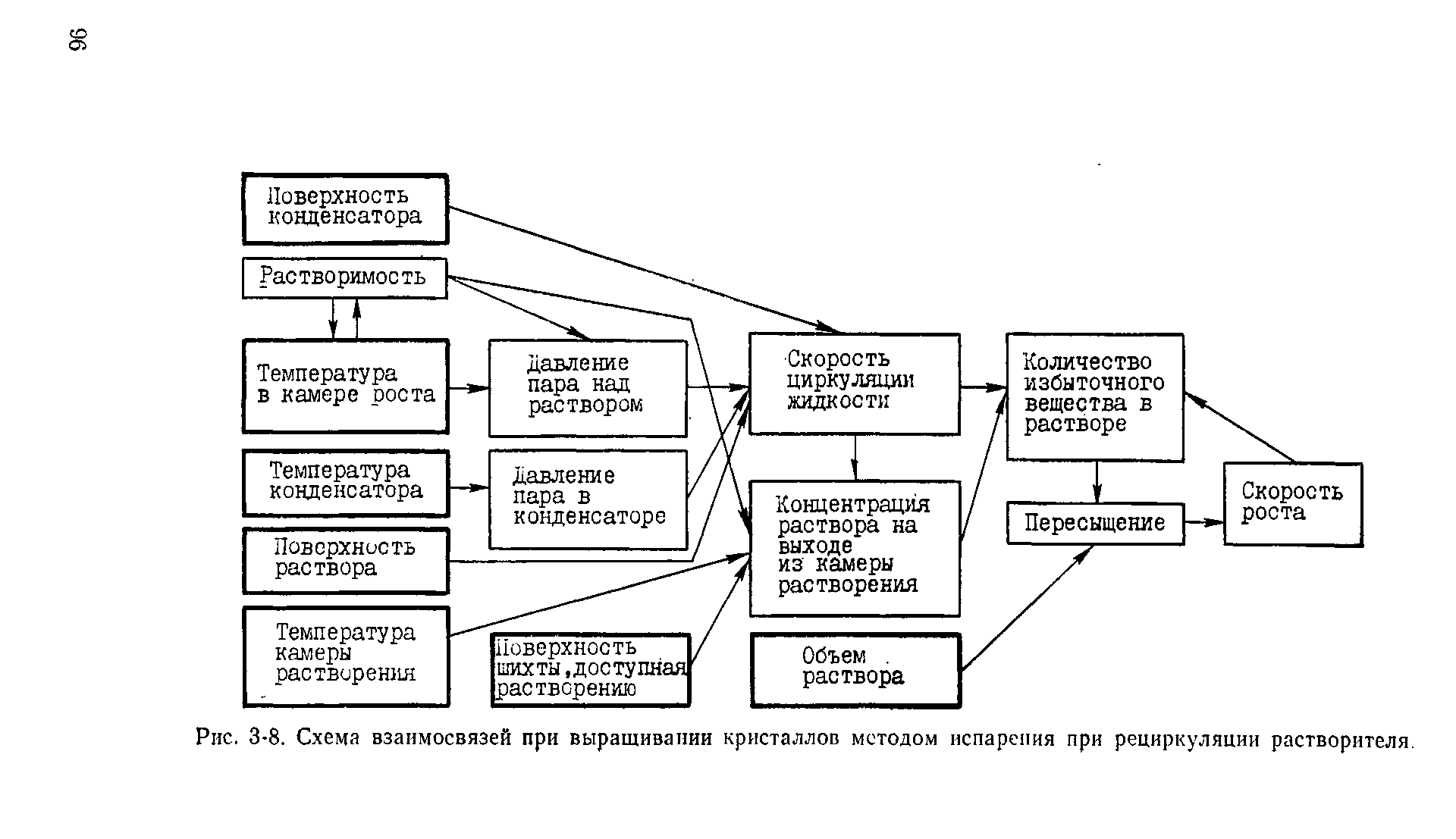
Кристаллизация при химической реакции широко распростра­нена в природе, и в частности при метасоматозе (реакции замеще­ния), в результате чего новообразующийся минерал развивается по исходному минералу (замещает его). Реакция разыгрывается в тонкой пленке раствора на контакте между старым и новым ми­нералом.

**3.5. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИ РЕЦИРКУЛЯЦИИ РАСТВОРИТЕЛЯ**

Пересыщение в этом методе, как и в методе испарения раство­рителя, описанном в § 3.3, создается за счет разности в скорости испарения растворенного вещества и растворителя. Стационар­ность процесса, т. е. постоянство пересыщения и температуры, а следовательно, и скорости роста, обеспечивается регулированием

**94**





иметь повышенную температуру придонной части кристаллизатора, особенно в месте выхода раствора из подпиточной камеры. По­этому нежелательно применение общего жидкостного термостата, при использовании которого выполнить указанное требование за­труднительно.

Конденсатор представляет собой цилиндр, на внешней поверх­ности которого наматывается трубка *4* (из резины, полихлорви­нила или меди) для протекания воды из водопровода, а в проме­жутках между витками трубки укладывается проволока нагрева­теля *3.* Такая конструкция теплообменника обеспечивает возмож­ность регулировать скорость конденсации в широком интервале температур без применения дополнительного термостата. Для охлаждения достаточно небольшой струйки воды с постоянным на­пором. Суточные колебания температуры в воде при постоянном протекании незначительны. Питание нагревателя конденсатора ре­гулируется с помощью трансформатора, включаемого через стаби­лизатор. Если использовать проток воды нежелательно, можно применить водяную рубашку без протекания воды, температура которой также регулируется с помощью тока стабилизированного напряжения.

Внутри конденсатора, в нижней его части, плотно укреплено тефлоновое кольцо *2* (например, с резиновым уплотнением), имею­щее скошенный верх и наружную фаску для стока конденсата к одному краю цилиндра. Под местом стока конденсата распола­гается измеритель скорости циркуляции 5. Он представляет собой отрезок бюретки с суженным нижним концом. Через крышку крис­таллизатора проходит стеклянная палочка, на нижнем конце ко­торой закреплена пробка для закрывания отверстия в бюретке на время измерения скорости циркуляции растворителя.

Растворитель из бюретки поступает в камеру подпитки, где он по мере движения через шихту насыщается веществом (заметим, что температура в камере растворения, указанная на рис. 3-8, от­вечает температуре в нижней части камеры). Далее раствор по­падает под плоский колпак *1* (типа чашки Петри), стоящий на слое стеклоткани, где температура повышена в силу близости на­гревателя и малой подвижности раствора. Здесь начинается рас­творение частиц вещества, захваченных потоком жидкости. Затем раствор проходит через отверстие в дне камеры растворения и по­падает в поры стеклоткани, находящейся под дном камеры, где температура еще выше и где сохранившиеся частички вещества должны окончательно раствориться. Далее перегретый раствор, попадая в камеру роста, смешивается с основной массой раствора.

Нагреватель *8* служит для предотвращения конденсации на стенках камеры роста и интенсификации рециркуляции. Крышку кристаллизатора следует делать толстой, из материала малой теплопроводности для уменьшения бесполезной конденсации рас­творителя и на ней. На рис. 3-7 не показана трубка диаметром 15—20 мм, которая, проходя через крышку кристаллизатора и крышку камеры подпитки, служит для добавления шихты

**97**.

Из-за медленности диффузии растворяющегося вещества жид­кость в камере подпитки над веществом представляет собой почти чистый растворитель, плотность которого всегда ниже, чем у рас­твора. Поэтому уровень раствора в камере подпитки распола­гается несколько выше, чем в камере роста.

Перед постановкой опыта нужно определить некоторые харак­теристики конкретного кристаллизатора. В него наливают до ра­бочего уровня растворитель и выдерживают несколько суток при предполагаемой рабочей температуре. В начале и в конце времени выдержки отмечают уровень жидкости (можно по шкале термо­метра *6)* и оценивают потерю растворителя, т. е. степень негерме­тичности кристаллизатора. Это полезно знать вообще и особенно при работе с токсичными веществами. Последнее относится как к растворителю, так и к растворенному веществу, так как в парах, наряду с растворителем, переносятся в некоторых случаях и зна­чительные количества растворенного вещества. Во время этой вы­держки строят также графики зависимости скорости рециркуляции от мощности обогрева и скорости протока воды в холодильнике конденсатора.

Давление паров над чистым растворителем выше, чем над рас­твором. Поэтому найденные скорости рециркуляции несколько выше тех, когда в кристаллизаторе находится раствор. Но эти дан­ные полезно иметь как эталонные. Они облегчат выбор оптималь­ных режимов кристаллизации.

Во время той же выдержки проверяется точность и надежность системы термостатирования.

Последовательность операций при постановке опытов по выра­щиванию кристаллов следующая. Приготавливается раствор, на­сыщенный при температуре кристаллизации (пусть 60°С), в таком объеме, чтобы после его заливки в кристаллизатор уровень рас­твора был на 30—40 мм ниже края камеры растворения. Темпе­ратура в тщательно вымытом (можно влажном) кристаллизаторе поднимается приблизительно до той же температуры. Перегретый на 5—8° С раствор заливается в кристаллизатор. Через трубку для засыпки шихты в камеру растворения загружается не слишком мелкозернистое (не пылеватое) вещество, иначе раствор будет с трудом просачиваться через него. Для таких веществ нужны иная, возможно, более сложная конструкция камеры растворения, или засыпка небольшим по толщине слоем, или помещение его в камеру растворения в мешочках из стеклоткани. Количество ве­щества должно быть как минимум в 1,5 — 2 раза больше размера ожидаемого кристалла.

После заливки раствора и заполнения камеры растворения ве­ществом температуру в конденсаторе и на стенках камеры роста выше уровня раствора повышают до прекращения конденсации. Если есть возможность, отбирают порцию раствора и определяют по ней температуру насыщения. Если нет такой возможности, то температуру в кристаллизаторе повышают на 2—3°С и в него вво­дят вымытый пробный кристалл. Прямо в кристаллизаторе по способу, описанному в § 4.4,

**98**

проводят определение температуры насыщения. При этом из-за отсутствия рециркуляции и существен­ной изолированности подпиточного вещества концентрация в ка­мере роста сколько-нибудь существенно не изменяется. По оконча­нии определения температуры насыщения температуру в кристал­лизаторе повышают выше температуры насыщения на 2—3°С, пробный кристалл извлекают и на его место вводят сполоснутую водой и подогретую затравку. Затем температуру в кристаллиза­торе снижают на какое-то небольшое значение ниже температуры насыщения, и затравка регенерирует. После регенерации затравки можно включать движение кристаллоносца.

Учитывая то, что с началом рециркуляции из камеры растворе­ния поступает практически насыщенный раствор, и зная зависи­мость скорости рециркуляции от условий в конденсаторе, а также зная зависимость скорости роста от пересыщения, можно рассчи­тать и задать необходимую скорость рециркуляции. Ясно, что с увеличением размера кристалла поддержание постоянства ли­нейной скорости его роста требует увеличения скорости рецирку­ляции. Увеличение скорости рециркуляции производят периоди­чески, пусть грубо, на основании оценки размеров кристалла.

Перед извлечением выросшего кристалла температуру конден­сатора поднимают до прекращения конденсации, а температуру в камере роста увеличивают на 2—3°С выше температуры насы­щения.

Если кристалл получен удовлетворительный, то в раствор можно вводить новую затравку, ориентируясь на тот же режим роста. Однако трудно рассчитывать на успех первой постановки. Возможно, потребуется заново определить скорость рециркуляции в зависимости от теплообмена в конденсаторе. Заметим, что изме­рение скоростей конденсации во время опыта не приводит к срыву процесса.

Если во время опыта произошло запаразичивание из-за чрез­мерно большого пересыщения, то лучше всего поднять на 2—3°С температуру в кристаллизаторе, прекратить рециркуляцию, урав­няв температуру конденсатора и раствора, извлечь кристалл и ввести вместо него мешалку. После растворения паразитических кристаллов вновь определяют температуру насыщения и начинают выращивание нового кристалла.

Описанный метод пригоден для выращивания крупных моно­кристаллов разных веществ в широком диапазоне значений рас­творимости, что может оказаться особенно ценным для таких со­единений, которые имеют сравнительно низкие растворимости, а также обратную зависимость растворимости от температуры и малые температурные коэффициенты.

Описанные особенности кристаллизатора: широта примени­мости, возможность проведения многократных циклов выращива­ния, удобство измерения и коррекции скорости рециркуляции, от­носительно небольшие размеры, постоянство температуры и, нако­нец, возможность поддержания сравнительно постоянного пересыщения

**99**

— делают этот метод удобным в лабораторных условиях. Прибор, основанный на том же принципе, что и описанный в этом параграфе, был предложен А. Г. Карпенко и др. [Кристал­лизатор. .., 1961]. Его отличает отсутствие специального конденса­тора (растворитель конденсируется на выпуклой крышке кристал­лизатора) и несколько другая конструкция камеры растворения. Этот кристаллизатор был в дальнейшем усовершенствован Дж. Л. Сэмпсоном и М А. Ди-Пьетро [1963].

**3.6. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИ ТЕПЛОВОЙ КОНВЕКЦИИ РАСТВОРА**

Если поддерживать различие в плотности раствора в разных его участках постоянным, то процесс естественной конвекции в жидкости становится постоянным. Его можно использовать для переноса вещества к растущему кристаллу.

Разность плотностей в растворе образуется благодаря раз­ности температур или концентраций или той и иной вместе. Повы­шение температуры ведет к уменьшению плотности, повышение концентрации, как правило, к ее увеличению. Поэтому совместное изменение *t и с,* что происходит при одновременном повышении температуры раствора и растворении в нем вещества, может при­водить в разных случаях к тому или к другому результату. По­этому же имеется два разных варианта конвективного переноса вещества для роста кристалла, в зависимости от преобладания одного из двух названных факторов. Здесь описывается метод пе­реноса вещества за счет тепловой конвекции, т. е. тот случай, когда ведущим является уменьшение плотности за счет тепло­вого расширения жидкости. В нижней части кристаллизатора (рис. 3-9) располагается вещество для подпитки (шихта), а в верхней — кристалл, и создается температурный перепад с бо­лее высокой температурой в нижней части. Шихта растворяется, и вещество вследствие тепловой конвекции переносится в более холодную часть, где раствор переохлаждается и отдает избыточ­ное вещество растущему кристаллу, после чего возвращается в зону растворения.

Рассмотрим некоторые особенности «простой» конвекции жид­кости, прежде чем переходить к описанию более сложного процесса ее переноса с участием растворения и кристаллизации. За основу примем процессы переноса, идущие в вертикальной трубке с вер­тикальным же градиентом температур.

Пусть градиент температур, начиная с нулевого, постепенно на­растает во времени. В такой системе возникает неравновесное рас­пределение плотностей. Однако из-за наличия вязкости движение начинается лишь по достижении некоторого минимального пере­пада плотностей. Иначе говоря, жидкости обладают пусть неболь­шим, но конечным сопротивлением сдвигу. Начавшееся при малых градиентах плотности движение имеет так называемый ламинар­ный— параллельноструйчатый характер. При хорошем термостатировании

**100**

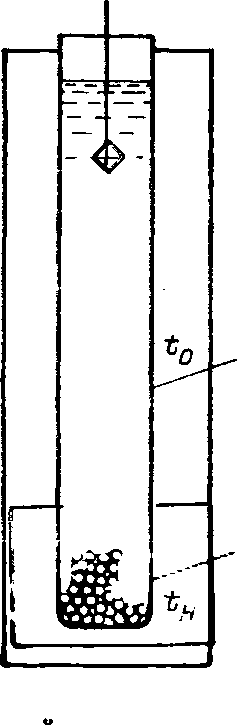


Рис. 3-9. Схема прибора для кристаллизации при тепловой

конвекции раствора.

/ — камера роста с кристаллом; *2-* камера растворения с шихтой; *tn* и *t0* — соответственно температура термостатов нагрева и охлаж­дения.

восходящий и нисходящий потоки при­жаты к стенкам и идут довольно строго верти­кально. При этом вдоль всей области их контакта имеет место захват части струек из восходящего потока в нисходящий и происходит их перемеши­вание. Отсюда становится ясным, что эффектив­ность переноса вещества может быть существенно повышена при разобщении этих потоков либо пе­регородкой, либо организацией конвекции в О-образном контуре при горизонтальном перепаде тем­ператур.

Из-за частичного перемешивания потоков скорость движения жидкости кверху падает и в при­поверхностных слоях может даже возникнуть застойная зона.

Нарастание температурного перепада приводит к появлению неупорядоченного, хаотического (турбулентного) движения жид­кости. Оно характеризуется распадом жидкости на отдельные об­ласти — вихри, внутри которых сохраняется ламинарное движение. Эти вихри распадаются и возникают вновь на разных уровнях в трубке. Температура в движущейся так жидкости существенно изменяется от одного вихря к другому, но мало изменяется в пре­делах одного вихря. Между ламинарным и турбулентным режи­мом течения есть переходный режим, характеризуемый тем, что в столбе жидкости возникает устойчивое расслоение на «малые контуры конвекции» с горизонтальными границами между ними. Внутри этих участков движение ламинарное и температуры до­вольно близки и постоянны. От слоя к слою изменения температур значительны.

Так как температура снижается по мере движения раствора вверх, то теплоотдача в окружающую среду уменьшается и наряду с уменьшением скорости течения в направлении снизу вверх умень­шается температурный градиент. Поэтому в одном и том же со­суде могут наблюдаться разные режимы движения: внизу — тур­булентный, выше — ламинарный.

Ламинарный режим переноса как более стабильный для выра­щивания кристаллов предпочтительнее. Однако и он в стандарт­ном варианте кристаллизатора (вертикальная трубка) дает замет­ные колебания температур. Дело в том, что вариации распределе­ния температур в термостатах, в которых теплоноситель специ­ально не перемешивается, могут приводить к изменению путей подъема и опускания жидкости в кристаллизаторе, и, таким обра­зом, колебания температуры в данной точке кристаллизатора бу­дут больше, чем в термостате.

101

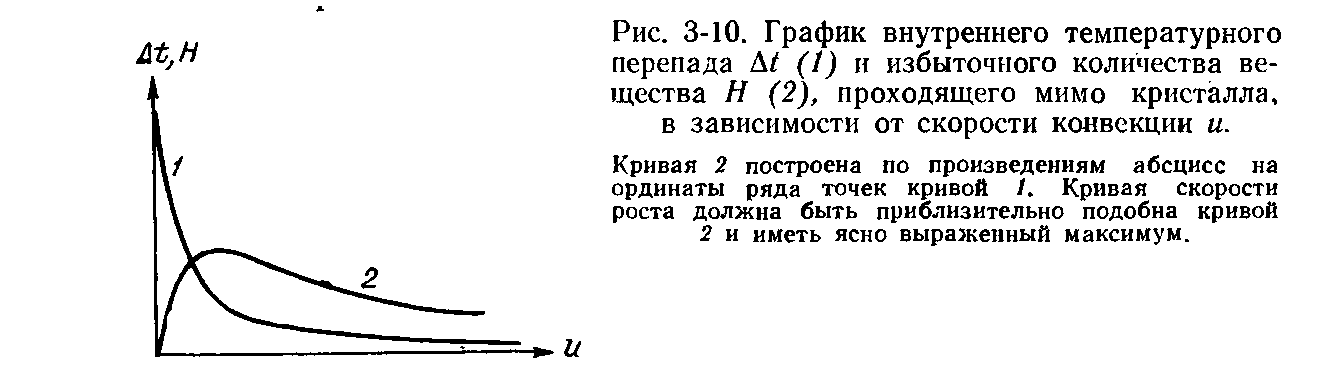
Как видно из изложенного, картина свободной конвекции в вер­тикальной трубке сложна, она еще недостаточно изучена, и зара­нее сказать, какова она будет в данном растворе при данных усло­виях, довольно трудно. Дальнейшие подробности о свободной кон­векции— в работах Г. А. Остроумова [1952 г.], Э. И. Славновой [1961, 1963], И. Шмида и Ф. Соммера [1967], А. Н. Ковалевского [1975]. Так как в известных нам работах свободная конвекция изучалась в отсутствие шихты и с подогревом только нижнего торца трубки, важность такого рода исследований для нас ограниченна.

Проста и устойчива картина ламинарных потоков в наклонных и горизонтальных трубках. Поток из области нагрева идет вдоль верхней стенки трубки и возвращается вдоль нижней. Использо­вание слабо наклоненных трубок в качестве кристаллизаторов можно рекомендовать, но с этим сопряжены некоторые неудобства при зарядке веществом, введении кристаллоносцев и организации их движения; сильно наклоненные и горизонтальные трубки также неудобны в связи с резко возрастающей опасностью запаразичи-вания стенок. Поэтому на таких трубках мы здесь не останавли­ваемся.

Температуры в трубке всегда отличаются от температур сна­ружи из-за конвекционного перемешивания раствора. Поэтому вы­деляют:

* внешний температурный перепад — разность температур между термостатом нагрева и термостатом охлаждения;
* внутренний температурный перепад — разность между сред­ними температурами у шихты и около кристалла;
* градиент температуры — изменение температуры на еди­ницу длины кристаллизационной трубки. Градиент температуры — величина векторная. Она различна для разных точек и для разных направлений в кристаллизаторе.

Очевидно, что внутренний температурный перепад из-за пере­мешивания раствора меньше, чем внешний. Внутренний перепад тем меньше, чем больше скорость конвекции (рис. 3-10). Важно обратить внимание на то, что разные теплоносители, используемые в термостатах, существенно различаются по интенсивности тепло­передачи. Так, теплообмен с водяной рубашкой несравненно боль­ше, чем с воздушной. Чем больше теплообмен с термостатами, тем ближе внутренний температурный перепад к внешнему и тем больше скорость конвекции.

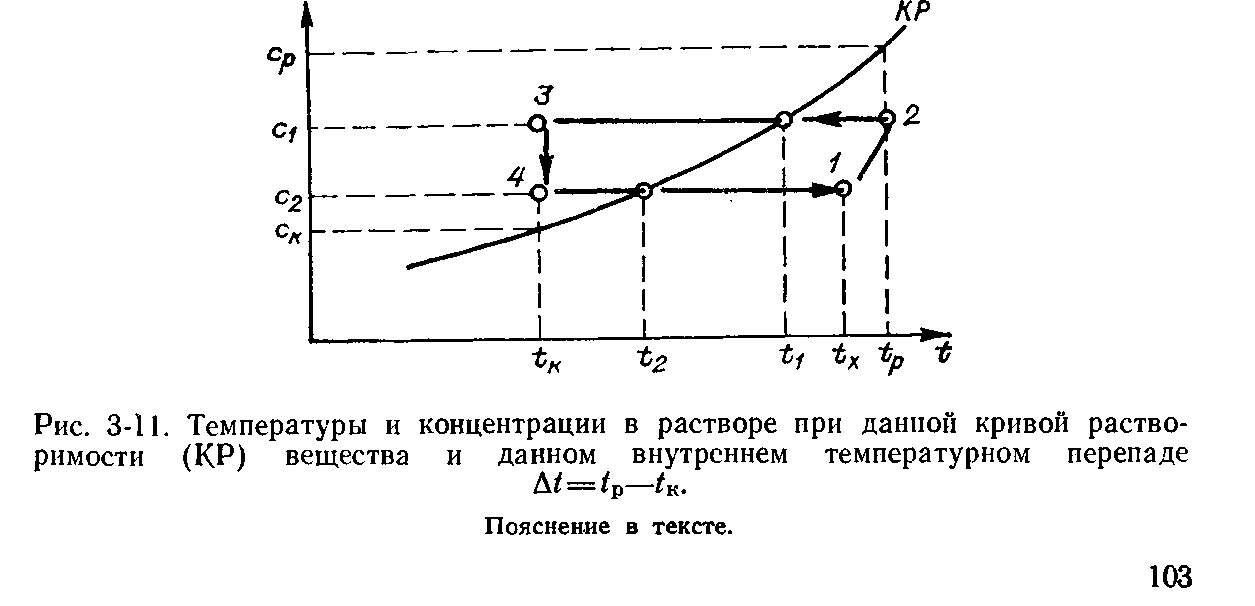


**102**

Когда на дне вертикального кристаллизатора находится рас­творяющееся вещество, конвекционная картина усложняется. Те­перь на плотность жидкости помимо температуры влияет и концен­трация растворяющегося вещества. Если прогревать раствор только через шихту (границу между термостатами нагрева и охлаждения расположить на уровне шихты) и если при этом темп увеличения плотности за счет растворения окажется больше темпа уменьшения плотности за счет нагрева, раствор у поверхности шихты окажется тяжелее, чем вышележащая жидкость. В этом случае конвекции не происходит и выращивание кристаллов делается практически невозможным. Вообще, чем больше раство­римость вещества, его температурный коэффициент растворимости, его плотность, тем больше вероятность расслоения раствора. Это расслоение проявляется иногда очень резко — вплоть до образо­вания видимых горизонтальных границ, различимых из-за суще­ственной разницы в показателях преломления контактирующих растворов (пример — квасцы). Благодаря расслоению образуются малые контуры конвекции, каждый из которых замкнут в пределах зон растворения и роста. Обмен веществом между ними невелик.

При соблюдении двух условий в подавляющем большинстве случаев возможно устранение указанного препятствия для конвек­ционного обмена. Первое — зарядка кристаллизатора раствором, близким к насыщению при температуре роста кристалла, и вто­рое — установление границы между термостатами выше уровня шихты. В этом случае раствор в конвекционном контуре нагре­вается, однако его концентрация остается меньшей, чем непосред­ственно над шихтой. Следовательно, уменьшение плотности в кон­туре за счет нагрева еще преобладает над увеличением плотности за счет возрастания концентрации.

Рассмотрим изменения температуры и концентрации, происхо­дящие в некоторой порции раствора за время одного цикла ее движения от растворяющегося вещества к кристаллу и обратно (рис. 3-11). Начнем с нижней точки конвекционного контура



(точка *1).* Нагрев раствора до температуры *tx* происходит за счет теплообмена с окружающей средой через стенки сосуда по мере опускания раствора вниз. Частичное вовлечение в конвекцию за счет сил вязкого трения нижележащего (у поверхности шихты) слоя насыщенного раствора, а также диффузионный обмен с этим слоем повышают среднюю концентрацию раствора до *с*1*.* При этом дополнительно несколько повышается температура раствора. Кон­центрация *с*1ниже концентрации *с*р, соответствующей насыщению при *t*р. Отношение *c*1/*c*p = *K*1<l назовем коэффициентом извлече­ния вещества из шихты. Итак, состав раствора смещается в точ­ку *2.* Далее по мере движения раствора вверх по трубке темпера­тура его снижается. Минуя температуру насыщения *t*1*,* раствор переходит в пересыщенное состояние и движется до точки *3,* где находится кристалл. Избыточное вещество выделяется на нем не полностью, с коэффициентом извлечения *К2=ск/с2<1.* Концентра­ция раствора падает до точки *4.* Поскольку повышение темпера­туры за счет выделения тепла при росте кристалла незначительно (§1.6), на графике зафиксирована одна температура кристалли­зации *tK.* Пройдя мимо кристалла, раствор возвращается в рас-творительную камеру. По мере приближения к шихте его темпе­ратура, минуя температуру насыщения *t*2, повышается до точки 1. Далее цикл повторяется.

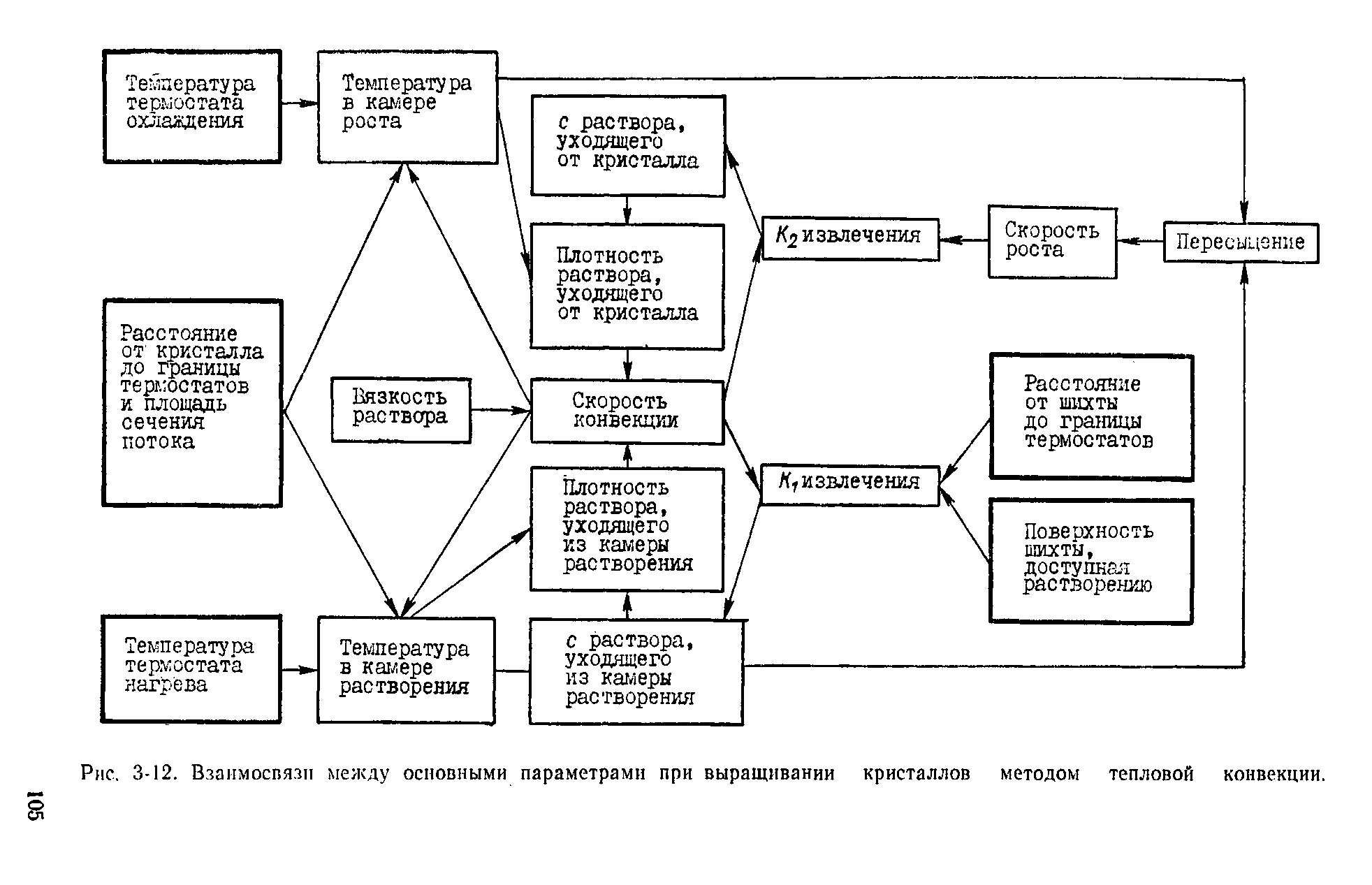
Таким образом, *tp -* *t*к — общий внутренний температурный перепад, *t*1 *-* *t*к — переохлаждение раствора, *c*1 *-* *ск* — пересыще­ние раствора.

Скорость конвекции при прочих равных условиях прямо про­порциональна разности плотностей и обратно пропорциональна квадрату вязкости. Ввиду того, что от точки к точке скорости дви­жения жидкости переменны, особенно при наличии препятствий (кристалл), определить «эффективное» значение скорости непро­сто. Судя по движению пылинок в растворе, она составляет 20—30 см/мин. Значения такого же порядка приводят И. Шмид и Ф. Соммер [1967 г.].

Количество вещества, избыточного против насыщения и прохо­дящего мимо кристалла в единицу времени при скорости конвекции *и,* равно *(с*1— *ск)и.* Величину c1 *-* *с*кможно представить в виде β(*t*1- tк), где β — температурный коэффициент растворимости. Коэффициенты извлечения *К*1и *К*2 зависят от скорости конвекции, соотношения между размерами кристалла и диаметром кристал­лизатора, от площади и геометрии поверхности шихты и пр. *К* пока не определяются количественно, но можно записать общую фор­мулу для массовой скорости роста: υ = K2β(*t*1 — *tK)u,* где *t*1*=f(K*1*).* Поскольку внутренний перепад температур и скорость конвекции, в общем, обратно пропорциональны, скорость роста кристалла бу­дет максимальной при некотором оптимальном соотношении ме­жду ними.

На рис. 3-12 приведена схема взаимосвязей между основными параметрами, обусловливающими рост кристаллов по данному ме­тоду в установившемся режиме. При ознакомлении со схемой у читателя

**104**



могут возникнуть вопросы, на которые он не найдет ответа ни в тексте, ни в рисунке. Могут возникнуть и несовпадения ме­жду ожидаемыми и полученными результатами. Причины этого будут заключаться в неполноте рассмотренных параметров и про­цессов. Известно, что любая модель действительности есть лишь некоторое приближение к последней, но не точное ее отображение. Уточнение модели влечет за собой увеличение объема описания, что затрудняет ее восприятие. Мы не делали этого раньше и не будем делать в дальнейшем, но сейчас, чтобы показать, насколько в принципе неполны приводимые нами схемы процессов в кристал­лизаторах, дадим перечень (тоже наверняка неполный) неупомя­нутых параметров при составлении схемы на рис. 3-12:

1. характер теплоносителей в термостатах и значения коэффи­циентов теплопередачи;
2. диаметр трубки по длине кристаллизатора (возможность варьирования диаметром трубки по ее длине);
3. высота столба раствора над шихтой в камере растворения (объем раствора в этой камере);
4. высота столба раствора над кристаллом;
5. эволюция формы и поверхности кристалла в процессе роста;
6. указания на изменения площади и геометрии поверхности шихты;
7. зависимость коэффициентов *К*, введенных формально, от других параметров;
8. характер конвекционной картины.

При работе по схеме на рис. 3-9 в качестве кристаллизаторов обычно используют пробирки диаметром 30—40 мм и длиной 20—30 см. Кристаллизаторы нижней своей частью погружают в жидкостный термостат (термостат нагрева), верхняя часть трубки находится в термостате охлаждения, обычно воздушном. Оба термостата должны быть хорошо теплоизолированы друг от друга. В частности, не должно быть зазоров между кристаллиза­ционной трубкой и крышкой термостата нагрева. Так как термо­стат охлаждения нагревается за счет тепла от кристаллизацион­ной трубки и от кольцевой печки (см. ниже), то для регулирования температуры термостата охлаждения в него вводится холодильник с проточной водой. Применение в термостате охлаждения не воз­душного, а жидкого теплоносителя неудобно, так как требует гер­метизации места входа кристаллизационной трубки в термостат нагрева. Выполнение этого требования, в свою очередь, затруд­няет сборку и разборку установки.

Обычно температуры воздушного термостата охлаждения на­ходятся в пределах 25—50° С, температуры термостата нагрева (водяного) — от 40 до 80° С, внешний температурный перепад — в пределах 10—40° С. Внутренний перепад в таких условиях дости­гает первых градусов. В этих условиях получаются удовлетвори­тельные кристаллы таких веществ, как нитраты свинца, стронция и бария, бромата натрия и др. (о результатах применения описы­ваемого метода см. также в конце этого параграфа).

106

В простейшем варианте, когда нет особых требований к каче­ству кристалла или кристалл не очень чувствителен к колебаниям пересыщения (в частности, в нем не образуются включения рас­твора), верхняя часть трубки не термостатируется. Это возможно главным образом потому, что температура в верхней части крис­таллизатора благодаря высокой теплоемкости раствора в основ­ном определяется температурой нижнего жидкостного термостата. Понятно, что чем длиннее трубка, чем меньше ее диаметр и чем больше колебания температуры в помещении, тем большими будут и колебания температуры вблизи кристалла.

При первой постановке опыта с новым веществом лучше всего придерживаться следующего порядка действий:

а) определяется температура в зоне роста по формуле

***tK = tн -(t*н - *t0)/4.***

Формула является приближенной и предлагается на основании ре­зультатов отдельных измерений температур в трубках при обыч­ных, описываемых в этом параграфе условиях опытов. Предпочти­тельнее, конечно, прямые измерения температур. Напомним, что здесь *tн* — температура термостата нагрева, *t*о — температура тер­мостата охлаждения;

б) приготавливается раствор, насыщенный при температуре  
роста; допустимая погрешность составляет 3—4° С;

в) трубка устанавливается в приборе, и в нее засыпается  
шихта, желательно в виде зернистой массы с размером зерна  
1—3 мм (пылеватый материал всплывает и способствует запара-  
зичиванию). Удобно использовать цилиндрические контейнеры  
с перфорированными стенками или мешочки из капроновой ткани.  
Между контейнером и стенками должно быть пространство шири­  
ной 5—8 мм.

Использование контейнеров имеет одно преимущество. При за­грузке шихты слоем на дне трубки по мере убыли шихты увеличи­вается количество раствора в зоне растворения. Тем самым увели­чивается площадь прогрева раствора, что приводит к общему возрастанию температур в трубке в течение опыта. При использо­вании контейнеров площадь прогрева жидкости в камере раство­рения остается постоянной.

При малой поверхности шихты поступление вещества в раствор замедленно, что приводит к снижению концентрации раствора, пе­ресыщения и соответственно скорости роста по мере увеличения кристалла. Если используется шихта без контейнера, ее уровень должен быть на 5—15 мм ниже границы между термостатами. Объем шихты должен быть в 2—3 раза больше ожидаемого раз­мера кристалла;

г) заливается раствор по стеклянной палочке с грибообразным  
утолщением на конце для уменьшения силы струи и ослабления  
взмучивания вещества со дна;

д) после отстаивания раствора вводится пробный кристалл  
(или плотный сросток). Ошибки в определении температуры в районе

**107**

роста неизбежны, и первый вводимый кристалл ускоряет пере­ход раствора в стационарный режим. Если этот кристалл раство­рится полностью, следует ввести с той же целью другой. Стабиль­ный режим обычно устанавливается спустя несколько часов. Если подходящего кристалла нет, в раствор вводят стеклянную палочку с утолщениями, которой придают возвратно-поступательное движе­ние. Мешают 12—24 ч. Если раствор оказался сильно пересыщен­ным и палочка обросла кристаллами, вымешивание продолжают первые часы. Большая поверхность кристаллов обеспечит быстрый переход раствора в стационарное состояние;

е) вводится затравочный кристалл на глубину 3—4 см;

ж) кристаллу придают движение. В этом методе лучше приме­  
нять возвратно-поступательное движение (§ 5.5), создающее более  
благоприятные условия для питания верхней части кристалла.

Вообще, первый выращенный кристалл может быть непоказа­тельным. Если же неудовлетворительным окажется и второй крис­талл, следует изменить условия выращивания.

Если кристалл растет быстро и захватывает диффузионные включения, можно снизить температуру в термостате нагрева или увеличить температуру в камере охлаждения, т. е. уменьшить вну­тренний температурный перепад. Можно заменить трубку на дру­гую — большего диаметра или уменьшить высоту столба раствора в камере охлаждения. Наконец, если, скажем, термостат охлажде­ния жидкостный, его можно заменить на воздушный. Если крис­талл растет хорошим, можно попытаться увеличить скорость роста, воздействуя на процесс противоположным образом.

Запаразичивание вертикальных стенок бывает редко при акку­ратной загрузке вещества, но если оно происходит, бороться с ним затруднительно. Можно рекомендовать заливку раствора в мок­рый кристаллизатор, предварительно перегретый на 10—15° С.

