



Znaczenie monokryształów

- Otrzymywanie monokryształów w przemyśle, ang. crystal growth technology
 - przemysł półprzewodnikowy: Si, AsGa, LED - GaP, InP, CdTe ogniwa fotowoltaiczne, CdHgTe detekcja IR *itd.*
 - otrzymywanie kamieni półszlachetnych i szlachetnych
 - monokryształy do celów specjalnych: piezoelektryczny SiO₂, rubin i YAG do budowy laserów *itd.*
- Otrzymywanie kryształów w laboratorium - oczyszczanie oraz wyznaczanie struktury
 - substancji ważnych biologicznie (białka)
 - substancji nietrwiałych w warunkach standardowych
 - z roztworów wodnych i rozpuszczalników organicznych *itd.*

2

Produkcja przemysłowa

- W 1907 ok. 5 mln karatów rubinu
- w 1913 już 10 mln karatów rubinu i 6 mln karatów szafiru
- obecnie 1,25 mld karatów szafiru (250 ton)
- Obecnie roczna światowa produkcja kryształów wynosi ponad 200 tys. ton w tym:
 - 60% półprzewodników: Si, GaAs, InP, GaP, CdTe i ich stopy
 - po ok. 10% scyntylatory, kryształy optyczne i do „optyki akustycznej”
 - Kryształy do nieliniowej optyki, laserowe, biżuteria i zegarmistrzostwo tylko po kilka procent

wg „Crystal Growth Technology”, John Wiley & Sons 2003

3

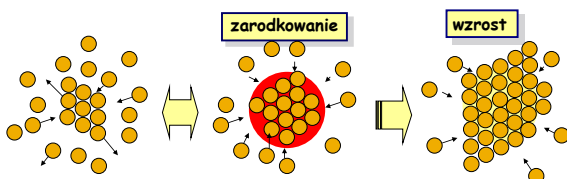
Teoria krystalizacji (Volmer)

- Krystalizacja zachodzi w kilku etapach
 - utworzenie niestabilnej fizykochemicznej fazy
 - roztwór przesycony
 - ciecz przeschłodzona
 - para przesycona
 - uformowanie zarodka nowej fazy
 - wzrost zarodka z wytworzeniem kryształu

4

Etapy procesu krystalizacji:

- Zarodkowanie
- Wzrost



5

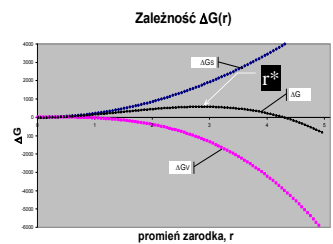
Warunek stabilności zarodka

Zarodkowanie homogeniczne

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V$$

czynnik powierzchniowy $\Delta G_S \sim \sigma 4\pi r^2$

czynnik objętościowy $\Delta G_V \sim -4/3\pi r^3$



Wzrost samorzutny zachodzi dla $\Delta G < 0$

Z punktu r*, gdzie $\Delta G = \max$ obniżenie ΔG zachodzi zarówno dla wzrostu jak i spadku r (wzrost zarodka lub rozpuszczanie)

6

Zarodkowanie

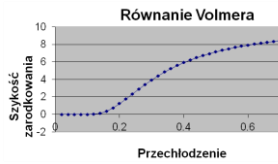
Równanie Volmera na szybkość zarodkowania:

$$v_z = K \exp\left(-\frac{B\sigma^3}{T(\Delta T)^2}\right)$$

σ - energia powierzchniowa;
 B - stała, K - zależy od lepkości

- Szybkość tworzenia się nowych zarodków zależy od stopnia przechłodzenia stopu (przesycenia roztworu)
- Dla cieczy o dużej lepkości szybkość tworzenia zarodków może ponownie zmaleć ze wzrostem przechłodzenia cieczy - możliwość powstawania szkieł

Wyprowadzenie patrz np.: *Chemia ciała stałego*, PWN, W-wa 1975, E. Fraś, *Krystalizacja metali*, WNT w-wa 2003

