



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

# NAUKA O MATERIAŁACH

## Wykład II: Monokryształy

**JERZY LIS**

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych

## Treść wykładu:

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



## Wstęp - stan krystaliczny

- ❑ Stan krystaliczny jest podstawową formą występowania ciał stałych w przyrodzie. Cechą wyróżniającą kryształy jest ich uporządkowana budowa o periodycznym powtarzaniu się w przestrzeni elementów fizycznych takich jak atomy, jony czy cząsteczki.
- ❑ Jako materiały KRYSZTAŁY mogą występować w formie: pojedynczych dużych kryształów, drobnych kryształów w formach zdyspergowanych, włókien, warstw lub związanej z innymi kryształami w polikryształ

## Wstęp - stan krystaliczny

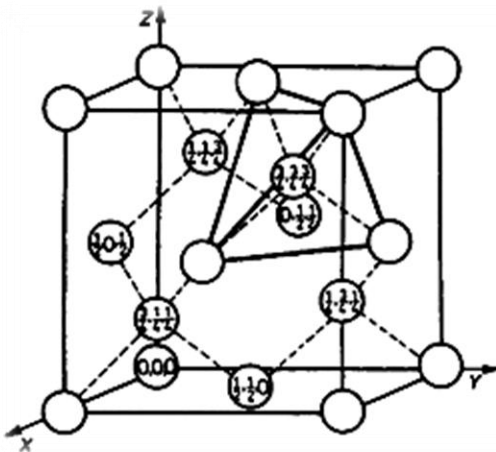
- ❑ Budową kryształów i prawami rządzącymi tą budową, zjawiskami i przemianami zajmuje się **KRYSTALOGRAFIA**.
- ❑ W NAUCE O MATERIAŁACH interesują nas przede wszystkim te parametry kryształów, które niezbędne są do opisu budowy materiału łączące się bezpośrednio z właściwościami materiałów i metodami ich otrzymywania.

Celem wykładu jest przybliżenie i uporządkowanie wiadomości o budowie kryształów, ich właściwościach i podstawach ich otrzymywania oraz scharakteryzować te materiały, które wytwarza się i wykorzystuje w formie dużych monokryształów.

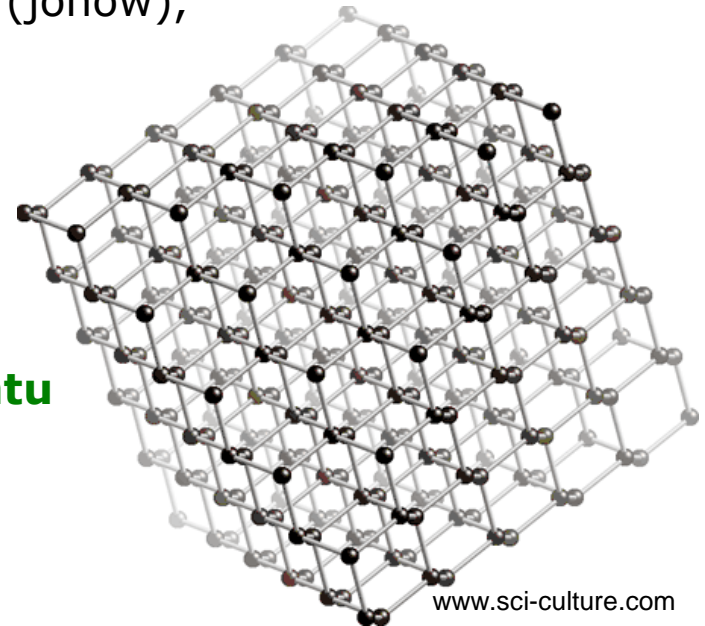
## Budowa kryształów

Do opisu budowy kryształu należy podać:

- ❑ związek chemiczny (pierwiastek, wzór cząsteczkowy),
- ❑ układ krystalograficzny, typ sieci i grupy przestrzennej,
- ❑ typ struktury i położenia atomów (jonów),
- ❑ parametry komórki elementarnej



Struktura diamentu



[www.sci-culture.com](http://www.sci-culture.com)

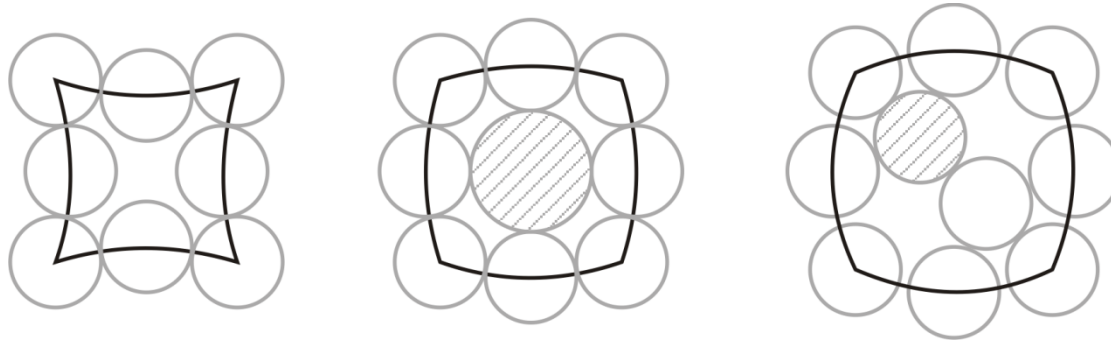
## Budowa kryształów rzeczywistych

- ❑ W rzeczywistości kryształy mają skończone wymiary i wady budowy (defekty).
- ❑ Powstawanie defektów może być uwarunkowane termodynamicznie (równowaga termodynamiczna) lub wynikać z warunków powstawania kryształów.
- ❑ Defekty w sposób decydujący mogą wpływać na właściwości materiałów.
- ❑ Defekty dzielimy (umownie) na :
  - punktowe,
  - liniowe,
  - płaskie.

# Budowa kryształów rzeczywistych

## Defekty punktowe

Są to zaburzenia sieci krystalicznej o zasięgu wymiarów atomów (jonów).



Typy defektów na przykładzie struktury MX.

- wakancja (wakans) - brak atomu (jonu) w węzle sieci

$$V_{X'} \quad V_M$$

- atom (jon) w niewłaściwym położeniu

$$M_{X'} \quad X_M$$

- atomy (jony) w położeniach międzywęzłowych

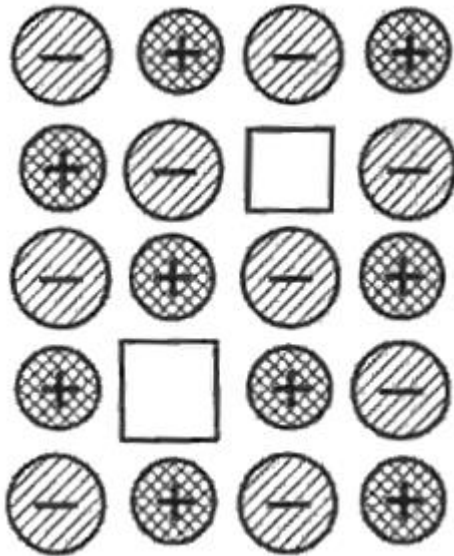
$$M_{i'} \quad X_i$$

- defekty ładunków ( elektrony  $e^-$  i dziury  $h^+$  )

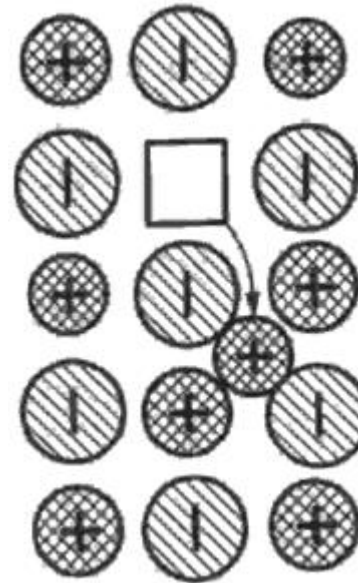
## Budowa kryształów rzeczywistych

W kryształach jonowych konieczne jest zachowanie obojętności ładunku, stąd zespoły defektów.

Przykłady:



Defekt Schottkie'go



Defekt Frenkla



## Budowa kryształów rzeczywistych

Obecność wakancji w kryształach jest uzasadniona termodynamicznie, a ich stężenie jest zależne od temperatury.