Довольно обычно наблюдается запаразичивание у поверхности жидкости. Здесь раствор имеет большие переохлаждения. Для лик­видации запаразичивания надевают на верхнюю часть кристалли­затора поролоновое кольцо, уменьшающее переохлаждение припо­верхностных слоев жидкости. Если это не помогает, изготавливают кольцевой нагреватель — асбестовое кольцо с намотанной на него снаружи, например, нихромовой проволокой. Такую печь вклю­чают через регулирующий трансформатор и температуру раствора в слое 1,5—2 см поднимают на 3—5° С выше той, которая была без печи.

Уровень раствора в трубке должен быть на уровне верхнего края печи. Если он находится внутри печи, то на стенках трубки образуется корочка вещества, и образования кристаллов в поверх­ностном слое раствора, естественно, не удается предотвратить. За­метим, что если герметизация неудовлетворительна, указанные меры не ликвидируют запаразичивания.

В процессе опыта слой шихты обычно приобретает грибообраз­ную форму, из-за чего температурный и концентрационный ре­жимы несколько изменяются, но на кристалле это заметно не сказывается.

**108**

Если после его извлечения остается еще достаточно шихты, вводят новую затравку, предварительно подогретую в па­рах горячей воды. Если же вещество необходимо добавить, то лучше всего это делать через подогретую воронку с длинной труб­кой, достигающей поверхности шихты. Вещество перед загрузкой также нужно подогреть до температуры растворительной камеры: это ускорит стабилизацию режима. Через несколько часов после досыпки шихты кристаллизатор обычно готов для постановки сле­дующей затравки.

Для выращивания кристаллов веществ с крутой зависимостью растворимости от температуры используется установка, применяе­мая для выращивания кристаллов по методу снижения темпера­туры (рис. 5-2). В этот кристаллизатор насыпают вещество слоем 1—2 см. Высота столба раствора составляет 15—20 см. Нагрев раствора осуществляется за счет воды термостата, охлаждение верхних слоев и поверхности раствора — за счет воздуха в термо­стате, находящегося над водой. Варьируя уровень воды в термо­стате и его температуру, можно управлять температурным пере­падом между придонными и поверхностными слоями раствора. На­пример, при выращивании кристаллов нитрата калия наилучшие условия создаются тогда, когда уровень воды в термостате и уро­вень раствора совпадают (при температуре термостата 35—37°С). В этих опытах, очевидно, охлаждение раствора происходило лишь через поверхность раствора. При описанных условиях внутренний температурный перепад составляет не более 0,1° С.

Отметим преимущества описываемого метода перед многими другими. Кроме редких случаев запаразичивания стенок здесь практически нет проблем борьбы с паразитами: они, падая на дно, попадают в шихту.

Метод тепловой конвекции при вертикальном переносе веще­ства является в настоящее время практически единственным ме­тодом выращивания кристаллов из высокотемпературных раство­ров под давлением (так называемое гидротермальное выращива­ние кристаллов). Здесь можно назвать синтез кристаллов кварца массой в несколько килограммов, кристаллов кальцита, корунда и др. Этот метод применяется также для выращивания кристаллов из высокотемпературных неводных растворов при атмосферном давлении, или, как их называют, из растворов в расплаве. Метод является достаточно универсальным по разнообразию растворимостей и температурных коэффициентов растворимости веществ, кристаллы которых выращиваются с его помощью.

Впервые описываемый метод был, по-видимому, использован именно как метод гидротермального выращивания, лишь затем он был применен для выращивания кристаллов при атмосферном давлении. Сообщалось, например, о выращивании кристаллов этилендиаминтартрата по этому методу [Уокер А., Бюлер Э., 1951], кристаллов гиппуровой кислоты [Петров Т. Г., Трейвус Е. Б., 1960], иодата калия [Hamid S. А., 1974], дигидрофосфата калия и триглицинселената [Nicolau J. F., 1974]. В последнем случае применялась

109

методика с горизонтально направленным конвекционным потоком (§ 3.7). Отличие прибора И. Ф. Николау заключалось в том, что там использовался сосуд с вертикальной перегородкой с отвер­стиями. Обе части сосуда поддерживались при разных температу­рах, одна служила камерой растворения, другая — камерой роста. Сообщалось также о выращивании по указанному методу кристал­лов серого олова из растворов в ртути при отрицательных темпе­ратурах с вариациями в конструкции установки [Венторф, 1968 г.].

Заметим, что к описанному методу относятся также широко распространенные способы выращивания кристаллов в газовой среде с использованием так называемых транспортных реакций. Эти способы заключаются в реакции шихты с газом — переносчи­ком, образовании легколетучего соединения и переносе этого со­единения в зону с иной температурой, где указанное соединение разлагается, а перенесенное вещество осаждается на кристалле.

Процессы переноса вещества в жидкой и газообразной фазах за счет перепада температур наверняка распространены в природе широко, но пока слабо изучены и практически не упоминаются в геологической литературе.

**3.7. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ КОНВЕКЦИИ РАСТВОРА**

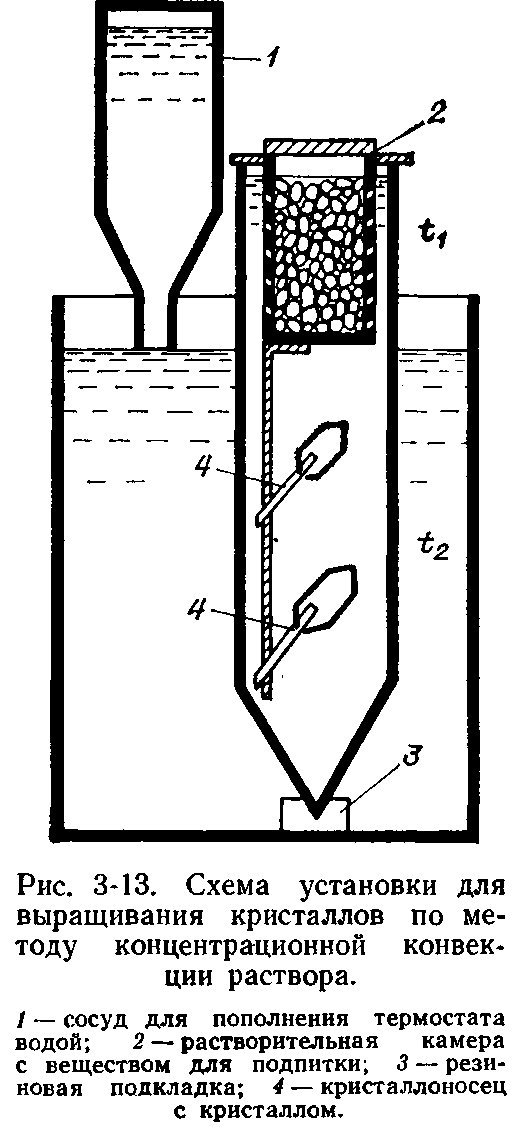
В этом методе, как и в вышеописанном, для создания движу­щей силы кристаллизации используется разность температур и шихта находится при более высокой температуре. Движение рас­твора также осуществляется благодаря гравитации, но в различии плотностей ведущую роль играет изменение концентрации рас­твора. В связи с этим в описываемом методе вещество для под­питки располагается выше выращиваемого кристалла.

Метод имеет много общего с методом тепловой конвекции, и потому мы здесь опишем его менее подробно.

Метод в техническом отношении несколько сложнее предыду­щего, и скорости роста, обычно достигаемые с его помощью, за­метно меньше. Качество кристаллов может быть очень высоким, и размеры их достигаются большие. Описываемый способ был впервые использован в 1905 г. Г. Специа [Бакли Г., 1954, с. 59] для получения кристаллов кварца, впрочем, не из жидкости, а из па­ров. В 60-е годы удобная методика для выращивания кристаллов из водных растворов при комнатных температурах была предло­жена А. В. Белюстиным. С ее помощью выращивались, в част­ности, крупные кристаллы дигидрофосфата калия. Метод обладает несомненными достоинствами, заключающимися в возможности сравнительно легко поддерживать стационарность процесса, ши­роко варьировать основные параметры.

В качестве кристаллизаторов обычно используют трубки дли­ной 150—300 мм и диаметром 40—50 мм (рис. 3-13). Трубка внизу сужается на конус для затруднения роста попавших туда парази­тических кристаллов. Используются также цилиндры и высокие

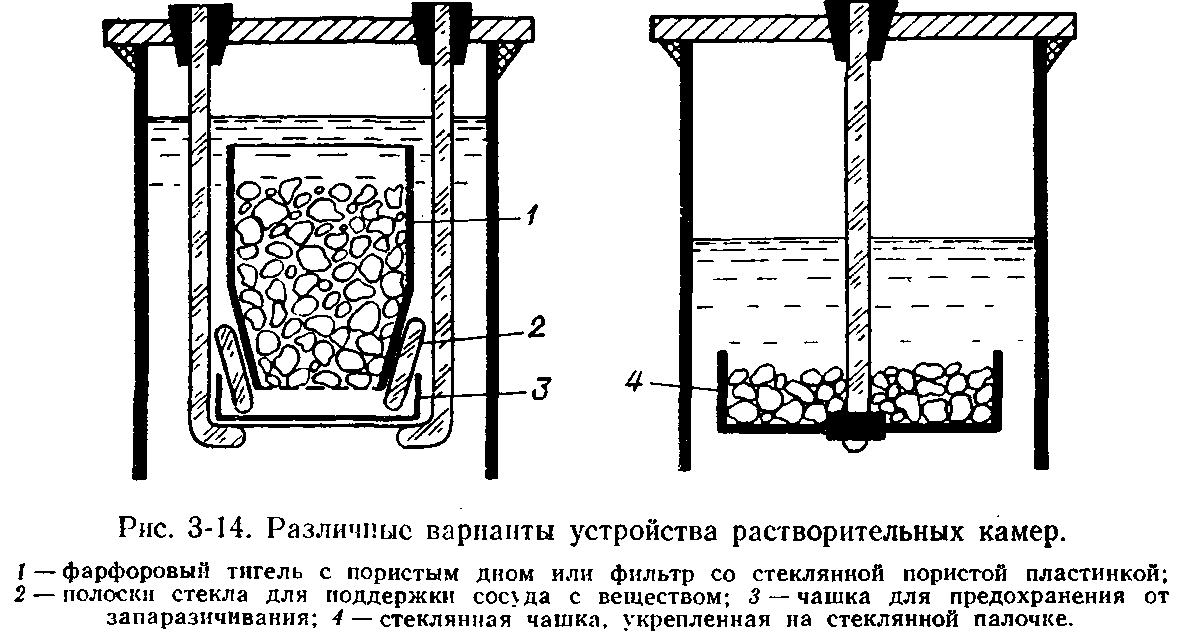
**110**



химические стаканы. Камера с ве­ществом, идущим на подпитку ра­створа, обычно делается из органи­ческого стекла. Диаметр камеры должен быть на 5—6 мм меньше диаметра кристаллизатора. В стен­ках камеры высверливают отвер­стия диаметром 1—2 мм, с накло­ном внутрь камеры, чтобы предот­вратить вымывание пылеватого ма­териала как при зарядке кристал­лизатора, так и при его эксплуата­ции. В качестве растворительной камеры могут быть также исполь­зованы фарфоровые тигли с пори­стым дном, стеклянные фильтры (рис. 3-14). В этих случаях под дно камеры необходимо подвести чашку, предохраняющую от запаразичива-ния. Наконец, в качестве раствори­тельной камеры могут быть исполь­зованы просто небольшие чашки с низкими стенками. Затравки укрепляют, наряду со способом, показанным на рис. 3-13, используя кристаллоносцы, помещаемые на дно кристаллизационного сосуда (рис. 4-4). В районе камеры под­питки поддерживается температура *t\* большая, чем температура в рай­оне камеры роста *t*2. Более плотный раствор, образующийся при раство­рении вещества, опускается, переохлаждается, и создаются необхо­димые условия для роста кристалла. Разность температур между растворительной камерой и камерой роста можно вызвать погру­жением кристаллизатора в сосуд с водой, как на рис. 3-13. Испа­рение воды приводит к снижению ее температуры по сравнению с окружающим воздухом на 0,1—0,2° С. Этой разности во многих случаях достаточно для подпитки и роста кристаллов. Большая масса воды одновременно, служит для стабилизации температуры в кристаллизаторе.

Вместо погружения кристаллизационной трубки в банку с во­дой применяется также охлаждение трубки на уровне кристалла надетым на нее мокрым марлевым воротничком, конец которого скручен в жгут и опущен в стоящий рядом сосуд с водой. Ворот­ничок состоит из трех-четырех слоев марли. Высота его (обычно около 2,5—3 см), расстояние от сосуда с водой и плотность про­межуточного жгута подбираются эмпирически. При слишком длин­ном и тонком жгуте вода испаряется раньше, чем достигает воротничка.

**111**



При описанных способах регулирования температуры для получения кристаллов размером до 2—3 см веществ с хорошей растворимостью требуется, в зависимости от вещества, от двух не­дель до нескольких месяцев.

При описанном пассивном термостатировании сравнительно большие плавные колебания температуры менее опасны, чем мень­шие, но быстрые. Дело в том, что система растворяющееся веще­ство — раствор — кристалл в известной степени автоматически ре­гулируется. При повышении температуры скорость растворения растет, повышается концентрация раствора (при росте раствори­мости с температурой). Но поскольку повышение температуры за­трагивает и раствор, окружающий кристалл, то, несмотря на по­вышение концентрации раствора, пересыщение остается примерно на том же уровне и скорость роста существенно не изменяется. Общее снижение температуры действует аналогично. Однако, если кристаллы чувствительны к изменению пересыщения, то прибегают к активному термостатированию, и тогда этот метод становится пригодным, более того, почти незаменимым для выращивания кристаллов веществ, требующих малых пересыщений. Для массо­вого получения кристаллов удобнее иметь один термостат' сразу для нескольких кристаллизаторов.

Порядок постановки опыта следующий. Заранее приготавли­вается раствор, температура насыщения которого должна быть возможно ближе к температуре кристаллизации. В камеру засы­пают крупнокристаллическое вещество для подпитки. Раствор пе­регревается на 1,5—2,5° С выше температуры насыщения и зали­вается в кристаллизатор. Если раствор слишком перегрет, его кон­центрация может сильно измениться за счет растворения вещества в камере подпитки. Недостаточный перегрев увеличивает вероят­ность появления паразитических кристаллов. Затем в кристалли­затор осторожно опускают подогретую камеру растворения. Затравки

в зависимости от способа их крепления либо вводят в еще сухой кристаллизатор, либо погружают вместе с растворительной камерой. После этого кристаллизатор герметизируют и устанавли­вают в термостат. Делать это нужно осторожно, чтобы жидкость в кристаллизаторе была по возможности неподвижна (запаразичивание!). До извлечения кристалла трогать кристаллизатор не рекомендуется. Вся установка должна помещаться на прочном, не сотрясающемся основании.

Определяющими параметрами, наряду с температурой, яв­ляются внутренний температурный перепад и скорость конвекции. Очевидно, эти величины взаимосвязаны точно так же, как в ме­тоде тепловой конвекции. С увеличением внешнего температур­ного перепада и интенсификации теплоотдачи во внешние среды (например, заменой воздушных термостатов на масляные или во­дяные) при прочих равных условиях внутренний температурный перепад и скорость конвекции увеличиваются. Уменьшение отно­шения диаметра канала, промежуточного между камерами роста и подпитки, к длине этого канала ведет к увеличению внутреннего температурного перепада и уменьшению скорости конвекции. Та­ким образом, должно быть какое-то оптимальное значение этого отношения. Внутренний температурный перепад и скорость конвек­ции зависят также, очевидно, от растворимости вещества и его плотности, а также от вязкости растворителя. Чем больше раство­римость вещества, чем больше его плотность отличается от плот­ности растворителя, а также чем меньше вязкость раствора, тем больше будет скорость конвекционного обмена и меньше внутрен­ний температурный перепад.

Некоторое тормозящее действие на конвекцию оказывает тер­мическое расширение жидкости, т. е. уменьшение ее плотности с температурой.

Упомянем еще одно явление. Когда воротничок, охлаждающий камеру роста, пересыхает, процесс переноса не прекращается пол­ностью, т. е. перенос идет и при отсутствии температурного пере­пада. Дело в том, что в помещении всегда существуют колебания температуры. Во время ее подъема вещество шихты растворяется и начинает теми же концентрационными потоками переноситься вниз. При понижении температуры раствор становится пересыщен­ным и отдает вещество кристаллу и т. д. В результате кристалл будет расти, но с переменной скоростью. Описанное явление нельзя использовать для выращивания однородных кристаллов, но если требуется получать зональные кристаллы, то это наиболее простой способ, хотя и довольно медленный. Это же явление объясняет выравнивание общей поверхности кристаллов, выросших на дне сосуда в виде друз, и растворение кристалла, висящего в кристал­лизаторе, с одновременным переотложением вещества на дне даже в условиях хорошего (но не идеального) термостатирования.

Некоторая условность выделения двух методов — описанного в § 3.6 и только что описанного — выявляется при рассмотрении процессов, идущих в горизонтальной трубке с вертикальной границей

**113**

между термостатами и расположением шихты и кристалла на одном уровне. Перенос из области с более высокой температурой в область с более низкой будет происходить независимо от того, будет ли ведущим в изменении плотности температура или концен­трация. Разница будет только в направлении движения растворов. Для этого варианта постановки существуют неудобства, связанные с запаразичиванием и необходимостью изготовления специальных кристаллизаторов, имеющих на концах трубки вертикальные пат­рубки для кристалла и шихты. Однако у такой модификации ме­тода — «концентрационно-тепловой» конвекции — есть и большие преимущества: зарядка кристаллизатора подпиточным веществом и извлечение кристалла независимы; картина конвекции проста; для эффективного переноса вещества достаточно сравнительно не­большого сечения канала, соединяющего камеры растворения и роста; при этом температуры обеих камер практически не зависят друг от друга и весь анализ процесса несложен. Поэтому указан­ный вариант конвекционных методов может быть полезен.

В природе способ концентрационной конвекции, видимо, реали­зуется нечасто. Во всяком случае, так процесс должен идти в соле­вых озерах, после того как кристаллы соли выделились на высту­пающих над поверхностью дна предметах; раствор близок к насы­щению, и его температура колеблется вместе с колебаниями температуры в атмосфере.

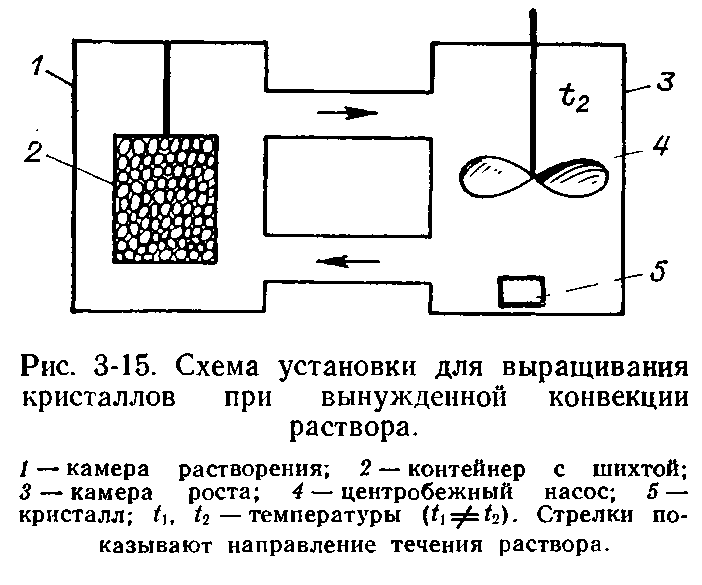
**3.8. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИ ВЫНУЖДЕННОЙ КОНВЕКЦИИ РАСТВОРА**

При кристаллизации по этому методу, как и в методах, описан­ных в предыдущих параграфах, для создания пересыщения исполь­зуется разность температур между зоной, в которой идет насыще­ние раствора, и зоной, в которой идет рост кристалла. Однако в отличие от рассмотренных методов конвекция в растворе осу­ществляется принудительно, с помощью насоса.

Принципиальная схема установки для выращивания кристал­лов описываемым способом изображена на рис. 3-15.

Так как для обеспечения массопереноса к растущему кристаллу достаточно сравнительно небольшой скорости течения раствора, то температуры в обеих камерах практически не зависят от скорости течения, а зависят только от температур термостатов. Таким об­разом, в этом методе имеется возможность в достаточно широких пределах более или менее независимо изменять скорость течения и пересыщение. Соответствующая конструкция камеры подпитки обеспечивает при данной скорости циркуляции раствора и данной температуре, благодаря большой площади шихты, потенциально большую суммарную скорость ее растворения. Это приводит к вы­сокому постоянству концентрации раствора, уходящего из камеры подпитки, т. е. независимости концентрации питающего раствора от концентрации обедненного раствора, уходящего из камеры роста. Таким образом, схема взаимосвязей между основными

**114**



параметрами (рис. 3-16) отличается относительной простотой при резком преобладании парамет­ров, находящихся под прямым контролем экспе­риментатора. В соответ­ствии со сказанным вы­ше обратной связью меж­ду скоростью роста, пе­ресыщением и скоростью растворения шихты мож­но пренебречь. Отсутствие плохо контролируемых обратных связей, обычных для других методов, обе­спечивает, в принципе, полную управляемость процессом роста.

Главной практической трудностью при создании установки для. выращивания кристаллов по этому методу является запаразичива-ние прибора, особенно соединительных трубок в нем. Поэтому ре­альные установки, как правило, отличаются от схемы, данной на рис. 3-16. В них предусматривают, например, независимый подо­грев соединительных трубок. В некоторых вариантах приборов ка­меру роста располагают над камерой растворения. Создают также трехкамерные установки, в которых одна из камер, промежуточ­ная между камерой роста и растворения, предназначена для пере­грева раствора и его дезактивации. Варианты таких приборов опи­саны, например, Г. Бакли [1954] и К.-Т. Вильке [1977]. Возможные усложненные схемы приборов даны также в предыдущем издании настоящей книги. В одной из этих схем предусматривалась не только дезактивация раствора, но и его регенерация, т. е. очистка от накапливающихся примесей. Таким образом, реальные приборы для выращивания кристаллов по описываемому методу относи­тельно сложны. Достаточно совершенный кристаллизатор для вы­ращивания кристаллов по этому методу — простой, компактный, удобный в сборке и разборке, — видимо, еще не создан. Этот ме­тод, вообще говоря, предпочтителен при промышленном выращи­вании кристаллов или в специализированных кристаллизационных лабораториях со сравнительно большой программой выращивания кристаллов определенного вещества. Метод используется для ве­ществ, имеющих существенную зависимость растворимости от тем­пературы при любом знаке этой зависимости.

Описываемый метод наиболее удобен для получения подряд многих кристаллов без замены раствора и прекращения работы кристаллизатора, а также для непрерывного выращивания одного кристалла с одновременным его вытягиванием из раствора, в условиях высокого постоянства температуры, пересыщения, скорости массопереноса к кристаллу в течение длительного времени. Воз­можные варианты технического устройства для реализации идеи

**115**

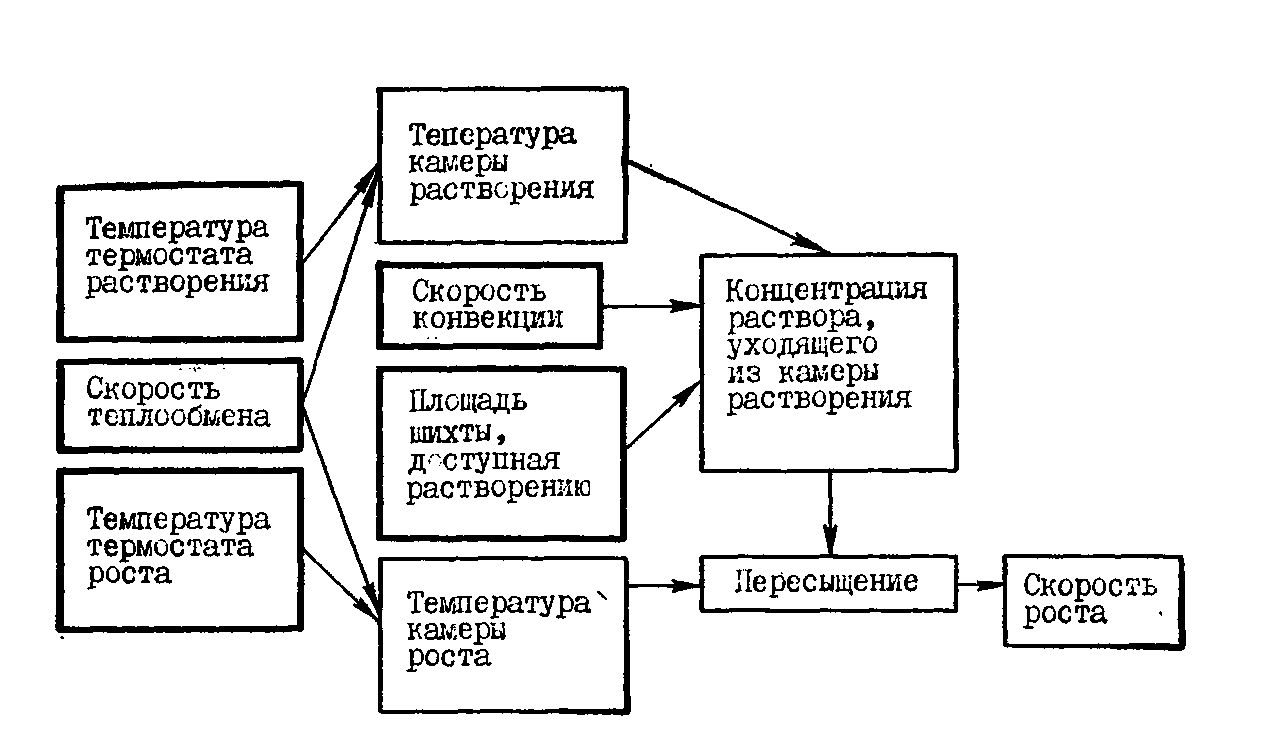


Рис. 3-16. Схема взаимосвязей между основными параметрами при выращивании кристаллов по методу вынужденной конвекции раствора.

вытягивания кристалла обсуждались в предыдущем издании этой

книги.

Важнейшей проблемой при разработке «идеального» варианта конструкции прибора по этому методу является организация выра­щивания кристаллов в формах (одной гранью) с постоянством скорости протекания жидкости вдоль поверхности кристалла.

3.9. ВЫБОР МЕТОДА ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Выбор метода выращивания определяется: 1) характером рас­творимости данного вещества, 2) физико-химическими особенно­стями растворителя и вещества (летучестью, химической устойчи­востью и т. д.), 3) необходимыми размерами однородного крис­талла с учетом возможностей методов и «капризов» данного вещества при росте, 4) техническими возможностями, которые в лаборатории имеются.

Рассмотрим указанные пункты по порядку.

1. Характер растворимости и выбор метода. Когда говорят о характере растворимости вещества и связи ее с методами выращивания, употребляют выражения: «большая рас­творимость», «плохая растворимость», «крутая зависимость от тем­пературы» и т. д. Для уточнения этих понятий предлагается сле­дующая градация веществ по их растворимости и температурным коэффициентам растворимости.

Градация по растворимости, г/100 г растворителя: а) малая (меньше 1); б) умеренная (от 1 до 10); в) большая (от 10 до 100); г) очень большая (выше 100).

**116**

Градация по температурным коэффициентам растворимости г/(°С **.** 100 г растворителя): а) малый (слабая зависимость раство­римости от температуры) —меньше 0,001; б) умеренный (умерен­ная зависимость растворимости от температуры) —от 0,001 до 0,1; в) большой (крутая зависимость растворимости от темпера­туры) — больше 0,1.

Очевидны вся условность такой классификации, ее сугубо прикладной характер и то, что со временем, по мере развития мето­дов, указанные границы будут изменяться.

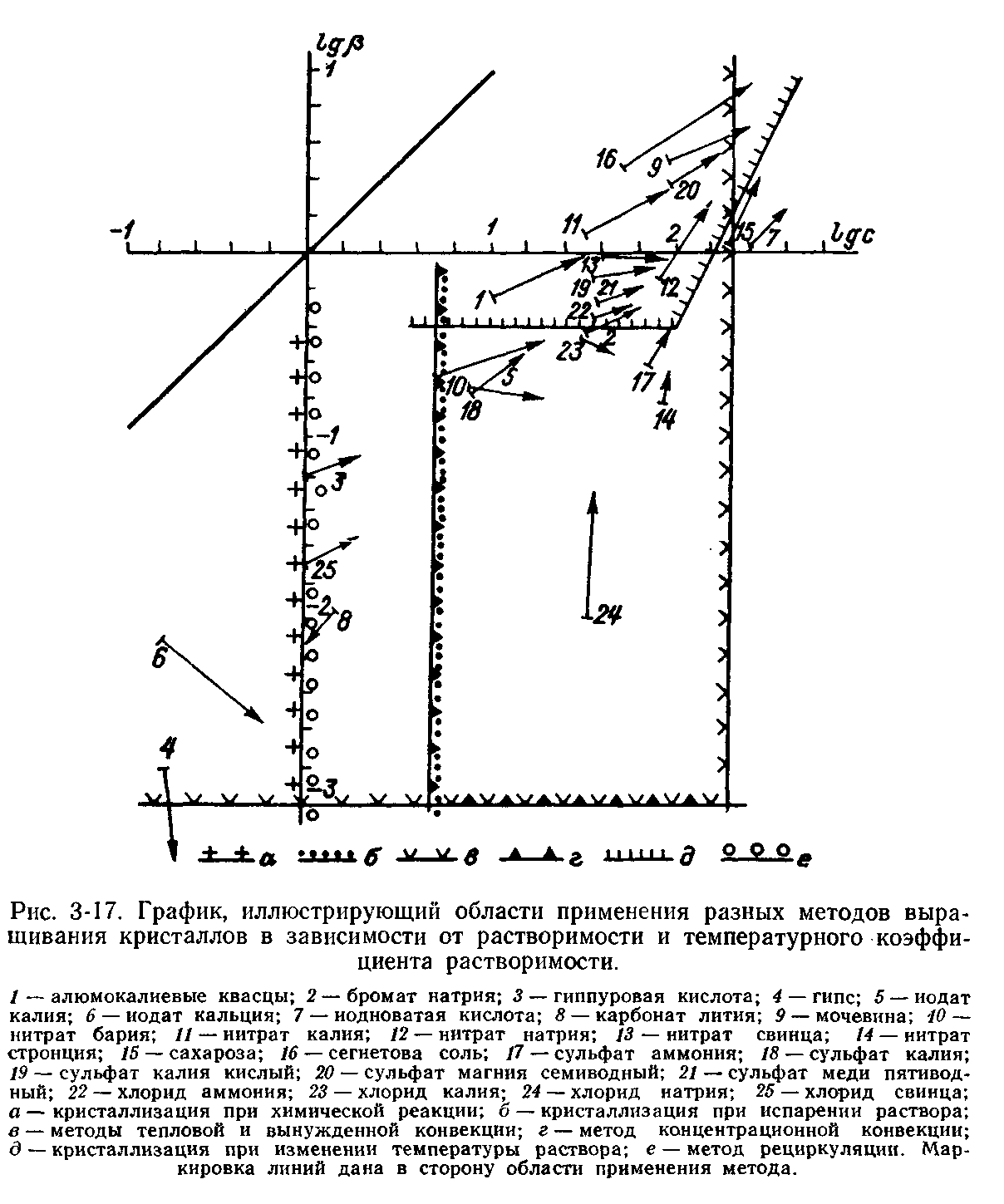
Для выбора метода выращивания в зависимости от раствори­мости и температурного коэффициента растворимости можно воспользоваться рис. 3-17. Здесь по осям в логарифмическом мас­штабе располагается растворимость *с* и температурный коэффи­циент растворимости β при температурах 5—65° С, взятых в каче­стве примера 25 выращенных нами веществ. Направление стрелок показывает направление изменения параметров с ростом темпера­туры. Начало и конец стрелок соответствует параметрам при ука­занных температурах.

Выше и левее диагональной линии, проходящей через центр координат, составы растворов практически невозможны: чрезвы­чайно большой температурный коэффициент растворимости па сравнению с растворимостью. Остальные линии ограничивают об­ласти параметров, при которых предпочтительнее выращивать кристаллы тем или иным методом, на основании опыта выращива­ния многих веществ.

Рассмотрим области применения разных методов в зависимости от растворимости вещества.

Если растворимость меньше 1 г/100 г растворителя (lg *c*<0), то возможно выращивание кристаллов методом кристаллизации при химической реакции. Соответствующая граница проводится на рис. 3-17 на основании опыта выращивания иодата кальция, хло­рида свинца, флюорита, крокоита, гипса и др. Однако не исклю­чено, что эта граница может передвинуться вправо. Пожалуй,, затруднением тогда будет лишь подбор исходных веществ для ре­акции, которые обладали бы большей растворимостью, чем синтези­руемое вещество. Начиная с растворимости 1 г/100 г растворителя доступен для использования метод рециркуляции. Приблизительно с растворимости 5 г/100 г (lg*c*>0,7) возможно выращивание крис­таллов при испарении раствора и при концентрационной конвек­ции. Для меньших значений растворимости применение методов кристаллизации при испарении и концентрационной конвекции воз­можно, но нерационально, так как процесс будет идти очень мед­ленно, а в методе кристаллизации при испарении потребуются большие объемы раствора и увеличится опасность запаразичивания. Дело в том, что испарение происходит с поверхности раствора, кристалл же находится в его глубине, и чем больше расстояние между кристаллом и поверхностью, тем больше пересыщение у по­верхности по сравнению с пересыщением около кристалла (при от­сутствии принудительного перемешивания).

**117**



Значение растворимости практически не важно для методов тепловой и вынужденной конвекции, за исключением того случая, когда при очень больших растворимостях растворы становятся весьма вязкими. Высокая вязкость затрудняет конвекцию раствора. Это соображение вызвало появление вертикальной линии, ограни­чивающей область применения методов тепловой и вынужденной конвекции растворимостью выше 200 г/100 г растворителя (lg *c>*2,3). Повышение вязкости раствора может затруднить также перенос вещества при кристаллизации с испарением растворителя и в методе концентрационной конвекции.

118

Наклонная линия, ограничивающая область применения метода кристаллизации при изменении температуры при растворимостях около 200 г/100 г растворителя, проведена по тем соображениям, что при таких концентрациях целесообразнее применять другие методы выращивания, так как иначе на приготовление раствора расходуется большое количество вещества. Ограничивающая ли­ния оказывается наклонной потому, что чем больше растворимость, тем при больших температурных коэффициентах растворимости нецелесообразно применять данный метод. Так, йодноватую кис­лоту и сахарозу предпочтительнее выращивать не методом крис­таллизации при изменении температуры, а методами при испаре­нии раствора или концентрационной конвекции.

В зависимости от температурного коэффициента растворимости области применения методов располагаются следующим образом.

Нулевая зависимость растворимости от температуры указывает на принципиальную невозможность применения методов кристал­лизации при изменении температуры и конвекционных.

Если температурный коэффициент растворимости больше 0,001 г/(°С-100 г растворителя) (lg р> —3), уже возможно выра­щивание кристаллов конвекционными методами. Процесс будет идти медленно, но за ограниченностью способов выращивания для веществ с таким температурным коэффициентом, приходится при­менять и эти.

Если температурный коэффициент растворимости достигает 0,5 г/ (°С-100 г растворителя) (бромат натрия, хлорид аммония), наряду с указанными возможно применение метода кристаллиза­ции при изменении температуры.

Для методов кристаллизации при химической реакции и при испарении температурный коэффициент растворимости не имеет значения. Что касается метода концентрационной конвекции, то чем больше температурный коэффициент растворимости вещества, тем легче интенсифицировать процесс выращивания. Поэтому ли­ния, ограничивающая область применения этого метода в отноше­нии растворимости, должна в принципе отклоняться вверх и влево. Однако недостаток данных не позволил провести ее точнее, чем это сделано на графике.

Указанные границы применимости методов ориентировочны, по­скольку можно выращивать, например, кристаллы при изменении температуры и при меньших, чем рекомендовано выше, темпера­турных коэффициентах растворимости. В таком случае требуется лишь брать сравнительно большое количество раствора или в про­цессе выращивания снижать температуру в значительных преде­лах. Однако иногда приходится так поступать по тем или иным соображениям. Установленные границы, по сути дела, указывают на то, какой метод более экономичен перед другими для достиже­ния кристалла данного размера, хотя в принципе крупные одно­родные кристаллы можно получить разными методами.

2. Физико-химический характер растворителя и растворенного вещества. Чем более, например, летуч,

119

агрессивен, огнеопасен и подвержен разложению раствор, тем, оче­видно, при более низких температурах необходимо работать. Так, могут оказаться непригодными методы кристаллизации при изме­нении температуры и тепловой конвекции, поскольку приходится захватывать широкий диапазон температур. При ядовитости рас­творителя неприменима кристаллизация с испарением раствори­теля в атмосферу.

3. Особенности методов с точки зрения воз­можности получения однородных кристаллов.  
У каждого из описанных методов имеются свои достоинства и не­достатки в отношении борьбы с неоднородностями кристаллов и  
с другими затруднениями при выращивании.

Во-первых, для получения однородных кристаллов стационар­ные методы предпочтительнее нестационарных. В этом отношении наиболее выгодны конвекционные методы, так как выращивание ведется при постоянной температуре. В методе тепловой конвекции имеется недостаток, уже отмечавшийся, — небольшие самопроиз­вольные колебания температуры около некоторого среднего значе­ния, а следовательно, и колебания пересыщения. Что же касается, например, метода выращивания при изменении температуры, то необходимость изменения температуры во время процесса (иногда на 50—60°С) приводит к неравномерному вхождению примеси в кристалл, что, как уже указывалось, может вызывать напряже­ния и даже трещиноватость кристалла. При кристаллизации с ис­парением растворителя количество примеси в растворе, как гово­рилось, также изменяется по мере его испарения и роста крис­талла.

Во-вторых, при выращивании предпочтительнее, очевидно, те методы, где легче осуществить относительное движение кристалл — среда. Преимущество в этом отношении за методами тепловой и вынужденной конвекции и методом кристаллизации при измене­нии температуры.

В-третьих, методы различаются трудностью регулирования па­раметров процесса.

В-четвертых, эффективность некоторых методов резко сни­жается при неустойчивости пересыщенных растворов. Если послед­нее не так опасно при выращивании кристаллов методами тепло­вой конвекции, то весьма затрудняет получение кристаллов осталь­ными методами.

На основании сказанного методы тепловой и вынужденной кон­векции, метод изменения температуры считаются «быстрыми» ме­тодами выращивания, остальные — «медленными». Если в первых заданный режим необходимо выдерживать днями и неделями, то во вторых — неделями и месяцами.

4. Технические особенности разных методов.  
По техническому оформлению самый простой (в описанных выше  
вариантах) — метод кристаллизации при химической реакции. Не­  
сколько сложнее метод кристаллизации при испарении раствори­  
теля. Здесь уже необходима большая точность поддержания температуры.

120

Затем по технической сложности следуют рядовые мо­дификации метода тепловой конвекции и метод кристаллизации при изменении температуры, далее метод концентрационной кон­векции и рециркуляционный. И наконец, самым сложным техни­чески является метод вынужденной конвекции. Соответственно требуется и большая квалификация, большая культура работы по мере возрастания сложности метода. Чем технически сложнее осу­ществить метод, чем длительнее процесс выращивания, тем больше вероятностей для каких-либо аварий, тем труднее бывает выдер­жать долгое время заданный режим процесса.

