

 **AGH** AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

NAUKA O MATERIAŁACH

Wykład II: Monokryształy -2

JERZY LIS
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

 **AGH** **Treść wykładu:**

- 1. Wstęp – stan krystaliczny
- 2. Budowa kryształów
 - 2.1. Budowa kryształów, **I**
 - 2.2. Budowa kryształów rzeczywistych – defekty,
- 3. Otrzymywanie monokryształów
 - 3.1. Podstawy krystalizacji,
 - 3.2. Techniki otrzymywania monokryształów **II**
- 4. Właściwości i zastosowanie monokryształów



www.locks.com

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

 **AGH** **Otrzymywanie monokryształów**



www.schott.com

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Podstawy krystalizacji – termodynamika

I. Równowaga fazowa

Warunkiem istnienia stabilnej termodynamicznie fazy jest niższa wartość entalpii swobodnej, zaś kierunek przemian jest zgodny z obniżeniem entalpii swobodnej tj. $\Delta G < 0$

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokrystalny

AGH Podstawy krystalizacji – termodynamika

II. Siła napędowa krystalizacji

Przemiana samorzutna: $\Delta G < 0$

W_f – praca, miara samorzutności procesu:

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

ale w temperaturze topnienia:

$$\Delta H = T_m \Delta S$$

stąd:

$$W_f = -\Delta H + T(\Delta H / T_m)$$

czyli:

$$W_f = -\frac{\Delta H}{T_m}(T - T_m)$$

(przechłodzenie)

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokrystalny

AGH Podstawy krystalizacji – termodynamika

III. Zarodkowanie

Dla powstania stabilnej nowej fazy krystalicznej w ośrodku konieczne jest przekroczenie bariery energetycznej dla wytworzenia nowej granicy międzyfazowej.

Mikroobszary fazy krystalicznej – zarodki

ΔG_n – zmiana energii swobodnej obszaru konieczna do wytworzenia zarodka nowej fazy

$$\Delta G_n = V\Delta g_{chem} + S_f$$

$$\begin{matrix} I & II \end{matrix}$$

I – entalpia (objętości kryształu)
II – powierzchnia właściwa (kryształu)

ZARODKOWANIE:

- **Homogeniczne** – zarodki powstają spontanicznie wskutek zderzeń atomów (jonów) w objętości stopu
- **Heterogeniczne** – zarodki zostają wprowadzone zewnątrz do układu

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokrystalny

AGH Podstawy krystalizacji- termodynamika

III. Zarodkowanie homogeniczne

Dla zarodka kulistego

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_{chem} + 4\pi r^2 \gamma$$

stąd wielkość zarodka krytycznego (zdolnego do wzrostu):

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta g_{chem}}$$

czyli:

$$r^* = -\frac{2\gamma T_m}{\Delta H(T - T_m)}$$

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Podstawy krystalizacji – kinetyka procesu

I. Szybkość tworzenia zarodków homogenicznych

Ze wzrostem przechłodzenia maleje wielkość zarodka krytycznego, tj. łatwiej wytworzyć zarodek, który może samorzutnie rosnąć. Stąd szybkość tworzenia się zarodków V_1 rośnie z przechłodzeniem:

$$V_1 \propto \exp\left(-\frac{A}{T_m(T - T_m)^2}\right)$$

Jednocześnie wraz ze wzrostem przechłodzenia maleje ruchliwość atomów w stopie więc szybkość V_2 tworzenia zarodków:

$$V_2 \propto \exp\left(-\frac{B}{kT}\right)$$

Szybkość tworzenia zarodków jest wypadkową i posiada ekstremum.