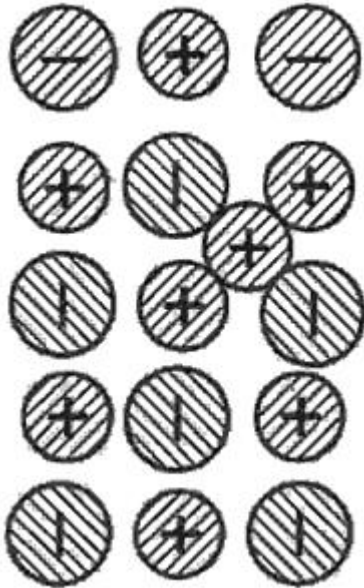
$$[V] \sim \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)$$

dla Cu: 400 °C  $[V] = 10^{-14}$ , 900 °C  $[V] = 10^{-4}$

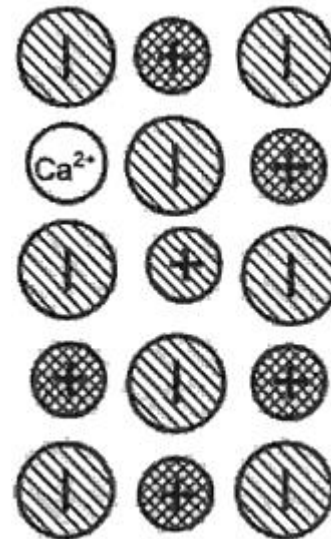
Z występowaniem defektów punktowych wiążą się następujące specyficzne formy materiałów:

- roztwory stałe (substytucyjne i międzywęzłowe)
- związki niestechiometryczne ( np.  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  )

## Budowa kryształów rzeczywistych



defekt międzywęzłowy



defekt substytucyjny

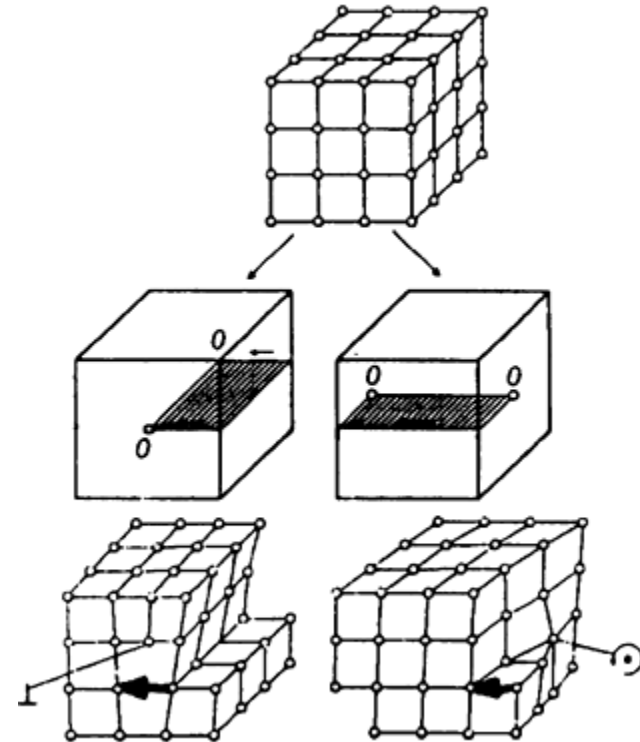
# Budowa kryształów rzeczywistych

## Defekty liniowe

Zaburzenia jednowymiarowe wzdłuż linii w kryształach

- dyslokacje krawędziowe,
- dyslokacje śrubowe

Dyslokacje w strukturach o dużej ruchliwości defektów (np. metale) mogą oddziaływać na siebie, dzielić się, poruszać, wspinać wpływając na właściwości materiałów ( np. plastyczność metali).



Do opisu defektów liniowych w kryształach służy **wektor Burgersa**  $\vec{b}$

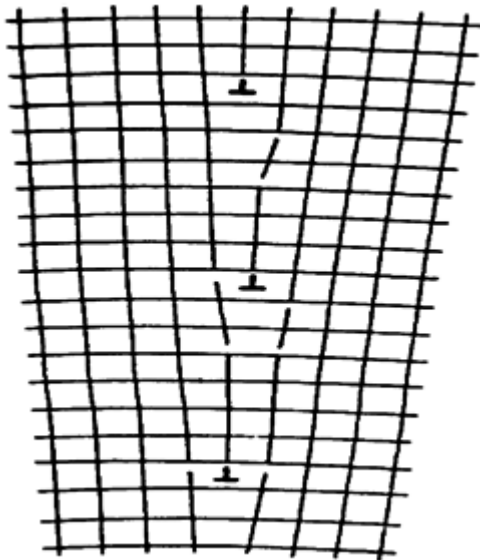
# Budowa kryształów rzeczywistych

## Defekty płaskie

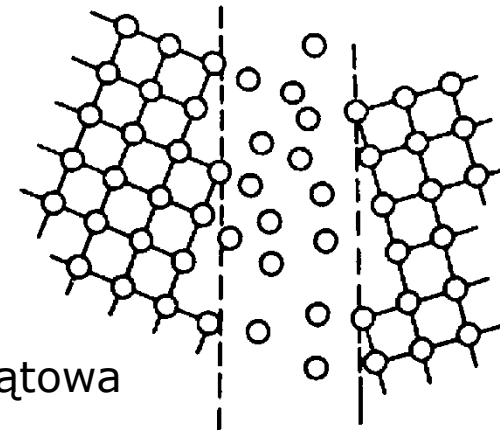
granice kryształów – niskokątowe (wąskokątowe) i szerokokątowe, bliźniacze