**3.10. ПУТИ УПРАВЛЕНИЯ КАЧЕСТВОМ КРИСТАЛЛА**

**ПРИ ЕГО РОСТЕ**

Несмотря на множественность структур кристаллов, несмотря на разнообразие составов систем, из которых идет кристаллиза­ция, несмотря на колоссальное различие в растворимостях разных веществ, поведение кристаллов подчиняется, в общем, одним и тем же закономерностям. Это позволяет, с одной стороны, доверять правильно поставленным модельным экспериментам на искусствен­ных веществах при изучении минералообразующих процессов, с другой — вырабатывать общие приемы борьбы с типичными де­фектами растущих кристаллов.

Ростовые дефекты (табл. 3-2) классифицируются нами по их происхождению: диффузионные дефекты связаны с особенностями диффузии вещества к кристаллу, адсорбционные — с адсорбцией примеси на поверхности кристалла, абсорбционные — с вхожде­нием примеси в кристалл. Поскольку при получении и использова­нии кристаллов обычно нежелательны их резкая анизометричность (резко различное в разных направлениях развитие кристалла, т. е. игольчатый, пластинчатый рост) и кривогранность (антискелетный рост), мы условно относим эти внешние особенности кристаллов также к числу дефектов.

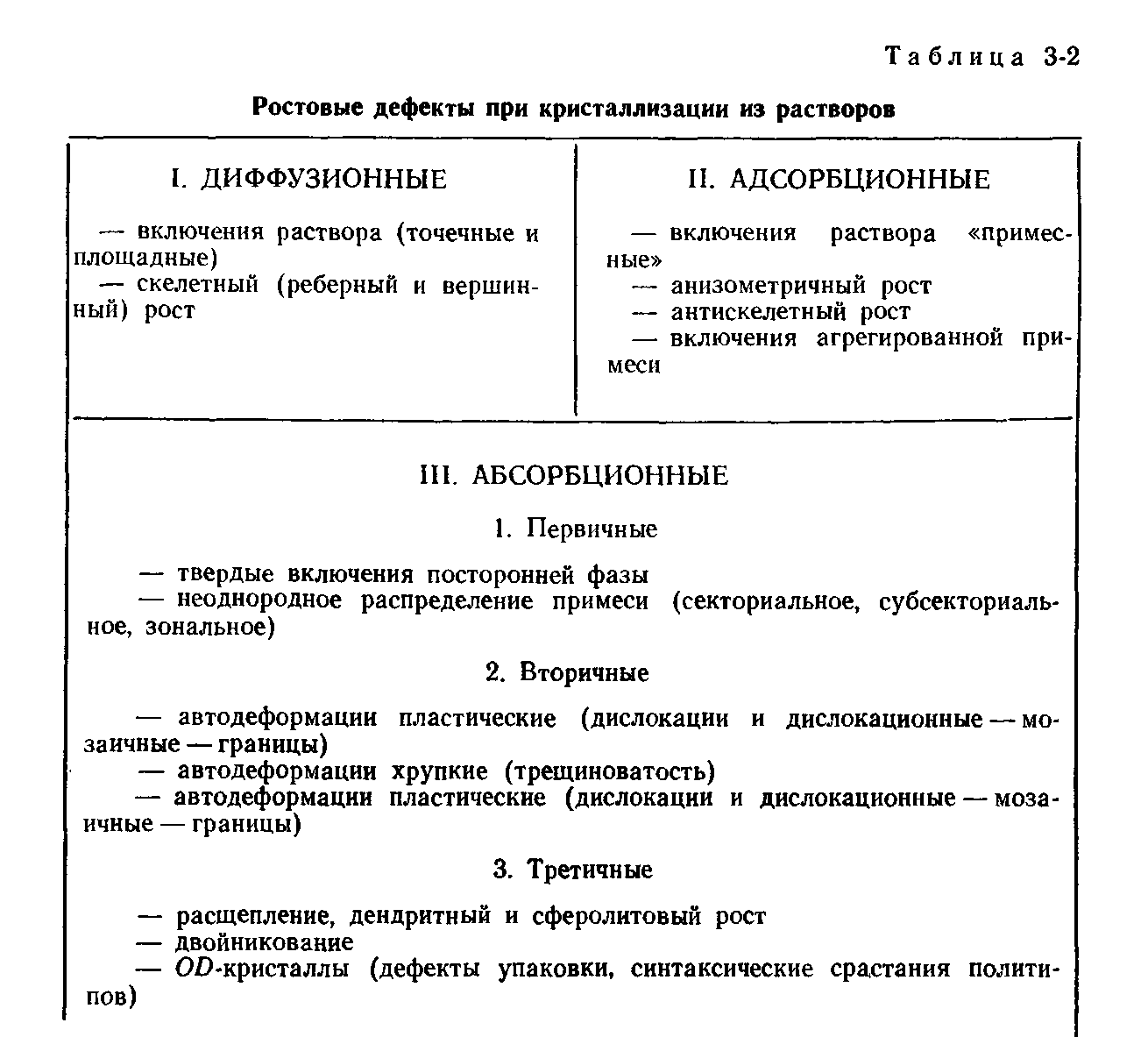
Назовем первичными те дефекты, которые возникают практи­чески независимо от других дефектов. Тогда вторичными будут дефекты, возникающие на базе первичных. Соответственно, третич­ными названы дефекты, образующиеся на основе вторичных де­фектов.

Изученность разных дефектов различна. В какой-то мере это связано с разной их распространенностью, с разным их значением при получении кристаллов. Происхождение практически всех де­фектов, фигурирующих в табл. 3-2, разобрано в гл. 1. Поэтому здесь мы рассмотрим в основном только меры борьбы с ними.

**I. Диффузионные дефекты**

**Включения раствора, скелетный рост.** Форма проявления и при­чины этого типа дефектов описаны в § 1.6. Укажем лишь следую­щие меры борьбы с ними.

**121**



**I**

а) Выращивание кристаллов в динамическом режиме.

б) Уменьшение пересыщения (влияние этих факторов понятно  
из § 1.6).

Для данного вещества неустойчивость плоских граней и начало образования включений обычно характеризуются вполне опреде­ленным значением пересыщения, которое зависит от размеров кристалла. Использование перемешивания позволяет увеличить пересыщение, при котором кристалл еще не захватывает включе­ния, т. е. увеличить допустимую скорость роста.

в) Точное поддержание пересыщения (в особенности, точное  
регулирование температуры роста). Если кристалл растет при пе­  
ресыщении, близком к критическому для образования включений,  
небольшие колебания пересыщения могут привести к превышению  
допустимой скорости роста и, таким образом, к образованию зон  
включений.

г) Изменение температуры роста. Как говорилось в § 1.6, при  
повышении температуры диффузионное сопротивление увеличивается

122

(примеры — галогениды щелочных металлов, КН2Р04, са­хароза). Поэтому для ликвидации последствий диффузионного влияния рекомендуется уменьшать температуру выращивания. Од­нако известны случаи (например, KNO3 — см. § 1.6), когда, наобо­рот, увеличение температуры ведет к исчезновению включений.

д) Изменение химического состава среды. Для этого в первую очередь можно ввести в раствор примеси, тормозящие скорость роста кристалла (или тех его граней, которые захватывают диф­фузионные включения). Например, грани (111) кристаллов мед­ного купороса растут при сильном диффузионном сопротивлении, и обычно кристалл приобретает структуру «песочных часов», с большим количеством включений в пирамиде роста (111). До­бавка глицерина резко тормозит рост этих граней, и возникают уплощенные по (111), совершенно прозрачные кристаллы. Добав­лением пектина удается получить полногранные кристаллы NH4C1, который из чистых растворов растет исключительно в виде ске­летов.

Хорошие результаты может дать замена растворителя. Тот же хлористый аммоний, который из водных растворов даже с приме­сями с трудом получается полногранным, дает большие прозрач­ные кристаллы из раствора в смеси формамид — вода.

Если все указанные операции не приводят к положительному результату, следует перейти к выращиванию кристаллов из рас­плава или из пара. Однако от диффузионных включений, проявле­ний скелетности обычно удается избавиться, не прибегая к этому.

Разновидностью диффузионных включений являются включе­ния раствора, возникающие при периодическом появлении и исчез­новении на кристалле какой-либо быстрорастущей грани, например *(hk*0*)* на хлорате натрия. Такие включения образуют в кристалле область, которая разделяет пирамиды роста граней, смежных с быстрорастущей. Ликвидировать эти включения можно, подобрав режим роста (пересыщение, температуру, примеси), при котором такая грань на стыке основных граней либо вовсе не появляется, либо устойчиво существует (последнее надежнее).

По-видимому, разновидностью диффузионных включений яв­ляются также регенерационные включения раствора, которые воз­никают в большом количестве при регенерации подвергавшейся растворению, обколотой или вырезанной затравки. Ликвидация та­ких включений достигается медленной («нежной») регенерацией, а также применением затравок с естественной огранкой, не сильно растворенных. Заметим, однако, что в ряде случаев образование регенерационных включений желательно, так как они предотвра­щают прорастание других дефектов из затравки в наросший слой. В этих случаях регенерацию проводят так, чтобы включений обра­зовалось как можно больше, например используя срезы, парал­лельные быстрорастущим или несуществующим граням (z-срез КН2Р04) [Степанова Н. С, 1970].

**123**

**II. Адсорбционные дефекты**

**Включения раствора «примесные».** Причина образования этих включений (§ 1.7) заключается, видимо, в образовании островков на поверхности грани, отравленных сильно адсорбирующейся при­месью. Над этими островками располагаются мельчайшие вклю­чения раствора. Данный дефект проявляется при любых размерах кристаллов. Из-за этих включений кристалл приобретает харак­терную фарфоровидность. Азотнокислый свинец, иодноватокислый калий, медь-аммоний сульфат, выращенные из водных раство­ров, — наиболее яркие примеры кристаллов с этим типом де­фектов.

Единственный известный нам способ воздействия на кристаллы, которым присущ описываемый дефект, — это изменение химизма среды. В частности, для Pb(N03)2 положительный эффект дости­гается добавлением HN03, для КIO3— добавлением НIO3, для Cu(NH4)2(S04)2 - 6Н20 — добавлением H2S04.

Частным случаем этого типа дефектов является «перламутровость» медленно растущих граней некоторых кристаллов: (010) бифталата калия, (001) бихромата калия. Включения на «перла­мутровых» гранях более крупные, чем в случае Рb(NОз)2, плоские по форме и перекрыты очень тонкими прослойками кристалличе­ского материала. Прогибание и «отслаивание» этих прослоек при­водит к сильному расщеплению граней даже при самых малых пересыщениях. Возникновение «перламутровости» также связано с торможением слоев роста примесями и их сильной изрезанностью. Но в этих случаях отравляющее действие примесей резко падает с возрастанием пересыщения, и при средних переохлажде­ниях (порядка 1,5—2° С для бифталата калия) удается получить кристаллы, свободные от этого дефекта.

**Анизометричный рост.** Воздействовать на соотношение скоро­стей роста граней разных форм можно разными путями.

а) Опыт показывает, что снижение пересыщения обычно со­провождается переходом от анизометрических форм роста к более  
изометрическим. Так, КСlO3, обычно растущий в виде тонких плас­тин, при очень малых пересыщениях приобретает короткопризма-  
тический облик. Кристаллы MgS04 • 7H20, KNO3 и другие от иголь­чатых переходят к изометрическим. Для компенсации снижения  
скорости роста весьма полезно при малых пересыщениях примене­ние динамических режимов выращивания.

б) Повышение температуры кристаллизации, как один из фак­торов, влияющих на форму кристаллов, может дать положитель­ный эффект. Вообще же этот фактор изучен плохо.

в) Как крайний, но довольно эффективный способ и здесь мо­жет быть предложено изменение состава среды кристаллизации.  
В этом случае полезно начать с подбора примесей. Далее, если  
это окажется удобным, можно даже сменить растворитель.

г) В случае неэффективности предложенных способов может  
быть полезно, особенно для кристаллов резко удлиненного габитуса,

124

применение механического ограничения роста вдоль одного из на­правлений. Это достигается применением специальных кристалло-носцев (§ 4.6). Естественно, что линейные скорости роста медленно растущих граней остаются прежними.

**Антискелетный рост. 1.** Кривогранные кристаллы. Выклинива­ние. Причиной выклинивания, как и вообще искривления граней, является адсорбция примесей, тормозящих распространение сту­пеней (§ 1.7). Что касается упоминавшихся в § 1.7 дигидрофосфатов аммония и калия, то эти соединения энергично выщелачивают из стенок стеклянных кристаллизаторов тяжелые элементы (Fe, А1 и др.), с которыми [РO4]3- дает труднорастворимые соединения, не являющиеся изоморфными с указанными солями. Это и приво­дит к отравлению поверхностей. Явление выклинивания отме­чается на кристаллах любых размеров.

Меры борьбы с выклиниванием и вообще с искривлением гра­ней сводятся либо к очистке растворов от примесей, либо к выра­щиванию в таких условиях, когда примеси перестают тормозить рост граней. Так, для ликвидации выклинивания кристаллов группы КН2РО4 использовались следующие приемы.

а) Повышение пересыщения. Согласно § 1.7, с увеличением пе­ресыщения торможение слоев роста падает. Действительно, крис­таллы при этом перестают выклиниваться, однако увеличение пе­ресыщения приводит к расщеплению кристаллов, группы КН2Р04,  
т. е. в данном случае эта мера неудачна.

б) Повышение температуры. Опять-таки, как указано в § 1.7,  
**с** увеличением температуры адсорбция примесей падает. С другой  
стороны, для КН2РО4 увеличение температуры в отличие от пере­сыщения снижает интенсивность расщепления [Ульянова **Т. П.**и др., **1974],** поэтому оно может быть успешно использовано для  
борьбы с выклиниванием.

в) Очистка исходных реактивов — наиболее эффективный, хотя  
и трудоемкий способ. Например, использование КН2РО4, синтези­рованного из особо чистых КОН, Р2О5 и Н2О, позволяет полностью  
ликвидировать выклинивание.

г) Связывание или нейтрализация примесей в растворе. Уве­личение щелочности растворов КН2Р04 переводит примеси тяже­лых металлов в нерастворимую форму и устраняет выклинивание.  
Однако увеличение щелочности за счет добавления КОН приводит  
к другим дефектам — растрескиванию, расщеплению, захвату кол­лоидных частиц нерастворимых гидроокислов тяжелых металлов.  
Более эффективным оказывается связывание примесей тяжелых  
металлов комплексонами или добавкой смеси буры с содой [Сте­панова Н. С, 1970].

2. Образование многоглавых кристаллов, «выростов» и усов. Это явление описано в § 1.7 и является крайним случаем антиске­летного роста. Меры борьбы здесь те же, что и в предыдущем слу­чае: либо тщательная очистка веществ, либо связывание примесей непосредственно в растворе другими добавками, либо повышение температуры выращивания.

125

**Включения агрегированной примеси.** Сюда относятся те случаи, когда примесь, адсорбируясь на поверхности, скапливается (агре­гируется), давая более крупные образования: например, частицы коллоидного размера (соединения железа в дигидрофосфате ка­лия), эпитаксиальные вростки в кристаллах. Наиболее эффектив­ная мера борьбы — очистка раствора.

**III. Абсорбционные дефекты**

**1. Первичные дефекты.** Твердые включения посто­ронней фазы. Меры борьбы:

а) фильтрация раствора, тем более глубокая, чем меньше раз­меры этой фазы;

б) изменение кислотности — щелочности среды (если это воздей­ствие не отражается на качестве кристалла). Кислотность—щелоч­ность среды сильно влияет на слипание разных поверхностей и со­  
ответственно на вероятность захвата посторонних частиц.

Неоднородное распределение примеси. Этого дефекта мы касались в § 1.8. Он проявляется в различиях окраски, различиях устойчивости к травлению в поперечных срезах, оптиче­ских особенностях: вариациях показателя преломления, аномаль­ном двупреломлении (см. дальше) и т. д. Меры борьбы:

а) очистка исходных веществ;

б) повышение стабильности режима выращивания (стабиль­ности температуры и пересыщения);

в) применение динамических режимов выращивания. При есте­ственной конвекции раствора конвекционные потоки недостаточно  
упорядочены. Их хаотичность приводит к колебаниям пересыщения  
около поверхности кристалла и, следовательно, к неравномерному  
захвату примеси;

г) изменение температуры и пересыщения раствора также дол­жно отражаться на однородности кристаллов, так как коэффици­ент распределения зависит от этих величин. Направление их изме­нения нужно находить для каждого конкретного вещества.

С одной стороны, поскольку с увеличением пересыщения коэф­фициент распределения примеси стремится к единице (§ 1.8), воз­растание пересыщения должно приводить к более равномерному вхождению примеси. Однако, с другой стороны, увеличение откло­нения от равновесия ведет к увеличению анизотропии скоростей роста, а это должно способствовать большей разнице в составе различных пирамид роста;

д) в случае секториального вхождения примеси — выращива­ние кристаллов в формах.

**2. Вторичные дефекты.** Эти дефекты связаны с напряжениями.  
Напряжения в кристаллах при росте в той или иной степени воз­  
никают всегда. Форма проявления напряжений, т. е. разные типы  
дефектов в кристаллах, зависят, в первую очередь, от значений и  
распределения напряжений и характера материала — его пластичности,

126

прочности. Напряжения в мелких кристаллах обычно про­являются не слишком сильно. В основном борьба с напряжениями и их проявлениями начинается при переходе к выращиванию круп­ных кристаллов.

Напряжения в кристалле в большинстве связаны с первичными абсорбционными дефектами. Напряжения создаются, в первую очередь, благодаря гетерометрии (§ 1.8), вызванной неравномер­ным вхождением примеси. Поэтому общий способ борьбы со всеми вторичными абсорбционными дефектами, связанными с при­месью,— устранение ее неоднородного распределения в кристалле, о чем говорилось выше. Существенным источником напряжений, причиной которых также является гетерометрия, является исполь­зование затравки, выращенной в условиях, резко отличных по хи­мизму, пересыщению и т. д., от условий нарастания материала на затравке. В качестве очевидного основного способа борьбы с этой причиной дефектности рекомендуется получать затравки при усло­виях, близких к условиям выращивания кристаллов.

Причиной напряжений может быть кристаллизационное давле­ние, возникающее при срастании кристаллов со стенками сосуда, соседними кристаллами, при обрастании кристаллоносца и нара­стании на подложку. Кристаллизационное давление может дости­гать 20—40 кгс/см2, зависит от пересыщения, кристаллографиче­ской ориентировки относительно препятствия и материала обрастаемого кристаллом препятствия. Последнее имеет особенно большое значение. Например, в качестве материала для изготов­ления кристаллоносцев и платформ — подложек из-за химической инертности часто используют фторопласт. Однако при нарастании на фторопласт иногда развивается сильное кристаллизационное давление, вызывающее большие напряжения в кристалле (это на­блюдалось нами, например, для кристаллов КН2РО4 и пентаэри-трита).

Другой довольно обычной причиной появления напряжений бы­вает захват кристаллом твердых включений и обрастание кристал­лом твердого кристаллоносца, особенно в условиях, когда коэффи­циент теплового расширения кристалла существенно отличается от коэффициента расширения включаемого тела. При этом кристалл, захвативший при высокой температуре такое тело, что уже при­вело к возникновению кристаллизационного давления, во время снижения температуры вследствие указанной разницы коэффици­ентов расширения становится напряженным в районе включения в еще большей степени. Эта причина, естественно, тем чаще всту­пает в действие, чем выше температура, при которой происходил захват, и чем ниже температура, при которой используется крис­талл. Напряжения такого типа должны довольно часто встре­чаться в природных кристаллах. Кроме того, напряжения могут возникать около твердого кристаллоносца при вибрациях послед­него (§ 4.6).

Рассмотрим некоторые моменты, касающиеся отдельных вто­ричных абсорбционных дефектов.

127

Аномальные оптические свойства кристаллов. С этим явлением приходится бороться при выращивании кристал­лов для оптических целей. Аномальные оптические свойства мно­гообразны. Наиболее важным и распространенным примером та­кого рода дефектов является аномальное двупреломление (ано­мальная двуосносгь). Например, кристаллы, принадлежащие к группе дигидрофосфата калия, часто получаются аномально двуосными, причем в пирамидах роста разных граней плоскости опти­ческих осей ориентированы по-разному [Степанова Н. С, 1970]. Аналогичное явление наблюдается в пентаэритрите.

Проявление секториальности в характере аномальной двуосности свидетельствует о том, что причиной внутренних напряжений является гетерометрия. Соответственно — повторим еще раз — ос­новные меры борьбы: очистка раствора либо выращивание в усло­виях, при которых ослабляются адсорбция и захват примесей. В КН2РО4, например, аномальная двуосность падает с увеличе­нием температуры роста. Кроме того, чем меньшее количество пи­рамид роста слагает кристалл, тем слабее проявляется гетеромет­рия. В частности, КН2Р04 имеет меньшую аномальную двуосность, если рост происходит только вдоль оси z, а боковой прирост отсут­ствует. Поэтому возникает парадоксальное явление: при чрезмер­ной очистке раствора, приводящей к разрастанию кристаллов по осям *х* — *у,* получаются кристаллы худшего качества и приходится специально вводить в небольших количествах примеси тяжелых металлов, блокирующие рост призмы. На аномальную двуосность может влиять также качество затравки и характер ее регенерации [Степанова Н. С, 1970].

Трещиноватость. Помимо межсекториальной гетерометрии, к трещиноватости часто приводит гетерометрия между за­травкой и наросшим слоем кристалла. При выращивании кристал­лов группы КН2РО4 затравки большого поперечного сечения часто получают из растворов с несколько повышенной щелочностью [Александрова М. В. и др., 1972]. Само же выращивание осущест­вляют из более кислого раствора. Это может приводить к растрес­киванию кристаллов. Наши наблюдения показывают, что если рН, при которой получали затравку, больше рН при разращивании, то трещины образуются в наросшем слое. При обратном соотношении в концентрации водородных ионов трещинами разбивается за­травка. Согласно А. А. Штернбергу [1962], для кварца гетеромет­рия между наросшим слоем и затравкой приводит к образованию трещин лишь при малых скоростях роста (малых пересыщениях), а при больших скоростях наращивания трещиноватость не прояв­ляется. Насколько эта закономерность является общей, сказать трудно. Что касается межсекториальной гетерометрии, то она, на­против, усиливается с возрастанием пересыщения за счет увеличе­ния анизотропии скоростей роста.

Поскольку образование трещин — результат хрупкой деформа­ции, к усилению трещинообразования могут приводить примеси, тормозящие движение дислокаций («примесное охрупчивание»).

128

Именно так влияют на растрескивание при росте кристаллов цит­рата натрия продукты его осмоления.

Помимо гетерометрии к образованию трещин могут приводить все перечисленные выше источники внутренних напряжений, в осо­бенности твердые включения в кристаллах.

Дислокации и дислокационные (мозаичные) границы. Помимо дислокаций как таковых в качестве дефекта, связанного с ними, следует упомянуть включения материнского раствора, которые могут располагаться в каналах вдоль дислока­ций с большим вектором Бюргерса. Отличительная их особенность в том, что они образуют цепочки, секущие зоны роста. Так, более или менее правильные сетки вытянутых включений в виде про­странственного скелета или спиральные цепочки включений, ви­димо, дислокационного происхождения наблюдаются иногда в кристаллах бромата натрия.

Меры по уменьшению плотности дислокаций и по более равно­мерному их распределению в кристаллах те же, что и меры борьбы с неравномерным вхождением примеси в кристаллы.

3. **Третичные абсорбционные дефекты. В** этом типе дефектов нами выделены три группы, в соответствии с тремя возможными типами пластической автодеформации в кристаллах: скольжением (приводящим к расщеплению), двойникованием и так называемым мартенситным превращением (приводящим к политипным образо­ваниям и родственным им структурам).

Расщепление кристаллов и связанные с ним много­образные морфологические особенности кристаллов: макроблочность, многоглавый рост\*, дендриты, скручивание и как крайнее проявление расщепления — образование сферолитов.

Внешне блочность проявляется в образовании сростков двух и более кристаллов, несколько разориентированых друг относи­тельно друга. В качестве примеров кристаллов, поражаемых этим дефектом, можно назвать кроме желтой кровяной соли (рис. 1-35) хлористый натрий, сорбитгексаацетат. У кристаллов без центра симметрии (кварц, лактоза) блокование сопровождается своеоб­разным закручиванием кристаллов. Как уже говорилось (§ 1.8), расщепляться при росте могут при неблагоприятных условиях лю­бые вещества, однако склонность к расщеплению тем выше, чем ближе к кинетическому режиму рост данного вещества.

Образование блоков, появление нескольких головок у кристал­лов при данных условиях опыта обычно начинаются тогда, когда кристаллы достигнут какого-то определенного размера, характер­ного для данных кристаллов и условий. Поэтому отсутствие блочности у кристаллов в микроскопическом препарате не служит га­рантией непоявления ее у крупных кристаллов. С другой стороны, если мелкие кристаллы имеют этот дефект, то он будет присущ и

\* Многоглавый рост, связанный с расщеплением, следует отличать от мно­гоглавого роста антискелетного (см. с. 32). В последнем случае разориентировка между субиндивидами отсутствует. 129

крупным, поэтому необходимо добиваться его ликвидации до пе­рехода к выращиванию крупных кристаллов.

Что касается сферолитов, то они образуются в весьма различ­ных условиях. В большинстве случаев они возникают в вязких средах, в присутствии сильно адсорбирующихся примесей, при вы­соких пересыщениях.

Меры борьбы с этими дефектами сводятся прежде всего к устранению источников внутренних напряжений при росте. Как правило, тщательной очисткой вещества удается избавиться от расщепления. Большое значение имеет также применение высоко­качественных недеформированных затравок, «мягкий» режим их регенерации, а также использование для кристаллоносцев и под­ложек таких материалов, которые не вызывают чрезмерного крис­таллизационного давления.

Можно также рекомендовать использование таких условий роста, при которых внутренние напряжения реже разрешаются расщеплением. Прежде всего, это выращивание при возможно бо­лее низких пересыщениях. Ввиду того, что расщеплению благопри­ятствует кинетический режим роста, оно усиливается с увеличе­нием степени перемешивания раствора. Поэтому расщепляющиеся кристаллы лучше выращивать при слабом перемешивании или вообще в статических условиях, если только это не вызывает обра­зования дефектов диффузионного типа.

В тех случаях, когда расщепляются грани только некоторых простых форм, расщепление ликвидируют, устранив рост таких граней. Это можно сделать чисто механически. Например, крис­таллы К2Сr2О7 приклеивают к платформе расщепляющейся гранью. Можно добавкой соответствующих примесей добиться, чтобы скорость роста расщепляющихся граней была равна нулю, а другие грани росли. Эти примеси, однако, не должны портить кристалл в других отношениях. Для КН2Р04, например, подходя­щей примесью с этой целью являются ионы [МoО4]2-. Наконец, подходящими примесями можно добиться того, чтобы расщепляю­щиеся грани вообще исчезли из огранки кристалла или хотя бы со­кратились по площади (глицерин, пентаэритрит для бифталата калия).

Воздействие температуры на расщепление неоднозначно. Для одних веществ повышение температуры ослабляет расщепление (КН2Р04), для других — усиливает (цитрат натрия). Поэтому для данного соединения выбор оптимальной в отношении расщепления температуры выращивания производится эмпирически.

Двойникование. Двойники мы рассматривали в § 1.1 и 1.8. В связи с недостаточной изученностью трудно рекомендовать надежные пути борьбы с ними. Поскольку установлено известное сходство в закономерностях расщепления и двойникования, по-ви­димому, меры борьбы с двойниками сходны с мерами борьбы с расщеплением. Замечено, что двойники образуются реже при ма­лых пересыщениях. Имеются работы, в которых указывается на возникновение двойников роста под действием механических или структурных примесей.

130

Соответственно очистка должна приводить к ослаблению двойникования. Это, в частности, показано нами для ВаСl2 • 2Н20. Кроме очистки и уменьшения пересыщения можно рекомендовать также повышение температуры роста. Если спра­ведливо предположение о том, что зародыши некоторых двойников образуются путем механического двойникования, то повышение температуры должно ослаблять этот процесс. Хорошо известно, что пластическая деформация происходит путем двойникования при низких температурах, а при более высоких — путем скольжения. В случае винной кислоты мы действительно наблюдали увеличение количества двойников и двойниковых сферолитов при низких (около 0°С) температурах кристаллизации.

Дефекты упаковки, синтаксические срастания политипов. Сталкиваться с этими дефектами при выращива­нии кристаллов из растворов приходится сравнительно редко. Все же мы включили их в рассмотрение, поскольку они харак­терны для такой перспективной группы сегнетоэлектрических кристаллов, как желтая кровяная соль и ее аналоги (Pt, Ru, Os-соли и дейтерированные соли).

Многочисленные работы по политипии показывают, что к разу-порядоченности политипов приводят большие скорости кристалли­зации. Согласно нашим наблюдениям, затравка желтой кровяной соли сохраняет при разращивании структуру исходного политипа при небольших пересыщениях, при больших же скоростях роста возникают сложные OD-кристаллы (§ 1.1). Большое значение имеет чистота исходного реактива: чем грязнее реактив, тем больше при спонтанном выпадении образуется *OD*-фаз и тем меньше чистых политипов. Имеет значение также и температура, но ее роль проявляется статистически (т. е. в среднем): например, при более высокой температуре (50° С) образуются в основном тетрагональная фаза желтой кровяной соли (ЖКС) и фазы с ма­лым эффективным углом оптических осей, при более низкой тем­пературе — моноклинная фаза и смешанные фазы с большими уг­лами оптических осей. Определенные добавки стабилизируют ту или иную политипную модификацию ЖКС, и количество смешан­ных фаз при этом уменьшается. Моноклинная фаза ЖКС стабили­зируется добавкой К2Сr2О7, тетрагональная — добавлением КОН. Такая стабилизация, как и температурный контроль фазообразования, осуществляется статистически.

Отметим в заключение, что как однородные (сходные по при­чинам образования), так и разнородные дефекты нередко прояв­ляются на кристаллах одновременно: скажем, скелетообразование сочетается с расщеплением, с двойникованием, двойникование — с расщеплением. В этих случаях борьба с дефектностью услож­няется.

**4**

ГЛАВА

**ПРИЕМЫ РАБОТЫ**

Работа в кристаллизационной лаборатории во многом анало­гична работе в обычной химической лаборатории. Для приобрете­ния соответствующих знаний мы отсылаем к руководствам В. Н. Верховского и А. Д. Смирнова **[1973** г., **1975 г.], П. И.** Вос­кресенского **[1973 г.].** Кроме того, нужно ознакомиться с брошюрой «Основные правила безопасной работы в химической лаборато­рии» **[1964 г.],** где описываются и моменты, специфические для кристаллизационной лаборатории.

Во время работы необходимо вести журнал, в котором указы­ваются дата и время каждой операции, условия кристаллизации, а также результаты наблюдений за растущим кристаллом. Важно отмечать отличия в постановке данных опытов от предыдущих, тогда быстрее улавливается связь между условиями и характером роста кристалла. Запись должна производиться по такой форме, чтобы затем удобно было отыскать нужный материал.

**4.1. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА И ОЧИСТКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Из материала предыдущих глав ясно, насколько рост крис­талла может быть чувствителен к составу маточной среды. Вместе с тем некоторые кристаллы, например алюмокалиевых квасцов, прекрасно растут при использовании веществ и растворителя (воды) любой разумной степени чистоты. Поэтому заниматься очисткой вещества нужно только тогда, когда известно, что имею­щиеся примеси действительно оказывают отрицательное влияние на рост, так как процессы очистки трудоемки и ведут к большим потерям вещества.

Мы не можем рекомендовать химический анализ вещества, чтобы, установив его состав, потом вещество очищать. Если анализ и проведен, мы не знаем заранее, от чего очищать, а от всего очистить практически невозможно, как невозможен анализ на все примеси (таковыми могут быть с точки зрения их влияния на рост не только отдельные химические элементы, но и органические и не­органические соединения). Таким образом, очищать вещество сле­дует не вообще, не от всех примесей, а только от тех, которые вре­дят качеству кристалла. Поэтому единственные на первой стадии по выращиванию кристаллов критерии пригодности реактивов —

132

особенности морфологии получаемых кристаллов и скоростей их роста.

На наличие активных примесей указывают (гл. 1 и § 3.10): фарфоровидность кристалла, расщепление, антискелетный рост, выросты, многоглавый рост, дендриты, скручивание, блочность, сферолитообразование. На влияние примеси указывает также из­вилистый характер слоев роста на гранях. Масштабы развития де­фектности, в общем, пропорциональны содержанию примеси в среде. Поэтому во многих случаях можно характеризовать влия­ние примеси численно (скажем, по количеству блоков субиндиви­дов на единицу площади грани).

Скорости роста кристаллов при наличии вредных примесей имеют следующие особенности, которые необходимо выявить по отдельности для всех присутствующих в данных условиях на крис­талле граней разных простых форм:

* наличие «мертвой зоны» (§ 1.7). Существование мертвой зоны следует проверять в первую очередь, так как интервал тем­ператур, в котором не отмечается ни роста, ни растворения, яв­ляется хорошей мерой степени загрязненности раствора приме­сями, тормозящими рост кристалла;
* падение скорости роста со временем в условиях постоянства пересыщения, вызываемое накоплением примеси на поверхности кристалла;
* колебания скоростей роста во времени, поскольку известны факты (§ 1.7), что примесь вызывает такие колебания.

Кристаллизация для проверки качества реактивов осущест­вляется с помощью методик, описанных в § 2.2. Понятно, что, про­веряя по росту кристаллов качество исходных реактивов, мы без специальных опытов не можем сказать, что, собственно, загряз­нено: кристаллизуемое вещество или растворитель.

Проблеме очистки твердых веществ и растворителей уделено в литературе много внимания: см., например, Б. Д. Степин и др. [1969 г.], А. Я. Берлин (1973 г.], П. И. Воскресенский [1973 г.]. По­этому повторять здесь рассмотрение всех известных способов и приемов очистки нецелесообразно. Остановимся лишь на некото­рых особенностях очистки веществ применительно к выращиванию кристаллов.

Для выращивания крупных однородных монокристаллов реак­тивы стандартных квалификаций, употребляемые в химической практике (х. ч., ч. д. а., не говоря уже о квалификациях чистый, технический), оказываются в большинстве случаев неудовлетвори­тельными по чистоте. Реактивов с приемлемыми для выращивания квалификациями — спектрально чистый (сп. ч.), особо чистый (ос. ч.), «для монокристаллов» — изготавливается очень мало на­именований и они дороги. Кроме того, реактивы особо чистые в от­ношении неорганических примесей сплошь и рядом бывают загряз­нены активными органическими примесями, попадающими туда в ходе их очистки при изготовлении (см. дальше).

**133**

Характер загрязнения веществ может быть различным. Во-пер­вых, вещество содержит механические, коллоидные и бактериаль­ные частицы, нерастворимые в применяющемся растворителе. Важная роль, которую играет органическая пыль в процессе зародышеобразования в растворах, была очень изящно показана в ра­боте Э. Д. Рогачевой и А. В. Белюстина [1965]. Во-вторых, веще­ство содержит растворимые химические примеси.

Очистка от нерастворимых примесей производится обычно пу­тем фильтрации рабочего раствора. Как правило, это растворы с температурой насыщения выше комнатной, в ряде случаев дости­гающей 90° С. Фильтрацию производят с помощью устройств, опи­санных в § 5.6; смотря по необходимости, ее осуществляют через фильтровальную бумагу, стеклянные пористые фильтры или через керамические фильтры (для коллоидных и бактериальных частиц). Последние задерживают частицы размером более 1 мкм.

Фильтрация обычно предшествует следующему этапу — очистке вещества от растворимых примесей путем перекристаллизации. Поскольку коэффициент распределения примеси может быть как больше, так и меньше единицы, т. е. кристаллы при их образова­нии могут как обогащаться, так и обедняться примесями, причем неизвестно, какие из них отрицательно влияют на рост кристаллов данного вещества, то рекомендуется следующая тактика выбора оптимального пути очистки перекристаллизацией. На первом этапе работы устанавливается, что является более чистым после пере­кристаллизации — раствор или выросшие из него кристаллы. Для этого приготавливается раствор, насыщенный по возможности при более высокой температуре, но такой, чтобы она не приводила к его разложению. Этот раствор охлаждают, и в нем идет кристал­лизация. Охлаждение лучше производить медленно, с перемеши­ванием. Образующиеся при этом кристаллы меньше захватывают включений раствора, и разделение примеси происходит более полно. Для замедления охлаждения кристаллизатор ставят в боль­шой сосуд с подогретой до температуры насыщения раствора во­дой, вместе с которой затем кристаллизатор охлаждается. После полного охлаждения взмученный раствор выливают на фильтр. Профильтрованный осадок промывают на фильтре небольшим ко­личеством растворителя, чтобы убрать оставшийся на кристаллах раствор.

Исходный объем раствора в описанном процессе должен быть таким, чтобы как количество выпавшего из него вещества было достаточным для приготовления порции раствора для микроско­пических исследований, так и оставшейся после перекристаллизации порции раствора хватило для таких исследований. Очевидно, что мы можем получить тем больше перекристаллизованного ве­щества, чем больше температурный коэффициент растворимости и чем больше разность между начальной и конечной температу­рами кристаллизации.

Температуру насыщения обоих исследуемых растворов следует выбирать вблизи той температуры, при которой предполагается

**134**

выращивать монокристаллы. В случае, когда раствор, оставшийся после перекристаллизации, ненасыщен при выбранной темпера­туре микроскопических наблюдений, его выпаривают до насыще­ния при этой температуре.

Если на основании изучения роста малых кристаллов лучшим оказался раствор, приготовленный из перекристаллизованного ве­щества, то вредная примесь имеет *k*<1, если оставшийся после перекристаллизации раствор, то *k>*1*.* Если из нового раствора, приготовленного на перекристаллизованном веществе, кристаллы растут лучше — примесь находилась раньше в этом веществе. Если улучшение качества наблюдается при образовании кристаллов из оставшегося после перекристаллизации раствора, то в принципе такая примесь могла находиться и в растворителе, и в растворен­ном веществе (т. е. образующиеся при перекристаллизации крис­таллы либо «вытянули» из растворителя указанную примесь, либо примесь с самого начала была в данном веществе).

Способы очистки больших количеств вещества несколько раз­личаются для разных типов примесей.

Для *k*<1 проводят медленное с перемешиванием охлаждение раствора от максимальной до минимально возможной темпера­туры, а выделившееся вещество используют после его промывки на фильтре холодным растворителем и высушивания. Если же *k*>1, то для более полного извлечения примеси кристаллизую­щимся веществом охлаждение проводят еще более замедленно, также с перемешиванием. Кристаллизацию прекращают до того, как температура снизилась до комнатной, и выделившуюся твер­дую фазу отделяют от раствора. Температура конца процесса охлаждения и отделения очищенного раствора от загрязненного вещества подбирается при помощи той же микроскопической мето­дики изучения роста пробного кристалла.

Если первая перекристаллизация дала хотя и положительный, но недостаточный эффект, производят вторую перекристаллиза­цию. Известны примеры, когда требуемого результата удавалось добиться лишь при многократной перекристаллизации.