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Podstawy krystalizacji – kinetyka procesu

II. Szybkość tworzenia zarodków i wzrostu kryształów

IZ – Szybkość tworzenia (ilość) zarodków WK – szybkość wzrostu kryształów

Uwaga:
Możliwość sterowania zarodkowaniem homogenicznym i heterogenicznym dla uzyskania efektu: pojedynczego monokryształu lub drobnych czy dużych kryształów

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Podstawy krystalizacji – kinetyka procesu

III. Kinetyka wzrostu ścian kryształów

Ściany kryształu rosną z szybkościami proporcjonalnymi do ich energii powierzchniowej (reguła Gibbsa-Curie-Wulffa)

$$V_1 : V_2 : V_3 = \gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3$$

stąd w pokroju zewnętrznym kryształu powinny dominować ściany o najniższych energiach powierzchniowych.

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Podstawy krystalizacji – kinetyka procesu

IIIa. Kinetyka wzrostu ścian kryształów

Atomy są przyłączane na powierzchniach gładkich, gdzie energia wydzielająca się podczas przyłączenia jest najmniejsza i dążą drogą dyfuzji powierzchniowej do pozycji, gdzie wiążą się trwale (energia największa).

W toku krystalizacji w początkowych etapach dominują więc ściany o wyższych energiach (np. dla NaCl ściany {110}, {111}), które zanikają na rzecz ścian o niższej energii ({100}).

Pokrój zewnętrzny kryształu jest odzwierciedleniem jego sieci krystalicznej.

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Podstawy krystalizacji – kinetyka procesu

IV. Inne mechanizmy kontrolujące wzrost kryształów

Przykład I. Wzrost kryształów na dyslokacji śrubowej

Przykład II. Wzrost kryształów mechanizmem VLS (vapour-liquid-crystal)

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Podstawy krystalizacji– kinetyka procesu

Iva. Inne mechanizmy kontrolujące wzrost kryształów

Przykład III. Krystalizacja kontrolowana odprowadzeniem ciepła ze strefy krystalizacji – wzrost dendrytyczny





NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Techniki otrzymywania monokryształów

Warunki konieczne do wzrostu dużych kryształów:

- Minimalna ilość zarodków (jeden) = małe przechłodzenie + zarodkowanie heterogeniczne (kontrolowane)
- Równomierne odprowadzanie ciepła ze strefy reakcji



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Techniki otrzymywania monokryształów

Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

1. Tyglowe - Metoda Bridgmana





NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Techniki otrzymywania monokryształów

Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

1. Tyglowe - Metoda Czochralskiego

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Techniki otrzymywania monokryształów

Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

1. Tyglowe - Metoda Czochralskiego

- Wyciąganie monokryształu ze stopu
- Kryształy o wysokości do 50 cm i kilku cm średnicy
- Wysoka czystość i doskonałość monokryształów

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Techniki otrzymywania monokryształów

Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

1. Tyglowe - Metoda Czochralskiego

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Techniki otrzymywania monokryształów

Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

2. Beztyglowe - Metoda Verneuil'a

- Stąpienie proszku tlenku w palniku wodorotlenowym
- Wzrost monokryształu wskutek krystalizacji stopionych kropli padających na zarodek
- Monokryształy w kształcie „gruszki” o długości do kilku cm i średnicy 1 cm
- Otrzymywanie monokryształów różnej barwy

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Techniki otrzymywania monokryształów

Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

2. Beztyglowe - Metoda Verneuil'a

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Techniki otrzymywania monokryształów

BARWA MONOKRYSZTAŁÓW KORUNDU

Nazwa	Barwa	Dodatki
leukoszafir	bezbarwny	-
rubin	czerwony	Cr
szafir	niebieski	Ti, Fe
topaz	żółty	Fe, Ni, Ti, Tl
szafir fioletowy	fioletowy	Mn, V
aleksandryt	zielony	V, Co

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Techniki otrzymywania monokryształów

Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

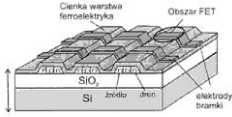
4. Krystalizacja z fazy gazowej

Warunki procesu:

- niskie stężenia (par),
- wysokie temperatury

stąd:

- wolne procesy krystalizacji,
- możliwość otrzymywania niezdefektowanych kryształów,
- małe wymiary (warstwy, proszki),
- podstawa technologii w elektronice.




NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Techniki otrzymywania monokryształów

Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

4. Krystalizacja z fazy gazowej



PVD	CVD
metody wykorzystujące zjawiska fizyczne	metody wykorzystujące reakcje chemiczne
<ul style="list-style-type: none"> • parowania • sublimacji • rozpylania 	

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH Techniki otrzymywania monokryształów

CVD Chemiczna krystalizacja z fazy gazowej (Chemical Vapor Deposition)

Warstwy osadzone są w wyniku reakcji chemicznej gazowych reagentów na ogrzanym podłożu

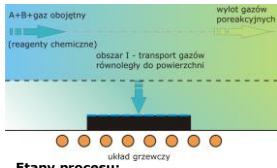



http://photoscielski.org/rlac.php?file=Chemical_Vapor_Deposition

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH **Techniki otrzymywania monokryształów**

(CVD) Chemiczna krystalizacja z fazy gazowej (Chemical Vapor Deposition)

Etapy procesu:

- Transport reagentów nad podłoże (od źródła w strumieniu gazów)
- Adsorpcja reagentów na podłożu
- Reakcja chemiczna np.: $3 \text{SiH}_4 + 4 \text{NH}_3 = \text{Si}_3\text{N}_4 + 12 \text{H}_2$
- Dyfuzja produktu po powierzchni do miejsc wzrostu warstwy
- Desorpcja produktów odpadowych

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH **Techniki otrzymywania monokryształów**

(PVD) Fizyczna krystalizacja z fazy gazowej (Physical Vapor Deposition)

Techniki wykorzystujące przy nanoszeniu warstw zjawiska fizyczne takie jak parowanie, rozpylanie, itp.

Przykład układu do reaktywnego parowania (ARE):

- Układ znajduje się w wysokiej próżni;
- Bombardowanie metalu wiązką elektronów powoduje parowanie (rozpylanie) metalu, jednocześnie wytwarzając stan zimnej plazmy nad tygłem (targetem);
- W strefie plazmy wprowadza się gaz reaktywny, który przynosi strumień cząstek nad podłoże;
- Cząstki osadzają się na podłożu (ew. reagują z gazem azot) tworząc warstwę;

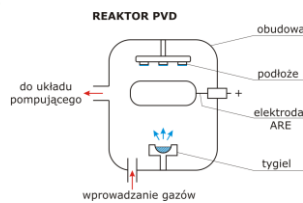
Inne techniki - wzbudzenie magnetrone, platerowanie jonowe (wysokie napięcie)...

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH **Techniki otrzymywania monokryształów**

(PVD) Fizyczna krystalizacja z fazy gazowej (Physical Vapor Deposition)

REAKTOR PVD



Zastosowanie:

warstwy metali, TiN, TiC, TaC - narzędzia i elektronika

Zalety:

- niska temperatura procesu,
- wysoka przyczepność warstw do podłoża,
- wysokie gęstości

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH **Właściwości i zastosowanie monokryształów**

Cechy monokryształów

- małe zdefektowania
- wysoka sztywność i twardość
- wysoka wytrzymałość
- kruchość
- przezroczystość (jonowe i kowalencyjne)
- izotropia właściwości
- rozszczenie i załamanie światła



www.solv-crystal.com

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH **Właściwości i zastosowanie monokryształów**

Zastosowanie monokryształów

- jubilerstwo,
- elementy maszyn i urządzeń,
- elektronika,
- optoelektronika.






www.solv-crystal.com

www.af.com

www.solv-crystal.com

www.solv-crystal.com

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

AGH **AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STĄSZCZA W KRAKOWIE**

NAUKA O MATERIAŁACH

**Dziękuję.
Do zobaczenia
za tydzień.**

JERZY LIS
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