błędy ułożenia

Defektami płaskimi są także zewnętrzne powierzchnie kryształu

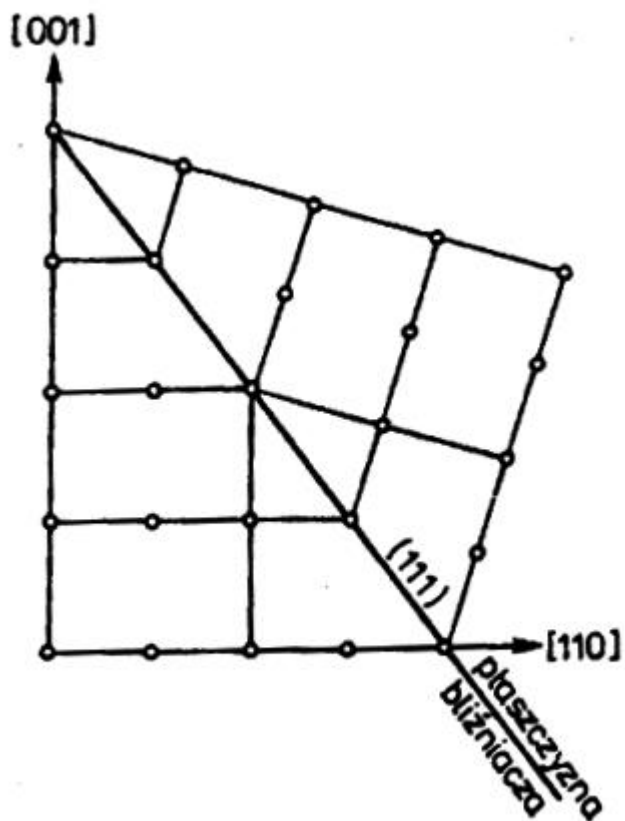


wysokokątowa

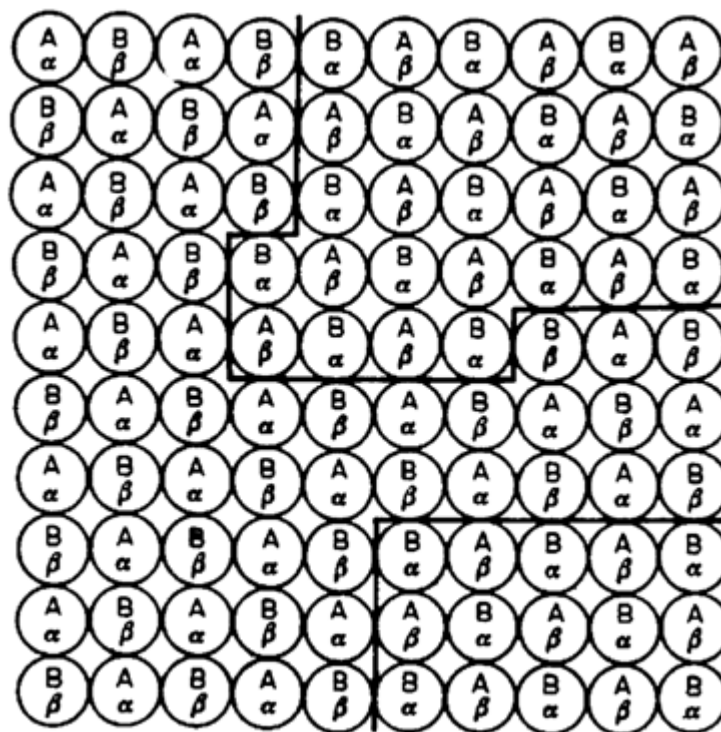


szerokokątowa

# Budowa kryształów rzeczywistych



granica bliźniacza

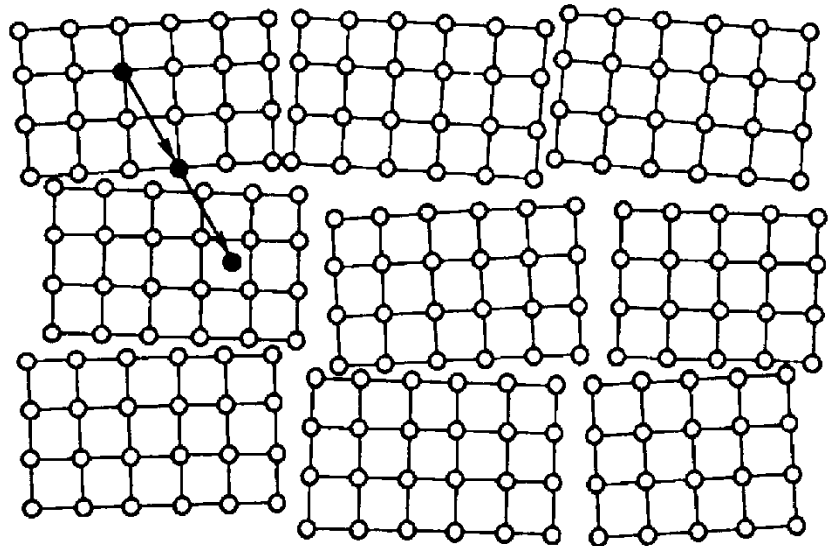


błędy ułożenia

# Budowa kryształów rzeczywistych

## Zespoły przestrzenne defektów

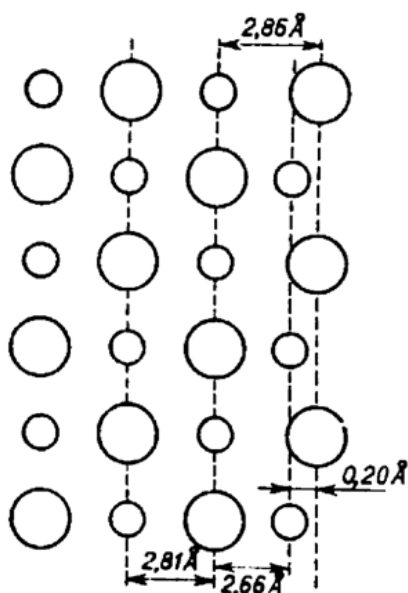
- defekty punktowe mogą tworzyć zespoły - klastery zmieniając lokalnie budowę kryształu - domeny i wtrącenia
- defekty płaskie zmieniają budowę idealnego kryształu w budowę mozaikową



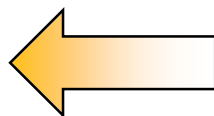
## Budowa kryształów rzeczywistych

### Energia powierzchniowa kryształów i energia granic międzyziarnowych

Atomy (jony) znajdujące się na granicy kryształ-próżnia (gaz) charakteryzują się nadmiarową energią w porównaniu z wnętrzem kryształu.



Nadmiar energii wynika z naruszenia symetrii sił wzajemnego oddziaływania atomów na powierzchniach.



retrakcja kationów

## Budowa kryształów rzeczywistych

Jeżeli oznaczymy:

$n_{ik}$  i  $n_{ip}$  - liczbę sąsiadów jonów we wnętrzu i na powierzchni kryształu  
oraz  $u_{ik}$  i  $u_{ip}$  - energię wzajemnego oddziaływania jonu z sąsiadem

to:

$$n_{ik} u_{ik} > n_{ip} u_{ip}$$

Atomy na powierzchni posiadają nadmiar energii. Energia ta nosi nazwę energii (entalpii) powierzchniowej:

$$E_s = \int_s \sigma_s dS$$

$\sigma_s$  - energia powierzchniowa dla danego kierunku krystalograficznego

$$\sigma_s = \gamma + S \frac{d\gamma}{dS} \quad \gamma - \text{napięcie powierzchniowe}$$

Jeżeli  $d\gamma/dS = 0$ , to energia powierzchniowa równa się napięciu powierzchniowemu.



## Budowa kryształów rzeczywistych

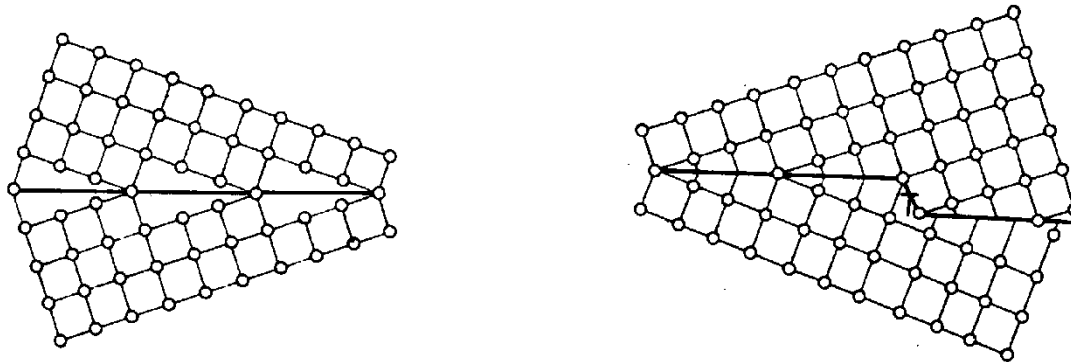
Przykłady wartości energii powierzchniowej kryształów

faza	Płaszczyzna krystalograficzna	Nadmiarowa entalpia swobodna (energia powierzchniowa), [J/m <sup>2</sup> ]
$\alpha$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1120)	0,90
$\alpha$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(0001)	1,00
MgO	(100)	1,15-1,20
T ZrO <sub>2</sub>		0,77
C (diament)	(100)	9,2-9,8
C (diament)	(110)	6,5
C (diament)	(111)	5,3-5,6
$\beta$ SiC	(100)	5,3
TiC	(100)	3,86
TiC	(111)	2,28
TiN	(100)	3,26
TiN	(111)	2,26
$\beta$ Ti	(110)	1,25

# Budowa kryształów rzeczywistych

## Energia granic międzyziarnowych

Podobnie - zaburzenia budowy granic międzyziarnowych powodują, że atomy tworzące granice posiadają nadmiarową energię w porównaniu z atomami we wnętrzu kryształu. Wartość tej energii jest porównywalna z wielkością energii powierzchniowej.



Wielkość energii granic mogą obniżać m.in. zjawiska:

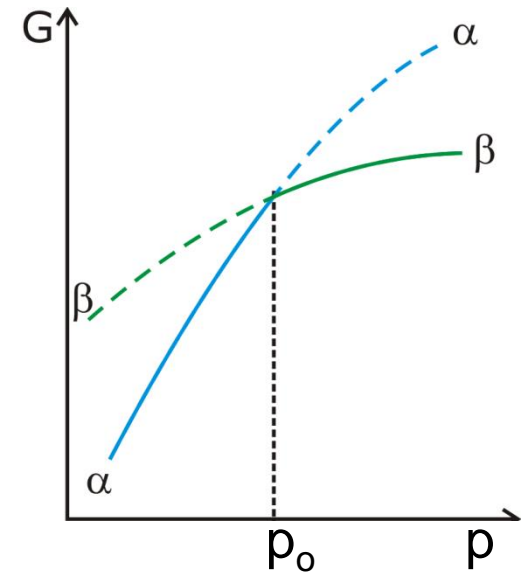
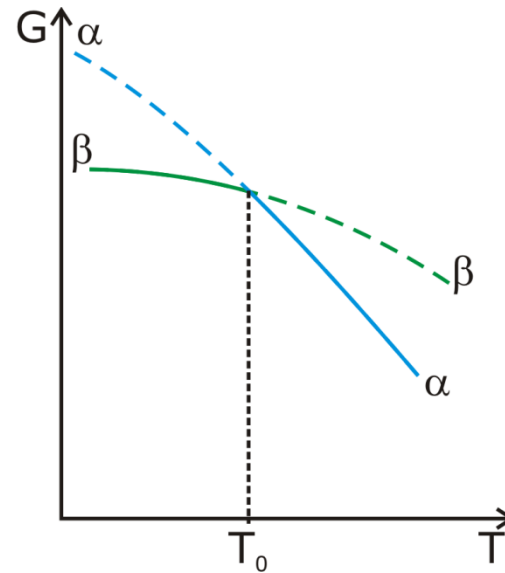
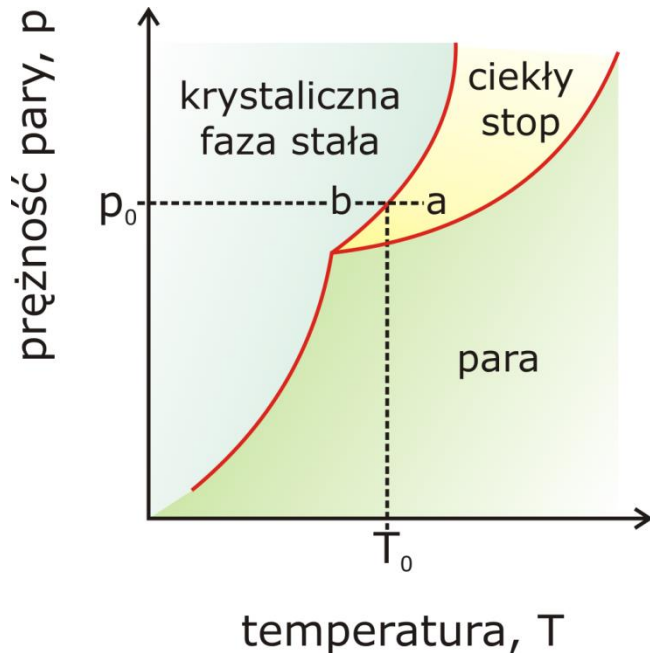
- koincydencji węzłów sieci (wspólne węzły dla sąsiednich ziaren),
- struktury „daszkowe”,
- gromadzenie się na granicy zanieczyszczeń.