Растворение осадка в простейшем случае каждый раз ведется в новой порции растворителя. Более экономичные схемы процесса многократной перекристаллизации, применяемые в промышлен­ности, описаны Дж. В. Маллином [1965 г.].

Заметим, что при последующих кристаллизациях происходит быстрое сокращение массы очищаемого вещества. Поэтому нужно еще при пробных перекристаллизациях дойти до удовлетворяющей чистоты раствора, оценив, сколько операций надо сделать и сколько вещества нужно взять вначале для получения на выходе необходимого количества вещества.

Надо иметь также в виду, что каждая последующая перекрис­таллизация менее эффективна, чем предыдущая, так как чем меньше остается примеси, тем труднее от нее избавиться. Кроме того, перекристаллизация тем более эффективна, чем меньше кристаллохимическое сродство примеси и частиц, слагающих кристалл.

**135**

Не следует пытаться очищать перекристаллизацией вещество, в котором находится изоморфная примесь. Нельзя, например, та­ким путем очистить алюмокалиевые квасцы от примеси хромовых квасцов.

Оставшийся раствор или вещество, обогащенные примесью, либо уничтожают, либо, если вещество ценное, сохраняют (рас­твор выпаривается). Оставшееся вещество, поскольку оно со­держит повышенное количество примеси, для дальнейшего ис­пользования в целях кристаллизации требует дополнительной очистки.

Легколетучие вещества, например ацетоксим, пентаэритрит, лучше очищать перегонкой. Температура нагрева должна контро­лироваться, чтобы избежать разложения вещества. Очистка веще­ства от примесей может производиться также и химическим путем. В этом случае примеси осаждаются с помощью тех реактивов, ко­торые используются в качественном анализе для их открытия. Если примеси поступают из кристаллизационной аппаратуры, их делают неактивными, применяя комплексообразователи, дающие в растворе прочные соединения с примесями (препятствуя тем са­мым воздействию примесей на рост кристаллов). В ряде случаев можно использовать также извлечение (экстракцию) примесей жидкостью, не смешивающейся с растворителем (особенно если идет речь о продуктах осмоления органических или металлоорганических реактивов).

Имеются и другие способы очистки вещества. К ним принадле­жат способы очистки зонной плавкой и с помощью сорбентов, в частности с помощью ионообменников. Зонная плавка широко применяется для получения высокочистых материалов [Вильке К.-Т., 1977].

Принцип зонной плавки заключается в следующем. Насыпан­ное в трубку вещество расплавляют и затем кристаллизуют. Обра­зуется слиток. Трубку нижней частью помещают в короткую ци­линдрическую печь. Вещество в трубке плавится на уровне печи. Затем трубку медленно опускают. По мере ее продвижения зона расплавленного вещества перемещается вверх, а внизу вещество кристаллизуется. При этом происходит оттеснение примеси с k<1 вверх. При высоких требованиях к чистоте материала процесс по­вторяют несколько раз. Скорость опускания трубки, температуры нагрева и охлаждения подбирают экспериментально. Наиболее чистый материал получается при использовании так называемых бестигельных вариантов зонной плавки. В этом случае через узкую высокотемпературную зону проходит стержень из очища­емого вещества. В такой зоне происходит проплавление стержня, но расплав, удерживаемый поверхностным натяжением, не выте­кает.

Способы очистки вещества с помощью ионообменников изло­жены в химической литературе [Юрьев Ю. К., 1964 г.; Гриссбах Р., 1963 г.]. Надо заметить, что ионообменники опасны в смысле за­грязнения очищаемого вещества активными органическими примесями,

136

так как сшивка полимера-ионообменника никогда не бывает 100%-ной и низкомолекулярные компоненты легко переходят в рас­твор. Вообще при выборе метода очистки исходных веществ от тех или иных посторонних примесей всегда следует помнить о том, что часто, избавляясь от одних, менее вредных примесей, мы ненаме­ренно можем ввести в систему другие — намного более вредные микропримеси, которые, будучи в растворе даже в ничтожно ма­лых концентрациях, сводят на нет предпринятые усилия или даже приводят в негодность «очищаемое» вещество. Так, следует счи­таться с тем, что при обработке раствора даже хорошо отмытым активированным углем из него могут выщелачиваться гумусовые кислоты, в ряде случаев отрицательно влияющие на рост кристал­лов. Это наблюдается при попытке очистить КС1.

Адсорбционные методы очистки активированным углем или другими сорбентами осуществляются обычно в сочетании с пере­кристаллизацией.

Очистка растворителя производится, как правило, перегонкой. Возможно, что для очистки воды потребуется неоднократная ее перегонка, так как даже дистиллированная вода продолжает удер­живать примеси, количество которых может оказаться чувстви­тельным для роста кристаллов. По очистке перегонкой имеется обстоятельная монография [Крель Э., 1980 г.]. Очистка большого количества органических растворителей описана, например, А. Вайсбергером и др. [1958 г.].

Хороший эффект дает вымораживание примесей из раствори­теля. Сосуд с растворителем замораживают, постепенно опуская в холодильник.

Представление о степени загрязнения растворителя дает опре­деление его температуры кипения или температуры замерзания. Чем больше она отличается от табличной, тем больше, в общем, загрязнен данный растворитель.

Эффективный способ получения реактива улучшенного каче­ства — это его синтез собственными силами из веществ достаточно высокой квалификации чистоты.

Для выращивания большинства встречающихся на практике кристаллов, особенно если размер выращиваемого кристалла не превышает первых сантиметров, вполне достаточным оказывается применение обычной дистиллированной воды или перегнанных ор­ганических растворителей, одно—трехкратная прямая или обратная перекристаллизация вещества с параллельной или последующей очисткой активированным углем. Если после такой подготовки кристалл все же имеет недостаточно удовлетворительное качество, то следует тем не менее попытаться подобрать благоприятные условия роста, такие как температура, пересыщение, способ креп­ления затравки, динамика движения раствора и т. п. И только в том случае, когда подобрать благоприятные условия не удается, следует вновь вернуться к дополнительной очистке или подбору примесей, нейтрализующих вредное действие тех компонентов, ко­торые содержатся в маточной среде.

**137**

**4.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА**

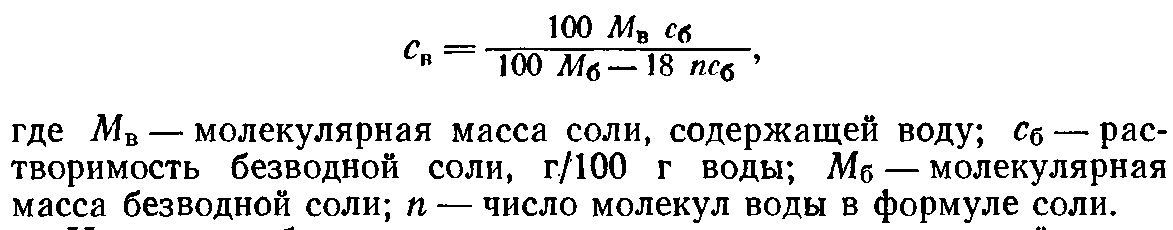
Для приготовления раствора необходимо знать растворимость вещества в граммах, приходящихся на 100 г растворителя. Так как форма выражения концентрации, употребляемая разными авто­рами, различна, следует знать разные способы выражения концен­траций и уметь их переводить в удобную форму. Наиболее употре­бительны следующие формы выражения концентрации:

1. массовая доля, % (процент вещества, содержащегося в рас­творе, масса которого принята за 100%);
2. массовая концентрация (число граммов вещества, содер­жащегося в 1 кг раствора);
3. объемная концентрация (число граммов вещества, содержа­щегося в 1 л раствора);
4. мольная доля, % (процент молей вещества, содержащихся в растворе, от общего количества молей);
5. в молях на 1000 г растворителя (моляльная шкала) и в мо­лях на 1000 см3 раствора (молярная шкала).

Массовые концентрации обозначают обычно буквой с, моль­ные — буквой *т.*

Пересчет из одной формы выражения концентрации в другую нетруден. Лишь для перехода от объемной концентрации или от молярной шкалы и обратно к ним требуются сведения о плотно­стях растворов. В связи с этим данные по растворимости, выра­женные по указанным двум способам, сообщаются обычно вместе с данными по плотности растворов.

Источники справочных сведений о растворимости приведены в § 2.1. Справочные сведения указывают, как правило, на раство­римость безводных веществ. Реактивы же нередко представляют собой кристаллогидраты. Поэтому при определении количества вещества, необходимого для приготовления раствора, следует учи­тывать присутствие в нем кристаллизационной воды. Пересчет концентрации безводной соли на эквивалентную растворимость водной соли производится по формуле, г водной соли/100 г рас­творителя,



наряду с табличными данными полезно иметь под рукой также график растворимости. В случае отсутствия сведений по раствори­мости ее приходится определять самостоятельно по методам, опи­санным в § 4.3.

При приготовлении растворов используются приемы, аналогич­ные применяемым в химии. Обращают лишь особое внимание на то, чтобы уменьшить до минимума потерю растворителя на испа­рение и по возможности предотвратить разложение растворяемого вещества и растворителя, если они неустойчивы.

**138**

Последовательность операций при приготовлении растворов следующая.

1. Отмеривают растворитель. При этом пользуются обычной мерной химической посудой: при небольших объемах раствори­теля — бюреткой, при больших объемах — мензурками, мерными стаканами. При отсутствии мерной посуды растворитель взвеши­вают. Для добавления и отбора малых количеств жидкости поль­зуются пипетками.
2. Исходное вещество растирают в ступке и взвешивают. Взве­шивание производится на аналитических или технических весах, в зависимости от количества вещества. Следует подчеркнуть, что погрешность взвешивания может не превышать 0,5—1%. Большая точность не имеет смысла, потому что данные по растворимости обычно имеют погрешность порядка указанных 0,5—1%, исполь­зуемое вещество содержит какое-то количество влаги из-за гигро­скопичности (иногда значительной!) или, наоборот, если реактив кристаллогидрат, то он может быть частично обезвожен.\* Какие-то потери растворяемого вещества и растворителя при приготовлении раствора неизбежны. Таким образом, независимо от того, с какой точностью взвешивается навеска и отмеривается растворитель, все равно в дальнейшем придется определять температуру насыщения приготовленного раствора.
3. Вещество засыпают в колбу с растворителем, предвари­тельно нагретым до температуры, на 10—20° С выше предполагае­мой температуры насыщения. Затем колбу с растворителем и рас­творяемым веществом выдерживают при этой температуре, с тем чтобы ускорить процесс растворения вещества. Значительного пе­регрева, тем более вскипания, раствора надо избегать, так как это увеличивает потерю растворителя. В процессе растворения необхо­димо перемешивать содержимое колбы до полного растворения — с помощью магнитной мешалки, взбалтыванием и т. п. Для того чтобы избежать перегрева раствора, колбу при нагревании поме­щают в водяную баню.

Колбу с раствором при растворении следует держать закрытой. Пробка при этом ни в коем случае не должна быть вставлена плотно. Если это стеклянная притертая пробка, то под нее подсо­вывают полоску фильтровальной бумаги. Лучше всего в горло колбы вертикально вставить холодильник, через который пропус­тить воду из водопровода, или просто вставить в нее длинную стек­лянную трубку. Конденсирующийся на стенках холодильника (или стеклянной трубки) растворитель стекает обратно в колбу и почти не теряется. Выход внутренней трубки холодильника прикрывают сверху ватным тампоном или колпачком из фильтровальной бумаги.

**\* Если вещество влажное, его необходимо высушить. Относительно влаж­ности веществ см. книгу Г. Ф. Ничуговского [1977 г.]. Если вещество является кристаллогидратом и потеряло часть кристаллизационной воды, что легко обна­руживается по местному изменению цвета, его либо прокаливают до полного обезвоживания, либо перекристаллизовывают, чтобы восстановить его водность.**

**139**

4. Не давая раствору остыть, его фильтруют. Отфильтрованный раствор должен быть закрыт, т. е. изолирован от попадания из воздуха пыли, в том числе растворенного вещества, которое также содержится в воздухе. Загрязнение раствора кристаллической пылью повлечет за собой в дальнейшем появление паразитических кристаллов, а пыль биологическая может вызвать как запаразичивание, так и рост грибковых колоний в растворе. Такому зара­жению часто подвергаются растворы квасцов, аспарагина, глю­козы и др.

Кроме того, воздух, особенно в больших промышленных рай­онах, содержит копоть и масла (работа автомобилей, котельных и т. п.). Установлено, что такого рода загрязнения воздуха в неко­торых случаях ухудшают качество кристаллов.

При повышенных требованиях к совершенству и чистоте крис­талла работу производят в самостоятельно изготовленных или вы­пускаемых промышленностью боксах из органического стекла.

Когда нет данных о растворимости вещества и нет возможности ее определить, необходимый раствор получают вымешиванием. Концентрация, соответствующая насыщению при данной темпера­туре, в принципе может быть достигнута двумя путями: либо рас­творением вещества при этой температуре, либо высадкой излиш­него вещества из пересыщенного раствора. Как правило, предпо­читают первый способ, так как процесс растворения идет быстрее процесса кристаллизации. Разница в скоростях роста и растворе­ния иногда бывает очень резко выражена.

Технически вымешивание осуществляется просто. В кристалли­затор (см. рис. 5-2) засыпают вещество, заливают растворитель и на уровне 1/4 высоты раствора устанавливают мешалку, изготов­ленную, например, из стеклянной палочки и куска листового фто­ропласта толщиной 1—2 мм. В нем делают отверстие по диаметру палочки. На конце стеклянной палочки, в свою очередь, делают два утолщения на расстоянии 3—5 мм друг от друга. После этого утолщение палочки с усилием проталкивают через отверстие во фторопласте, и фторопласт фиксируется между утолщениями.

Колебательное движение мешалки при некоторой подобранной амплитуде и частоте вызывает взмучивание осадка и хорошее пе­ремешивание. Для установления равновесия между раствором и твердой фазой достаточно обычно 1, реже 2 сут. По истечении этого времени движение мешалки прекращают и в течение 1—2 ч раствору дают отстояться. Затем осторожно, чтобы не взмутить осадок, раствор переливают в колбу (декантируют). Полученный раствор несколько перегревают, чтобы растворить отдельные час­тички, оставшиеся в нем после декантации. Если для вымешива­ния использовалось предварительно перекристаллизованное веще­ство, то фильтровать этот раствор не нужно.

**4.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ**

Не всегда удается найти необходимые данные по раствори­мости, особенно для растворов сложного состава, для растворов

**140**

неорганических веществ в органических растворителях и т. п. Кроме того, нередко сведения по растворимости имеют неудовле­творительную точность. В этих случаях растворимость приходится определять. Еще не существует общей теории растворимости, и по­этому пока нет возможности предугадать, будет ли и как раство­ряться данное вещество в данном растворителе. Существует ряд полуэмпирических закономерностей, которые несколько облегчают поиск, но, к сожалению, исключения слишком часты. В некоторых случаях приходится вслепую перебирать имеющиеся в лаборато­рии жидкости.

Основное, найденное, может быть, еще алхимиками, правило гласит: «подобное растворяется в подобном». Подобие относится к степени полярности взаимодействующих веществ, к характеру в них химической связи (разумеется, такой смысл не вкладывался в него открывателями этого правила). Так, обладают лучшей растворимостью полярные и ионные вещества именно в полярных растворителях. Неполярные вещества растворяются легче в непо­лярных растворителях, металлы — в металлических расплавах.

При поиске растворителя следует также иметь в виду два пра­вила, вытекающие из уравнения растворимости Шредера [Гераси­мов Я. И., Гейдерих В. А., 1980 г.]:

а) при данной температуре вещество с более высокой темпера­  
турой плавления менее растворимо в жидкости по сравнению с ве­ществом, имеющим более низкую температуру плавления;

б) из двух твердых веществ, растворяемых в жидкости при  
данной температуре и имеющих равные температуры плавления,  
менее растворимым будет то, теплота плавления которого выше.

Зависимость растворимости данного вещества от диэлектриче­ской постоянной растворителя в серии растворителей обычно имеет максимум, что отражает так называемое «правило Семенченко» [Шахпаронов М. И., 1956].

Мы не будем здесь касаться методов определения раствори­мости, практикуемых обычно в химии. Они описываются в соот­ветствующей литературе и, разумеется, могут быть применены в практике кристаллизационной работы. Укажем лишь на один специфический метод — определение растворимости путем наблю­дения за поведением кристалла в растворе известного состава, т. е. путем определения температуры насыщения раствора (§ 4.4). Определение температуры насыщения у серии растворов разной концентрации позволяет построить кривую растворимости.

Отметим, что при использовании этого метода следует заранее, с помощью пробных опытов, установить, какие фазы (кристалло­гидраты разной водности, полиморфные модификации данного ве­щества) кристаллизуются из исследуемого раствора при разных температурах. Тем самым мы также будем иметь необходимые пробные кристаллы разных фаз для дальнейших определений. Кроме того, если растворимость не известна даже приблизительно, следует заранее определить ее порядок путем последовательного

**141**

растворения небольших порций данного вещества в известном ко­личестве растворителя (см. дальше).

Указанный метод определения растворимости надежен, точ­ность его весьма высока и зависит практически лишь от точности приготовления раствора. В данном случае, разумеется, раствор го­товится с большей точностью, чем для выращивания кристаллов. Выбор точности определения растворимости следует, конечно, в каждом конкретном случае сообразовывать с растворимостью вещества, температурным коэффициентом растворимости и теми методами выращивания, которые предполагается использовать. Предлагаемый метод по сравнению с традиционными методами хи­мии по изучению растворимости, как не требующий длительного обычно вымешивания растворов и их анализа, принадлежит к ско­ростным.

Грубая оценка растворимости бывает достаточна для выбора метода выращивания и для практической работы рядом методов. Для такой оценки в пробирку наливают испытуемый растворитель (до 10 мл) и насыпают навеску вещества в количестве около 5—10% от объема растворителя. Пробирку взбалтывают, доби­ваясь полного растворения навески. Если она растворится, добав­ляют следующую такую же навеску. Добавляют вещество извест­ными порциями до тех пор, пока не обнаружится, что оно больше не растворяется. Далее оставляют испытуемую пробу на сутки — двое при температуре, для которой определяется растворимость, время от времени взбалтывая. После этого раствор осторожно, как можно полнее, сливают, осадок высушивают. После этого опреде­ляют массу нерастворившегося остатка по разнице в массе про­бирки с остатком и чистой пробирки. Зная массу остатка и сум­марную массу растворившихся навесок, нетрудно определить ко­личество растворившегося вещества и отсюда растворимость.

Если летучести отличаются незначительно, из нерастворивше­гося декантированного вещества фильтровальной бумагой вытяги­вают оставшийся растворитель, и определяют массу остатка.

**4.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАСЫЩЕНИЯ РАСТВОРА**

Ряд способов выращивания кристаллов и исследовательская работа по изучению их роста требуют знания температуры насы­щения растворов.

Определение температуры насыщения может производиться как прямыми, так и косвенными способами. К первым относятся спо­собы, связанные с непосредственным поведением кристалла в рас­творе: 1) по наблюдению за конвекционными потоками около крис­талла, 2) по наблюдению за ростом — растворением кристаллов. Ко вторым относятся способы, связанные с измерением тех или иных свойств раствора, заметным образом зависящих от его кон­центрации и температуры. Сюда относятся измерения электропро­водности, плотности, показателя преломления раствора и др.

**142**

Рассмотрим некоторые способы определения температуры насы­щения, наиболее часто встречающиеся в практике выращивания кристаллов.

**По наблюдению за конвекционными потоками**

Как уже упоминалось (§ 1.6), при росте неподвижного крис­талла от него поднимаются вверх конвекционные потоки. При рас­творении эти потоки идут вниз. При равновесии они отсутствуют. Таким образом, по наблюдению за ними можно установить темпе­ратуру насыщения раствора. Методика определения следующая.

а) Берут по возможности однородный кристалл размером  
5—10 мм в поперечнике. При растворении неоднородных кристал­лов от них возможно отделение крупинок, которые могут дать на­чало паразитическим кристаллам. При размерах кристаллов  
меньше указанных конвекционные потоки сравнительно плохо за­метны.

б) Кристалл закрепляют на инертной проволоке толщиной  
0,7—1 мм при помощи клея, нерастворимого в используемом рас­творе. В этом случае в кристалле осторожно высверливается не­  
сквозное отверстие. Глубина отверстия 2—3 мм. Отверстие зали­вается клеем и туда вводится предварительно обезжиренный аце­тоном конец стержня или проволоки. Клею дают высохнуть, после  
чего пробный кристалл готов к работе. Помещение в кристаллиза­тор пробного кристалла, обвязанного проволокой или ниткой, не­  
редко приводит к выпадению подрастворившегося кристалла,  
К такому же следствию приводит просто приклеивание кристалла  
с помощью капли клея. В результате опыт приходится прерывать,  
раствор вновь перегревать и т. д.

Нитку или проволоку можно заменить колечком, отрезанным, например, от резиновой трубки. Такое колечко постоянно будет прижимать пробный кристалл к кристаллоносцу, что почти пол­ностью гарантирует сохранность кристалла на кристаллоносце.

Для квасцов, сегнетовой соли и других легкоплавких веществ можно использовать более простой способ крепления пробного кристалла. Конец медного лакированного провода толщиной 0,5—1,0 мм очищают от лака на 5—8 мм. На спиртовке нагревают очищенный конец провода и накаленную проволоку, не давая ей остыть, вплавляют в кристалл на глубину 3—4 мм. Нужно непо­движно продержать несколько секунд проволоку и кристалл в од­ном положении до кристаллизации расплавленного вокруг прово­локи материала. После закрепления кристалла проволоку вблизи его изгибают под прямым углом, с тем чтобы в дальнейшем крис­таллоносец не мешал наблюдению за потоками, идущими вверх.

в) Для кристаллизатора приготавливают крышку из толстого  
стекла или резины с двумя отверстиями: одно — для ввода термо­метра, другое, достаточное по размерам, — для свободного про­  
хода через него пробного кристалла. Термометр и кристаллоносец  
с пробным кристаллом закрепляют в крышке при помощи чистых

**143**

резиновых пробок. Ртутный шарик термометра и кристалл должны быть примерно на одном уровне — около середины объема рас­твора.

Удобно пробный кристалл крепить непосредственно к термо­метру упомянутым выше резиновым колечком. Это упрощает ра­боту и обеспечивает более высокую точность определения темпе­ратуры насыщения раствора.

г) Крышку, термометр и кристаллоносец обмывают горячим  
(70—80°С), а кристалл в течение 3—5 с споласкивают теплым  
растворителем. Затем кристаллизатор, перегретый на 3—5° С выше  
предполагаемой температуры насыщения, накрывают этой  
крышкой.

Конвекционные потоки организуются не сразу, а по прошествии некоторого времени. Поэтому определение начинают через 1—2 мин после погружения кристалла в раствор.

д) Наблюдение за появлением потоков ведут вблизи верхнего  
и нижнего краев кристалла с помощью удаленного неяркого ис­точника света. Иногда бывает трудно заметить конвекционные  
потоки или отличить их от свилей в стекле кристаллизатора. В та­ком случае кристалл или кристаллизатор надо слегка качнуть,  
чтобы потоки заколебались. Например, убеждаются при этом, что  
потоки идут вниз. Следовательно, идет растворение. Записывают  
температуру и время измерения. Затем температуру снижают. На­  
сколько снижать температуру, зависит от характера потока. Если  
поток отчетливо виден и толщина его составляет несколько миллиметров, можно снижать температуру на 2—3°С и больше. Если  
поток тонок и виден плохо, значит, температура насыщения близка  
и снижение нужно вести медленнее. После каждого снижения тем­пературы нужно выждать некоторое время до установления нового  
режима, записать температуру и время наблюдения. По мере сни­жения температуры потоки становятся все более слабыми и, нако­нец, при какой-то температуре — незаметными. Этот момент осо­бенно важен. Медленно продолжают снижать температуру. Дол­жны появиться потоки, идущие вверх. Определив температуры, при  
которых исчезают потоки, идущие вверх и вниз (с погрешностью  
до 0,1—0,2°С), мы тем самым берем температуру насыщения  
в «вилку».

Вначале процесс определения температуры насыщения по кон­центрационным потокам является довольно длительным. Затем, после приобретения навыков работы с данным веществом, время определения сокращается до 1—1,5 ч.

Эта методика применяется для определения температуры насы­щения веществ, обладающих крутой зависимостью растворимости от температуры, т. е. веществ, которые преимущественно выращи­ваются при снижении температуры. Чувствительность методики увеличивается с применением известного в оптике метода Теплера [Валюс Н. А., 1966 г.; Ковалевский А. Н., 1957].

**144**

**По наблюдению** за **ростом — растворением кристаллов**

Для применения этой методики необходима термостатирован­ная кювета под бинокуляром или микроскопом (§ 2.2).

Для определения температуры насыщения порция раствора от­бирается из кристаллизатора пипеткой и помещается в кювету. Пипетка должна быть сухой и предварительно нагретой. Раствор в кристаллизаторе должен быть перегрет на 5—10° С. Изменяя температуру в кювете, можно переходить от роста к растворению и обратно. Для роста характерна прямореберность, зеркальность граней, иногда видны центры роста; для растворения — появление фигур травления, округление ребер, искривление граней, «оплавленность» кристалла. Иногда можно видеть движение слоев: раз­растание слоев при росте и отступание тех же слоев при растворе­нии (Не путать! Требуется навык!). Эта методика определения температуры насыщения наиболее чувствительна и довольно обычно дает «вилку» ±0,05° С. Длительность определения при не­котором навыке меньше, чем по предыдущему способу.

Следует иметь в виду, что эта «вилка» может оказаться го­раздо большей, если в скоростях роста кристаллов имеется «мерт­вая зона», т. е. если раствор загрязнен и требуется его очистка.

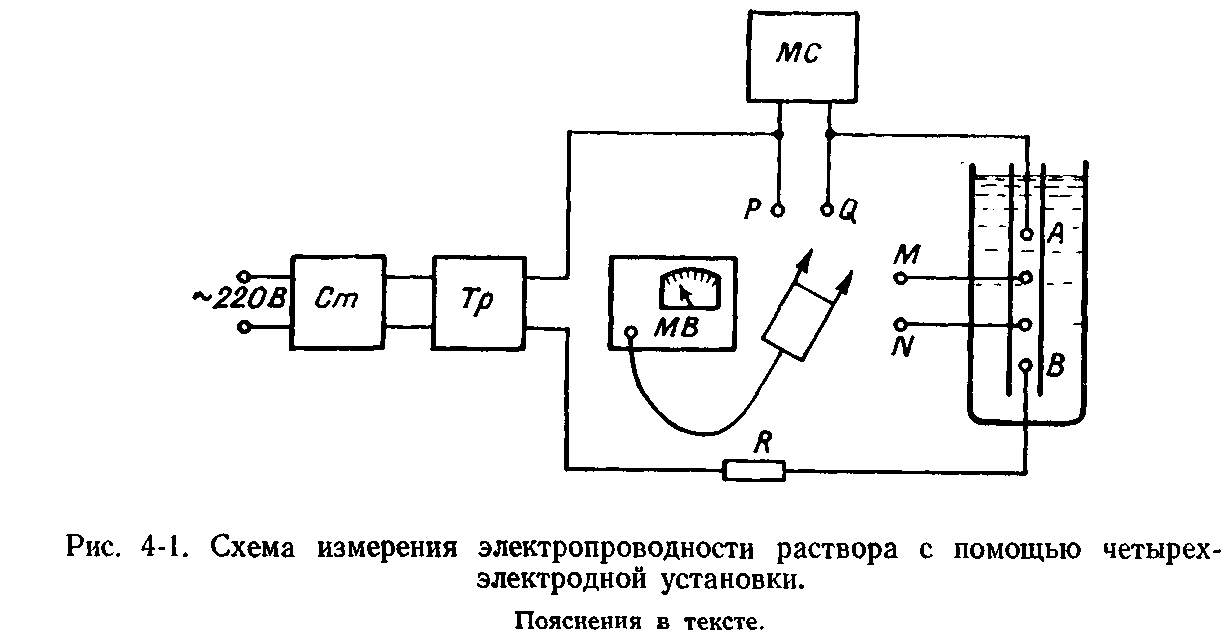
При небольшой растворимости или при большой вязкости рас­твора, когда процессы роста идут замедленно и изменения на по­верхности кристалла улавливаются **с** трудом, определение темпе­ратуры насыщения производится путем измерения скоростей роста и растворения пробного кристалла при нескольких температурах. Далее строятся графики зависимости обеих скоростей от темпера­туры. Продолжение этих графиков до оси температур дает две точки на оси, в интервале между которыми (упомянутая выше «вилка») и лежит точка насыщения раствора. При отсутствии «мертвой зоны» и известном навыке в измерении скоростей размер «вилки» не превышает первых десятых градуса. Если, опять-таки, обнаруживается «мертвая зона», то точкой насыщения считают точку пересечения кривой скорости растворения с осью температур, поскольку в скоростях растворения «мертвая зона» наблюдается редко. После одного - двух определений температуры насыщений **с** двух сторон, как указано выше, т. е. после того, как убедились, что подобные измерения и экстраполяция надежны, можно опре­делять точку насыщения либо только по кривой скорости роста, либо только по кривой скорости растворения.

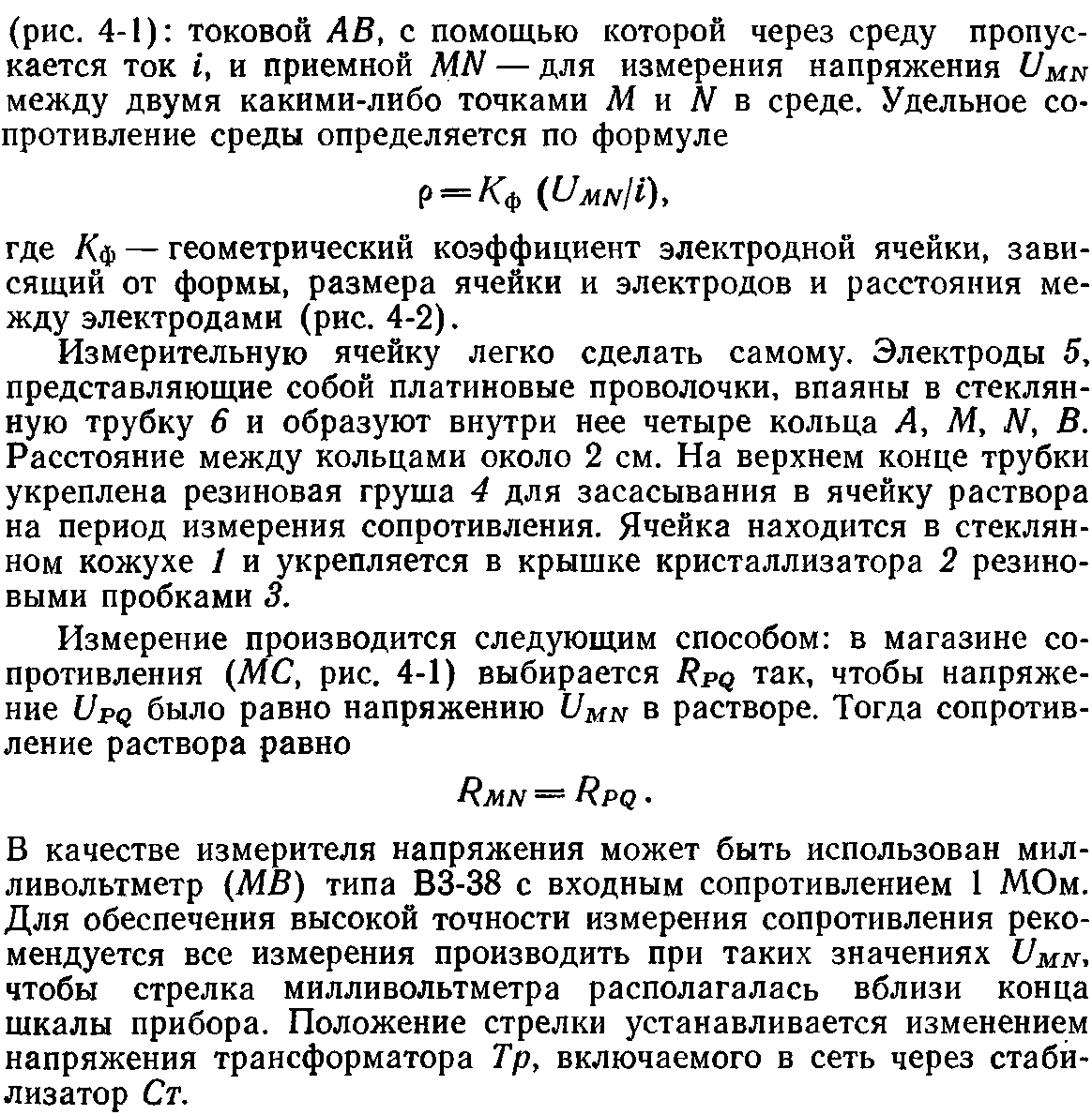
**По измерению электропроводности**

Как известно, удельное электрическое сопротивление раствора является функцией его состава и температуры. Это дает возмож­ность определять концентрацию, а следовательно, и температуру насыщения исследуемых растворов.

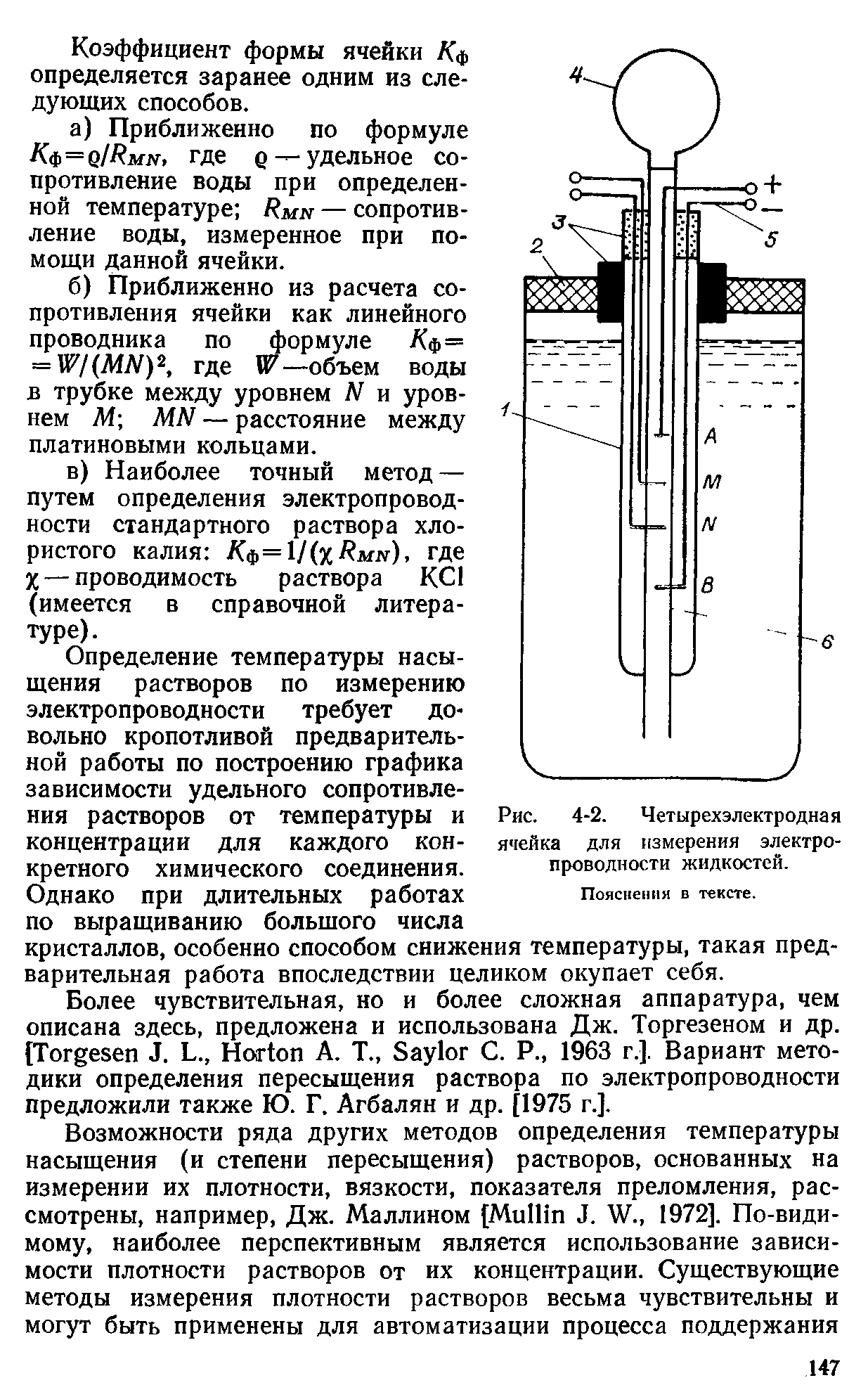
Измерение может производиться по схеме с четырехэлектродной ячейкой [Куан-Хан-Ханг, 1966], состоящей из двух цепей

**145**





**146**



заданного пересыщения при выращивании монокристаллов [Кац-нельсон О. Г., Эдельштейн А. С., 1970 г.; Петров Т. Г., Касат­кин А. П., 1974; Almedia S. P., Crouch Т. Н., 1971; Hales J, H., 1970].

**4.5. ЗАТРАВОЧНЫЕ КРИСТАЛЛЫ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

Затравкой называется любой обломок кристалла или целый кристалл, который предназначен для разращивания его до более крупных размеров. Не следует путать затравку с зародышем — са­мопроизвольно возникшим или случайно попавшим в раствор цент­ром кристаллизации.

Максимальная величина затравки совершенно неопределима, и, в принципе, любой формы и величины кристалл может рассматри­ваться как затравка по отношению к получаемому более крупному кристаллу. Минимальная величина затравки зависит от удобства ее монтажа и особенностей постановки опыта. Основные требова­ния к затравке заключаются в следующем:

1. она должна быть монокристальной, без трещин и границ блоков;
2. должна по возможности не содержать включений;
3. не должна иметь острых краев;
4. должна быть по возможности выращена при тех же усло­виях, при которых предполагается ее разращивание;
5. затравку обычно предпочтительнее брать минимального размера.

Первое требование диктуется тем, что исходный сросток или исходный блочный кристалл при дальнейшем разрастании таковым и останется. Более того, качество кристалла (или качество от­дельных кристаллов, если говорить о сростке) будет ухудшаться, так как наличие границ раздела между соседними индивидами при дальнейшем росте благодаря кристаллизационному давлению при­водит к возникновению больших напряжений, появлению трещин и включений в кристаллах. В некоторых случаях «воспитывают» затравку, т. е. проводят многократные кристаллизации с целью по­лучения удовлетворительных результатов. При этом иногда прихо­дится начинать со сростка нескольких кристаллов. Его разращи­вают, выбирают лучшие участки кристаллов, снова разращи­вают— и так до получения достаточно совершенного монокрис­тального блока, пригодного в качестве затравки.

Второе требование не так категорично, но в целом ряде слу­чаев наличие включений маточного раствора внутри затравки обусловливает при дальнейшем ее разращивании пониженную од­нородность выращенного кристалла. Как упоминалось в гл. 1, от включений обычно тянутся пучки дислокаций, которые переходят в растущий кристалл.