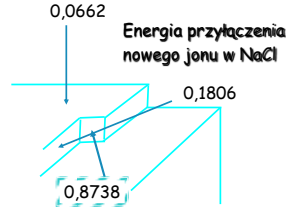
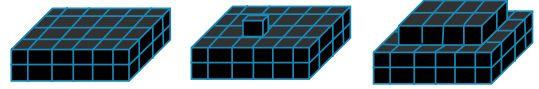


$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta S \Delta T}$$

WZROST KRYSTAŁU

- Mechanizm schodkowy
- Mechanizm dyslokacyjny

MECHANIZM SCHODKOWY

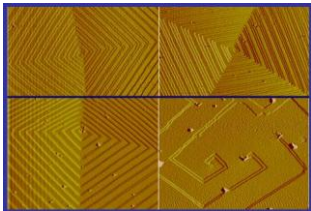
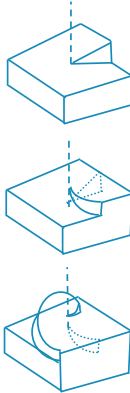


- Morfologia kryształów określona jest przez względne prędkości wzrostu ścian

Kryształ wzrasta dotąd, aż „schodek” nie zaniknie

DYSLOKACJA ŚRUBOWA

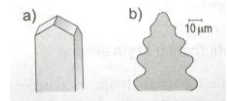
- Na etapie wzrostu powstaje defekt
- Kryształ rośnie wzdłuż osi śruby np. Whisker'y
- Morfologia spiral wzrostu o monomolekularnej wysokości odzwierciedla strukturalne charakterystyki ściany kryształu



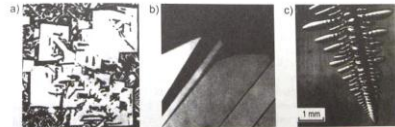
Obrazy powierzchni kalcytu uzyskane techniką AFM (wg H.Teng, G.Washington Univ.)

Topografia frontu krystalizacji

- Kryształy mogą być
 - ścianowe
 - nieścianowe
- Decyduje o tym współczynnik entropowy χ
- Kryształy mają atomowo gładki front krystalizacji, są ścianowe, gdy $\chi > 2$



$$\chi = \frac{\Delta S}{R} = \frac{\Delta H}{T_i R}$$



wg E. Fraś, *Krystalizacja metali*, PWN, Warszawa 2003

Sposoby krystalizacji

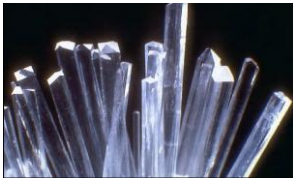
- Z układów jednoskładnikowych:**
 - z fazy stałej:
 - W wyniku przemiany fazowej
 - W przemianach metamorficznych w proc. geolog.
 - z fazy ciekłej:
 - Przez bezpośrednie zestalenie stopu
 - Przez „wyciąganie” monokryształu ze stopu
 - z par:
 - Przez sublimację
- Z układów wieloskładnikowych:**
 - z fazy stałej:
 - Przez krystalizację z roztworu stałego
 - z fazy ciekłej z roztworów:
 - Przez ochładzanie
 - Przez odparowywanie
 - Przez zmianę rozpuszczalnika
 - W procesach hydrotermicznych
 - z fazy gazowej:
 - Metoda gazowego transportu chemicznego CVD (chemical vapour deposition)

Metody laboratoryjne

- Wykorzystujemy najczęściej różnice w rozpuszczalności w zależności od temperatury
- Można również prowadzić krystalizację poprzez zmianę rozpuszczalnika
- Sposobem na uzyskanie przesycenia jest również powolne usuwanie rozpuszczalnika