## Otrzymywanie monokryształów



# Podstawy krystalizacji

## Warunki termodynamiczne



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

# Podstawy krystalizacji

## 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)

# Podstawy krystalizacji

## Zarodkowanie

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

## Mikroobszary nowej fazy – zarodki

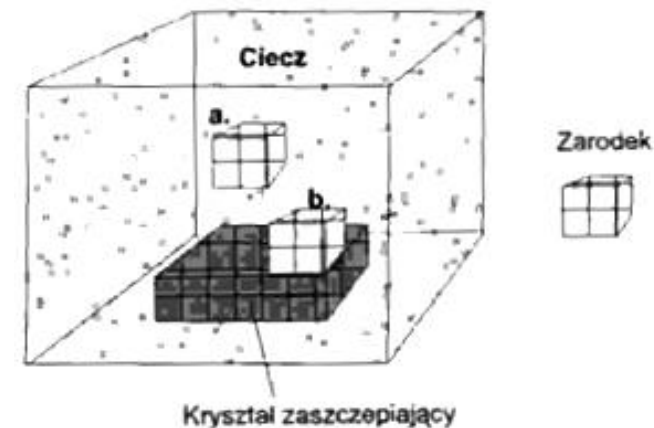
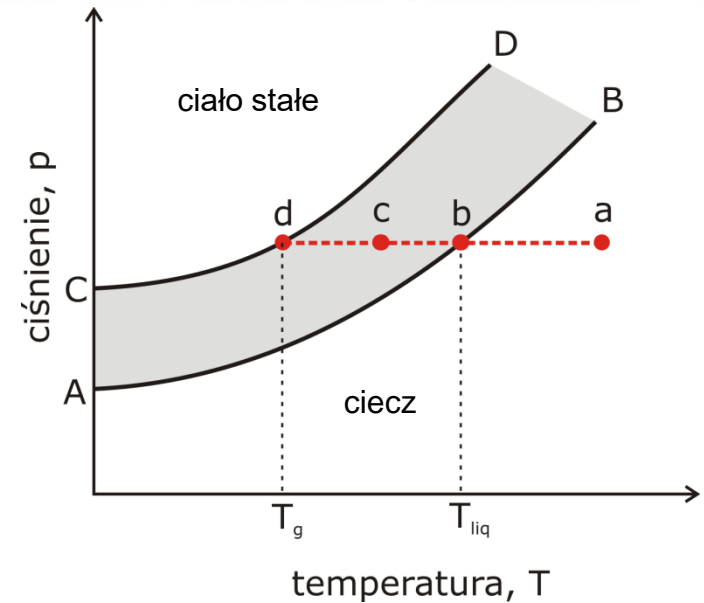
$\Delta G_n$  - zmiana energii swobodnej obszaru konieczna do wytworzenia zarodka nowej fazy

$$\Delta G_n = V \Delta g_{chem} + S_\gamma$$

*I*
*II*

I - entalpia

II - powierzchnia właściwa



# Podstawy krystalizacji

## Zarodkowanie

Dla zarodka kulistego

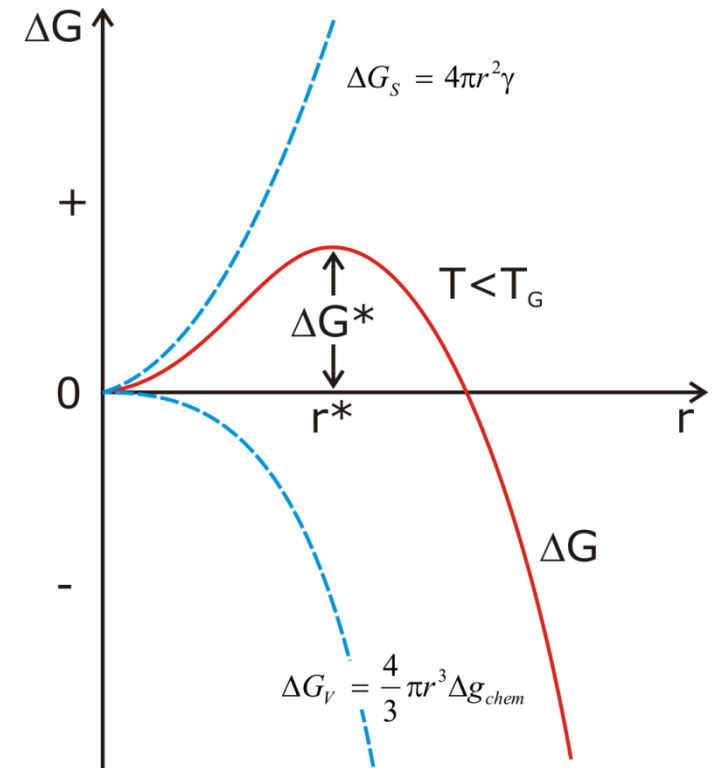
$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_{chem} + 4\pi r^2 \gamma$$

stąd wielkość zarodka krytycznego (zdolnego do wzrostu):

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

czyli:

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



## Zarodkowanie

Ze wzrostem przechłodzenia maleje wielkość zarodka krytycznego, tj. łatwiej wytworzyć zarodek, który może samorzutnie rosnać.

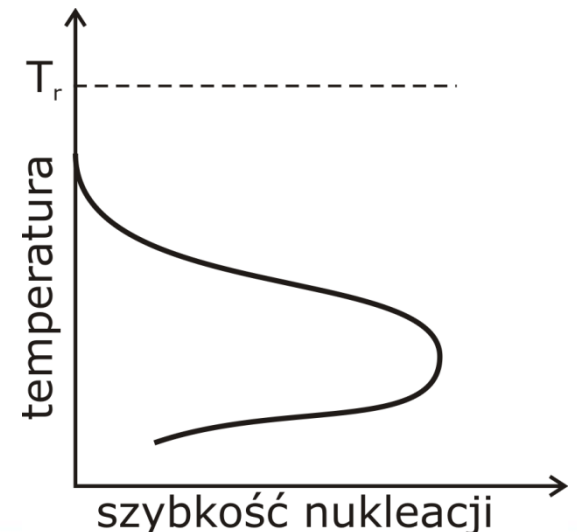
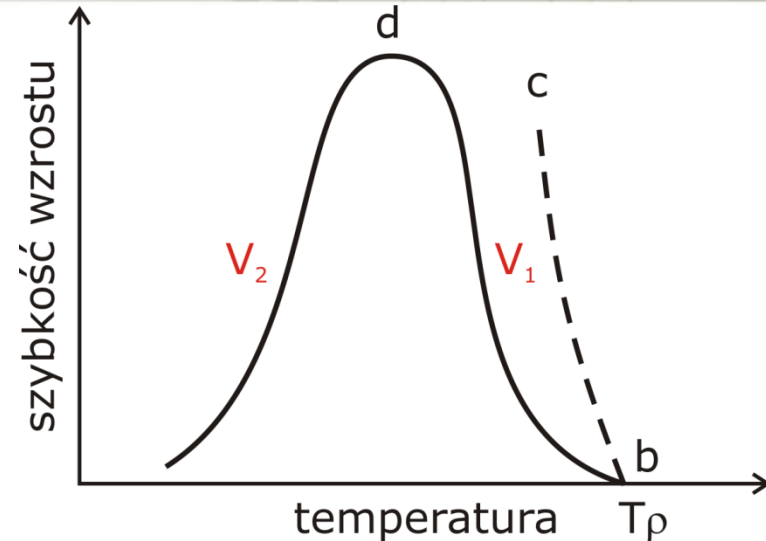
Stąd szybkość tworzenia się zarodków  $V_1$  rośnie z przechłodzeniem:

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

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.