Третье требование следует выполнять в случае применения ме­тодов выращивания, в которых существует опасность запаразичивания. При постановке опыта во время пребывания затравки еще в недосыщенном растворе от затравки в результате растворения

**148**

отрываются кусочки, которые могут дать начало паразитическим кристаллам.

Четвертое требование обосновано в § 3.10.

Пятое требование вызвано тем, что при регенерации затравки почти неизбежно возникают включения раствора, образующие так называемый фантом вокруг затравки (§ 3.10). Поэтому чем больше затравка, тем больше объем «плохого» материала внутри кристалла. Удобнее применять затравки размером не более 3—5 мм. Из крупных кристаллов их в ряде случаев получают про­стым выкалыванием, однако при этом в осколках возникают на­пряжения, дислокации и трещины. Поэтому для получения одно­родных затравок требуется выкалывать сравнительно крупные куски, которые затем растворяются до указанного размера. Рас­творение (а не обтачивание!) одновременно со снятием напряже­ний ликвидирует поверхностные микроскопические трещины и иные дефекты.

Кристаллизацию с целью получения затравок обычно ведут при испарении растворителя. Постановка опыта для получения затра­вок отличается от выращивания крупных монокристаллов только тем, что в раствор не помещается затравка (за ее отсутствием) и раствор не предохраняют от возникновения зародышей, а, наобо­рот, стараются вызвать их образование. Поэтому раствор не при­крывают после приготовления, с тем чтобы попавшая в кристалли­затор из воздуха пыль заразила раствор. В этом случае в крис­таллизаторе вырастут мелкие кристаллы, которые обычно можно использовать в качестве затравок. Если же возникла корка крис­таллов, т. е. зарождение было слишком бурным, следует, по воз­можности не сдвигая лежащие на дне кристаллы, перелить рас­твор в другой подогретый кристаллизатор и прикрыть его. В этом случае обычно на следующий день выпадают одиночные крис­таллы.

Если затравочные кристаллы имеют форму игл или пластинок и не удалось по тем или иным причинам изменить их форму на изометрическую указанными в § 3.10 способами, можно получить удовлетворительные результаты, последовательно разращивая за­травочный кристалл. Для этого из числа имеющихся кристаллов отбирают наиболее однородные и крупные. Одним из описанных способов они разращиваются до возможно более крупных разме­ров. После этого опять из числа лучших и наиболее крупных отби­рается несколько кристаллов, которые опять используются как за­травки для следующего этапа разращивания. Разумеется, при этом нет нужды разращивать целые кристаллы. Для этого из них выре­зают самые совершенные и большие участки в виде пластин, перпендикулярных к удлинению или уплощению кристалла. Этот прием трудоемок и длителен, но часто бывает незаменим и вполне, надежен. Таким путем в динамическом режиме роста, т. е. с при­менением скоростных методик выращивания, получают кристаллы дигидрофосфата аммония размером, достигающим первых десят­ков сантиметров. Аналогичным образом получают кристаллы винной

**149**

кислоты или гуанидиналюминийсульфата с толщиной в на­правлении минимальной скорости роста 10 мм и более.

Метод получения утолщенных кристаллов путем разращивания сростков (друз) описал А. А. Штернберг [1961].

Подготовленную затравку берут либо пальцами с надетыми на них напальчниками, либо фильтровальной бумагой, либо пинцетом с надетыми на него резиновыми трубками.

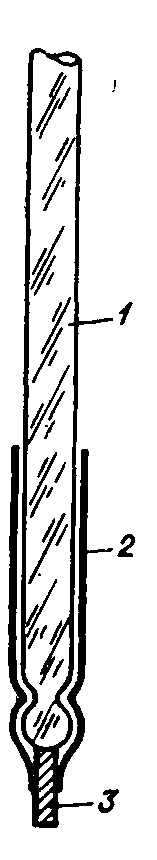
**4.6. КРИСТАЛЛОНОСЦЫ И СПОСОБЫ МОНТАЖА ЗАТРАВОК**

Выращивание кристаллов, лежащих просто на дне кристалли­затора, без кристаллоносца, по целому ряду причин применяется редко. В числе таких причин — опасность растворения затравки в недосыщенном растворе, возможность ее соприкосновения с па­разитическими кристаллами, затруднения в питании кристалла. Для того чтобы обеспечить наиболее благоприятные условия роста, приходится применять специальные держатели — кристаллоносцы, от устройства которых часто зависит успех опыта.

Кристаллоносец должен обеспечивать надежное закрепление затравки в нужном положении, возможность придания затравке, а впоследствии и кристаллу, может быть большому, нужного типа движения. Он обязан обеспечивать сохранность затравки при вводе кристаллизатора в режим роста. Кристаллоносец не должен деформироваться при выбранном типе и скорости движения, с уче­том массы получаемого кристалла. В противном случае между кристаллом и кристаллоносцем при упругих деформациях послед­него периодически образуется щель. В ней отлагается вещество, и при обратном изгибе создаются напряжения, возникают тре­щины. Обычно они сочетаются с массой включений, и часть крис­талла, прилегающая к кристаллоносцу, и иногда большая, оказы­вается непригодной к использованию. С другой стороны, даже в случае идеально жесткого кристаллоносца кристаллизационное давление и различия в коэффициентах расширения могут приво­дить к напряжениям в кристалле, появлению аномальных двупреломляющих зон. Поэтому обычно стараются избегать жестких кон­тактов между кристаллом и материалом кристаллоносца. Для этого кристаллоносец либо покрывается пленкой эластичного лака, либо, что удобнее, изолируется от кристалла полихлорвиниловыми, полиэтиленовыми или резиновыми трубками (рис. 4-3). Торец такой трубки одновременно является держателем затравки. Такие крис­таллоносцы применяют и при вращении, и при колебательном дви­жении кристалла. Утолщение на конце стержня служит для более прочного закрепления обрастающего его кристалла, что особенно важно при применении возвратно-поступательного движения.

Для закрепления затравки удобны полихлорвиниловые трубки, используемые как электроизоляционный материал в радиотехнике. Если трубку выдержать в ацетоне 1—2 мин, она на 10—20 мин становится эластичной и ее можно натянуть на кристаллоносец с диаметром, значительно превышающим диаметр трубки.

**150**



**Рис. 4-3. Простейший кристаллоносец для выращивания кристаллов**

в динамическом режиме.

/ — стержень; *2* — полиэтиленовая или резиновая трубка; *3* — затравка.

Нужно обратить внимание на крепление затравки в трубках. Затравка должна иметь длину, примерно вдвое превышающую диаметр трубки. Если имеющиеся затравки меньше диаметра трубки, их можно закрепить внутри трубки инертным клеем. Обычно вполне удовле­творительно держат клей БФ-2, БФ-4, Н88 или целлу­лоидный лак.

Замечено, что кристаллы, выросшие на затравке, в ряде случаев имеют худшее качество, чем самопроиз­вольно образовавшиеся кристаллы. Видимо, неограненная„ округлая поверхность, которую приобретает за­травка при растворении перед введением в режим разращивания, активнее адсорбирует примеси, чем нор­мальные грани кристалла. На этот момент следует обратить внимание, и, если такой эффект наблю­дается, затравку надо утапливать в трубке кристалло-носца.

Затравка должна вставляться с некоторым усилием. Вводить ее в трубку нужно до упора в стержень, что снизит подвижность кристалла относительно кристаллоносца. Для уменьшения его по­движности следует избегать также длинных концов трубок; необ­ходимо, чтобы кристалл, подрастая, как можно раньше охватил утолщение и закрепился. на стержне. Нежесткое сцепление крис­талла и кристаллоносца, как и деформация последнего, приводят к возникновению трещин в растущем кристалле.

Материал, из которого изготавливается кристаллоносец, дол­жен быть весьма устойчивым к воздействию раствора кристалли­зуемого вещества. Он не должен растворяться даже в незначитель­ной степени, не должен разбухать, так как это может привести к растрескиванию кристалла. В большинстве случаев для кристаллоносцев применимо обычное стекло. В большинстве неорганиче­ских растворов устойчиво также оргстекло. Для органических растворителей, по-видимому, единственно надежным материалом является фторопласт. Применение иных материалов, таких как оргстекло, полихлорвинил и др., требует тщательного контроля за отсутствием любого взаимодействия между ними и растворителем (набухание, выщелачивание, растворение и пр.).

Металлические стержни нужно использовать с осторожностью не только из-за их химической неустойчивости, но и из-за того, что вследствие своей большой теплопроводности они будут нарушать термостатирование вблизи кристалла. Кроме того, в кристалле около металлического кристаллоносца иногда могут возникать на­пряжения при изменении температуры, в силу большого темпера­турного коэффициента расширения металла.

**151**

Имея в виду практически неограниченные возможности варь­ирования формой кристаллоносцев, приведем типичные примеры, в которых в той или иной степени реализуются описанные требо­вания к кристаллоносцам.

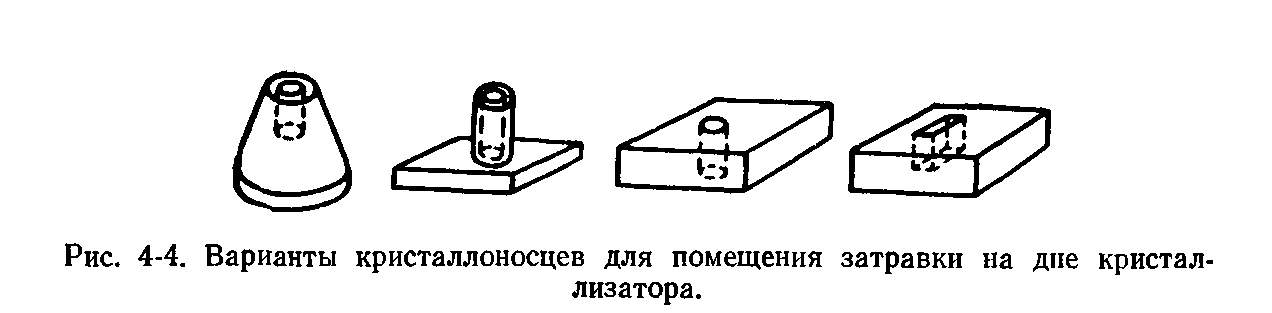
1. В качестве кристаллоносцев, помещаемых на дно кристалли­  
затора, используются усеченные конусы или пирамидки с углуб­  
лением на верхней площадке, куда вставляется кристалл. Такие  
пирамидки удобно извлекать из выросшего кристалла. Кристалло-  
носцы могут быть изготовлены из стеклянных трубок и пластинок  
(рис. 4-4). Трубка приклеивается к пластинке достаточно инерт­  
ным клеем, большой механической прочности здесь не требуется.  
В трубку заливается парафин или вводится пробка так, чтобы  
кристалл лежал в ямке глубиной 3—5 мм. Просты и удобны в ка­  
честве кристаллоносцев площадки из оргстекла или фторопласта,  
в которых делают для затравок несквозное отверстие той или иной  
формы, в зависимости от конкретных особенностей кристалла  
(рис. 4-4). Снаряженный кристаллоносец споласкивается вместе  
с затравкой теплым растворителем, теплым же пинцетом  
осторожно вводится в кристаллизатор и устанавливается на его  
дне.

Помещение кристаллоносца в недосыщенный раствор приводит к частичному растворению кристалла и образованию в углублении насыщенного раствора. В этих условиях без перемешивания рас­твора растворение затравки сильно задерживается. Идет только медленный молекулярно-диффузионный обмен между насыщенным раствором в углублении и недосыщенной основной массой рас­твора. При понижении температуры и переходе раствора через температуру насыщения кристалл вначале медленно регенерирует, получая вещество только путем молекулярной диффузии. После же его появления из трубки возникают конвекционные потоки, обеспе­чивающие более быстрый рост. Если растворимость сильно зависит от температуры, затравка мала, углубление невелико, а перегрев велик или длителен, может произойти полное растворение затра­вочного кристалла. С другой стороны, слишком большое заглубле­ние кристалла приведет к его длительному росту внутри трубки. Чтобы избежать этого, необходимы большие затравки. С другой стороны, большие однородные затравки труднее выбрать. Первые же опыты покажут, какие размеры кристаллоносца и условия по­становки опыта являются удовлетворительными.

Описанные кристаллоносцы могут быть использованы как при статическом конвекционном, так и при динамическом режимах выращивания в варианте: кристалл неподвижен — раствор пере­мешивается мешалкой. В этом случае требуются утяжеленные кристаллоносцы, чтобы они не сдвигались во время перемешива­ния.

2. Для получения сравнительно изометрических кристаллов тех  
веществ, которые обычно растут уплощенными, в качестве крис­таллоносца может быть использована пластина, в которой засверливается несколько углублений в шахматном порядке. Пластина

**152**



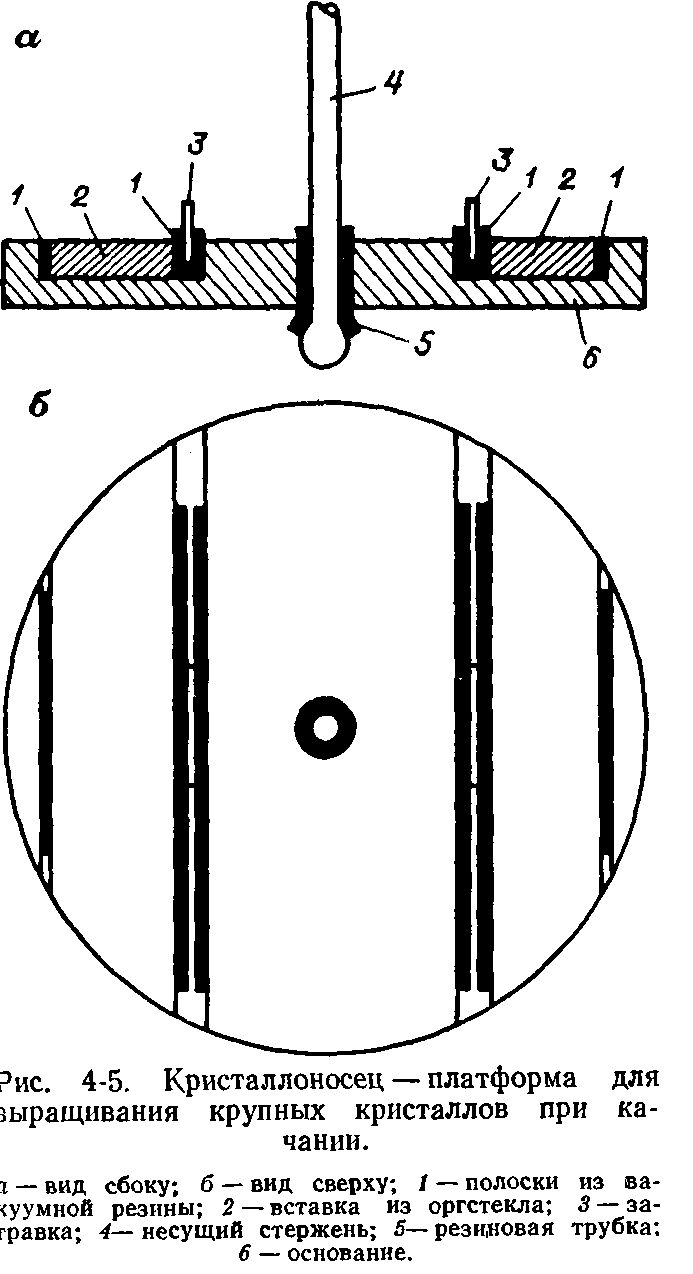
устанавливается в кристаллизаторе с закрепленными в углубле­ниях затравками вертикально или слабо наклонно. Ориентировка затравок выбирается так, чтобы плоскость, параллельная их упло­щению, была вертикальна. В этом случае конвекционные потоки обеспечивают повышенное питание граней, имеющих наименьшие скорости роста, по сравнению с горизонтальным расположением плоских кристаллов на дне кристаллизатора.

1. Кристаллы, растущие в виде игл и удлиненных призм, могут быть получены более или менее изометричными, если их помещать между двумя параллельными пластинами, ограничивающими рост кристаллов в длину. Это уже близко к выращиванию кристаллов в формах (см. дальше).
2. Крепление маленьких затравок может быть осуществлено следующим образом. Тонкая стеклянная палочка — кристаллоно-сец диаметром около 1 мм смазывается тонким слоем вазелина. Палочка погружается на б—8 мм в целлулоидный лак (или клей для фотопленки, магнитной ленты) и медленно равномерно вытя­гивается. После высушивания в течение 5 мин ее вторично опус­кают в клей, затем извлекают и высушивают в течение получаса. Если пленка окажется слишком тонкой, можно операцию провести еще 1—2 раза. После полного высыхания пленки оба конца трубки обрезаются бритвой, и ее стаскивают с палочки на 1 —1,5 мм, чтобы в свободный конец трубки можно было ввести затравку. За­травочный кристалл с поперечником, примерно равным диаметру палочки, вводится в отверстие трубки. Легким прикосновением смоченной в ацетоне ваты к концам целлулоидной трубки доби­ваются размягчения и плотного облекания трубкой затравочного кристалла и стеклянной палочки. После получасового высу­шивания на воздухе кристаллоносец готов к использованию. Такие кристаллоносцы применяются и при работе под микроско­пом.

Для динамических режимов выращивания достаточно крупных кристаллов удобен кристаллодержатель, имеющий специальное основание из оргстекла или фторопласта. На рис. 4-5 представлен вариант кристаллодержателя для двух затравок. Нижняя часть затравки обернута амортизирующей полоской листовой вакуум­ной резины, вставлена в основание кристаллодержателя и закреп­лена в нем с помощью вставки и фиксирующей резиновой по­лоски.

При закреплении кристалла фиксирующую полоску растягивают (соответственно она утончается), после чего вводят в щель. За­тем ее концы одновременно отпускают, и она, возвращаясь к исходным

153



размерам, надежно поджимает вставку к затравке. Такой кристаллоносец приводится в колебательное движение с центром в резиновой крышке кристаллизатора. В случае необходимости по­верх основания наклеивают амортизационные подкладки из листо­вой резины толщиной 1—2 мм, которые сни­мают значительную долю напряжений в кристалле, появляющихся при его давлении на основание. Кристаллодержатели с площадками — основа­ниями удобны еще и тем, что они после снятия го­тового кристалла готовы к следующей постановке, но, разумеется, после тщательного вымачива­ния.

Кристаллоносцы вме­сте с кристаллами перед установкой должны быть хорошо прогреты до тем­пературы, несколько пре­вышающей температуру опыта, лучше в парах растворителя. Это непре­менное условие.

В ряде случаев пред­почтительно выращива­ние кристаллов в фор­мах по следующим при­чинам. Как уже: указы­валось, специфичность вхождения примесей в разные грани порождает напряжения в кристалле и, далее, оптические не­однородности, дислока­ции и т. п. Поэтому выращивание кристаллов одной единственной гранью должно давать и дает наименее дефектные кристаллы. Вы­ращивание кристаллов в формах дает также возможность получе­ния кристаллов прямо в виде полуфабриката, изготовление из ко­торого необходимых деталей облегчено. Для получения кристаллов заданного профиля затравочный кристалл помещается на дне раз­борного контейнера, имеющего сечение нужной формы. При выра­щивании в контейнерах к поверхности кристалла необходимо по­давать раствор в виде направленной струи, для чего лучше всего использовать помпу типа описанной В. Ф. Парвовым (§ 5.5).

154

**4.7. ОБРАЩЕНИЕ С ВЫРАЩЕННЫМ КРИСТАЛЛОМ**

Извлечение кристалла из раствора требует, как правило, осто­рожности.

Если кристалл извлекается при температуре раствора, близкой к комнатной, то он просто осушивается фильтровальной бумагой. При этом не следует тереть бумагой поверхность, так как подав­ляющее большинство кристаллов, полученных из низкотемператур­ных растворов, легко царапаются ею. На поверхности возникает множество дефектов. Разумеется, если кристалл подлежит распи­ловке и его поверхность не представляет интереса, это не имеет значения.

Сразу после извлечения из раствора кристалл можно обмыть в жидкости, не смешивающейся с использованным растворителем (для водных растворов хорошо подходит гептан). Такая жидкость, естественно, не должна растворять полученные кристаллы.

Если кристалл вырос при температурах существенно выше ком­натной, при резком охлаждении он может растрескаться (особенно если это кристалл с поперечником более 1 см). Такой кристалл по извлечении из кристаллизатора сразу же обертывается фильтро­вальной бумагой и ветошью, после чего оставляется на время, до­статочное для его остывания. Фильтровальная бумага и ветошь предварительно подогреваются примерно до температуры рас­твора.

Если кристалл чуток даже к небольшим перепадам температур, то ему дают остыть вместе с термостатом. Для этого кристалли­затор приоткрывают и вводят в него резиновую трубку, доходя­щую до дна банки. Раствор отсасывают, крышку закрывают и от­ключают термостат.' Если же, наконец, кристаллы растрески­ваются при хранении или во время обработки, то их необходимо подвергнуть отжигу, при котором снижаются внутренние напряже­ния. Для отжига после слива раствора температуру в термостате поднимают, и кристалл выдерживается в пустом кристаллизаторе необходимое время, определяемое экспериментально. После окон­чания отжига температура медленно снижается до комнатной и кристалл извлекают. Поверхность таких кристаллов имеет до­вольно мало общего с поверхностью, бывшей при росте.

В динамических режимах выращивания кристалл обычно на­ходится на длинном стеклянном кристаллоносце, который удобно держать в руках при осушении кристалла. Вообще, легко раство­римые кристаллы не следует трогать пальцами. От прикосновения теплых, влажных пальцев кристалл может треснуть, подвергнуться травлению. Поверхность его теряет блеск, уничтожаются тонкие детали рельефа, которые многое говорят об особенностях роста кристалла и в ряде случаев представляют особый интерес.

После охлаждения и осушения кристалла из него не следует пытаться вытащить кристаллоносец. Обычно это приводит к раз­рушению кристалла. Извлечение кристаллоносца без опасения ли­шиться кристалла можно делать только тогда, когда захваченный кристаллом конец кристаллоносца имеет коническую форму или

**155**

затравка находится в углублении на пластинке. Даже с цилиндри­ческой палочки снять кристалл удается не всегда. Но, в общем, вытаскивать кристаллоносец нет необходимости. Он обрезается на расстоянии 3—4 см от кристалла, и торчащий из кристалла стер­жень может использоваться как державка при резке кристалла. Кристаллы, выросшие на площадках с амортизирующей резиной, снимаются, как правило, без особых усилий.

Кристаллы с большой упругостью пара (нафталин, ацетоксим) или дегидратирующиеся на воздухе (желтая кровяная соль) сле­дует хранить в инертной жидкости (вазелиновое масло, например) или герметизированном сосуде, объем которого близок к объему кристалла. Обезвоживающиеся кристаллы хранят также в заку­поренной посуде в присутствии капель воды. Гигроскопичные, рас­плывающиеся на воздухе кристаллы, например МпС12 • 2Н20, хра­нят в сосудах с плотно притертой или замазанной пластилином крышкой совместно с силикагелем или хлористым кальцием. Крис­таллы следует хранить таким образом, чтобы они не терлись друг о друга. Следует иметь в виду, что некоторые кристаллы подвер­гаются на свету фотолизу или реагируют с бумагой, ватой, дере­вом, металлом. Так, кристаллы йодноватой кислоты нельзя хра­нить в бумаге. Трудно дать исчерпывающие рекомендации по хра­нению конкретных кристаллов, можно лишь посоветовать обратить серьезное внимание на эту задачу.

**4.8. ИДЕНТИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ**

Когда ведется выращивание кристаллов хорошо известных ве­ществ из известных растворителей, обычно не возникает вопроса о том, что за кристаллы получены. Если же система вещество — растворитель изучена плохо, т. е. не известны фазы, получающиеся при различных температурах, то следует убедиться, что получены именно те кристаллы, которые нужны.

В принципе реактив может претерпеть три вида изменений в процессе растворения и последующей кристаллизации.

1. Изменение количества молекул воды, связанных с одной мо­  
лекулой вещества в кристалле. Так, при кристаллизации MgS04начиная с 1,8 и до 48,1° С растут кристаллы состава MgS04\*7H20;  
далее до 70°С — кристаллы MgS04\*6H20; при более высоких  
температурах — MgS04\*H20 (рис. 1-9). Все эти кристаллы раз­личаются по структуре, симметрии, облику и физическим свой­ствам.

1. Полиморфное превращение. Полиморфные модификации также могут быть весьма различными по своим свойствам.
2. Наконец, при растворении или при реакции с имеющимися в растворе примесями может возникнуть новое химическое соеди­нение. Так, успевший стать классическим пример воздействия мо­чевины на форму кристаллов нашатыря (NH4C1), заключающегося в преобразовании скелетного кристалла в полногранный кубиче­ский, оказался примером взаимодействия этих двух веществ с образованием

**155**

аномально-смешанных кристаллов. Поэтому при поис­ковой работе всегда надо быть начеку и тем или иным способом проверять полученную фазу. Часто бывает достаточно сопоставить форму полученных кристаллов с рисунками, приведенными у П. Грота [Groth P., 1906—1919]. Если получены кристаллы веще­ства, встречающегося в природе, можно справиться в старом, но богатом атласе В. Гольдшмидта [Goldschmidt V., 1913], в книге Дж. Дэна и др. [1915—1954 гг.], а также в справочнике «Мине­ралы» [1960—1972 гг.]. Обширные сведения о кристаллах — в The Barker Index of Crystals [1951—1964 гг.]. Нужно иметь в виду, что этот простой способ далеко не всегда приводит к надежным ре­зультатам. С одной стороны, данная структура может проявиться при различных условиях кристаллизации во множестве разновид­ностей внешней формы (примеры — кальцит, барит), а с другой — совершенно разные вещества имеют неотличимые по внешнему виду кристаллы. Гониометрический метод (измерение углов ме­жду гранями), позволяющий максимально точно описать форму кристалла, в настоящее время почти не применяется для диагнос­тики вещества. Химический анализ укажет лишь на валовой хи­мический состав кристалла. Если с известным трудом химическим путем можно отличить вещество, содержащее семь молекул воды, от вещества с шестью молекулами воды, то разные полиморфные разновидности просто неразличимы. Положение с химическими анализами еще более ухудшается, если имеется смесь кристаллов. Значительно более определенные результаты в сравнительно ко­роткий срок с использованием нескольких миллиграммов вещества дает оптическое иммерсионное исследование [Татарский В. Б., 1965 г.]. В частности, с его помощью можно иногда установить ко­личественные соотношения изоморфных компонентов в разных кристаллах или в разных зонах одного кристалла. Сведения об оптических свойствах искусственных неорганических соединений содержатся в книгах А. Н. Винчелла и Г. М. Винчелла [1967 г.], Е. Кордеса [Kordes Е., 1960 г.] и органических — А. Н. Винчелла [Winchell A. N., 1954], природных соединений — А. Н. Винчелла и Г. М. Винчелла [1953 г.], Э. Ларсена и Г. Бермана [1965 г.].

Наиболее мощным инструментом является рентгеновский фа­зовый анализ, также требующий незначительных количеств веще­ства. Он позволяет определить, какие кристаллы синтезированы, если рентгеновские сведения об этих кристаллах уже имеются в литературе. Если получена смесь кристаллов разного состава, то рентгеновское исследование может дать ответ на вопрос, какие кристаллы присутствуют в смеси и даже приблизительно в каком соотношении. Рентгеновский анализ используется для определения структуры вещества. Он может указать на присутствие примеси в кристалле, состав которой, однако, должен устанавливаться дру­гими методами.

**5**

ГЛАВА

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ОСНАЩЕНИЕ ЛАБОРАТОРИИ**

**5.1. ПОМЕЩЕНИЕ ЛАБОРАТОРИИ**

Лаборатория, в которой ведется выращивание кристаллов, должна удовлетворять общим требованиям, предъявляемым к хи­мическим лабораториям. При этом помещение, выделяемое для лаборатории, целесообразно разделить на три смежные комнаты. Светлое помещение предназначают под аналитические и оптиче­ские приборы, рабочие и письменные столы, уголок справочных из­даний и т. п. Кристаллизаторы целесообразно разместить в наи­более удаленной от входа в лабораторию другой комнате, вдали от приборов отопления, источников пыли и вибрации. Хорошо, если будет предусмотрена возможность установки кристаллизаторов в полной темноте. Как показывает опыт работы с рядом органиче­ских кристаллов, эта мера существенно увеличивает срок службы растворов и заметно уменьшает вероятность их запаразичивания.

Третью комнату предназначают для операций с сухим веще­ством, для приготовления и фильтрации растворов, приготовления затравок и тому подобных подготовительных и аналитических операций.

Очень полезно, а для лабораторий с достаточно широким фрон­том и большим объемом работ необходимо иметь еще одно поме­щение, специально оборудованное под склад постоянно используе­мых химических реактивов, лабораторной посуды и прочих мате­риалов.

Выращивание и изучение роста кристаллов, в особенности тех соединений, кристаллизации которых уделялось до этого мало вни­мания, требует постоянных слесарных, механических, электротех­нических и стеклодувных работ, связанных с изготовлением экспе­риментальных установок, наладкой, переделкой, ремонтом и экс­плуатацией кристаллизаторов. Поэтому поблизости от лаборатории следует оборудовать отдельное помещение, оснащенное оборудова­нием и инструментом для указанных работ. Практика показывает, что расходы на содержание и эксплуатацию такой мастерской вполне себя оправдывают.-

Все помещения лаборатории должны быть обеспечены приточно-вытяжной вентиляцией, снабженной входными и выходными фильтрами и создающей в лаборатории небольшое избыточное давление воздуха. Полезно обеспечить в лаборатории постоянный тепловой режим, например путем кондиционирования воздуха.

**158**

Помещения лаборатории, особенно те, где работают с сухим веществом и растворами и где расположены кристаллизаторы, за­стилают хорошо моющимся пластиком. На стыках листов плас­тика недопустимы щели. Края покрытия должны быть загнуты у стен вверх на высоту 5—8 см. Целесообразность этой меры ста­нет очевидной при первом же случайно разбитом сосуде с большим объемом раствора или разбитом ртутном термометре (ртуть ядо­вита). Стены помещения желательно облицевать кафелем или по­крыть масляной краской, потолок также рекомендуется покрасить.

Лаборатория должна быть обеспечена круглосуточным беспе­ребойным снабжением электроэнергией, поскольку процесс роста кристалла может длиться недели и месяцы. Столы или' стеллажи, на которых находятся кристаллизаторы, должны иметь огнестой­кое покрытие, а каждая установка — собственный предохранитель на случай замыкания в цепи нагревателя.

В лаборатории необходим водопровод с холодной и горячей во­дой. Сливные раковины должны быть широкими и глубокими, поз­воляющими мыть стеклянные кристаллизаторы больших размеров. Если нет водопровода с горячей водой или горячая вода недоста­точно чиста, для ее получения применяют водонагреватели различ­ных систем [Воскресенский П. И., 1973 г.].

По периметру всех комнат следует провести шину заземления (зануления) кристаллизаторов и электрических приборов. Неза­висимо от намечаемого расположения оборудования и электрощит­ков необходимо заранее подвести электроэнергию к розеткам, сгруппированным по 3—4 штуки. Группы следует располагать в I—1,5 м друг от друга. Все это обеспечит свободу маневрирова­ния оборудованием.

Многие кристаллы, как известно, неплохо растут и в недоста­точно приспособленных помещениях. Поэтому наши рекомендации относятся главным образом к тем, кто намерен длительное время заниматься выращиванием монокристаллов как для научных, так и для технических целей или изучением тонких особенностей роста кристаллов. Но если это так, то имеет смысл затратить средства и время для предварительной основательной подготовки помеще­ния лаборатории.

В кристаллизационной лаборатории недопустимо курение. По­мимо того что оно создает общую обстановку неряшливости, та­бачный дым иногда вредно отражается на росте кристаллов.

**5.2. ОБОРУДОВАНИЕ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Рекомендации, приведенные в этом параграфе, как, впрочем, и в ряде других, преследуют цель помочь читателю сориентиро­ваться в выборе основного необходимого для работы стандартного оборудования. Перечень приборов, устройств и оборудования не претендует на исчерпывающую полноту вследствие весьма широ­кого круга задач, решаемых теми или иными лабораториями крис­таллогенезиса. В настоящее время номенклатура выпускаемого

**159**

промышленностью оборудования весьма велика, ежегодно попол­няется новыми наименованиями и видоизменяется, поэтому марки и типы приборов здесь не приводятся.

Для работ, связанных с ростом кристаллов из низкотемпера­турных растворов, необходимо или весьма полезно иметь следую­щее оборудование.

1. Лабораторные столы, шкафы или стеллажи. Лабораторная мебель и размещение на ней оборудования должны обеспечивать, с одной стороны, легкость и доступность влажной уборки всех уголков помещения, недопущение где бы то ни было скопления пыли, а с другой стороны — доступность всех кристаллизаторов и связанных с ними устройств для обслуживания.
2. Один-два вытяжных шкафа. Некоторые современные стан­дартные вытяжные шкафы выполнены из нержавеющей стали, хорошо оборудованы освещением, водопроводом, канализацион­ным сливом, удобны в эксплуатации. Шкаф позволяет работать с вредными, агрессивными и радиоактивными веществами; в нем при необходимости можно производить растирание и взвешивание сухих веществ, приготовление растворов. Есть также деревянные шкафы, требующие дооборудования по месту расположения.
3. Дистиллятор с полуавтоматическим управлением, предна­значаемый для очистки водопроводной воды. Его производитель­ности — 4—5 л воды/ч — вполне достаточно для лаборатории, име­ющей до 10 среднего размера кристаллизаторов.
4. Сушильные шкафы для сушки посуды и реактивов. Очень хорошо иметь вакуумный сушильный шкаф. Он позволяет быстро высушивать реактивы, для которых нагревание противопоказано. Использовать вакуумный шкаф для выпаривания растворов нельзя.
5. Весы технические и аналитические.
6. Газовая или бензиновая горелка с насосом (компрессором), выпускаемая для паяльных, зубопротезных и лабораторных ра­бот. Она применяется для изготовления кристаллоносцев, ампул, пробирок и для других несложных стеклодувных работ. Насос или компрессор могут быть использованы для ускорения фильтрации.
7. Комбинированный прибор (ампервольтметр) любого типа для испытания электрических цепей и наладки релейных схем и нагревателей.
8. рН-метр для контроля кислотности растворов.
9. Бинокулярный микроскоп.

10. Источники постоянного тока для питания электрических це­пей поддержания и регулирования температуры в кристаллизато­рах. Можно применить такие приборы в паре со стабилизатором напряжения мощностью от 0,09 до 0,9 кВт в зависимости от числа и мощности используемых кристаллизаторов. Пределы стабилизи­рованного напряжения 6—25 В.

1. Регуляторы напряжения в пределах 0—250 В и мощностью до 500 Вт (или более мощные, в зависимости от решаемых задач).
2. Электропечь муфельная лабораторная, желательно на

**160**

большой диапазон температур и по возможности с большим рабо­чим пространством для прокаливания веществ и сжигания органи­ческих примесей в используемых реактивах.

1. Жидкостный ультратермостат, используемый для термоста-тирования микрокристаллизатора (§ 2.2). Известны ультратермо­статы отечественного производства, Венгрии и ГДР разного объема.
2. Воздушные термостаты с точностью поддержания темпера­туры в первые десятые градуса. В настоящее время такие приборы выпускаются в качестве медицинского оборудования.
3. Магнитные мешалки.
4. Баня комбинированная лабораторная для выпаривания растворов.
5. Терморегуляторы ртутные, рассчитанные на работу в диа­пазонах температур 0—50 или 0—100° С.

Лаборатория должна быть оснащена разнообразной стеклянной и кварцевой посудой, химическими реактивами, лабораторными термометрами, фильтровальной бумагой, ватой, стеклянными труб­ками и стеклянными палочками разного диаметра для изготовле­ния деталей кристаллизаторов и кристаллоносцев, пробками, шта­тивами, электроплитками, нагревателями и т. д. Перечислить все необходимое не представляется возможным. Часть сведений по­мимо данного параграфа можно найти в других местах этой книги.

**5.3. ТЕРМОСТАТЫ**

Из материала книги ясно, что высокая стабильность темпера­туры — одно из основных условий получения однородных кристал­лов, достижения воспроизводимых результатов при их выращива­нии и исследовании их роста.

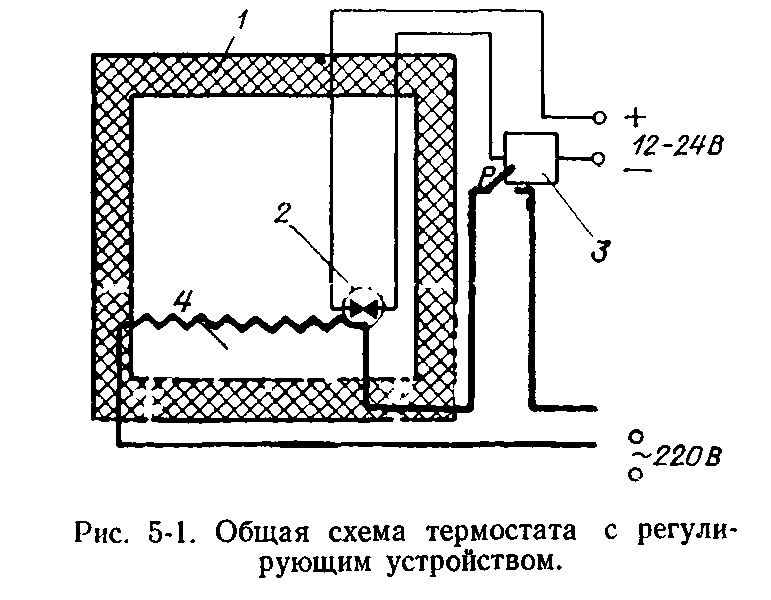
Когда кристаллизация идет при комнатной температуре, проще всего повысить стабильность температуры в кристаллизаторе, уве­личив его тепловую инерцию. Это может быть достигнуто увели­чением объема раствора, или помещением кристаллизатора в со­суд с большим количеством воды (10—100 л), или устройством вокруг кристаллизатора теплоизолирующей рубашки из асбеста, песка и т. п. Применение таких мер целесообразно в том случае, если отклонения температуры от средней в лаборатории кратко-временны (изменение температуры продолжается не более десят­ков минут или первых часов) и невелики. В этих случаях колеба­ния температуры в кристаллизаторе по сравнению с колебаниями температуры в лаборатории существенно уменьшены по амплитуде. При медленных (суточных) изменениях температуры в лаборато­рии такое пассивное термостатирование малоэффективно. Но оно применяется довольно часто при выращивании кристаллов, имею­щих слабую зависимость растворимости от температуры, при хи­мической реакции в условиях встречной диффузии и выращивании мелких кристаллов другими методами, когда не предъявляется высоких требований к качеству кристалла. Кристаллизаторы с пассивным

**161**

термостатированием целесообразно помещать дальше от батарей отопления, печей, окон и дверей. Для установки этих термостатов лучше всего подходит какое-либо подвальное или неотапливаемое внутреннее помещение. При необходимости полу­чить крупные однородные кристаллы применяют активное термостатирование, т. е. регулирующие температуру устройства. Неко­торые виды термостатов и регуляторов температуры растворов описаны, например, К.-Т. Вильке [1977].