Techniki krystalizacji z roztworów

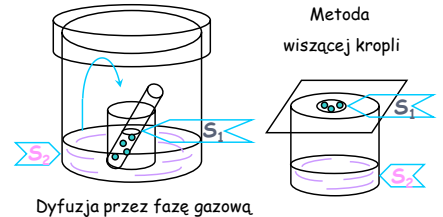
- **usuwanie rozpuszczalnika**
 - odparowanie swobodne
 - absorpcja rozpuszczalnika w drugim ramieniu naczynia (środek suszący, parafina)
 - hodowla w temperaturze wrzenia
- **ochłodzenie roztworu**
 - izolowanie termiczne naczynia z roztworem
 - termostat z programem czasowym



13

WZROST KRYSZTAŁÓW Z ROZTWORÓW metodą powolnej zmiany rozpuszczalnika lub pH

Naczynie umożliwiające krystalizację substancji nietrwałych na powietrzu



14

Dalsze techniki krystalizacji

- **technika hodowli w żelu (agar-agar, żel krzemionkowy)**
 - pierścienie Lieseganga
- **zmiana pH** - ważna w hodowli kryształów o znaczeniu biologicznym: białka, peptydy
- **elektrokrystalizacja**
- **wzrost epitaksjalny** - na powierzchni innych kryształów
 - izomorfizm lub podobieństwo sieci

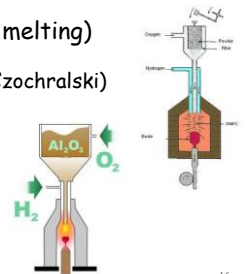


Przykład izomorfizmu: kryształy $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ zawierające wewnątrz $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

15

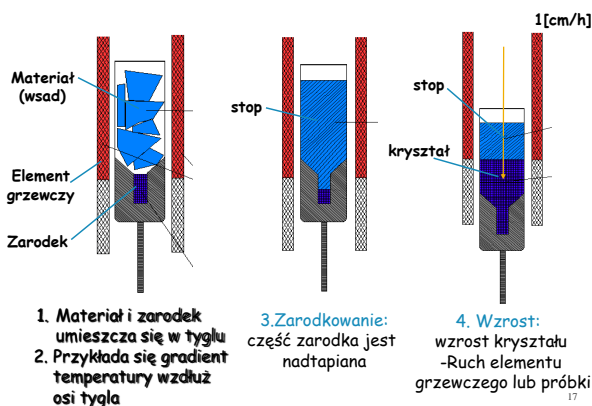
Hodowla monokryształów w przemyśle

- **Metoda Verneuila** (szafiry, rubiny od 1902) pokazany obok ->
- **Metoda Bridgmana**
- **Topienie strefowe (zone melting)**
- **Metoda Czochralskiego**
 - LEC (Liquid Encapsulated Czochralski)



16

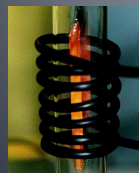
Metoda Bridgmana



17

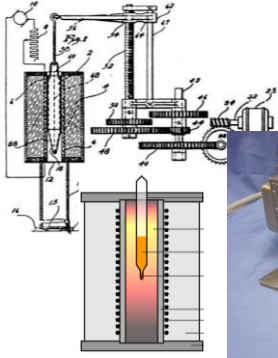
Podstawowe warunki:

- Materiał musi się odpowiednio topić (bez zmiany składu podczas procesu)
- Materiał nie może rozkładać się przed stopieniem
- Materiał nie może podlegać przemianie fazowej w $T \in (T_M; RT)$, np. SiO_2 hodowany z roztworu (metoda hydrotermiczna) z powodu przejścia α - β kwarcu w 583°C .

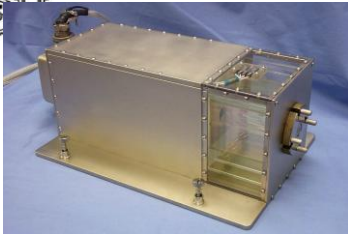


- Proces stosunkowo szybki ($\sim \text{cm/h}$)
- Szybkość wzrostu zależy od transferu ciepła (a nie masy)
- Rozwój szeregu technik

1,793,672. CRYSTALS AND THEIR MANUFACTURE.
PERCY W. BRIDGMAN, Cambridge, Mass. Filed Feb. 16,
1926. Serial No. 88,650. 41 Claims. (Cl. 22-212.)