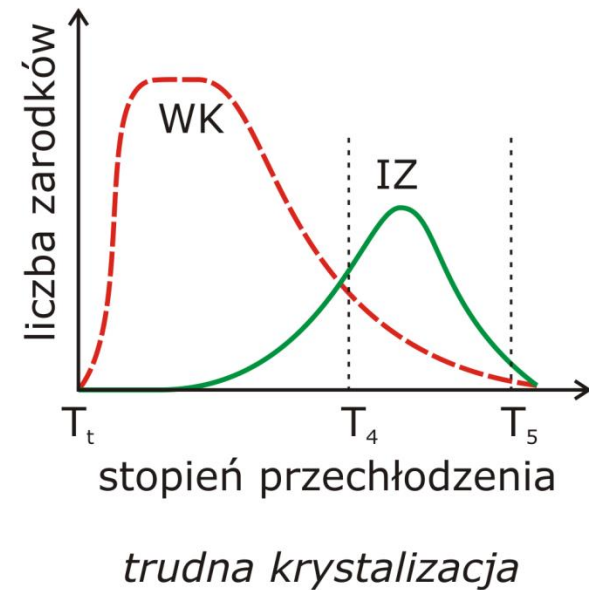
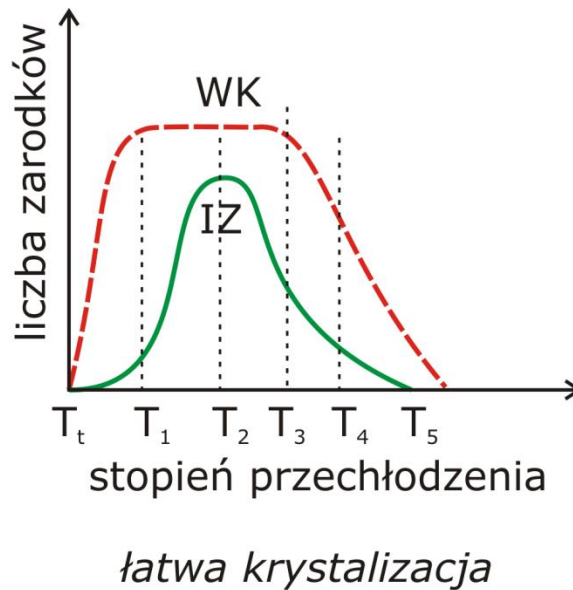
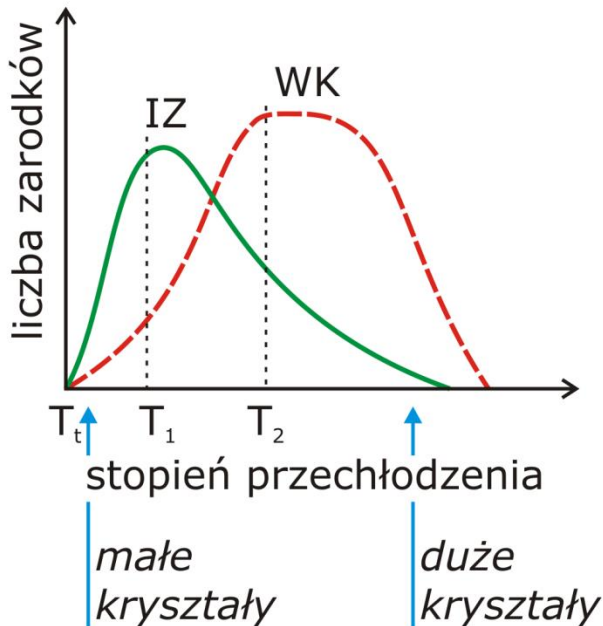


# Podstawy krystalizacji

## Kinetyka wzrostu kryształów

IZ – ilość zarodków

WK – wzrost kryształów



## Zarodkowanie homogeniczne i heterogeniczne

# Podstawy krystalizacji

## Kinetyka wzrostu 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.



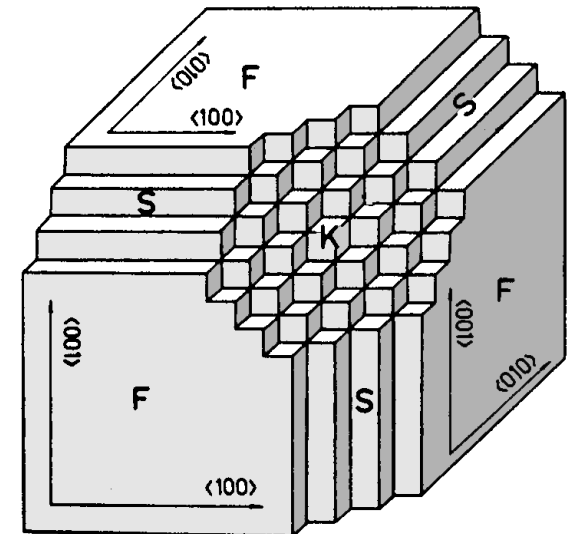
# Podstawy krystalizacji

## Kinetyka wzrostu kryształów

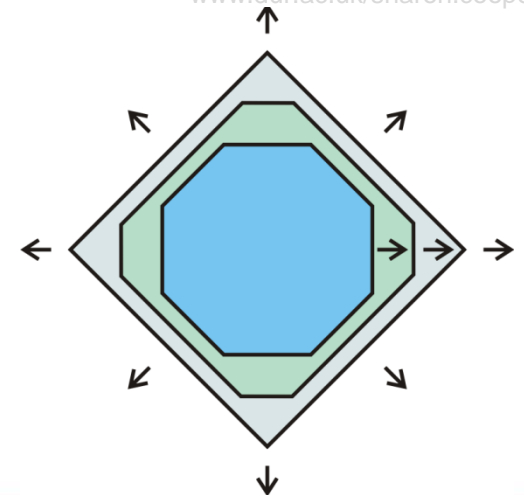
Atomy są przyłączane na powierzchniach gładkich, gdzie energia wydzielająca się podczas przyłączania jest najmniejsza i dążą drogą dyfuzji powierzchniowej do pozycji, gdzie wiążą się trwale (energia największa).

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.

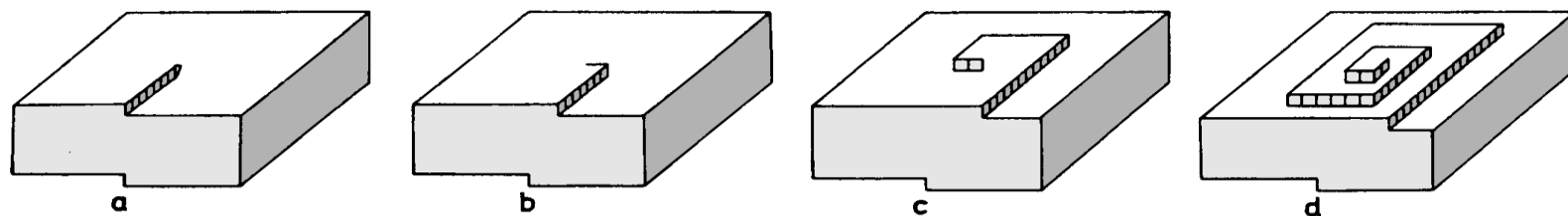


[www.dur.ac.uk/sharon.cooper](http://www.dur.ac.uk/sharon.cooper)