Воздушные термостаты, изготавливаемые сейчас промышлен­ностью, вполне пригодны для целей кристаллизации ввиду доста­точно высокой степени поддержания температуры. В случае невы­соких требований к качеству термостатирования (в пристрелочных опытах при кристаллизации испарением растворителя, при хими­ческой реакции и др.) пригодны сушильные шкафы. Часто прихо­дится пользоваться самодельными воздушными термостатами, форма которых более удобна для работы, чем форма стандартных термостатов. Они обычно изготавливаются из асбоцемента, пласт­массы, стекла, фанеры и других материалов. Колебания темпера­туры в таких термостатах можно уменьшить, как и в случае пас­сивного термостатирования, перемешивая в них воздух или созда­вая двойные термостаты. Внутренние — промежуточные — стенки в таких термостатах можно делать из оргстекла. Воздушные тер­мостаты не следует открывать, когда в них находятся кристалли­заторы. Поэтому воздушные термостаты должны иметь смотровые окошки и маломощные лампочки для подсветки.

При большом количестве кристаллизаторов, работающих в оди­наковых условиях, рациональнее устраивать воздушные термо­статы больших объемов (шкафы или даже целые комнаты).

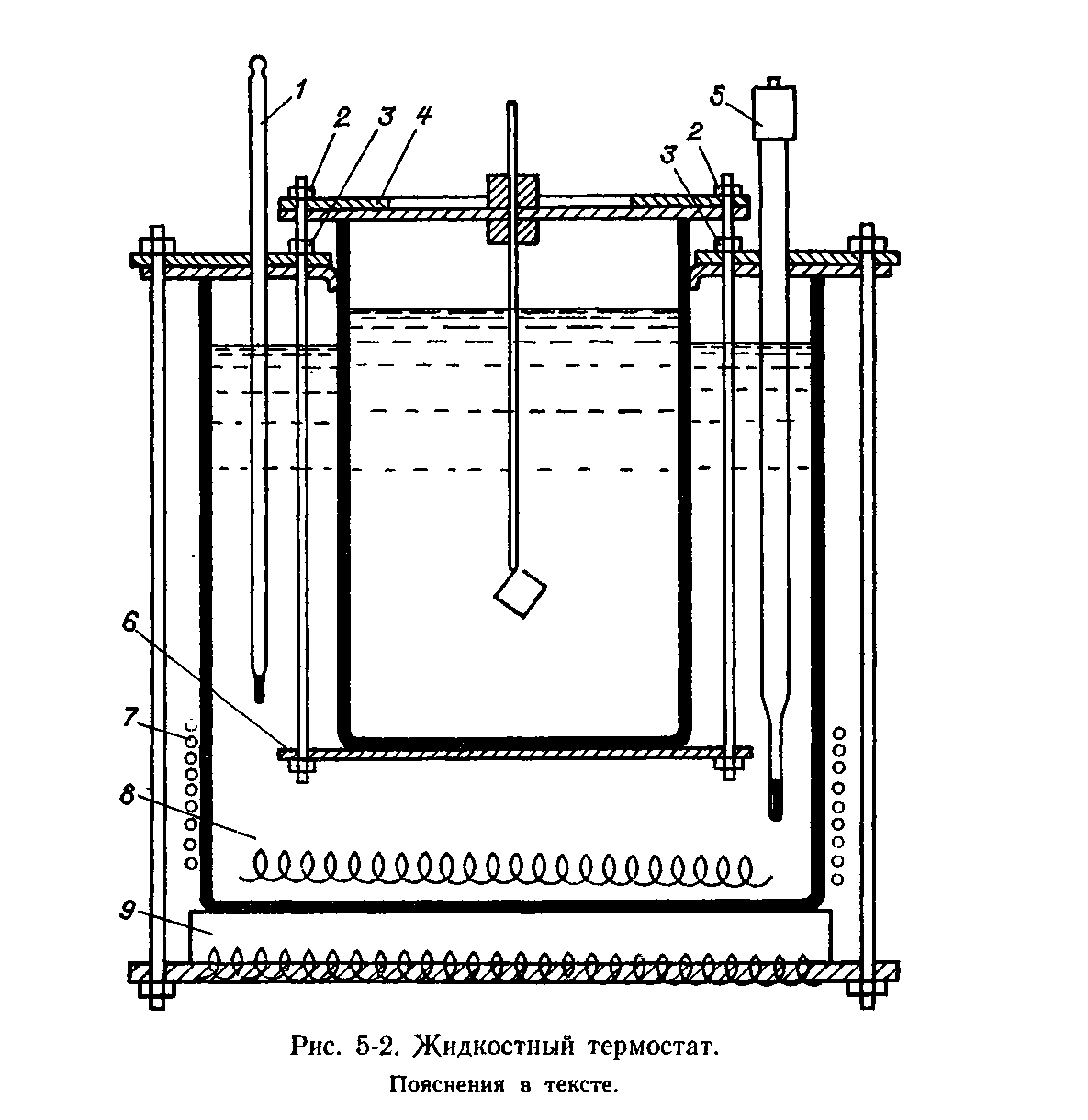


Общая схема термостата (рис. 5-1) с регулирующей системой включает теплоизолированный объем *1* и датчик *2* — устройство, которое реагирует на изменение температуры и может посылать электрический сигнал дальше по цепи (например, сигнализиро­вать о превышении тем­пературы над заданным значением). Управляющее устройство *3,* получив сиг­нал, преобразует, усили­вает его и действует в со­ответствий с программой, заложенной в схеме уст­ройства. Таким действием в нашем примере должно быть отключение нагрева­теля исполнительного устройства *4* (или умень­шение его мощности).

Рассмотрим указанные основные элементы термостата

162

по порядку.



1. Собственно термостат. На рис. 5-2 изображен жидкостный термостат, легко собираемый из доступных материалов и обычно применяемый в способах кристаллизации при изменении темпера­туры и при тепловой конвекции. Он представляет собой толсто­стенную цилиндрическую стеклянную банку, заполненную водой, а при температурах выше 80° С — силиконовым маслом. Термостат закрыт крышкой. Между крышкой и банкой находится резиновая прокладка. Банка помещается на подставке, крышка притяги­вается к банке винтами. Крышка термостата имеет отверстие для кристаллизатора, который стоит на подставке *6.* Стержни, поддер­живающие подставку кристаллизатора, проходят через указанную крышку. Винтами *3* регулируется положение этой подставки в тер­мостате. Кристаллизатор герметизируется с помощью крышки *4,* притягиваемой к нему винтами *2.* Стержни и гайки, с помощью ко­торых укрепляется в термостате подставка для кристаллизатора, должны быть нержавеющими. Нельзя допускать комбинации железа и латуни в воде термостата, даже если эти металлы

**163**

не соприкасаются, так как это ведет к быстрому окислению же­леза и загрязнению воды.

Крышки и подставки не должны коробиться при используемых температурах, должны быть устойчивы к воздействию влаги, не деформироваться при прижатии к термостатной банке.

Объем термостата зависит от размера кристаллизатора и тре­бований, предъявляемых к точности поддержания температуры. Чем больше объем термостата, тем меньше колебания температуры будут в кристаллизаторе при прочих одинаковых особенностях его устройства. В способе кристаллизации при тепловой конвек­ции объем термостата может составлять всего 1,0—1,5 л, а в спо­собе кристаллизации при изменении температуры — до 10 л и бо­лее. Кроме кристаллизатора в термостате находятся также термо­метр *1* и терморегулятор 5.

Термостат указанного типа имеет погрешность поддержания температуры ±0,05° С. Для увеличения как точности поддержания температуры, так и равномерности температурного поля воду в термостате обычно перемешивают. Иногда изготавливают также уже упомянутый «двойной» термостат, в котором устанавливается еще одна банка с водой, промежуточная между внешней термо­статной и кристаллизационной банками. Иначе говоря, устраивается промежуточная водяная рубашка. По эффективности двойной тер­мостат не уступает термостатам с перемешиванием. При необхо­димости снижения температуры ниже комнатной в термостат по­мещают змеевик, через который пропускают воду из водопровода.

Рис. 5-2 дает только общее представление о жидкостных термо­статах этого типа. Конкретные кристаллизаторы, используемые в разных лабораториях, различаются конструктивными особеннос­тями, назначение которых — облегчить работу с ними: например, сделать более удобной и быстрой разборку и сборку, сделать их более компактными и т. п. Иногда термостат комплектуется в один блок вместе с устройством для придания движения кристаллу, с терморегулирующим устройством. Разнообразны также мате­риалы, применяемые для изготовления кристаллизатора: металлы, пластмассы.

2. Датчики температуры. В качестве датчиков чаще всего ис­пользуются стандартные контактные термометры ТК (терморегу­ляторы). Для поддержания в системе постоянной температуры, когда нет необходимости ее изменять, можно использовать кон­тактные термометры с неподвижными, закрепленными контактами. Они выпускаются для разных температур. Однако наиболее удобны в работе контактные термометры, дающие возможность плавной регулировки температуры.

Все контактные термометры в принципе устроены одинаково. Электрические контакты располагаются вдоль капилляра на раз­ных высотах. Только в контактном термометре с плавной регули­ровкой температуры один из контактов имеет возможность перемещаться вдоль капилляра с помощью магнитной головки терморегулятора. При нагреве свыше нормы, которая задается положением

164

верхнего контакта, ртуть подымается по капилляру и, будучи хорошим проводником, замыкает эти контакты.

В качестве терморегулятора, обычно менее точного, чем кон­тактный термометр, можно использовать электронные регуляторы температуры разных типов, работающие от термометров сопротив­ления, которыми они комплектуются. Для воздушных термостатов, когда удовлетворяет погрешность поддержания температуры ±0,5° С, можно применить в качестве датчиков устройства, в ко­торых используются биметаллические пластинки. Перечень выпус­каемых промышленностью датчиков имеется в книге «Автоматиче­ские приборы, регуляторы и вычислительные системы» [1976 г.].

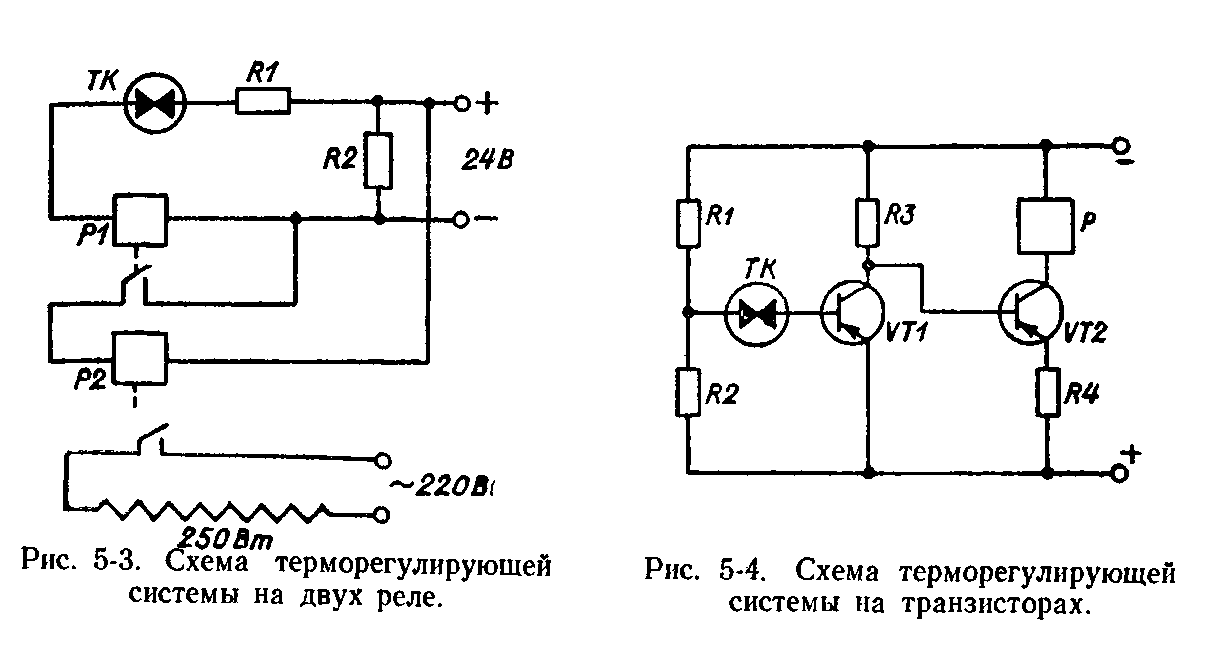
3. Управляющие устройства. В качестве управляющего устрой­ства можно взять телефонное реле (самый простой вариант), у ко­торого есть контакты, замкнутые при невключенной катушке. Пока контакты в контактном термометре не замкнуты, тока в катушке реле не будет и замкнутые контакты реле пропускают ток через нагреватель. Когда же нагреватель поднимет температуру до зна­чения, при котором контакты ТК замкнутся, появившийся в цепи катушки ток разорвет контакты цепи нагревателя и начнется охлаждение. Таким же образом осуществляется регулирование температуры при помощи датчиков, в которых используются биме­таллические пластинки.

Длительность роста кристаллов, недопустимость перегревов и непредусмотренных переохлаждений раствора заставляет предпри­нимать особые меры для повышения надежности регулирующей системы. В описанной системе имеются два «узких места», кото­рые требуют особого внимания. Первое — контакт ртути и метал­лического волоска в контактном термометре. При проскакивании искры во время разрыва цепи температура мениска ртути резко повышается. Ртуть испаряется. В то же время сам капилляр при многократном электрическом разряде вблизи его стенки очищается и начинает смачиваться ртутью. Форма мениска искажается. Кроме того, ртуть окисляется, о чем свидетельствует почернение капилляра вблизи мениска. В результате рано или поздно моменты включения и разрыва цепи перестают точно соответствовать задан­ной температуре или контактный термометр вообще перестает ра­ботать. Поэтому наиболее радикальным средством повышения на­дежности работы и долговечности датчиков является предельно возможное уменьшение мощности тока, подаваемого на них (по крайней мере, не выше 0,1—0,2 Вт).

Другое слабое место — контакты реле, через которые вклю­чается нагреватель. Использование реле с маломощными контак­тами быстро приводит к их обгоранию и нарушению воспроизводи­мости включения нагревателя. Здесь нужно иметь запас мощности контактов 3—5-кратный по сравнению с мощностью нагревателя.

Указанные два участка схемы по своим требованиям находятся в известном противоречии друг с другом. Дело в том, что чем сла­бее сигнал, полученный от датчика, тем менее мощное реле может он привести в действие. Чем менее мощное реле, тем слабее у него

**165**



контакты. Поэтому приходится применять промежуточные пуско­вые реле, усиливающие первичный сигнал. Надежно, в течение нескольких лет, работает схема, изображенная на рис. 5-3. В ка­честве пускового реле *Р1* может быть использовано любое мало­мощное реле, четко срабатывающее от постоянного тока напряже­нием 12—24 В. Клеммы реле *Р1* замыкают катушку силового реле *Р2.* Клеммы реле *Р2* должны, не обгорая, пропускать ток около 2—3 А. Резисторы *R1* и *R2 (Rl«R2)* подбирают таким об­разом, чтобы при надежной работе реле *R1* было минимально, а *R2* — максимально. Питание такой схемы осуществляется, на­пример, от выпрямителя. Вместо указанной схемы применяют также ламповые или полупроводниковые схемы, пример которой приведен на рис. 5-4. Здесь *VT1* — маломощный, *VT2* — более мощный транзистор.

Последние годы рядом авторов предложены схемы регулирова­ния температуры, обеспечивающие высокую надежность кристал­лизаторов в течение многих месяцев непрерывной работы (см., на­пример [Берданов И. Т., Стадник П. Е., 1973; Айвазян М. Т. и др., 1973]). Выпускаются сейчас и стандартные усилительные устрой­ства (например, типа УКТ) для работы в комплекте с контактным термометром.

4. Нагревательные элементы. В случае применения жидкостных термостатов нагрев обычно осуществляется нихромовой спиралью, положение которой в термостате бывает различным:

а) под дном термостатной банки в специальном асбестовом ко­жухе, устроенном наподобие электроплитки *(9* на рис. 5-2). Однако  
в этом случае температура в термостате колеблется в сравни­тельно больших пределах: в больших термостатах (кристаллиза­ция при изменении температуры)—до 0,3°С, в небольших (для  
метода тепловой конвекции) —до 0,5° С;

б) спираль, навитая на банку снаружи (7 на рис. 5-2). Спираль  
приклеивается к банке силикатным клеем. Для безопасности ее  
следует снаружи прикрыть асбестом. Колебания температуры приблизительно

166

такие же, как и в предыдущем случае, только устрой­ство конструктивно проще.

Для того чтобы банка термостата не треснула, необходимо из­бегать красного каления спирали в обоих описанных способах раз­мещения нагревателя. В первом способе также рекомендуется оставить зазор между спиралью и дном банки;

в) непосредственно в воде у дна банки *(8* на рис. 5-2). Спи­раль должна быть по возможности равномерно распределена у дна термостата, но не касаться его. Это наиболее экономичный способ нагрева. Колебания температуры в этом случае минимальны. Главный недостаток — сравнительно быстрая коррозия спирали. Коррозия резко усиливается при попадании в термостат раствора кристаллизуемого вещества или других соединений. Вообще в тер­мостат лучше заливать дистиллированную воду. Концы спирали нужно выводить на противоположных сторонах термостата. Это уменьшает силу тока, проходящего через воду, и способствует со­хранению спирали. Участки контактов спирали с подводящими проводами лучше выводить на воздух. Наиболее надежным вари­антом является использование хромированных электронагревате­лей серийного типа. Для жидкостных термостатов с низкими стен­ками (метод тепловой конвекции) в качестве нагревателей удобно применять обычные осветительные лампы. Нужно только следить, чтобы жидкость не смачивала цоколь лампы.

Мощность нагревателя (сопротивление его) подбирается таким образом, чтобы время нагрева было приблизительно равно времени охлаждения термостата. Естественно, что при разных температу­рах мощности должны быть различными, а потому наиболее удобно иметь для каждого нагревателя либо собственный лабора­торный автотрансформатор, либо реостат. Ориентировочная мощ­ность нагревателя больших термостатов на 10—20 л составляет 150—700 Вт.

В качестве нагревательных элементов в воздушных термоста­тах используются нихромовые спирали и электролампочки (по­следние— более безопасный вариант)» располагаемые по пери­метру нижней части термостатируемого объема.

Весьма важным является взаимное расположение датчика тем­пературы и нагревателя. Чем ближе они расположены, тем, в об­щем, точнее поддерживается температура, но в то же время сильно растет частота срабатывания контактов в датчике и усиливается износ системы. При удалении датчика от нагревателя уменьшается частота срабатывания, но одновременно снижается стабильность температуры,

**5.4. УСТРОЙСТВА ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ**

В методе выращивания при изменении температуры раствора, как бы часто в разумных пределах ни изменялась температура, пересыщение вблизи растущего кристалла изменяется скачкооб­разно. Это неизбежно отражается на составе, реальной структуре

**167**

и, в конечном итоге, на качестве растущего кристалла. Поэтому желательно плавное изменение температуры с целью поддержа­ния постоянной движущей силы процесса или закономерного ее изменения. Плавное изменение температуры особенно необходимо для веществ, имеющих резкую зависимость скорости роста и де­фектности от пересыщения. Такое изменение температуры воз­можно только с помощью автоматических устройств. Автоматиза­ция изменения температуры имеет также большое значение по той причине, что коренным образом изменяет характер обслуживания кристаллизаторов, облегчая работу, особенно если учесть длитель­ность и непрерывность процесса роста кристаллов.

На основании сказанного представляется естественной наблю­дающаяся в последние годы тенденция к переходу на автоматиза­цию системы изменения температуры раствора. Известны два рода соответствующих устройств: а) основанные на измерении физико-химических свойств растворов с обратной связью, б) механические без обратной связи.

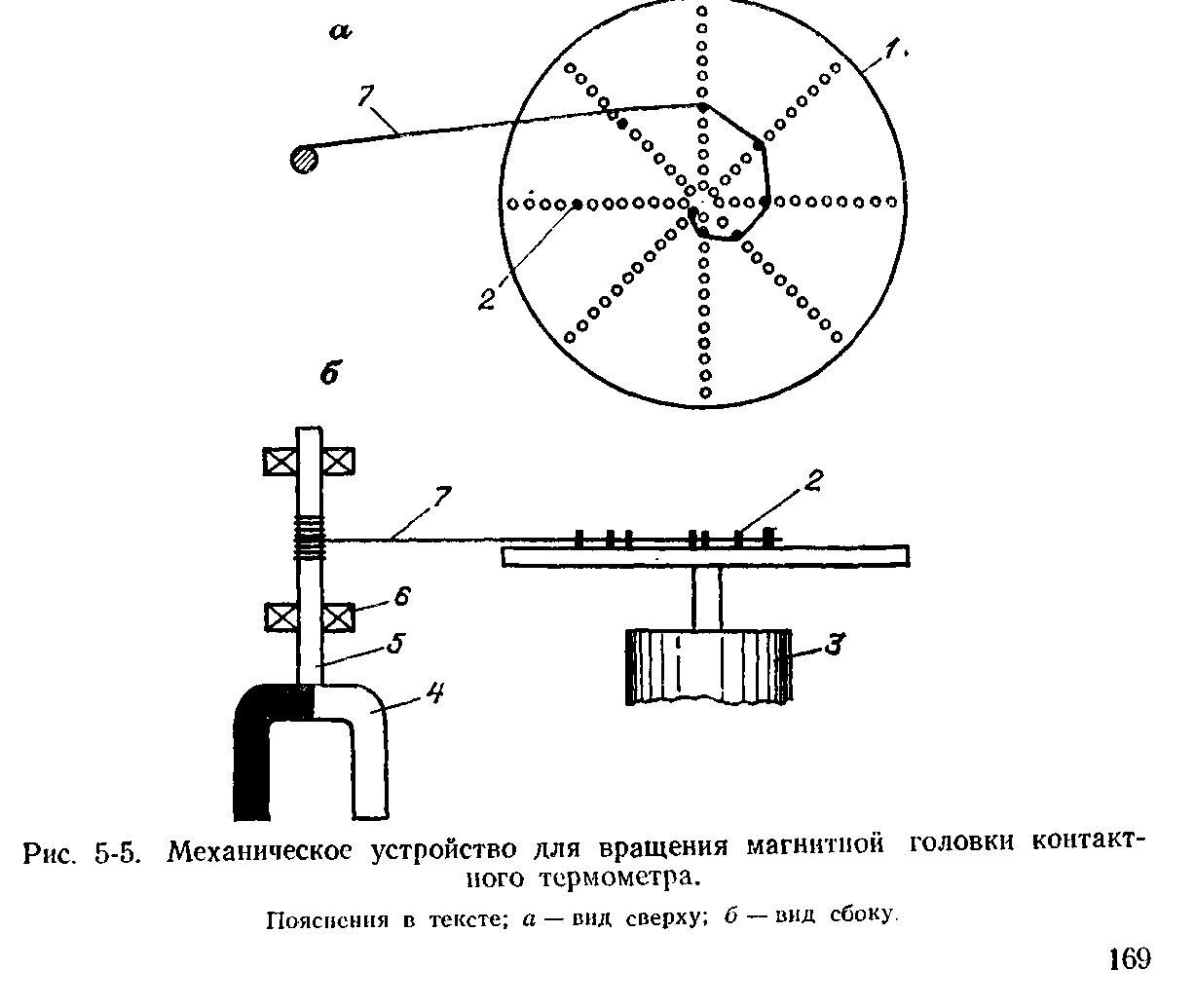
Устройства, в которых автоматически фиксируются изменения физических свойств раствора в процессе роста (плотности, ди­электрической проницаемости, электропроводности и пр.) и на ос­новании этого автоматически же производится изменение темпера­туры, требуют большой предварительной работы по эталони­рованию прибора, т. е. установлению связи между измеряемым свойством раствора и его пересыщением (§ 4.4).

Что касается механических систем, то наиболее серьезные сдвиги в этом плане произошли для методик выращивания крис­таллов из высокотемпературных растворов. Здесь созданы разно­образные устройства, позволяющие плавно и с хорошей точностью изменять температуру растворов во времени, однако довольно громоздкие и дорогостоящие. Применение этих устройств для об­служивания низкотемпературных кристаллизаторов не всегда воз­можно и целесообразно. Поэтому ограничимся здесь описанием двух простейших вариантов механических автоматических систем, пригодных для интересующего нас случая.

Элементарным устройством такого рода является терморегуля­тор, магнитная головка которого жестко соединена с осью часо­вого механизма. Ввиду неизменности темпа снижения температуры это устройство может быть применено, когда выращиваемый крис­талл сравнительно невелик и невелика область изменения темпе­ратуры. Поэтому указанное устройство применяется сравнительно редко. Гораздо более широко применяются устройства, которые позволяют иметь разные скорости изменения температуры на раз­ных этапах роста кристалла. Это необходимо ввиду того, что по­верхность кристалла увеличивается по мере его роста и темп из­менения температуры должен все время возрастать. Кроме того, такое устройство должно позволять устанавливать разные ско­рости снижения температуры. В то же время используемый меха­низм должен быть устроен так, чтобы экспериментатор имел воз­можность вмешаться в режим работы механизма и скорректировать

**168**

темп изменения температуры по ходу течения процесса. Дело в том, что каждая постановка опыта в чем-то отличается от дру­гих, каждый кристалл по своей скорости роста отличается от пре­дыдущих. Поэтому заранее невозможно установить универсальный режим изменения температуры, пригодный для всех постановок опытов по выращиванию кристаллов. Кроме того, во время опыта могут возникнуть какие-то непредвиденные моменты. Таким обра­зом, из механических устройств наиболее приемлемы те варианты, в которых сочетается принцип автоматического снижения с воз­можностью ручной корректировки режима работы этого меха­низма, т. е. такие устройства, где обратная связь осуществляется человеком. Указанным требованиям отвечает следующее простое и надежное устройство (рис. 5-5), обеспечивающее варьирование скорости изменения температуры от 0,04 до 14°С/сут. Основным его узлом является диск *1* из пластмассы или другого легкого ма­териала диаметром 18—25 см. На этом диске вдоль 8—12 радиу­сов через 5 мм сделаны несквозные отверстия для установления в них штырьков *2,* выступающих над диском на 12—15 мм. Этот круг либо закрепляется непосредственно на оси часового меха­низма *3* с недельным заводом (например, от метеорологических приборов), либо приводится во вращение электродвигателем, име­ющим редуктор с частотой вращения вала 0,01—0,02 с . Вал с на­детой на него резиновой трубкой прижат к торцу диска, благодаря



чему и передается вращение с электромотора на диск. Ось диска закреплена вертикально и по возможности с минимальным тре­нием, ось вала также располагается вертикально.

Магнитная головка *4* закреплена соосно с терморегулятором на стержне *5* диаметром 2—2,5 мм, находящемся в подшипниках *6.* На этот стержень между подшипниками намотана тонкая прочная нерастягивающаяся нить 7, один конец которой закреплен на стержне. Диск располагается на одном уровне с намотанной на стержень нитью. На диске по спирали располагаются упомянутые выше штырьки, по одному штырьку на каждом радиусе. Спираль выбирается правая или левая, в зависимости от направления вра­щения диска. Второй конец нити закрепляется в центре диска. Если теперь привести диск во вращение, то нить будет натяги­ваться последовательно одним штырьком за другим по мере вра­щения диска и последовательного соприкосновения штырьков с нитью и накручиваться на штырьки. В результате головка тер­морегулятора будет вращаться, причем скорость вращения маг­нитной головки определяется диаметром стержня, с которого нить сматывается, скоростью вращения диска и расстоянием от центра диска до штырька, который в данный момент натягивает нить. Таким образом, по мере накручивания нити на каждый следующий штырек скорость вращения магнитной головки терморегулятора увеличивается. Необходимые расчеты реальной конструкции про­сты, и мы оставляем их читателю.

Устройство более надежно работает при замене обычной го­ловки- терморегулятора на П-образный или другой сходный маг­нит (магнит стандартных головок слабоват) при условии хорошей центрированности стержня, на котором подвешен магнит, и мяг­кости вращения его в подвешенном состоянии. В связи с этим не­обходимо укрепление подвески магнита в чистых подшипниках с предотвращением попадания в них пыли.

Программа снижения температуры во время опыта задается расположением штырьков, подобранным либо во время предыду­щих опытов, либо в результате расчета объемно-массового при­роста кристалла в зависимости от скорости его роста. Эта про­грамма принимается за исходную, эталонную, типичную для без­аварийных постановок опытов. Если же, например, в течение опыта появлялись паразитические кристаллы, то, не прекращая опыта, можно темп снижения температуры увеличить, переставив соответствующие штырьки. Программу изменения температуры можно также оперативно скорректировать тем же изменением в расположении штырьков, если обнаруживается регулярное от­клонение скоростей роста от принятых за типичные.

**5.5. УСТРОЙСТВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ КРИСТАЛЛ — РАСТВОР**

Принудительное движение раствора относительно кристалла позволяет заметно увеличивать скорость роста кристалла при со­хранении его оптической однородности (§ 1.6). Поэтому выращивание

**170**

кристаллов ведется, как правило, в режиме вынужденной конвекции раствора.

Предложено довольно много вариантов относительного движе­ния кристалл — раствор. Почти все способы такого движения дают возможность выращивать кристаллы достаточно хорошего каче­ства. В конкретной практике, однако, часто возникают случаи, когда следует отдать предпочтение только одному - двум способам перемешивания. Это вызывается необходимостью увязывать кон­кретные особенности раствора (летучесть, вязкость, зависимость растворимости от температуры) или кристалла (преимущественное возникновение включений на определенных гранях, низкую его прочность, габитус) с особенностями способа перемешивания.

Передача движения внутрь кристаллизатора ставит вопрос о его герметизации. Нарушение герметизации приводит к некон­тролируемому изменению концентрации раствора и к попаданию в него пыли.

Все варианты движения кристалла по способу герметизации разделяются на две группы. Первая включает разные виды вра­щения, передаваемого кристаллу через различные затворы. Основ­ные требования к затворам — достаточная герметичность и исклю­чение попадания в раствор смазочных масел, а также продуктов истирания частей затвора.

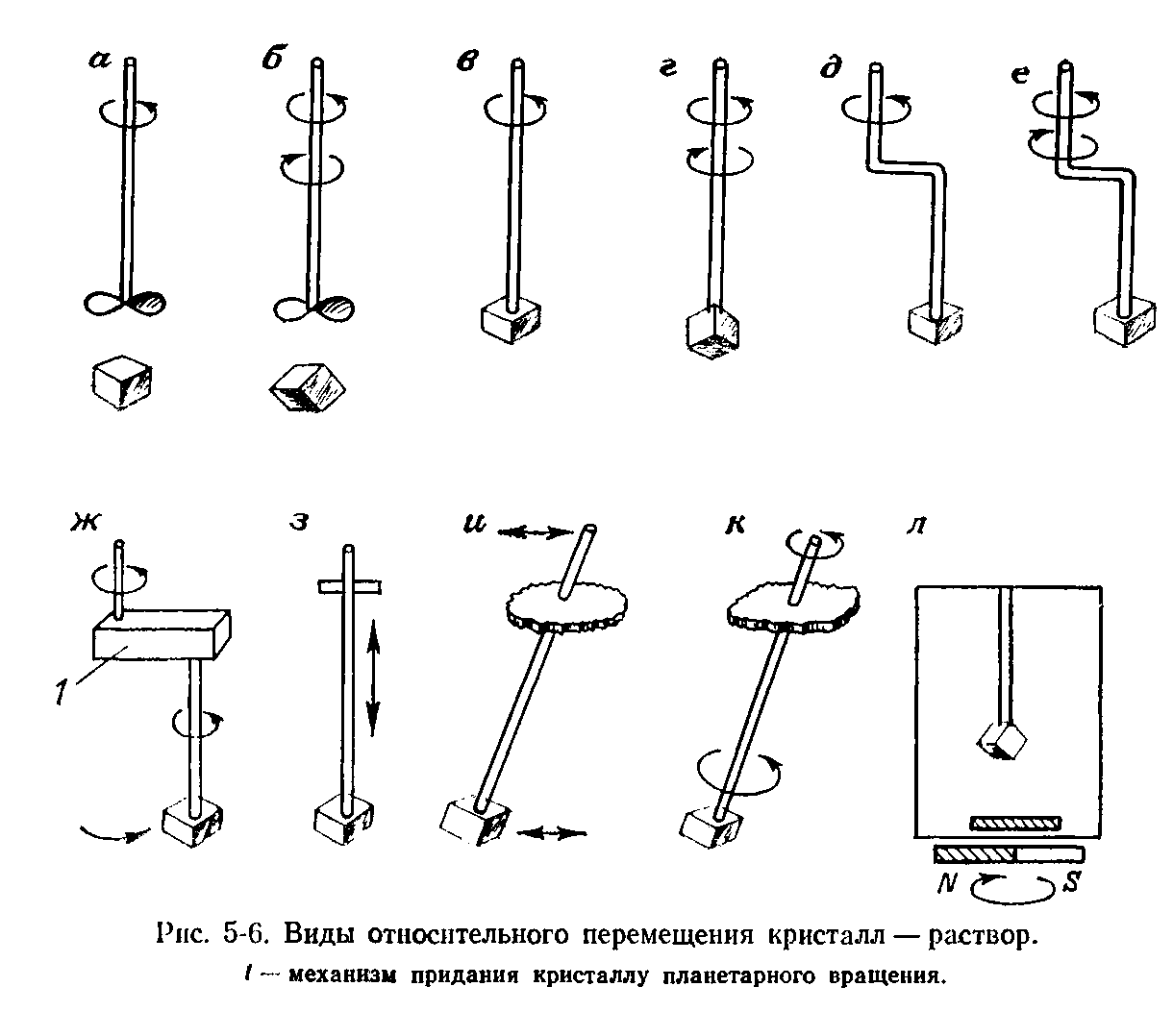
Сейчас обычно используются различные затворы с сальнико­выми уплотнениями, с шарикоподшипниками или без них. В слу­чае агрессивных, жидкостей применяются уплотнения типа конус в конус, в которых фторопласт сочетается с оргстеклом. Применять такие уплотнения, сделанные только из фторопласта, нельзя, так как при трении фторопласт — фторопласт в месте контакта дета­лей образуются чешуйки и герметичность довольно быстро нару­шается. Вариант затвора удобнее всего разработать для конкрет­ной установки и условий опыта (о способах герметизации см. книгу Н. П. Черноусова и др. [1965 г.]).

Обратимся к различным видам первой группы относительного движения раствор — кристалл. Следует отметить одну общую осо­бенность видов перемешивания, основанных на вращении, — недо­статочно интенсивное перемешивание раствора в вертикальном на­правлении. В растворах с крутой зависимостью растворимости от температуры это может привести к образованию центров кристал­лизации на поверхности раствора и в итоге к его запаразичиванию.

1. Одностороннее центральное перемешивание раствора над не­подвижно лежащим на дне кристаллом (рис. 5-6, *а)*.
2. Реверсивное центральное перемешивание раствора (рис. 5-6, *б)*, т. е. перемешивание с периодическим изменением направления вращения.

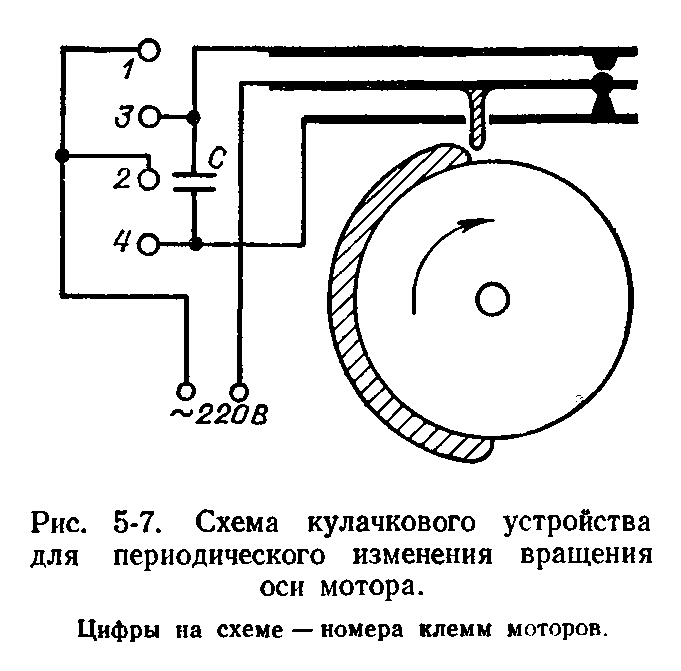
Оба вида перемешивания находят применение при выращива­нии крупных кристаллов, не выдерживающих по тем или иным причинам механических нагрузок, возникающих в них в тех слу­чаях, когда они крепятся к движущемуся кристаллоносцу.

**171**



1. Одностороннее центральное вращение кристалла с осью вра­щения, совпадающей с осью кристаллоносца (рис. 5-6, *в).* Этот ва­риант -применяется теперь сравнительно редко, так как с его по­мощью трудно избавиться от включений раствора, которые распо­лагаются сразу за выступающими ребрами кристалла (§ 1.6).
2. Реверсивное центральное вращение кристалла с осью вра­щения, совпадающей с осью кристаллоносца (рис. 5-6, *г)*. В этом способе кристалл периодически (обычно через 20—30 с) меняет направление своего вращения. При таком способе описанные включения обычно не образуются. Периодическое изменение на­правления вращения оси мотора возможно у трехфазного двига­теля с помощью специального устройства (рис. 5-7). В этом уст­ройстве тихоходный моторчик (частота вращения 0,033 с-1), с по­мощью кулачкового механизма перебрасывает фазы.
3. Эксцентричное одностороннее вращение кристалла (рис. 5-6, *д)* обычно приводит к неравномерному развитию крис­талла, а иногда и к включениям раствора в секторах роста гра­ней, задних по отношению к движению.
4. Эксцентричное реверсивное вращение кристалла (рис. 5-6, е), как и предыдущий способ, требует относительно большого диа­метра кристаллизатора.

172



7. Планетарное враще­ние кристалла (рис. 5-6,*ж)*предложенное В. А. Моки-евским. Оно отличается от  
других способов тем, что  
кристалл с помощью специ­ального механического уст­ройства двигается по  
окружности в растворе,  
вращаясь в то же время  
вокруг собственной оси.  
Мы не видим больших пре­  
имуществ в нем, скажем,  
перед реверсивным враще­нием кристалла. Он кон­структивно сложнее, а ме­ханическое устройство, по­мещающееся в кристалли­заторе над раствором, может служить источником загрязнений  
раствора.

Частоты центрального вращения составляют 1—3,5 с-1. Час­тоты эксцентричного, планетарного вращения обычно не превы­шают 1,5 с-1. Большие скорости, особенно для крупных кристаллов, могут оказаться гибельными, так как тогда кристаллы растрески­ваются в участках, прилегающих к кристаллоносцу. Кроме того, применение больших скоростей сдерживается тем, что увеличи­вается вероятность запаразичивания раствора. Это может быть ре­зультатом растрескивания, царапания поверхности кристалла пы­линками при не очень хорошей очистке раствора и результатом кавитационных явлений, возникновению которых способствует на­личие острых ребер на кристалле. Кроме того, увеличение ско­рости движения выше некоторого значения не имеет смысла по той причине, что скорость роста довольно быстро перестает зави­сеть от интенсивности перемешивания (§ 1.6). Теория и техника перемешивания жидкости подробно рассмотрены Ф. Стренком [1975 г.].