- Wzrost kryształów w tyglu w układzie pionowym poprzez:
 - Opuszczenie tygla
 - Podnoszenie pieca
 - Stopniowe obniżanie temperatury pieca przy stałym położeniu elementów

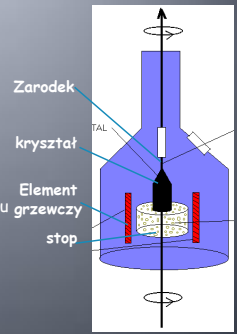


Piec stosowany do wzrostu kryształów -Space Station Alpha (05.2002) 19

Metoda Czochralskiego (CZ)

Proces zachowawczy: materiał nie jest ani dodawany, ani odbierany z fazy stałej i gazowej
Materiał jest utrzymywany w temp. nieco wyższej niż T_M
Zarodek jest zanurzony do stopu i powoli wyciągany

- Metoda służąca do otrzymywania krzemu monokryształowego
- Dokładna kontrola procesu zapewnia uzyskanie kryształu o odpowiedniej czystości i wymiarach



Jan Czochralski

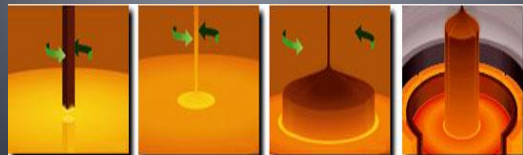
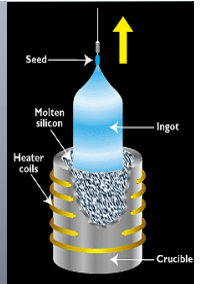


- Urodzony 23 X 1885 w Kcyni
 - pracował 30 lat w Niemczech
 - metodę odkrył w 1916 roku
 - po I wojnie świat. (1929) prof. na Wydz. Chem. Politechniki Warszawskiej na zaproszenie prez. Mościckiego (też chemik)
 - otrzymał doktorat *honoris causa* Polit. Warszawskiej
 - za współpracę z AK po II WŚ usunięty z uczelni
 - wrócił do Kcyni i zajął się produkcją kosmetyków i artykułów „chemii domowej”
- Zmarł 22 IV 1953, pochowany w Kcyni
- 1950 Amerykanie G.K. Teal and J.B. Little z Bell Laboratory stosują jego metodę do hodowli monokryształów germanu
- obecnie jest to jedna z podstawowych technik otrzymywania monokryształów krzemu do produkcji półprzewodników

21

PROCES WYCIĄGANIA MONOKRYSZTAŁU:

Rozpoczęcie krystalizacji i przedłużenie zarodka
Wyciągnięcie części stożkowej monokryształu
Wyciągnięcie części walcowej o zadanej \varnothing
Oderwanie kryształu od roztopu - zakończenie procesu krystalizacji



Zalety:

Wzrost z otwartej powierzchni
Kryształ może być obserwowany
Możliwość produkcji na dużą skalę (otrzymywanie dużych kryształów)
Możliwość osiągnięcia wysokiej czystości kryształów
Uzyskanie produktu o określonej orientacji krystalograficznej
Radialna homogeniczność



Wady:

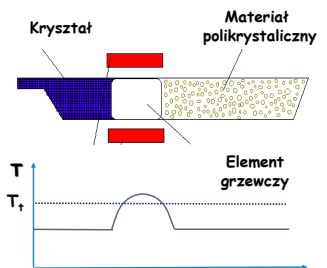
- Niemożliwe użycie materiałów o dużej przeźności pary
- Proces wymagający stosowania substratu porcjami - trudno wdrożyć proces ciągły
- Kryształ musi być obracany (pożądane rotowanie tygla)
- Proces wymaga dbałości i ciągłej uwagi jak i dokładnej kontroli
- Duży gradient temperatury (kontrola \varnothing) - przy małym byłoby trudno kontrolować kształt
- Duże naprężenia termiczne

Topienie strefowe i z płynącą strefą

Proces niezachowawczy: materiał jest dodawany do stopianego rejonu

Jedynie mała część substancji jest stopiona (poza zarodkiem)

Aksjalny (osiowy) rozkład temp. jest przyłożony wzdłuż tygla



- Obszar stopiony przesuwają się wraz z ruchem gradientu lub załadunku
- Zanieczyszczenia rozpuszczają się chętniej w stopie (góry lodowe w słonej wodzie nie zawierają soli!)

24

Zalety

- Materiał jest oczyszczany przez powtarzane przechodzenie przez strefę (oczyszczanie strefowe)
- Kryształy mogą rosnąć w zamkniętych ampułach lub w zbiornikach otwartych
- Możliwość realizacji ciągłego wzrostu
- Ujednoczenie prowadzi do wyższej homogeniczności
- Proces nie wymaga wielkiej dbałości
- Prostota: nie ma potrzeby kontroli kształtu kryształu
- Wysokie radialne gradienty temperatur

Wady

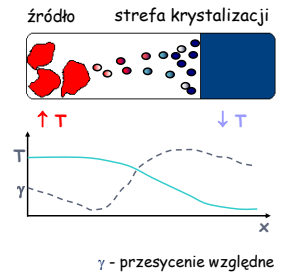
- Ograniczony wzrost
- Trudność obserwacji procesu wzrostu kryształu
- Utrudnione wymuszenie konwekcji
- Metody nie można zastosować do niektórych materiałów o wysokich prędkościach par

25

WZROST KRYSZTAŁÓW Z FAZY GAZOWEJ

Metoda sublimacji - kondensacji

- Przenoszenie cząsteczek z materiału źródła do fazy gazowej (sublimacja, odparowanie)
- Transport cząsteczek przez fazę gazową
- Wbudowanie się cząsteczek par do kryształu (kondensacja)



- w procesie tym szybkość wzrostu kryształu jest zwykle ograniczana transportem par

26

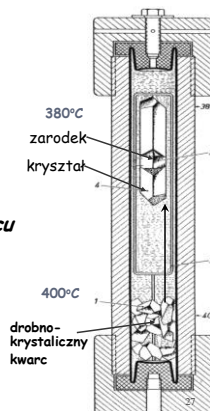
Hydrotermiczna metoda krystalizacji

- Transport chemiczny w nadkrytycznym wodnym roztworze NaOH (H_2O): $T_K=374^\circ C$, $p_K=217,7$ atm)
- Wykorzystanie zależności rozpuszczalności materiału od ciśnienia
- Proces ten wymaga wysokich ciśnień \Rightarrow zastosowanie autoklawów

- np. **Wzrost monokryształów kwarcu**
1500 bar, grad T: $400 \rightarrow 380^\circ C$

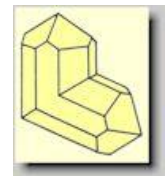
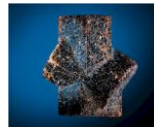
~ kwarc rozpuszczony w dolnej, ogrzewanej i zakwaszonej części autoklawu

~ nasycony roztwór wędruje ku górze, gdzie następuje wzrost kryształu



Komplikacje- zrost bliźniaczy

- zrosty równoległe
- zrosty bliźniacze
 - dwa lub więcej indywiduów zrosniętych razem, które powiązane są ze sobą operacją symetrii - płaszczyzną, lub osią symetrii
- Bliźniaki
 - wzrostu (krystalizacji)
 - przemiany (transformacji)
 - odkształcenia (deformacji)



28

Podsumowanie

- Dobór metody krystalizacji zależy od materiału, który ma być krystalizowany oraz od wielkości oczekiwanego kryształu.
- Umiejętność otrzymywania monokryształów ma duże znaczenie techniczne
- Otrzymywanie monokryształów nowych substancji ułatwia ich badania naukowe pozwalając na szybkie wyznaczenie struktury
- Krystalizacja jest często stosowaną metodą oczyszczania substancji (wówczas nie zależy nam na monokryształach)

29