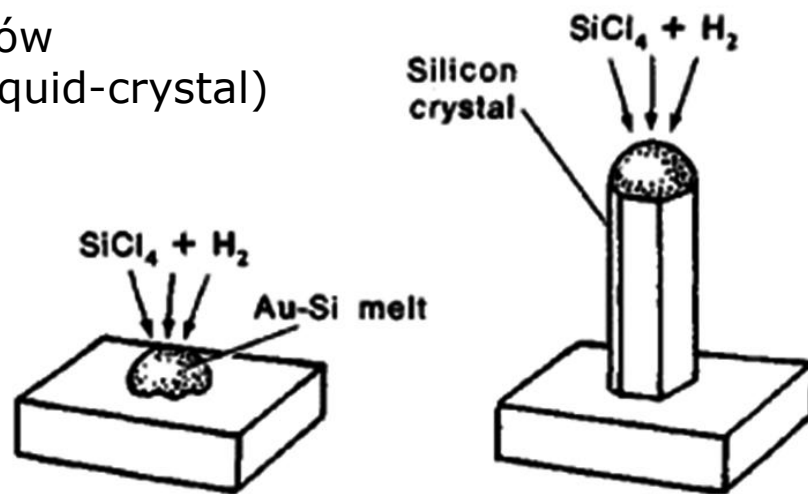


## Inne mechanizmy kontrolujące wzrost kryształów

**Przykład I.** Wzrost kryształów na dyslokacji śrubowej



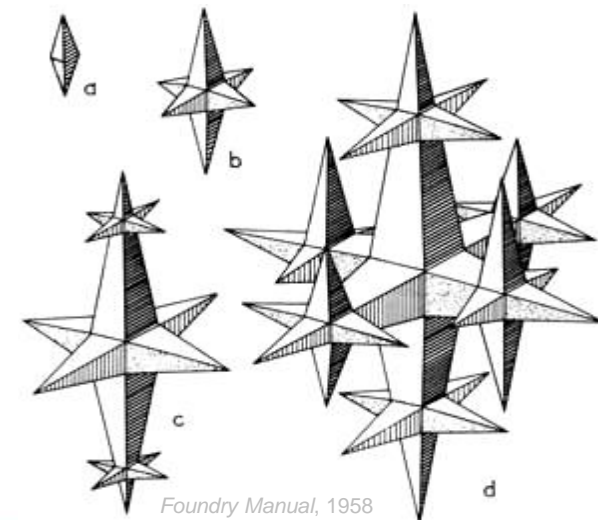
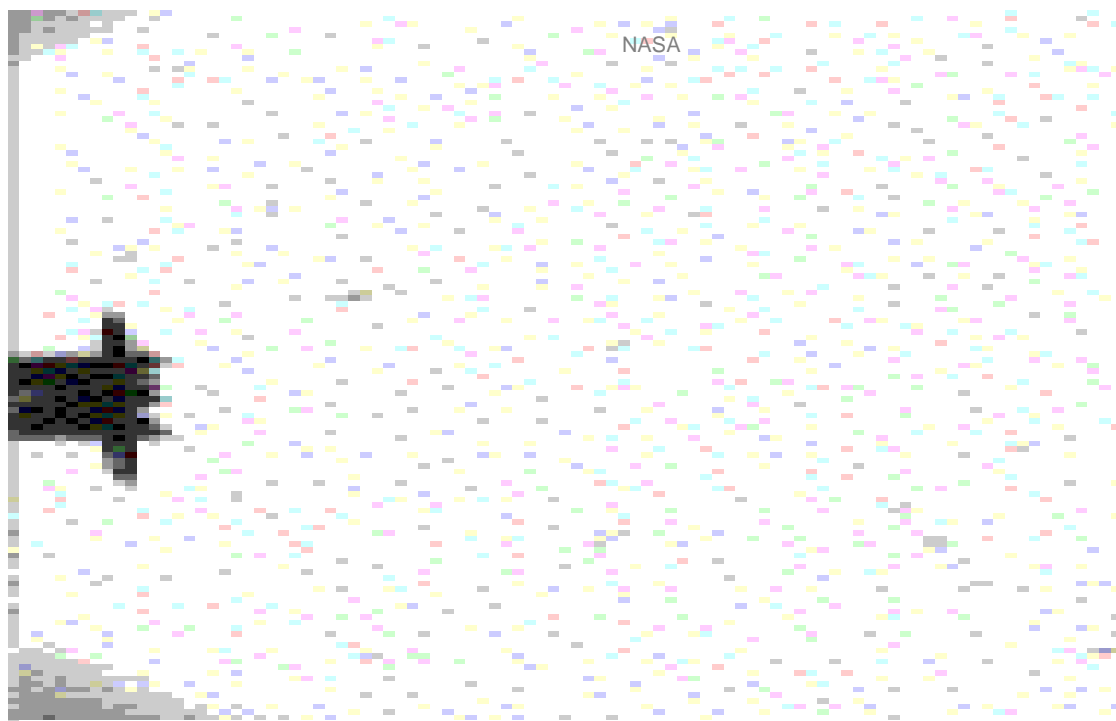
**Przykład II.** Wzrost kryształów mechanizmem VLS (vapour-liquid-crystal)



<http://encyclopedia2.thefreedictionary.com>

## Inne mechanizmy kontrolujące wzrost kryształów

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



# Techniki otrzymywania monokryształów

## Warunki wzrostu dużych kryształów:

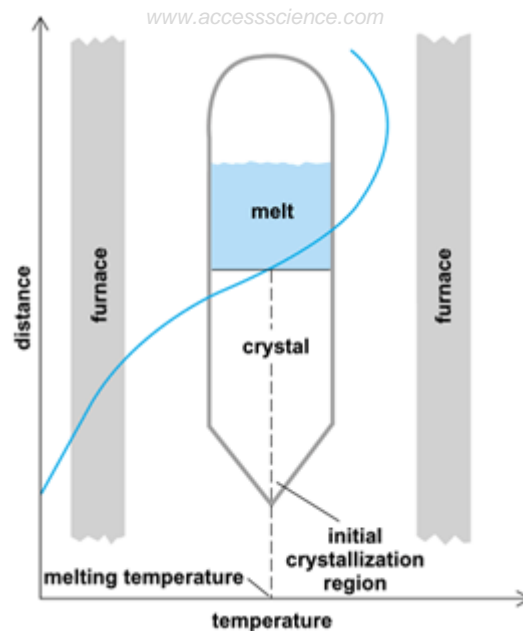
- ❑ Minimalna ilość zarodków (jeden) = małe przechłodzenie + zarodkowanie heterogeniczne (kontrolowane)
- ❑ Równomierne odprowadzanie ciepła ze strefy reakcji



# Techniki otrzymywania monokryształów

**Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):**

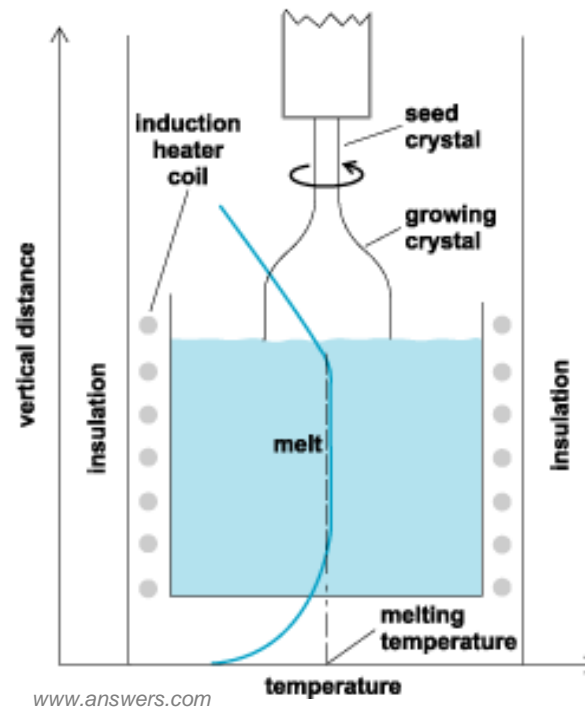
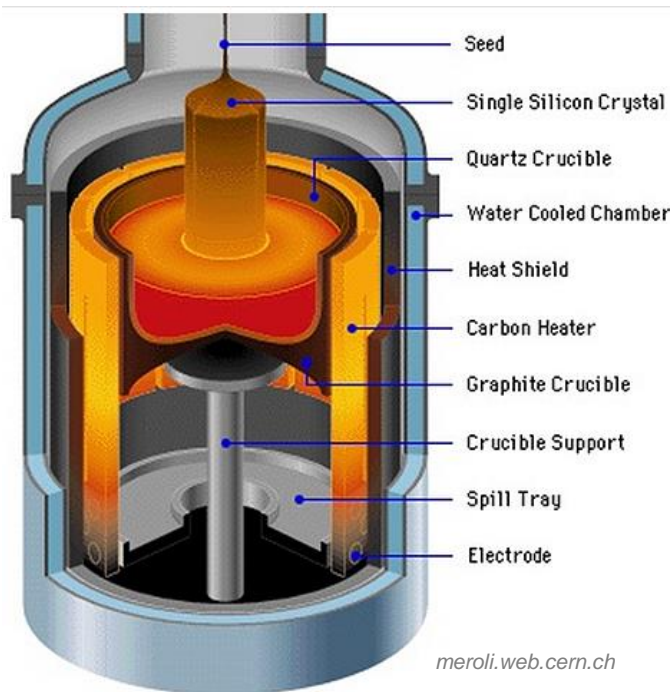
**1. Tygłowe - Metoda Bridgmana**