При выращивании пластинчатых кристаллов способы переме­шивания растворов путем вращения часто не дают удовлетвори­тельных результатов. В этих случаях предпочтительны другие способы.

Вторая группа способов движения включает разные варианты, в которых затворы отсутствуют. Эти способы позволяют более легко герметизировать кристаллизатор и в ряде случаев добиться высокой чистоты при проведении экспериментов.

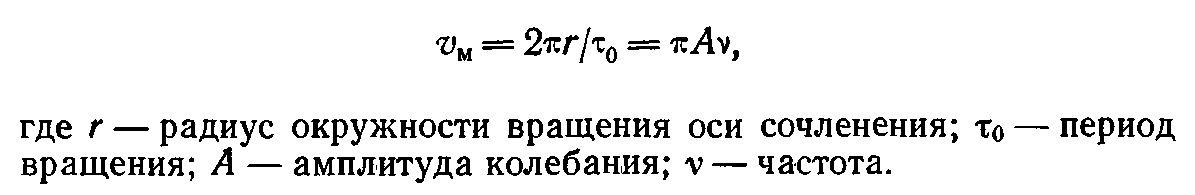
8. Возвратно-поступательное движение. Этот способ движения  
(рис. 5-6, *з)* не уступает по эффективности лучшим способам вра­щения. Наиболее рациональными являются частоты 1—3 с-1.

Преобразование вращательного движения мотора в возвратно-поступательное движение осуществляется с помощью кривошипно-

173

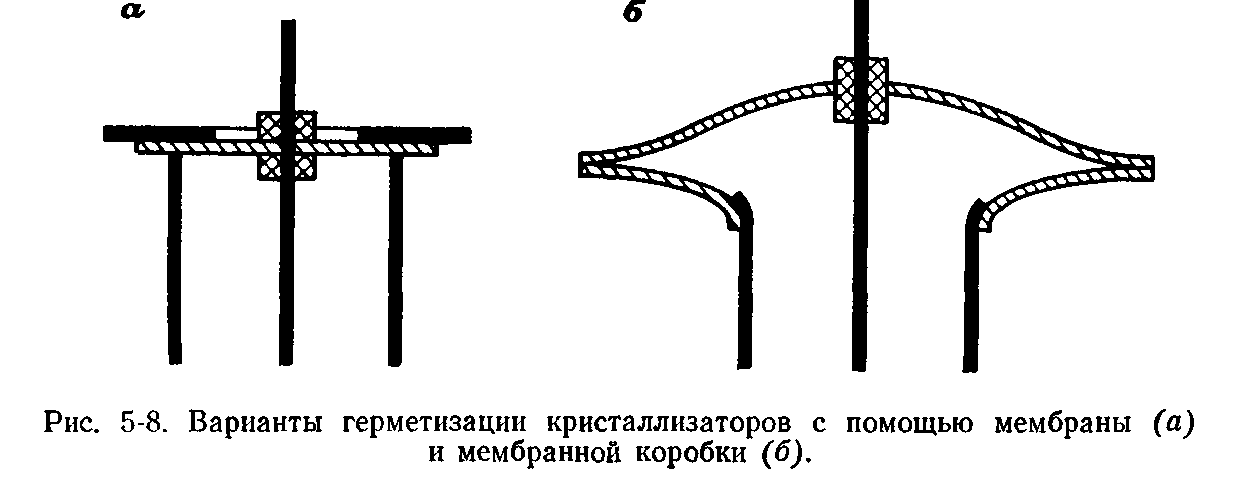
шатунного механизма. Так как герметизацию кристаллизационного сосуда (см. ниже) при больших амплитудах качания осуществить без затворов затруднительно, то возвратно-поступательный метод движения используется при выращивании небольших кристаллов, когда амплитуда качания составляет 10—30 мм.

Скорость движения кристалла относительно раствора при ис­пользовании этого способа движения изменяется примерно по си­нусоидальному закону, имея максимум вблизи точки, равноуда­ленной от точек перемены знака движения. Максимальная ско­рость движения кристалла равняется линейной скорости движения по окружности, которую имеет ось сочленения шатуна с кривоши­пом. Эта скорость *(υM),* имеющая, видимо, решающее значение для формирования диффузионного слоя около кристалла, опреде­ляется по формуле

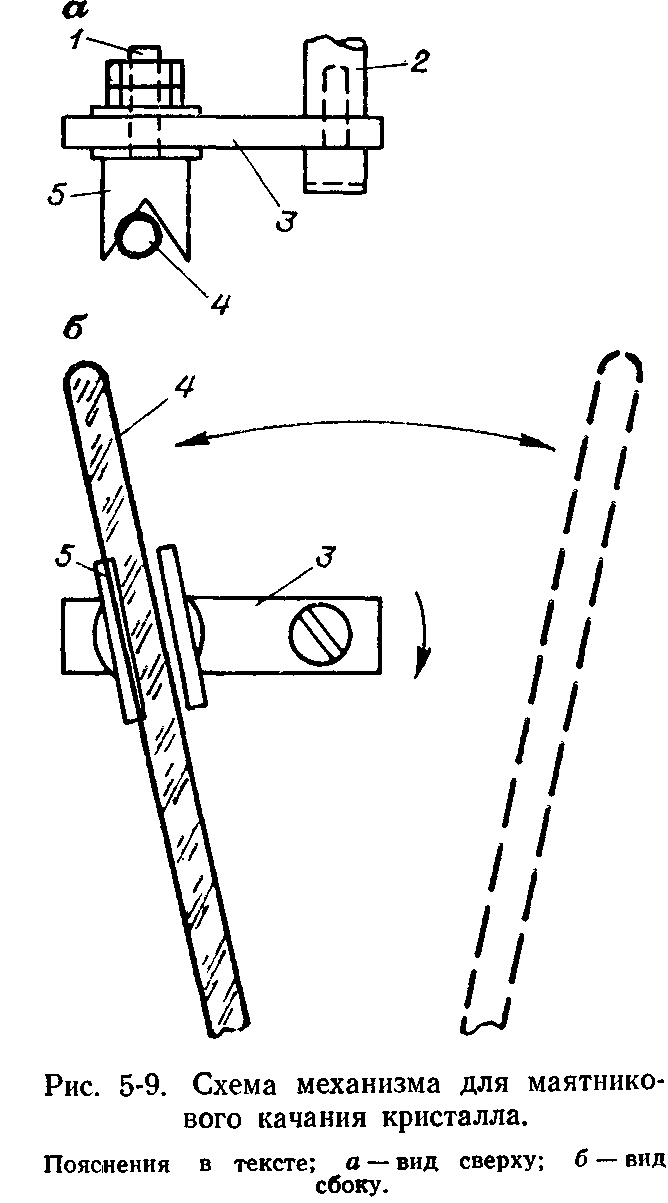


Из формулы следует, что одна и та же скорость может в прин­ципе задаваться любой подходящей комбинацией А и υ. Однако понятно, что амплитуда движения должна быть больше ожидае­мого размера кристалла. В противном случае кристалл, колеблясь, все время будет находиться в зоне обедненного раствора. Движе­ние его будет тем более плавным, чем длиннее шатун по сравне­нию с кривошипом. Вопросы массопереноса в условиях такого движения специально рассматривались И. Н. Фиклистовым и Г. А. Аксельрудом [1963 г.].

Герметизация кристаллизатора при описываемом способе дви­жения осуществляется сравнительно просто. При больших диамет­рах кристаллизатора (10 см и более) роль крышки играет резино­вая перепонка (рис. 5-8, *а)*, в которой резиновыми пробками жестко фиксируется кристаллоносец. В случае применения крис­таллизаторов меньшего диаметра применяются мембранные коробки (рис. 5-8, б)



**174**



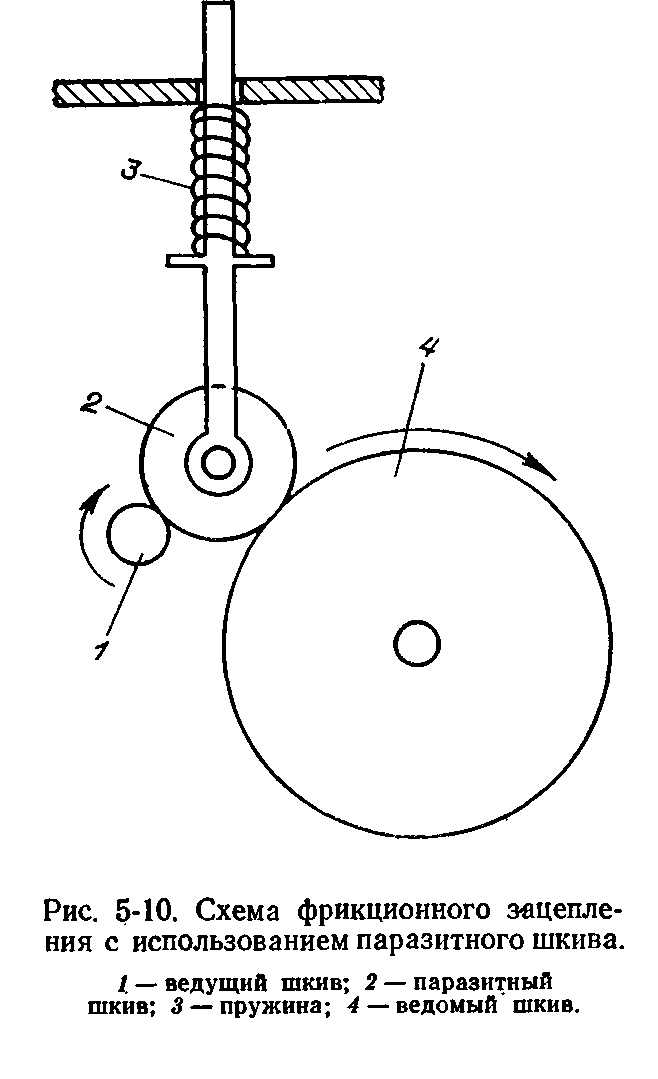
или сильфоны. Мембранные ко­робки изготавливаются пу­тем склейки краев двух круглых кусков тонкой резины, в одном из которых сделано отверстие для на­тягивания резины на край кристаллизатора.

9. Методом перемешива­ния раствора, обеспечиваю­щим удобство работы и от­личную герметизацию крис­таллизатора, является ка­чание кристаллоносца в го­ризонтальном направлении (рис. 5-6, *и)*. Для обеспече­ния качания используется простое устройство, изобра­женное на рис. 5-9. На оси *2* двигателя с частотой вращения 0,5-1,5с-1 жест­ко укреплена планка *3.* В планке укреплена вра­щающаяся ось 1 водила 5. Для надежности ось во­дила следует укреплять в подшипнике. Водило име­ет продольный паз, к кото­рому пружинкой (на рис. 5-9 не показана) поджимается кристаллоносец *4.* Водило легко скользит вдоль крис­таллоносца вверх—вниз при вращении планки и, таким образом, задает качание кристаллоносца с центром в точке его со­единения с резиной. Этот же способ движения позволяет при не­обходимости хорошо перемешивать раствор над неподвижно ле­жащим! на дне кристаллизатора кристаллом. Недостаток способа тот же, что и в вариантах 5 и 6.

10. К этой же группе способов относится способ, предложен­ный В. Н. Войцеховским (рис. 5-6, к). Здесь на оси вертикально укрепленного тихоходного мотора закреплен крючок, который при вращении тянет кристаллоносец. Так как кристаллоносец закреп­лен в эластичной крышке кристаллизатора (резиновой или полиэтиленовой), то кристалл описывает в растворе круги, при­чем по своему характеру движение наиболее сходно с плане­тарным.

11. К способам вращения, в котором нет проблемы герметиза­ции, можно отнести магнитную мешалку (рис.. 5-6,*л).* Однако обработка

175



растворов в магнит­ных полях приводит иногда к существенным изменениям физических свойств водных ра­створов. В том, как влияет маг­нитная обработка растворов на рост и качество кристаллов, нет ясности.

12. Весьма эффективен ме­тод В. Ф. Парвова [1965], при­менившего помпу для переме­шивания жидкости около кристалла. Помпа устанавли­вается прямо внутри кристал­лизатора и создает направ­ленную на кристалл струю раствора.

В устройствах, где крис­талл движется относительно раствора, можно использовать моторы мощностью 5—10 Вт на валу, если масса крис­талла не превышает 1 кг. При этом лучше ставить бескол­лекторные моторы на шарико­вых подшипниках, так как эти двигатели долговечнее, ско­рость их вращения более по­стоянна и они меньше шумят.

В случае если в наличии имеются быстроходные моторы и необходимо уменьшить скорость вращения, чаще всего используют фрикционные зацепления с помощью шкивов. Такое зацепление наиболее надежно при использовании пар: резина со стеклом, пластмассой или металлом. Шкив, вращающийся с большей скоростью, лучше делать из более износоустойчивого материала. Более надежным, чем прямое фрикционное зацепление ось мотора — шкив, является система с резиновым паразитным (промежуточным) фрикционным шкивом, который по мере истира­ния прижимается пружиной к оси мотора и ведомому шкиву (рис. 5-10). Такая система обеспечивает также неизменность ча­стоты вращения при износе паразитного шкива.

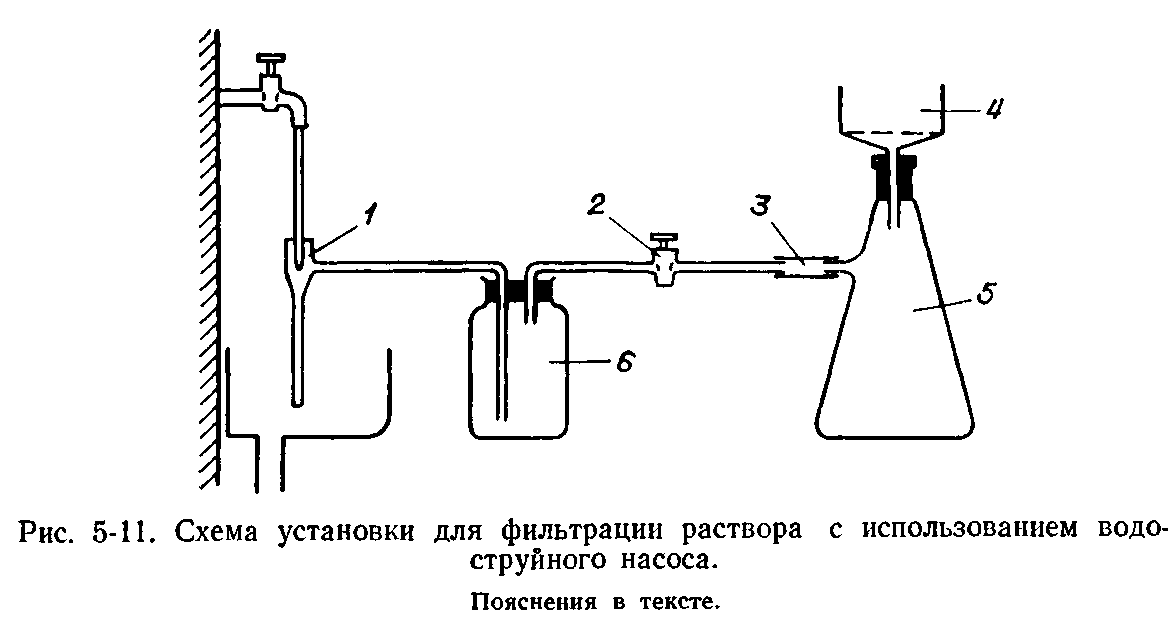
Наиболее надежны, но и более сложны в изготовлении редук­торы с зубчатыми или червячными зацеплениями. Для бесшумной работы таких редукторов предпочтительны косозубые шестерни из пластмасс.

На надежность и долговечность описываемых механизмов сле­дует обратить самое серьезное внимание.

**176**

**5.6. ПРИБОРЫ ДЛЯ ФИЛЬТРОВАНИЯ И ФИЛЬТРАЦИЯ**

Фильтрация растворов, предназначенных для кристаллизации, представляет ряд трудностей. Дело в том, что пересыщенные рас­творы фильтровать нельзя. При их фильтрации кристаллизация начинается прямо на фильтре, и жидкость через него перестает проходить. Кристаллизация продолжается и после фильтрации. В результате отфильтрованный раствор приходится снова перели­вать, нагревать и выпавший осадок растворять. Все эти операции приводят к непропорциональным потерям растворителя и раство­ренного вещества. Поэтому фильтруют только недосыщенные рас­творы, перегретые выше температуры насыщения на 10—15° С. Больший перегрев нежелателен, так как это ведет к существенным потерям растворителя и изменению концентрации раствора.



**177**

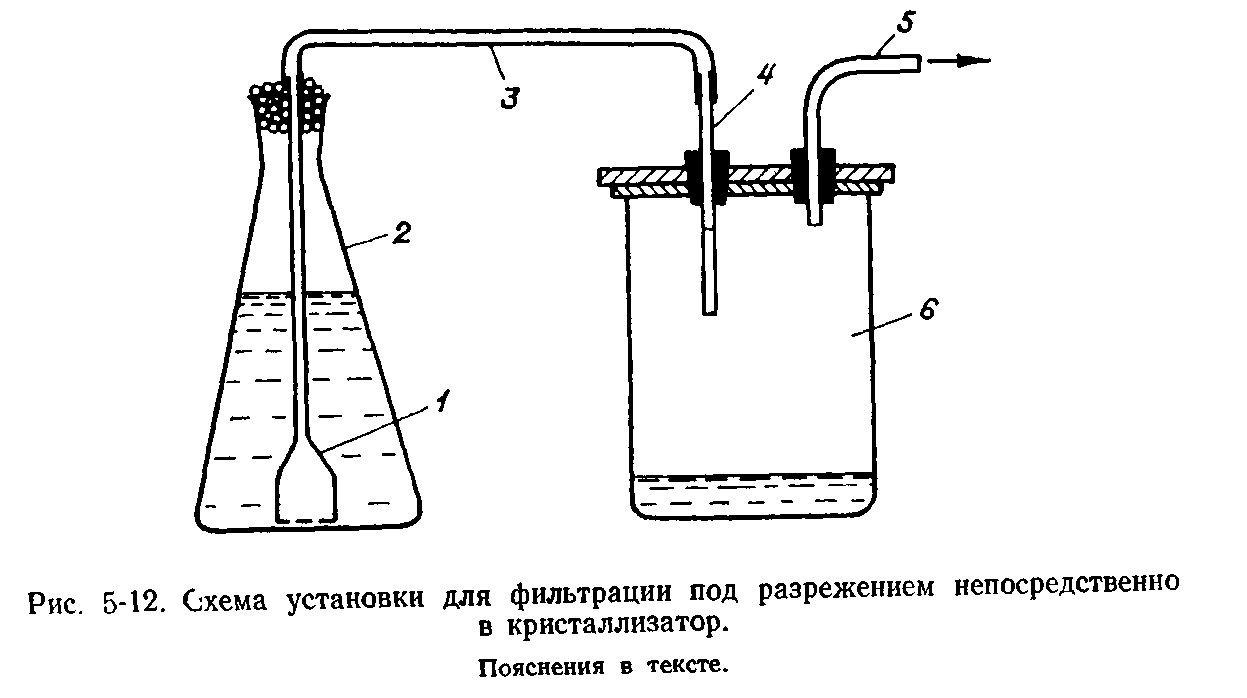
Время фильтрации стремятся по возможности сократить. В связи с этим обычно используется фильтрация с разрежением в колбе, в которую фильтруют. Для откачки воздуха в обычной установке для фильтрации (рис. 5-11) используется водоструйный насос 1. Склянка Дрекселя *6* служит для предохранения от по­падания водопроводной воды в фильтровальную колбу (Бюхнера) *5* в случае падения скорости движения воды (падения напора в водопроводе). Кран *2* служит для перекрытия канала отсоса в случае увеличения количества воды в склянке Дрекселя или тогда, когда нужно прекратить отсос из колбы. Все соединения осуществляются резиновыми трубками, лучше толстостенными. Фильтрация производится следующим образом. Подогретая выше температуры насыщения раствора фильтровальная кол<5а завора­чивается в ветошь и подсоединяется к откачивающей системе при помощи короткой резиновой трубки *3.* Резиновая трубка должна быть постоянно закреплена на отводе из колбы для предохранения этого отвода от обламывания при неосторожном толчке. При филь­трации больших количеств раствора очень удобно, во избежание переохлаждения раствора в колбе

Бюхнера, помещать последнюю в горячую воду (чтобы эта толстостенная колба не лопнула из-за резкого повышения температуры, ее необходимо нагревать посте­пенно). В горло колбы вставляют фарфоровую воронку 4, прохо­дящую через хорошо подогнанную к горлу колбы резиновую пробку. Вместо указанной воронки нередко применяют также стек­лянные фильтры (см. дальше).

В некоторых случаях, чтобы избежать охлаждения раствора в фарфоровой воронке или стеклянном фильтре, на них наматы­вают спираль и пропускают через нее ток. Нагрев регулируется через реостат или автотрансформатор. Удобно применить воронки с обогреваемыми стенками [Воскресенский П. И., 1973 г.]. Далее включается водоструйный насос. При этом кран *2* закрыт. На от­верстия в фарфоровой пластинке воронки накладывается смочен­ный дистиллированной водой лист фильтровальной бумаги. Края листа не должны загибаться у краев пластинки на стенки воронки. Если лист имеет подходящую величину и точно наложен (все от­верстия перекрыты), то после открытия крана *2* должен быть слы­шен характерный свист засасываемого через влажный фильтр воз­духа. После этого в воронку можно заливать раствор. Во время такой фильтрации от нижней части фильтра потоком фильтруемой жидкости отрываются ворсинки, которые попадают в фильтрат. Число их можно существенно уменьшить, вторично профильтровав первую порцию фильтрата. Для этого после окончания фильтрации первоначально залитой в воронку порции раствора кран *2* закры­вают, пробку с воронкой вынимают, и профильтрованная жидкость без отключения колбы от системы отсоса выливается обратно в раствор, предназначенный для фильтрования. Затем воронку с тем же фильтром устанавливают на место и вновь начинают фильтровать. Операцию по двойному фильтрованию нужно на­учиться делать быстро. В случае агрессивности фильтруемого рас­твора используют упомянутые выше фильтры с пористой стеклян­ной пластинкой (фильтры Шотта). Фильтры, выпускаемые про­мышленностью, имеют диаметр пор от 16 до 160 мкм, различные размеры и форму. Они не только удобны при работе с агрессив­ными жидкостями, но и предпочтительнее бумажных при всех обычных работах, так как обеспечивают более высокую степень чистоты растворов. Однако работа с ними и более трудоемка (не­обходимость очистки пор, нежелательность применения одного и того же фильтра при работе с разными растворами, малая ско­рость фильтрации через плотные с малой площадью фильтры).

Фильтры Шотта дают возможность вести работы по фильтра­ции растворов, избегая непосредственного контакта очищенных растворов с воздушной средой лаборатории. В ряде случаев это может иметь существенное значение. Схема соответствующего устройства, позволяющего производить фильтрацию раствора с прямой перекачкой его в кристаллизатор, приведена на рис. 5-12. В колбу *2,* содержащую неочищенный раствор, вводят стеклянный фильтр 1 и затыкают ее ватным тампоном. Фильтр соединен

**178**



резиновым шлангом *3* и специальным патрубком *4* с крис­таллизатором *6.* Через отвод *5* производится откачка воздуха. В связи с этим кристаллизатор герметизируется.

Описанная система удобна, так как позволяет не только предотвратить попадание пыли из воздуха в отфильтрованный рас­твор, но и избежать операции по переливанию раствора из одного

сосуда в другой.

Способ фильтрации путем разрежения оказывается непригод­ным при работе с легколетучими органическими жидкостями, так как приводит к заметным потерям растворителя и изменению кон­центрации раствора. От этого недостатка свободен способ филь­трации под давлением. Для этого сосуд с фильтруемым раствором помещают в герметизированный объем, в котором создается дав­ление например, компрессором. В растворе у дна находится стек­лянный фильтр трубка от которого выводится наружу и соеди­няется с сосудом для приема отфильтрованного раствора. Схема установки приведена в предыдущем издании этой книги

Пои работе с небольшими количествами растворов (1—100 мл) описанные выше способы фильтрации оказываются неудобными. Для таких случаев можно рекомендовать медицинский шприц на иглодержатель которого надета резиновая или полихлорвиниловая трубочка. Внутрь трубочки с усилием вставляется плотный ватный тампон! служащий фильтром. Всасывание грязного раствора в шприц через тампон или выжимание грязного раствора из шприца через тот же тампон обеспечивает в обоих случаях хоро­шую и удобную очистку.

В практике фильтрации встречается необходимость отделения от раствора частиц, близких по размерам к коллоидным. В таких случаях часто помогает такой прием. Воронку Бюхнера (рис. 5-11)

**179**

плотно забивают мокрой целлюлозной массой, которая прессуется непосредственно в воронке до толщины не менее 20 мм. Фильтра­ция, осуществляемая через этот толстый и плотный фильтр, обес­печивает задержку частиц такого размера, которые остаются в спо­койном растворе во взвешенном состоянии в течение неограни­ченно большого времени. Целлюлозная масса легко получается при кипячении в дистиллированной воде обрезков фильтровальной бумаги.

Другие методы фильтрования изложены, например, у Г. Лукса [1965 г.], А. Я. Берлина [1973 г.], П. И. Воскресенского [1973 г.].

**5.7. ОБРАБОТКА КРИСТАЛЛОВ**

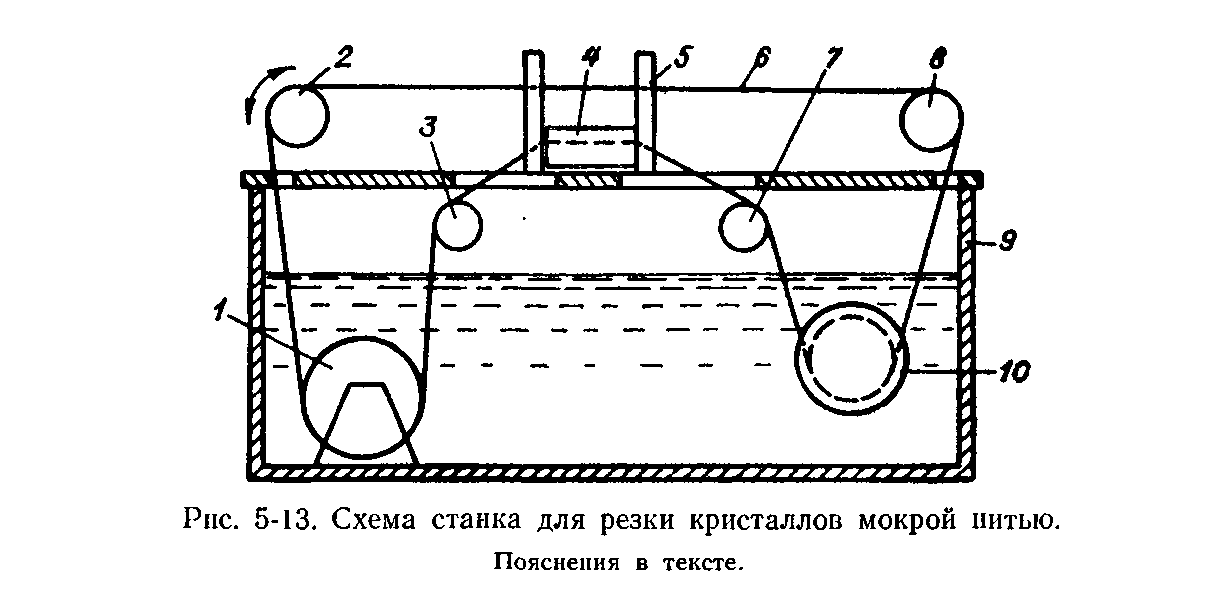
Собственная форма и размеры выращенных кристаллов, как правило, не соответствуют форме и размерам изготавливаемых из них деталей для приборов или образцов, необходимых для иссле­дования физических свойств. Поэтому встают задачи обработки кристаллов. Эта обработка необходима и при изготовлении ориен­тированных затравок, а также для исследования самого кристалла.

Как правило, обработка начинается с раскроя, резки монокрис­талла на отдельные куски.

Водорастворимые кристаллы режут, растворяя их с помощью движущейся кольцевой нити, смоченной водой (рис. 5-13). Движе­ние нити *6* задается вращением ведущего шкива *2.* Распиливаемый кристалл *4* устанавливают и закрепляют на крышке сосуда *9* с по­мощью подвижных планок *5* с вертикальными прорезями для нити. Прорези задают положение распила. Направление движения нити задается направляющими шкива /, *3,* 7, *8.* Натяжение нити осу­ществляется шкивом *10,* свободно висящим на нити. Для ускоре­ния резки сосуд следует заполнить теплой или горячей водой. В не­обходимых случаях воду можно заменить другими растворителями. Скорость движения нити может достигать десятков сантиметров в секунду и ограничивается только опасностью забрызгивания кристалла. Концы нитей в месте соединения в кольцо распле­таются, на протяжении 2—3 см, утончаются и склеиваются клеем БФ-4 или Н88. Необходимо добиваться, чтобы в месте склеивания не было утолщения. Так как при одностороннем движении нити глубина распила получается больше с той стороны, откуда к рас­пилу поступает вода, то предпочтительнее применять реверсивное движение нити. При реверсивном движении длину перемещения нити можно подобрать такой, что место соединения ее концов бу­дет всегда в стороне от распила, так что в этом случае концы нити достаточно соединить узлом.

Резку кристаллов можно осуществить вручную, натянув на станок лобзика вместо пилки хлопчатобумажную или шелковую нить. Во время резки нить смачивается растворителем. Такая ни­тяная пила позволяет при некотором терпении вручную делать не­большие разрезы. Поверхность образца, получаемая при распиле нитью, свободна от деформации. Однако плоскость распила получается

**180**



недостаточно ровной. Помня об этом, распил кристалла ведут с достаточным припуском (1—1,5 мм) для последующей шлифовки и полировки.

Резка малорастворимых, но сравнительно мягких кристаллов производится с помощью промышленных эбонитовых дисков с за­прессованным в них абразивом. Диск насаживается на вал элек­тродвигателя мощностью 30—50 Вт с помощью специальной на­садки. В держателе, который может перемещаться в поперечном и продольном направлениях по отношению к диску, закрепляется кристалл. Небольшие кристаллы можно держать и в руках.

Вопросы резки твердых материалов рассматриваются в книге А. В. Сулима [1975 г.].

Последующая абразивная обработка кристаллов — шлифовка и полировка — осуществляется на шлифовально-доводочных стан­ках. Принцип работы таких станков прост: на вертикальном валу, вращающемся с частотой 5—7 с-1, закреплен чугунный диск (план­шайба) диаметром 150—200 мм с хорошо выверенной плоскостью или иной поверхностью необходимой формы. Пастообразная сус­пензия абразива в жидкости, не растворяющей кристалл, неболь­шими порциями наносится на диск, лучше кистью. Поверхность кристалла прижимают к шлифовальному диску рукой, двигают вдоль радиуса диска и время от времени поворачивают в плос­кости шлифования на 180°. Производительность шлифования зави­сит от твердости кристалла, скорости вращения инструмента, на­жима на образец, зернистости и твердости абразива.

Шлифование растворимых в воде кристаллов осуществляют абразивными порошками с размером зерна не крупнее 20 мкм. Смачивающей жидкостью служат глицерин, жидкое машинное масло, уайт-спирит, этиловый спирт и т, п. Для очень мягких крис­таллов, имеющих к тому же совершенную спайность, абразивы вообще неприменимы, так как вызывают появление глубоких ца­рапин и многочисленных трещин. В таких случаях можно рекомен­довать безабразивную обработку. На шлифовальник натягивают батист, бязь, сукно или фетр. Последние два перед работой располировывают

181

на стеклянном притире. При обработке с подачей теп­лой воды кристалл интенсивно растворяется. Раствор удаляется со шлифовального диска избытком теплой воды. Обработанная таким образом поверхность кристалла не имеет груборельефного и трещиноватого слоя. Однако многие поверхности при такой об­работке покрываются ямками травления. Избежать их появления можно подбором соответствующих составов и условий растворе­ния таким образом, чтобы процесс протекал с удалением неров­ностей и получением гладкой поверхности кристалла. Такой про­цесс называется химической полировкой. Подобного рода поли­рующие растворы способны удалить поверхностный деформиро­ванный слой, возникший в результате предварительной резки, шлифовки и механической полировки.

До настоящего времени отсутствует единая теория химической полировки. Поэтому трудно дать какие-либо надежные рекомен­дации к подбору состава растворителя и режима полировки. Улуч­шение процесса химической полировки достигается повышением температуры раствора. Для выбора полирующего состава необхо­димо выполнить ряд условий. Прежде всего, горизонтальная ско­рость распространения ступеней от ямок травления должна быть намного выше нормальной скорости растворения и, по-видимому, образование зародышей растворения должно происходить на лю­бых местах поверхности кристалла, а не только на выходах дисло­каций. Этот вопрос рассмотрен Ю. П. Пшеничновым [1974] и Р. Б. Хейманом [1979], там же приведены рецепты составов и ре­жимов химической полировки для кристаллов многих веществ.

Сведения о станках для обработки кристаллов, приемах и ре­жимах работы в процессе резки, шлифовки и полировки можно найти в некоторых руководствах: А. В. Сулим [1975 г.], М. Н. Семибратов и др. [1978 г.], В. Л. Бонд [1980 г.].

**5.8. МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ**

**ПРАКТИКЕ**

Требования к материалам, применяемым в кристаллизаторах, в целом ряде случаев оказываются более жесткими, чем для обыч­ной химической аппаратуры. Причина этого заключается в чув­ствительности растущего кристалла, порой крайне высокой, что мы уже подчеркивали, к присутствию некоторых специфических для разных кристаллов примесей. Большая или меньшая агрессив­ность раствора, особенно при значительной длительности процесса выращивания кристаллов, приводит к накоплению в среде роста продуктов взаимодействия раствора с деталями кристаллизатора. Поэтому нужно хорошо представлять себе возможное взаимодей­ствие раствора с соприкасающимися с ним деталями. Рассмотрим основные применяемые сейчас материалы.

Стекло. Это наиболее обычный и легкодоступный материал для изготовления кристаллизаторов и кристаллоносцев. В качестве кристаллизаторов в большинстве случаев используются батарей­ные стаканы. Их выпускают вместимостью от 0,5 до 5 л. В качестве

182

кристаллизаторов для получения кристаллов в условиях теп­ловой конвекции раствора удобны выпускаемые промышленностью пробирки для донорской крови. Для кристаллоносцев обычно ис­пользуются палочки или запаянные трубки диаметром 5—6 мм. Для термостатов используют круглые аквариумные банки вмести­мостью 10—20 л. Вполне пригодны для изготовления термостатов большие пищевые банки.

Химическое стекло устойчиво в органических, а также в ней­тральных и большинстве кислых водных растворов. Растворы фос­форной и плавиковой кислот разрушают его. Резко понижена стой­кость стекла в щелочных растворах. Так называемое молибденовое стекло довольно быстро разъедается растворами, содержащими иод (в частности, при кристаллизации КYOз). Нужно заметить, что скорость растворения стекла резко растет с увеличением темпера­туры. Интенсивность разрушения увеличивается в 1,5—2,5 раза на каждые 10о С в интервале температур до 100° С. Совершенно непри­годно стекло для температур свыше 150—200° С при повышенном давлении паров воды. В этом случае растворение сопровождается быстрой раскристаллизацией стекла, фиксируемой по его помут­нению. Характеристика устойчивости лабораторного стекла имеется у С. К. Дуброво [1965 г.].

Перед использованием стекла в средах, не слишком агрессив­ных, полезно в течение нескольких часов обрабатывать его соот­ветствующим горячим раствором. При этом из поверхностного слоя извлекается наиболее легкорастворимые компоненты, и на поверх­ности стекла возникает защитная пленка, состоящая из кремне­зема. Так же следует поступать и при использовании любых дру­гих материалов. Эта операция уменьшает количество примесей, выщелачиваемых раствором, из которого ведется кристаллизация. С этой же целью полезно не обновлять без особой нужды посуду и детали, применяемые при работе с данным раствором.

Резина. Употребляется вакуумная листовая резина для гер­метизации кристаллизаторов, а также в виде трубочек, надеваемых на кристаллоносцы для помещения затравок, и т. д. Обычно она пригодна для работы с неорганическими веществами. Желательно избегать ее применения при работе с органическими веществами. Даже если внешне резина и не изменяется, последствия ее приме­нения при кристаллизации могут быть весьма заметны.

Нужно избегать использования черной технической резины, от которой заметно желтеют растворы. Если такая необходимость все же возникнет, резину нужно прокипятить — сначала в несколь­ких порциях дистиллированной воды до прекращения пожелтения воды, а после этого в растворе, с которым предстоит работать. Черную резиновую пробку может заменить короткий отрезок мяг­кой светлой трубки, натянутой на конец стеклянной палочки, ко­роткой пробирки и т. п. (или другого коррозионно-устойчивого ма­териала).

Пластмассы. Максимальной химической стойкостью из всех известных видов пластмасс обладает фторопласт-4, или тефлон.

**183**

Он используется для изготовления мешалок, кристаллоносцев, затворов и т. д. Широкому применению его часто препят­ствует трудность скрепления деталей из этого материала. Он не склеивается ни одним из известных клеев без предварительной обработки его поверхности расплавами щелочных металлов или растворами их в аммиаке. Фторопласт может свариваться под дав­лением, но в обычных лабораторных условиях это довольно сложно. Обычно приходится удовлетворяться механическим соеди­нением деталей из него.

При работе с неорганическими веществами часто используется оргстекло. Оно прозрачно, не деформируется примерно до 60— 90°С (разные сорта), прочно склеивается собственным раствором в дихлорэтане (ядовит!), легко обрабатывается и химически довольно устойчиво. Все эти свойства позволяют широко его ис­пользовать при создании разнообразных деталей кристаллизацион­ной аппаратуры. К недостаткам органического стекла следует от­нести то, что оно со временем немного желтеет на свету, растрес­кивается и, будучи мягким материалом, легко царапается.

Гетинакс, текстолит и стеклотекстолит для работы в растворах, как правило, не применяются, так как они разбухают и деформи­руются. Они применяются для изготовления крышек кристаллиза­торов и термостатов в виде листов толщиной 8—15 мм. Полихлор­виниловые трубочки диаметром 2—4 мм используются для закреп­ления затравочных кристаллов.

Металлы. В лабораторных условиях для изготовления кристаллизаторов и других деталей, соприкасающихся с раство­рами, металлы применяются сравнительно редко. В растворах электролитов может использоваться титан, устойчивость которого против многих химических реагентов заметно выше, чем у нержа­веющей стали. В исключительных случаях — для кристаллизации очень агрессивных растворов и при необходимости особой чис­тоты — применяется платина.

Клеи. Имея в виду обычную сложность составов клеев, их высокую поверхностную активность, присутствие в них стабилиза­торов, наполнителей, полимеризаторов, к использованию клеев нужно подходить с большой осторожностью и по возможности об­ходиться без них. При склеивании стекла хорошо зарекомендовал себя глифталевый клей. Он изготавливается из 30 масс.% глице­рина и 70 масс.% фталевого ангидрида. Для приготовления клея смесь этих веществ в указанной пропорции при помешивании про­варивается при 200° С в течение 5 ч. Клей наносят на разогретую поверхность, предназначенную для склеивания. Далее эти поверх­ности в прижатом друг к другу состоянии выдерживаются в тече­ние 5 ч при 200° С. Глифталевый клей стабилен как в кислых, так и в щелочных растворах.

Для склеивания разнородных поверхностей (металл, стекло, резина) и для приклеивания затравок применяется каучуковый клей Н88. Его можно также использовать для покрытия недоста­точно стойких материалов. Меньшей прочностью, но хорошей

**184**

устойчивостью обладает обычный резиновый клей. Однако надо иметь в виду его большую усадку при высыхании. Целлулоид, рас­творенный в ацетоне, и клей БФ-2 также применяются для при­крепления мелких кристаллов неорганических веществ к кристаллоносцу. Особенно удобен в этом отношении упомянутый целлу­лоидный клей, так как он быстро высыхает. Для его приготовле­ния берут отмытую от эмульсии нитроцеллюлозную (горючую) фотопленку. Много клеев описано в литературе [Справочник по клеям, 1980 г.].

Общие сведения о материалах, используемых для химической аппаратуры, имеются у А. А. Лащинского и А. Р. Толчинского [1970 г.]. Специально о химической стойкости материалов см. книгу А. М. Сухотина и В. С. Зотикова [1975 г.]. Стойкость разных мате­риалов применительно к кристаллизационной практике рассматри­вал К.-Т. Вильке [1977].

Еще раз обратим внимание на то, что использовать любые но­вые материалы можно только после специальной проверки того, как действуют на кристаллизацию продукты, выщелачиваемые из этого материала раствором, или продукты, получающиеся в ре­зультате реакции раствора с ним. Для этой проверки с помощью методов исследования, описанных в § 2.2, нужно сравнить морфо­логию поверхности, дефектность, скорость роста кристаллов, полу­ченных из эталонного раствора, и кристаллов, полученных из рас­твора, находившегося в длительном контакте с опилками, струж­ками проверяемого материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На выращивание кристаллов имеются две крайние точки зрения. Некоторые люди, не сталкивавшиеся с ним лично, считают, что это очень просто. Например, не раз в нашу лабораторию приходили студенты-физики, которым в качестве курсовой работы требова­лось исследование свойств кристаллов некоего вещества, для чего им попутно следовало вырастить кристаллы этого вещества (до того не выращиваемого). Очевидна легковесность такого подхода. Другая точка зрения заключается в том, что выращивание любых кристаллов в неспециализированных лабораториях — практически безнадежное дело. Эта точка зрения появляется у тех, кто пы­тался заниматься выращиванием кристаллов без достаточных зна­ний и навыков. Мы не согласны ни с той, ни с другой точкой зрения.

Конечно, выращивание кристаллов — достаточно трудное, хло­потливое дело, требующее и знаний, и навыков, и интуиции, соче­тающее в себе искусство экспериментатора и науку, однако до­ступное тем, кто займется этим серьезно.

Как можно суммировать в несколько строчек выводы из этой книги?

Для выращивания кристаллов в первую очередь необходимо подобрать подходящий растворитель, дающий приемлемую рас­творимость данного вещества.

Далее, надо разбираться в разнообразных дефектах кристалла, в «капризах» его роста и уметь находить меры борьбы с ними. В основном здесь проблема упирается в необходимость очистки вещества, как правило, глубокой. Способы очистки могут ока­заться сложными и нетривиальными, индивидуальными для раз­ных веществ.

Наконец, необходим надежный кристаллизатор. Такой кристал­лизатор должен безаварийно действовать долгие месяцы, он дол­жен быть удобен в сборке и разборке, должен обеспечивать эф­фективную борьбу с паразитическими кристаллами и необходимую точность поддержания температуры.

Вообще же в проблеме выращивания кристаллов из растворов есть ряд задач, которые нужно решать в ближайшее время. Пере­числим наиболее актуальные из них:

1) разработка более совершенных конструкций кристаллиза­торов для выращивания кристаллов рядом методов, особенно по методу вынужденной конвекции;

186

1. создание новых эффективных методов очистки вещества;
2. рациональные пути выбора подходящего растворителя;
3. разработка принципов подбора примесей при кристаллиза­ции, в частности установление признаков; адсорбируемости актив­ных примесей;
4. разработка алгоритма для выбора оптимальных условий и метода выращивания кристаллов.

Но и при существующих пробелах в наших знаниях обычно труды по выращиванию увенчиваются успехом, и кристаллограф-ростовик испытывает удовлетворение от того, что он принес реаль­ную пользу своей работой. При этом он получает еще и ни с чем несравнимое удовольствие, любуясь выращенным кристаллом.

*ПРИЛОЖЕНИЯ*

**1. ПРИМЕРЫ ВЕЩЕСТВ,**

**КРИСТАЛЛЫ КОТОРЫХ ИНТЕРЕСНЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ**

**НЕКОТОРЫХ ТИПИЧНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ РОСТА**

**Бихромат калия К2Сг207.** Моноклинный. Сложная огранка. Интересен как вещество, которое обнаруживает свою истинную симметрию (отсутствие центра симметрии) благодаря особенностям роста кристаллов: одна из пар противо­положных граней резко отличается по дефектности, а одна из этих граней не растет при небольших пересыщениях. После выдержки раствора выше 50° С кристаллы растут при комнатной температуре более симметричными при отсут­ствии заметных изменений в структуре кристалла.

**Бромат натрия NaBrОз.** Кубический. Комбинация двух тетраэдров, куба и ромбододекаэдра. Отмечается зависимость формы от пересыщения и темпе­ратуры. Наблюдается богатая скульптура (центры роста, концентрические слои роста — см. § 1.5) на грани большого тетраэдра, в отличие от скульптуры на грани малого тетраэдра. Видны зональность и секториальность по аномаль­ному двупреломлению. Под микроскопом обнаруживаются также оригиналь­ные включения раствора в виде пространственной решетки, спиралей и нитей. Травление граней тетраэдров выявляет дислокации, идущие от границ пира­мид роста.

**Бромид калия КВг.** Кубический. Огранка — куб. На подложке при росте в режиме свободной конвекции образует коробчатые (пустотелые) **и** стержне-образные кристаллы. Известны необычные двойники для кристаллов **с** такой симметрией в виде сростков пластинчатых кристаллов.

**Дигидрофосфат калия КН2Р04.** Тетрагональный. Призма и пирамида. Часто образует вытянутые выклинивающиеся кристаллы (см. § 1.7). Характерно на­личие «мертвой области» в скоростях роста грани призмы (§ 1.7). Введение примесей изменяет облик кристаллов до игольчатого, но редко меняет огранку. Удобен для изучения процессов расщепления, которое легко проявляется для граней призмы. На этих же гранях — асимметрично расположенные ступенча­тые бугры роста. Иногда видны спирали роста (§ 1.5).

Йодноватая кислота НЮ3. Ромбическая. Призма и тетраэдр. На гранях призмы наблюдаются своеобразные холмики роста, вытянутые непараллельно ребрам грани.

**Карбонат** меди **основной (малахит) Cu2(0H)2CO3.** Моноклинный. Выращи­вание осуществимо по методу встречной диффузии (§ 3.4) по реакции между Na2C03 (или K2CO3) и CuS04. При этом можно наблюдать образование микро­скопических сферолитов.

**Нитрат калия KN03.** До **130°** С — ромбический (призмы, пинакоид, дипи-рамида), выше этой температуры — тригональный. Установлена зависимость ромбической формы от пересыщения и температуры; при больших пересыще­ниях— субпараллельные сростки. При больших пересыщениях, возникающих быстро, например при добавлении этилового спирта в раствор, возникают ром­боэдры тригональной фазы (согласно правилу ступеней Оствальда). Интересен для изучения секториального захвата включений раствора, которые при увели­чении размера кристалла переходят в открытые воронки на гранях (см. § 1.6), вплоть до образования футлярообразного кристалла.

**Нитрат натрия NaNO3.** Тригональный. Образует одну очень стабильную форму (ромбоэдр), в отличие от изоструктурного с ним кальцита. Интересен

188

для изучения диффузионного влияния на рост (образование толстых слоев на гранях, захват включений раствора, скелетный рост).

Нитрат свинца Pb(N03)2. Кубический. Октаэдр, в подчиненном развитии — куб. Образует непрозрачные, фарфоровидные кристаллы. Добавление азотной кислоты приводит к росту прозрачных кристаллов (§ 1.7). Введение в незначи­тельных количествах примеси метиленового голубого ведет к изменению огранки на кубическую при секториальном захвате примеси красителя гра­нями куба.

Сульфат алюминия водный A12(S04)3 • **16Н20.** Моноклинный. Отмечалось образование крупных сферолитов.

Сульфат калия K2S04. Ромбический. Богатство гранных форм. Вместо не­которых граней — кривые поверхности. Обычно наблюдается двойникование. Морфология двойников очень разнообразна. Зависимость двойникования от условий не изучена.

Сульфат калия-алюминия водный (AI — К квасцы) KA1(S04)2•**.**12H20. Кубический. Комбинация октаэдра, куба и ромбододекаэдра. Легко образует прекрасные кристаллы. Известна зависимость формы от пересыщения. На гра­нях октаэдра — хорошо различимые вицинальные пирамиды, иногда единичные, перекрывающие всю грань. Установлена зависимость вицинального рельефа от пересыщения. С вершинами вицинальных пирамид совпадают ямки травления. При больших пересыщениях — диффузионные площадные включения. На форму кристаллов влияют примеси соляной кислоты, буры и многих красителей.

Сульфат калия кислый — разные соли. По мере испарения растворителя, содержащего воду и серную кислоту, раствор, первоначально насыщенный суль­фатом калия, выделяет сначала кристаллы сульфата калия, а потом, по мере извлечения получающихся кристаллов, последовательно выделяет целую серию кристаллов кислых солей (как минимум четыре различные фазы, резко разли­чающиеся по форме).

Сульфат кальция-дигидрат (гипс) CaS04•2H20. Моноклинный. Комбина­ция призм и пинакоида. Можно получить микроскопические кристаллы путем химической реакции (§ 3.4), например, между СаС12 и Na2S04. Наблюдается богатство морфологических особенностей: двойники по двум законам, расщеп­ление, закономерные сростки недвойниковой природы, сферолиты. двойниковые сферолиты.

Сульфат магния семиводный MgS04 • 7Н20. Ромбический. Призма и два тетраэдра. Увеличение пересыщения приводит к удлинению кристаллов, вплоть до появления игольчатых форм. Добавка буры приводит к укорачиванию кри­сталлов и приобретению ими тетраэдрического облика. На гранях призмы на­блюдается четкий вицинальный рельеф. Характерен секториальный захват вклю­чений раствора (площадных и точечных) по пирамидам роста тетраэдров.

Сульфат меди-пентагидрат CuS04•5H20. Триклинный. Богатая огранка. На форму кристаллов влияет примесь глицерина. Характерно секториальное рас­пределение включений раствора, расщепление некоторых граней.

Тартрат калия-натрия (сегнетова соль) KNaC4H406• 4H20. Ромбический Не­сколько призм, пинакоид, иногда (с примесями) — тетраэдр. Вообще чувстви­телен к воздействию примесей. Легко проявляется секториальность. При под­ходящем освещении в кристаллах виден «дождь» — пучки светлых линий, обя­занных включениям посторонней твердой фазы в дислокационных каналах, иду­щих от центральных частей кристаллов к периферии.

Ферроцианид калия-тригидрат (желтая кровяная соль) K4Fe(CN)6 • 3Н2О. Мо­ноклинный. Сложная огранка. Наблюдаются расщепление базисной грани (см. § 1.8), резко выраженные оптические аномалии при коноскопическом исследо­вании благодаря образованию политипных сростков.

Хлорат натрия NaC1O3. Кубический. Куб с подчиненным ромбододекаэдром. При небольших пересыщениях дает хорошие кристаллы. Чувствителен к изме­нению пересыщения, что выражается в захвате включений раствора. Наблю­дается редкий тип включений, располагающихся цепочкой вдоль следа движе­ния ребра между гранью куба и ромбододекаэдра (§ 3.10). Удобен для изу­чения температурных аномалий скоростей поста.

Хлорид аммония NH4C1. Кубический. Из чистых водных растворов образует ажурные скелеты практически при всех пересыщениях (рис. 1-22). При добавлении

189

примесей тяжелых металлов — воронкообразные кристаллы с кривыми поверхностями. Переход к образованию полногранных кристаллов является функцией количества таких примесей. Установлен захват указанных примесей с образованием аномально-смешанных кристаллов. Примесь формамида позво­ляет получить крупные прекрасные монокристаллы.

Хлорид **бария-дигидрат ВаС12**•**2Н20.** Ромбический. Сложная огранка. Об­разует пластинчатые кристаллы. Под микроскопом в скрещенных николях можно наблюдать образование двойников разного типа — механических и ростовых — непосредственно во время роста кристаллов.

**Хлорид натрия NaCl.** Кубический. Обычно куб. При введении примеси со­ляной кислоты, мочевины наблюдается появление грани октаэдра. Хорошие кристаллы размером больше 1 см3 получить затруднительно. Обычны захват включений раствора, расщепление, блочность. При добавлении в насыщенный раствор нескольких капель этилового спирта наблюдается возникновение иголь­чатых (нитевидных) и тонкопластинчатых кристаллов.

(Указанные для описанных веществ особенности роста наблюдаются при использовании реактивов стандартных квалификаций).

**190**

***СПИСКИ ЛИТЕРАТУРЫ***

***ОБЩАЯ К РАЗНЫМ ГЛАВАМ***

***Бакли Г.* Рост кристаллов. М., ИЛ, 1954. 406 с.**

***Вильке К.-Т.* Выращивание кристаллов. Л., Недра, 1977. 600 с.**

***Матусевич Л. Н.* Кристаллизация из растворов в химической промышлен­ности. М., Химия, 1968. 304 с.**

***Пшеничное Ю. П.* Выявление тонкой структуры кристаллов. М., Металлур­гия, 1974. 528 с.**

***Современная* кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов / А. А. Чер­нов, Е. И. Гиваргизов, X. С. Багдасаров и др. М., Наука, 1980. 408 с.**

***Т рейву с Е. Б.* Кинетика роста и растворения кристаллов. Л., Изд-во ЛГУ, 1979. 248 с.**

***Ульянова Т. П., Петров Т. Г., Пунин Ю. О.* Морфология расщепления кри­сталлов при росте (на примере дигидрофосфата калия, цитрата натрия и др.).— В кн.: Кристаллография и кристаллохимия. Л., Изд-во ЛГУ, 1973, вып. 2, с. 101—114.**

***Хейман Р. Б.* Растворение кристаллов. Л., Недра, 1979. 272 с.**

***Штернберг А. А.* О связи трещиноватости и морфологии кристаллов с при­месями (гетерометрия). — Кристаллография, 1962, т. 7, вып. 1, с. 114—120.**

***Groth P.* Chemische Krystallographie. Bd. 1—5. Leipzig, 1906—1919.**

**К ГЛАВЕ 1**

***Баларев Д.* Строеж на реалнокристалните системи. София, Наука и изкуство, 1964. 266 с.**

***Бартон В., Кабрера Н., Франк Ф.* Рост кристаллов и равновесная структура их поверхности. — В кн.: Элементарные процессы роста кристаллов. М., ИЛ, 1959, с. 11—109.**

***Белюстин А. В., Степанова Н. С.* Особенности роста малодислокационных кристаллов KDP. — В кн.: Рост из низкотемпературных и гидротермальных рас­творов. Реальная структура. Рост в твердой фазе. Тезисы 6 междунар. конф. по росту кристаллов. М., 1980, т. IV, с. 8—9.**

***Будевский Е., Бостанов В., Витанов Т.* Электрокристаллизация и механизм электролитического осаждения серебра. — В кн.: Рост кристаллов. М., Наука, 1974, т. 10, с. 230—250.**

***Де Бур Я. X.* Явления адсорбции. — В кн.: Катализ. Некоторые вопросы тео­рии и технологии органических реакций. М., ИЛ, 1959, с. 18—176.**

***Исследование* тонких адсорбционных пленок раствора на гранях кристаллов методом ЯМР/В. В. Сипягин, А. А. Чернов, Э. И. Федин и др. — Кристаллогра­фия, 1976, т. 21, вып. 2, с. 370—380,**

***Карякина Т. А.* Анализ дефектности кристаллов кварца. — Зап. Ленингр. горн, ин-та, 1974, т. 74, вып. 2, с. 8—73.**

***Козловский М. И.* К вопросу о спиральном росте и растворении кристал­лов.— Кристаллография, 1958, т. 3, вып. 4, с. 483—487.**

***Костюкова Е.* Я., *Лютцау В. Г., Фишман Ю. М.-* Рентгеновская дифракцион­ная топография ростовых дефектов в кристаллах. — В кн.: Рост кристаллов. Ере­ван, Изд-во Ереванск. ун-та, 1977, т. 12, с. 269—284.**

***Мищенко К П.* Термодинамические свойства воды в растворах электроли­тов.—В кн.: Термодинамика и строение растворов. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 97—105,**

**191**

*Овруцкий А. М., Подолинский В. В.* Изучение роста кристаллов нафталина и парадибромбензола в тонких слоях расплавов. — В кн.: Рост кристаллов. Ере­ван, Изд-во Ереванск. ун-та, 1975, т. 11, с. 293—298.

*Овсиенко Д. Е.* Зарождение центров кристаллизации в переохлажденных жидких металлах. — В кн.: Современные проблемы кристаллографии. М., Наука, 1975, с.'127—149.

*Петров Т. Г.* Влияние среды на рост азотнокислого калия из водных рас­творов.— Кристаллография, 1964, т. 9, вып. 4, с. 541—545.

*Петров Т. Г.* Теория информации и проблемы кристаллогенезиса. — В кн.: Процессы роста кристаллов и пленок полупроводников. Новосибирск, 1970, с. 61—72.

*Портнов В. Н., Белюстин А. В.* Влияние примесей на скорость роста граней алюмокалиевых квасцов из раствора. — Кристаллография, 1965, т. 10, вып. 3, с. 362—367.

*Пунин Ю. О., Ульянова Т. П., Петров Т. Г.* Образование макроблочности в кристаллах КС1 при малых пересыщениях. — В кн.: Кристаллография и кри­сталлохимия. Л., Изд-во ЛГУ, 1973, вып. 2, с. 97—100.

*Трейвус Е. Б., Петров Т. Г.* Проектирование кристаллических структур с по­мощью преобразования координат. — Зап. Всесоюз. минерал, о-ва, 1964, ч. 93, сер. 2, вып. 2, с. 197—203.

*Франк Ф. К.* Дискуссия. — В кн.: Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии. М., ИЛ, 1950, сб. 1, с. 140.

*Хаджи В. Е.* Образование дислокаций в процессе роста кристаллов квар­ца.— Минерал, сб. Львовск. геол. о-ва, 1966, № 20, вып. 3, с. 418—423.

*Хокарт* Р., *Матье-Сико А.* Ориентированные наросты и стабилизация куби­ческой (I), тетрагональной (II) и ромбической (III) модификаций нитрата аммония при обычных температурах. — В кн.: Новые исследования по кристал­лографии и кристаллохимии. М., ИЛ, 1950, сб. 2, с. 28—32.

*Чернов А. А., Кузнецов В. А.* Кинетика гидротермальной кристаллизации кварца в различных растворах и гипотеза адсорбционной пленки. — Кристал­лография, 1969, т. 14, вып. 5, с. 879—883.

*Шабалин К.. В., Инюшкин Г. В.* Влияние вращения монокристаллов на ско­рость их роста и образование «паразитных» кристалликов. — В кн.: Рост кри­сталлов. М., Наука, 1965, т. 6, с. 385—387.

*ЭПР,* структура растворов электролитов и электрохимическое генерирова­ние свободных радикалов / П. А. Загорец, В. И. Ермаков, А. Г.. Атанасянц, В. В. Орлов. — В кн.: Растворы, расплавы. М., ВИНИТИ, 1975, т. 1, с. 5—63.

*Gulzow И. J.* Wechselwirkungen zwischen Kristallmorphologie und perma-nenten Storungen wahrend des Wachstums von Kristallen. — Kristall und Tech-nik, 1966, Bd. 3, H. 1, S. 411—422.

*Peibst H., Noack J.* Ober die Wachstumsgeschwindigkeit und Keimbildungs-hauftigkeit von KG aus der Losung bei hohen Oberschreitungen. — Z. Phys. chem., Leipzig, 1962, Bd. 221, N 1/2, S. 115—120.

*Stenike V.* Losungs- und Wachstumsbehinderung in System KC1 —H20 durch Blockierung mit einer Deckschicht komplexer Cianide. — Z. fur anorg. und allge-meine Chemie, 1962, Bd. 317, H. 3-4, S. 186—203.

К ГЛАВЕ 2

*Микроскопический* метод изучения фазовых равновесий и кристаллизации / Т. Г. Петров, Ю. О. Пунин, Е. Б. Трейвус и др. — В кн.: Массовая кристалли­зация. М., ИРЕА, 1975, вып. 1, с. 9—17.

*Review:* Crystallisation. — Ind. Eng. Chem., v. 38, N 1, p. 18—19; *War­ren L., McCabe,* 1946, v. 40, N 1, p. 11—13; *Grove C. S., Gray J. В.,* 1948, v. 41, p. 22—25; *Grove C. S., Gray J. В.,* 1949, v. 42, p. 28—31; *Grove C. S., Gray J. В.,* 1950, v. 43, p. 58—62; *Grove C. S., Gray J. В.,* 1951, v. 44, p. 41—45; *Grove C. S., Gray* /. *В.,* 1952, v. 45, p. 34—38; *Grove C. S., Gray J. В.,* 1953, v. 46, p. 75; *Grove C. S, Schoen H. M., Palermo I. A.,* 1954, v. 47, N 3, pt. II, p. 520—523; *Palermo I. A., Grove C. S., Schoen H. M.,* 1955, v. 48, N 3, pt. II, p. 486—491; *Palermo I. A., Grove C. S., Schoen H. M.,* 1956, v. 49, p. 470—475; *Palermo 1. A.t Grove C. S., Schoen H. M.,* 1957, v. 50, p. 430—434; *Schoen H. M., Grove C. S.t*

192

1958, v. 51, p. 346—361; *Grove С. S., Schoen H. M.,* 1959, v. 52, N 2, p. 173—177; *Schoen H. M.,* 1960, v. 53, N 2, p. 155—158; *Schoen H. M.,* 1961, v. 54, N 4, p. 57—62; *Schoen H. M., Van der Bogaerde* /., 1962, v. 56, N 10, p. 38—52; *Palermo 1. A., Bennett G. F.,* 1964, v. 57, N 11, p. 68—74; *Palermo I. A., Ben­nett G. F.,* 1965, v. 58, N 11, p. 67—89; *Palermo* /. *A., Lin К. H.,* 1966, v. 60, N 4, p. 120; *Palermo I. A.t* 1968, v. 61, pt. I, N 10, p. 86—113, pt. II, N 11, p. 92—101, pt. Ill, N 12, p. 65—79; *Reid R. C, Botsaris G. D.t Margolis G., Kir-wan D. J., Denk E. G., Ersan G. S., Tester* /, 1969, v. 62, N 11, pt. I, p. 52—67, pt. II, N 12, p. 148—155; *Reid R. C, Botsaris G. D., Margolis G., Kirwan D. J., Denk E. G., Ersan G. S., Tester J., Wong F.,* 1970.

К ГЛАВЕ З

*Александрова М. В., Мокиевский В. А., Соболеев Ч. С.* Получение затравоч­ных кристаллов KDP большого сечения. — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1972, т. 8, № 2, с. 390.

*Варикаш В. М.* Выращивание кристаллов методом осмоса. — В кн.: Кристал­лизация жидкости. Минск, 1963, вып. 2, с. 25—27.

*Венторф Р. X.* Некоторые химические элементы. — В кн.: Теория и практика выращивания кристаллов. М., Металлургия, 1968, с. 190—212.

*Гениш Г.* Выращивание кристаллов в гелях. М., Мир, 1973. 112 с.

*Исаков И. В.* О простом способе исключения образования паразитных кри­сталлов при выращивании кристаллов из раствора. — Кристаллография, 1973, т. 18, № 5, с. 1111.

*Кашпар Я., Барта Ч„ Нигринова Я.* Новый метод выращивания кальцита без давления. — В кн.: Рост кристаллов. М., Наука, 1965, т. 6, с. 5—8.

*Кидяров Б. И., Митницкий П. Л.* Способ выращивания кристаллов LilOs из растворов в статических условиях. — Кристаллография, 1977, т. 22, вып. 5, с. 1113—1114.

*Ковалевский А. Н.* Исследование кинетики растворения и роста кристаллов. Автореф. канд. дис. Новосибирск, 1975. 20 с.

*Кристаллизатор* для выращивания методом испарения / А. Г. Карпенко, Л. М. Беляев, Б. В. Витовский, Г. Ф. Добржанский. — Кристаллография, 1961, т. 6, вып. 1, с. 146—147.

*Мошкин С. В., Нардов А. В., Петров Т. Г.* Методика изучения кристаллиза­ции труднорастворимых соединений. — Кристаллография, 1980, т. 25, № 6, с. 1307—1310.

*Непомнящая В. Н., Штернберг А. А., Гаврилова И. В.* Лабораторная мето­дика выращивания крупных ограненных кристаллов и ориентированных блоков сульфата лития. — В кн.: Рост кристаллов. М., Изд-во АН СССР, 1961, т. 3, с. 290—295.

*Парвов В. Ф.* Аппарат для выращивания кристаллов из водных растворов методом испарения растворителя. — Кристаллография, 1964, т. 9, вып. 4, с. 584—585.

*Петров Т. Г., Трейвус Е. Б.* К выращиванию кристаллов методом темпера­турного перепада в условиях свободной конвекции раствора. — Кристаллография, 1960, т. 5, вып. 3, с. 452—458.

*Полукаров Ю. М., Семенова 3. В.* Возникновение двойников роста при элек­трокристаллизации меди на поверхности грани (111) монокристалла меди.— Электрохимия, 1966, т. 2, вып. 2, с. 184—188.

*Славнова Э. И.* Об ячеистой структуре конвективного потока жидкости в вертикальном цилиндре круглого сечения. — Инж.-физ. журн., 1961, т. 4, № 8, с. 80—86.

*Славнова Э. И.* О свободной тепловой конвекции в водных растворах солей, заполняющих вертикальные трубы круглого сечения. — Инж.-физ. журн., 1963, т. 6, № 3, с. 106—109.

*Степанова И. С.* Метод концентрационной конвекции и применение его к вы­ращиванию кристаллов KDP. — Автореф. канд. дис. Горький, 1970. 22 с.

*Сэмпсон Дж. Л., Ди-Пьетро М. А.* Улучшенный кристаллизатор с испарением в замкнутом объеме. — Приборы для науч. исследований, 1963, т. 34, № 10, с. 83.

*Ульянова Т. П., Пунин Ю. О., Петров Т. Г.* Закономерности образования вто-

193

ричных субиндивидов при расщеплении кристаллов. — В кн.: Кристаллография и кристаллохимия. Л., Изд-во ЛГУ, 1974, вып. 3, с. 193—201.

*Уокер А., Бюлер Э.* Выращивание крупных кристаллов кварца. — В кн.: Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии. М., ИЛ, 1951, сб. 3, с. 143—159.

*Шмид И., Соммер Ф.* Гидро- и термомеханические условия в вертикальном цилиндрическом сосуде, f— В кн.: Рост кристаллов. М., Наука, 1967, т. 7, с. 346—349.

*Hamid S. A.* Die Zuchtung von KJ03.~J. Cryst. Growth, 1974, v. 22, N 4, S. 331—332.

*Nicolau J. F.* A crystallizer for growing large single crystals from solution under steady-state concentration convective conditions — Krist. und Technik, 1974, v. 9, N 12, p. 1331—1347.

*Rouse L. M.t White E. A. D.* Crystal growth by electrolitic concentration. — J. Crystal Growth, 1976, v. 34, N 2, p. 173—176.

*Schlichta P J.t Knox R E.* Growth of crystal by centrifugation. — J. Crystal Growth, 1968, v. 3—4, p. 808—813.

К ГЛАВЕ 4

***Агбалян Ю. Г., Татевосян Л. С, Шархатунян Р. О.* О возможности опре­деления** пересыщения раствора при выращивании кристаллов иодата лития. — Кристаллография, 1975, т. 20, вып. 4, с. 883—885.

*Ковалевский А. Н.* Прецизионный метод определения температуры насы­щения прозрачных растворов. — В кн.: Рост кристаллов. М., Изд-во АН СССР, 1957, т. 1, с. 337—340.

*Куан-Хан-Ханг.* Определение температуры насыщения растворов по изме­рению удельного сопротивления с четырехэлектродной установкой. — Вестн. ЛГУ, сер. геол. и геогр., 1966, № 6, вып. 1, с. 146—149.

*Петров Т. Г., Касаткин А. П.* Автоматический регулятор пересыщения рас­творов — регулирующий Ас-метр. — Изобретения. Открытия. Пром. образцы. Товарные знаки, 1974, № 14, с. 129—130, авт. свид. № 424048.

*Рогачева Э. Д., Белюстин А. В.* О соотношении правых и левых форм кри­сталлов MgS04 • 7НгО, образованных из водных растворов. — В кн.: Рост кри­сталлов. М., Наука, 1965, т. 5, с. 233—236.

*Almedia S. P., Crouch Т. Н.* Magnetic densimeter using an Mf sensing coil. — Rev. Sci. Instrum., 1971, v. 42, N 9, p. 1344—1348.

*Hales J. H.* An apparatus for accurate measurement of liquid densities over an extended temperature range.—J. Phys. and Sci. Instr., 1970, v. 3, N 11, p. 855—861.

*Mullin* /. *W.* The measurement of supersaturation.—Chem. Eng. (Gr. Brit.), 1972, N 261, p. 186—187, 193.

***Torgesen J. L., Horton А. Т., Say lor C. P.* Equipment for single crystal growth** from aqueous solution. —J. Res. Nat. Bur. Stand. (USA), 1963, v. 67c, N 1, p. 25—32.

К ГЛАВЕ 5

***Айвазян М. Т., Максуд ян Г. Е., Туманян С. С.* К методике стабилизации тем­ператур.** — Докл. АН АрмССР, 1973, т. 57, № 1, с. 15—18.,

*Берданов И. Т., Стадник П. Е.* Регулятор температуры повышенной надеж­ности.— В кн.: Монокристаллы и техника. Харьков, 1973, вып. 1 (8), с. 182—185.

*Парвов В. Ф. О* выращивании кристаллов из раствора с применением специ­альной центробежной помпы в качестве мешалки. — Кристаллография, 1965, т. "10, № 2, с. 263.

*Фиклистов* Я. *Н., Аксельруд Г. А.* Кинетика массообмена при колебательном движении твердого тела в жидкости. — Докл. Львовск. политехи, ин-та. Химия и хим. технол., 1963, т. 5, вып. 1-2, с. 104—108.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсорбция 54

Автодеформация в кристаллах 58

Адсорбция 48

Атом межузельный 5

Блок мозаичный 8

Блочность 8

Вакансия 5

Вектор Бюргерса 6

Включение протогенетическое 12

* раствора площадное 43 точечное 43
* сингенетическое 12
* эпигенетическое 12 Воздействие рН на рост 53

Волны кинематические плотности ступеней 30

Время жизни частицы на поверхности 49

Всаливание 21

Выклинивание кристалла 52

Выращивание кристаллов гидротермальное 109

из раствора в расплаве 73

путем транспортных реакций 110

Вырост 52

Высаливание 21

Габитус кристалла 37

Гетерометрия 58

Градиент температуры 102

Граница двойниковая когерентная 10

некогерентная 10

* дислокационная (мозаичная) 8
* индукционная 8

Давление кристаллизационное 127 Движение раствора ламинарное 101

турбулентное 101

Двойник зарождения 60

* магнитный 8
* механический 8
* полисинтетический 8
* превращения 8
* прорастания 10
* роста 9
* слипания 9
* срастания 10
* электрический 8 Декорирование дислокаций 7

Дендрит (дендритное образование, дендритная форма) 59 Дефект абсорбционный 121

* адсорбционный 121
* двумерный 8
* диффузионный 121
* нульмерный 5
* одномерный 5
* трехмерный 12
* упаковки 10 Диаграмма кинетическая 57
* полярная поверхностной энергии 11

скоростей роста 38

Дислокации, выявление 7 Дислокация винтовая 6

* краевая б
* смешанная 6 Домен 8

Зародыш двумерный 36 —критический 24

— трехмерный 24

Зарождение кристаллов гетерогенное 24

гомогенное 23

Затравка 148

Зона «мертвая» 49

Излом 28

Изоморфизм совершенный 19

Кинетика роста 38

диффузионный лимит 40

кинетический лимит 39

смешанная 40

Конвекция раствора вынужденная 42

естественная (свободная) 41

концентрационная 110

тепловая 100

Конус (бугор) роста 30

Коэффициент извлечения вещества 103

Коэффициент распределения примеси неравновесный (эффективный) 56

равновесный 54

* растворимости температурный 41 Кристалл аномально-смешанный 58 паразитический 25
* скелетный вершинный 43

реберный 43

Кристаллизация массовая 4

Место приложения *(см.* Точка роста) Метасоматоз 94

Метод выращивания кристаллов 72 Методика выращивания 73 Механизм (модель) Кабреры 49

— роста двумерными зародышами 36  
 дислокационный 30

нормальный 28

трехмерными зародышами 38

Модификация метода выращивания 73 Мозаичность *(см.* Блочность) Облако Коттрелла 7 Область диффузионная 40

* заторможенного роста *(см.* Зона «мертвая») —кинетическая 39
* лабильная, пересыщенных растворов 23
* метастабильная, пересыщенных растворов 23

196

— смешанная (смешанной кинетики) 40  
Облик кристалла 37

Огранка кристалла 37 OD-кристаллы (OD-структуры) 11 Отжиг кристалла 7 «Охрупчивание» кристаллов 61 Параметр управляющий 73 Перегрев раствора 25 Перекристаллизация 134 Переохлаждение раствора 24 Перепад температур внешний 102

**внутренний 102**

Пересыщение абсолютное 21

— относительное 21

Пирамида вицинальная (вициналь) 30

* (сектор) роста грани 57 Плавка зонная 136 Плавление инконгруэнтное 3 Поверхность вицинальная 12
* индукционная *(см.* Граница индукционная)
* кристалла 11
* несингулярная 12
* сингулярная 12 Политипизм (политипия) 10 Потенциал химический 22

Правила растворимости (правила Шредера) 141 Правило Панета 53 Примесь 18

* активная (поверхностно-активная) 19
* изоморфная 19 Принцип Кюри 43 Произведение растворимости 22 Процесс стационарный 22 Расплав 13

Раствор 13 Растворимость 19

— разные выражения 138  
Растворитель 16, 18  
Расщепление кристалла 58  
Регенерация кристалла 34

Режим динамический *(см.* Конвекция раствора вынужденная)

* молекулярной диффузии 41 Рельеф грани потенциальный 27 Рост антискелетный 52
* послойный (слоистый, тангенциальный) 29
* скелетный 43

Сетка дислокационная 8

Сила движущая кристаллизации (химическое сродство) 21

Скорость диффузии удельная 41

* конвекции естественной 104
* роста кристалла 21, 22

аномалии температурные 17

Слой пограничный адсорбционный 17  
 гидродинамический 41

диффузионный 40

—роста *(см.* Ступень роста)

Сольватация 14

Спираль роста 30

Срастание синтаксическое 11

Сродство химическое *(см.* Сила движущая кристаллизации)

Строение кристалла зональное 57

секториальное 57

— — субсекториальное 58

Ступень роста 30

Субиндивид 58

Субсекториальность *(см.* Строение кристалла субсекториальное)

Сферолит 59

—двойниковый 59

Термостатирование активное 162

—пассивное 161

Точка роста 28

Травление кристаллов 7

Трещиноватость кристаллов 61

Ус (нитевидный кристалл) 37

Фантом 149

Форма кристалла округлая *(см.* Рост антискелетный)

Холмик роста *(см.* Конус роста)

Центр кристаллизации 25

—роста 34

Частокол Кабреры 49

Штриховка вицинальная 32

* диффузионная 44
* комбинационная 32

Элемент структуры кристалла (строительная частица) 5 Энергия активации 23

* поверхностная 11
* потенциальная 27 Эпитаксия 54 Ямка травления 7

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

Предисловие 3

Глава **1. Основные представления теории роста** кристаллов **из рас­  
творов**  5

1. Строение реального кристалла —
2. Среда кристаллизации 13
3. Растворимость и движущая сила кристаллизации . . 19
4. Зарождение кристаллов 23
5. Механизмы роста кристаллов 27
6. Процесс объемной диффузии при росте кристалла . . 39
7. Роль сильно адсорбирующихся примесей при кристалли­зации 48
8. Захват примесей растущим кристаллом . . . 54

Глава **2. Подготовка к выращиванию кристаллов** 62

1. Сбор сведений, необходимых для выращивания кристал­лов —
2. Предварительное ознакомление с ростом кристаллов дан­ного вещества 65

Глава 3. **Способы (методы) и методики выращивания кристаллов** 70

1. Основы классификации способов выращивания кристаллов —
2. Кристаллизация при изменении температуры раствора 74
3. Кристаллизация при испарении растворителя ... 81
4. Кристаллизация при химической реакции в условиях встречной диффузии 87
5. Кристаллизация при рециркуляции растворителя . . 94
6. Кристаллизация при тепловой конвекции раствора , . 100
7. Кристаллизация при концентрационной конвекции рас­твора НО
8. Кристаллизация при вынужденной конвекции раствора **114**
9. Выбор метода выращивания кристаллов 116

3.10. Пути управления качеством кристалла при его росте 121

Глава 4. **Приемы работы** 132

1. Контроль качества и очистки исходных веществ ... —
2. Приготовление раствора 138
3. Определение растворимости 140
4. Определение температуры насыщения раствора . . . 142
5. Затравочные кристаллы и способы их получения . . 148
6. Кристаллоносцы и способы монтажа затравок . . 150
7. Обращение с выращенным кристаллом 155
8. Идентификация кристаллов 156

Глава 5. **Техническое оснащение лаборатории** 158

1. Помещение лаборатории —
2. Оборудование общего назначения 159
3. Термостаты 161
4. Устройства для автоматического изменения температуры 167
5. Устройства для создания относительного движения кри­сталл— раствор 170
6. Приборы для фильтрования и фильтрация . . . . 177
7. Обработка кристаллов **180**
8. Материалы, применяемые в кристаллизационной практике **182**

Заключение **186**

Приложения **188**

Списки литературы . . 191

Предметный указатель . н 195

**Томас Георгиевич Петров, Евгений Борисович Трейвус, Юрий Олегович Пунин, Алексей Прокопьевич Касаткин**

**ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ**

Редактор издательства Л. А. Рейхерт Переплет художника В. И. Овчинникова Технический редактор И. Г. Сидорова Корректор М. И. В и т и с

ИБ № 1541

Сдано в набор 30.11.82. Подписано к печати 05.04.83. М-27849.

Формат 6QX907i6- Бумага типографская № 1. Гарнитура литературная.

Печать высокая. Усл. печ. л. 12,5. Усл. кр.-отт. 22,81. Уч.-изд. л. 14,00.

Тираж 3900 экз. Заказ 2670/592. Цена 95 коп.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра». Ленинградское отделение. 193171, Ленинград, С-171, ул. Фарфоровская, 12.

Типография № 2 Ленуприздата. 191104, Ленинград, Литейный пр., 55.