# Techniki otrzymywania monokryształów

## Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

### 1. Tygłowe - Metoda Czochralskiego



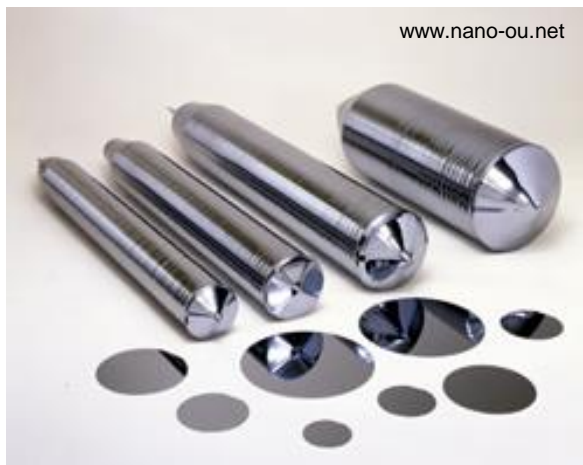


# Techniki otrzymywania monokryształów

## 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



# Techniki otrzymywania monokryształów

**Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):**

**1. Tyglowe** - Metoda Czochralskiego

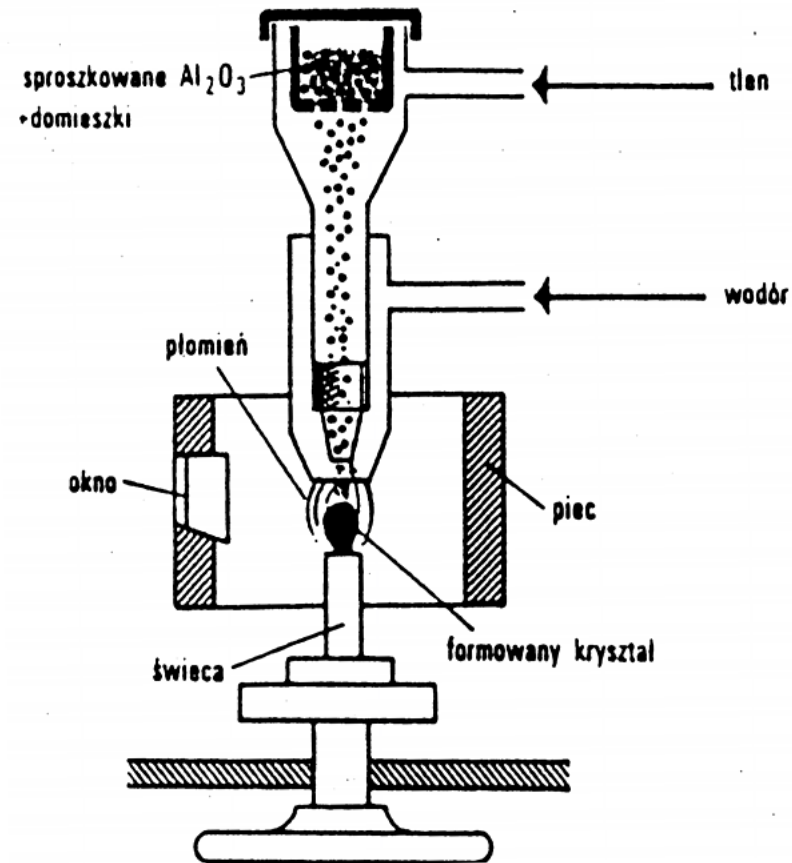


# Techniki otrzymywania monokryształów

## Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

### 2. Beztyglowe - Metoda Verneuil'a

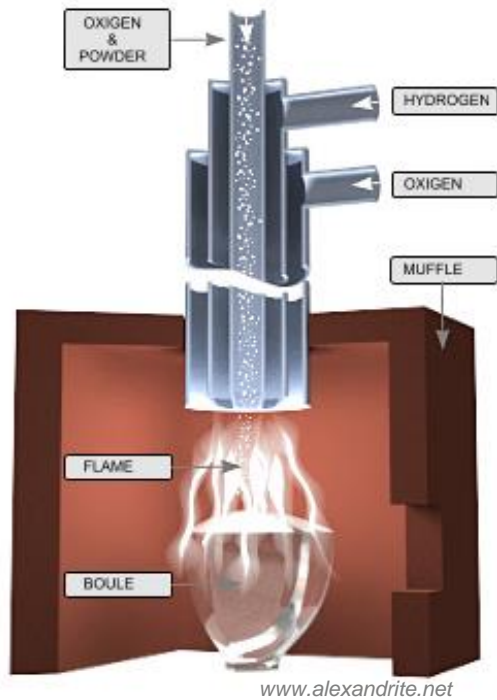
- ❑ Stاپanie proszku tlenku w palniku wodorotlenowym
- ❑ Wzrost monokryształu wskutek krystalizacji stopionych kropli padających na zarodek
- ❑ Monokryształy w kształcie „gruszki” o długości do kilku cm i średnicy 1 cm
- ❑ Otrzymywanie monokryształów różnej barwy



# Techniki otrzymywania monokryształów

**Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):**

**2. Beztyglowe - Metoda Verneuil'a**



## BARWA MONOKRYSTAŁÓW 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

## Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

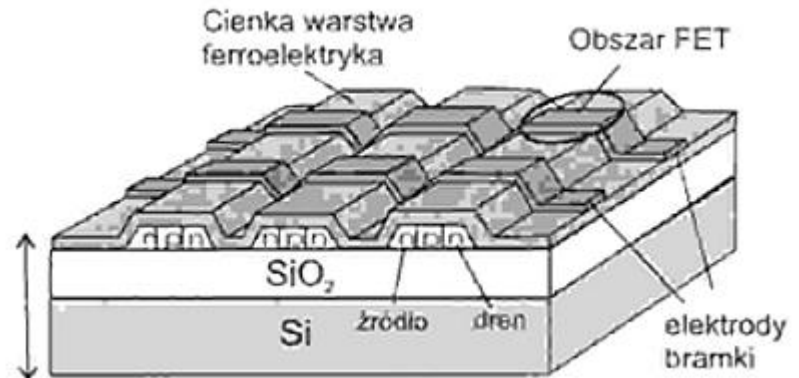
### 4. Krystalizacja z fazy gazowej

Warunki procesu:

- niskie stężenia (par),
- wysokie temperatury

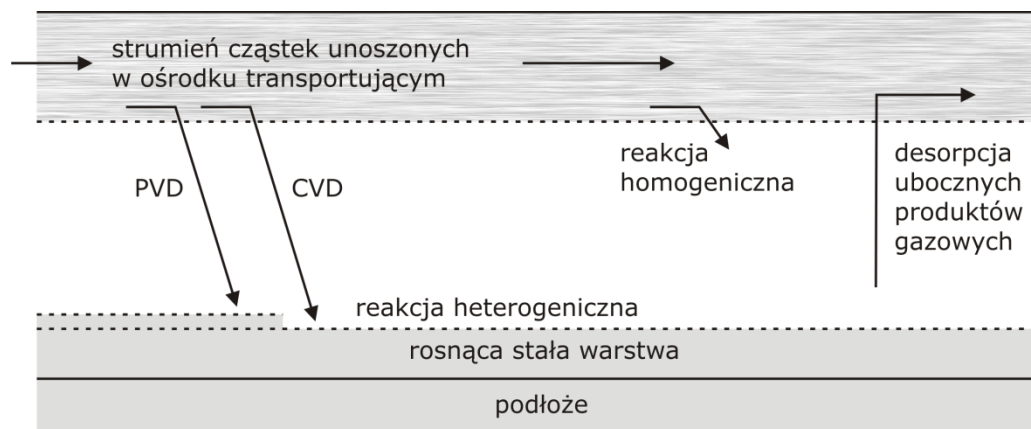
stąd:

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



## Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

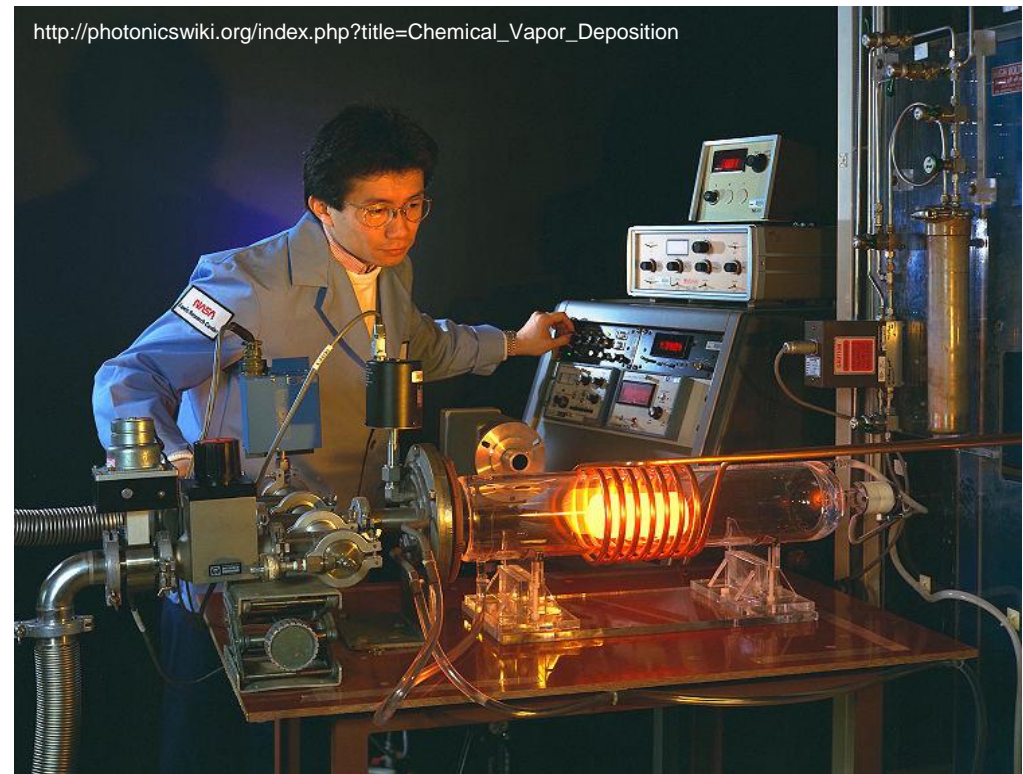
### 4. Krystalizacja z fazy gazowej



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

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

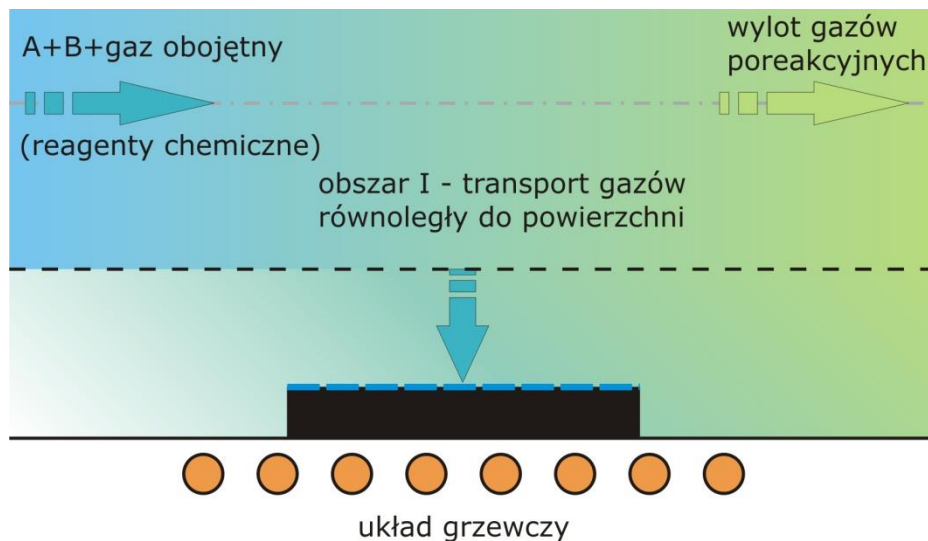
Warstwy osadzone są w wyniku reakcji chemicznej gazowych reagentów na ogrzonym podłożu





# 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

# 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):**

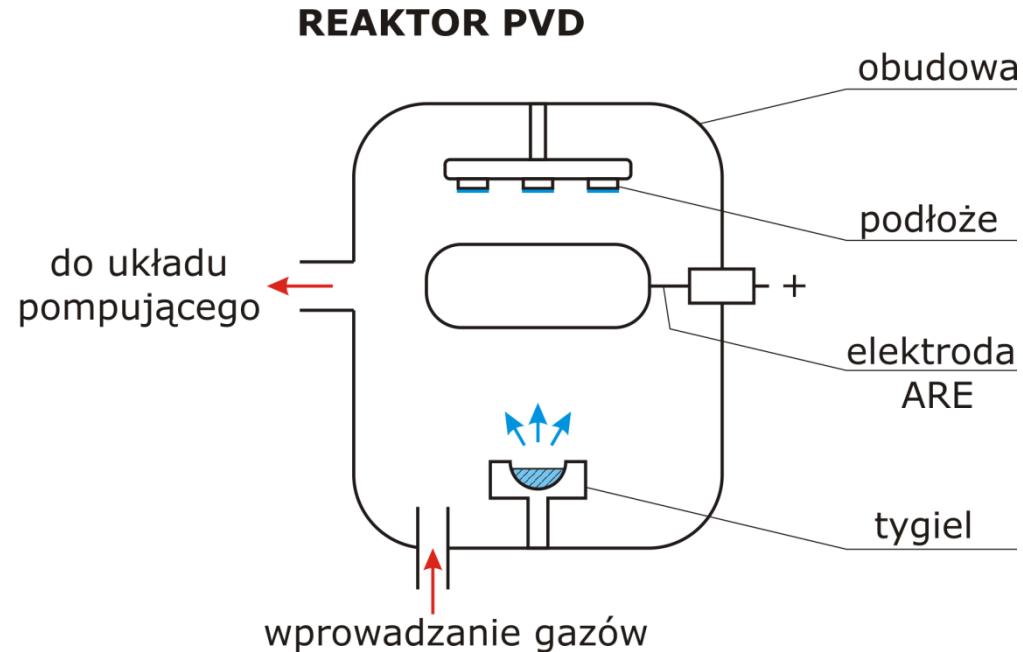
- ❑ Układ znajduje się w wysokiej próżni;
- ❑ Bombardowanie metalu wiązką elektronów powoduje parowanie (rozpylanie) metalu, jednocześnie wytwarzając stan zimnej plazmy nad tygłem (targetem);
- ❑ W strefę plazmy wprowadza się gaz reaktywny, który przenosi strumień cząstek nad podłoże;
- ❑ Cząstki osadzają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

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

# Techniki otrzymywania monokryształów

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

- ❑ Zastosowanie:  
warstwy metali, TiN, TiC, TaC –  
narzędzia i elektronika
- ❑ Zalety:
  - niska temperatura procesu,
  - wysoka przyczepność warstw do podłoża,
  - wysokie gęstości



# Właściwości i zastosowanie monokryształów

## Cechy monokryształów

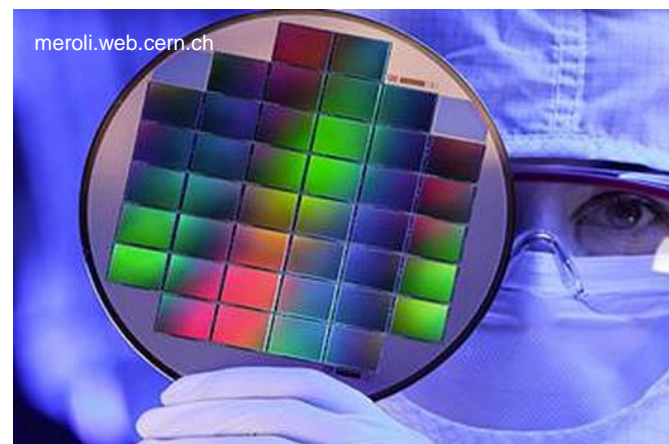
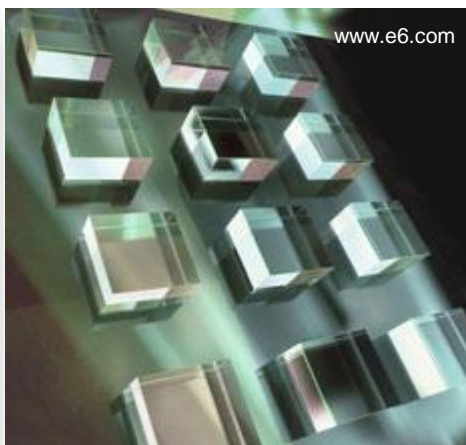
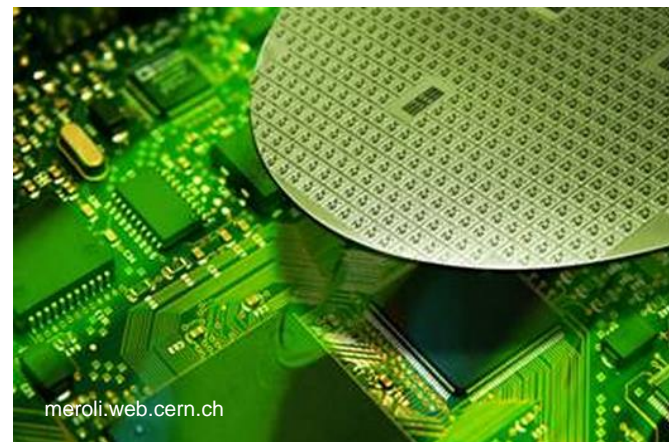
- małe zdefektowania
- wysoka sztywność i twardość
- wysoka wytrzymałość
- kruchość
- przezroczystość (jonowe i kowalencyjne)
- izotropia właściwości
- rozszczepienie i załamanie światła



# Właściwości i zastosowanie monokryształów

## Zastosowanie monokryształów

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





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

# **NAUKA O MATERIAŁACH**

**Dziękuję.  
Do zobaczenia  
za tydzień.**

**JERZY LIS**

**Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych**