



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STĄŻEICA W KRAKOWIE

## NAUKA O MATERIAŁACH

### Wykład II: Monokryształy

JERZY LIS  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



AGH

### 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



www.rocks.com

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



AGH

### 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

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



## 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.**

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

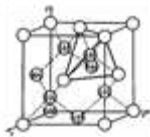
---



## 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

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



## 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.

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



## 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  $V_V$
- atom (jon) w niewłaściwym położeniu  $M_{M'} X_M$
- atomy (jony) w położeniach międzywęzłowych  $M_M X_X$
- defekty ładunków ( elektrony  $e^-$  i dziury  $h^+$  )

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

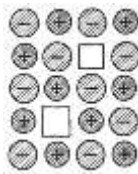
---



## Budowa kryształów rzeczywistych

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

Przykłady:



Defekt Schottkie'go



Defekt Frenkla

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



## 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.  $Fe_{1-x}S$  )

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

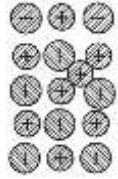
---

---

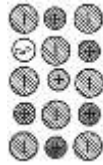
---



## Budowa kryształów rzeczywistych



defekt międzywęzłowy



defekt substytucyjny

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



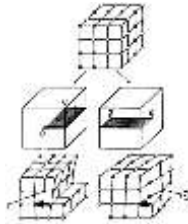
## Budowa kryształów rzeczywistych

### 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  $\vec{b}$

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



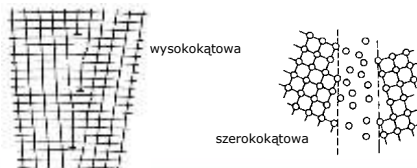
## Budowa kryształów rzeczywistych

### Defekty płaskie

granice kryształów – niskokątowe (wąskokątowe) i szerokokątowe, bliźniacze

błędy ułożenia

Defektami płaskimi są także zewnętrzne powierzchnie kryształu



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

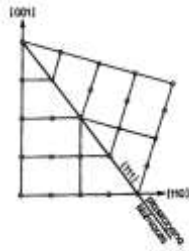
---

---

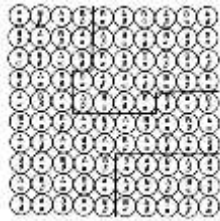
---



**Budowa kryształów rzeczywistych**



granica bliźniacza



błędy ułożenia

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

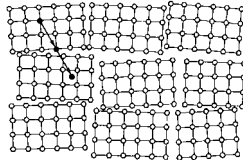
---



**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



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

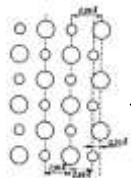
---



**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

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



## Budowa kryształów rzeczywistych

Jeżeli oznaczymy:

$n_k$  i  $n_p$  - liczbę sąsiadów jonów we wnętrzu i na powierzchni kryształu  
oraz  $u_k$  i  $u_p$  - energię wzajemnego oddziaływania jonu z sąsiadem

to:

$$n_k u_k > n_p u_p$$

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  $dy/dS = 0$ , to energia powierzchniowa równa się napięciu powierzchniowemu.

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy



## Budowa kryształów rzeczywistych

Przykłady wartości energii powierzchniowej kryształów

faza	Plaszczyzna 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

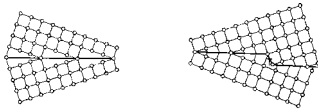
NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy



## 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 obniżyć m.in. zjawiska:

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

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy



## Otrzymywanie monokryształów



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

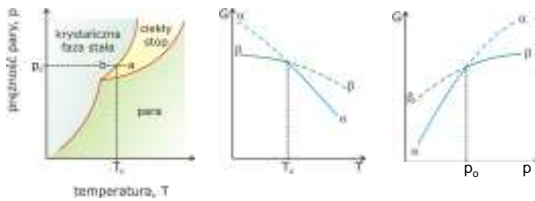
---

---



## Podstawy krystalizacji

### Warunki termodynamiczne



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

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---



## Podstawy krystalizacji

### Sila 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: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---



**Podstawy krystalizacji**

**Zarodkowanie**

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

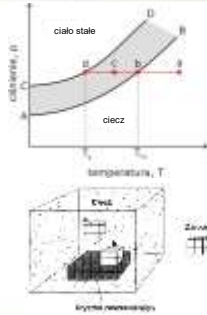
**Mikroobszary nowej fazy – zarodki**

$\Delta G_n$  - 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



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



**Podstawy krystalizacji**

**Zarodkowanie**

Dla zarodka kulistego

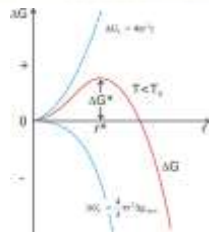
$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_{chem} + 4\pi r^2 \gamma$$

stąd wielkość zarodka krytycznego (zdolnego do wzrostu):

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

czyli:

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



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



**Podstawy krystalizacji**

**Zarodkowanie**

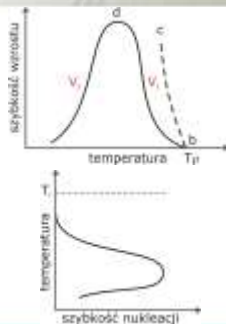
Ze wzrostem przechłodzenia maleje wielkość zarodka krytycznego, tj. łatwiej wytworzyć zarodek, który może samorzutnie rosnąć. Stąd szybkość tworzenia się zarodków  $V_1$  rośnie z przechłodzeniem:

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

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

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---





Podstawy krystalizacji

Kinetyka wzrostu kryształów

IZ – ilość zarodków WK – wzrost kryształów



Zarodkowanie homogeniczne i heterogeniczne

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



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.



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



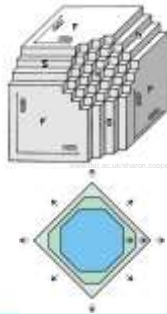
Podstawy krystalizacji

Kinetyka wzrostu 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

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

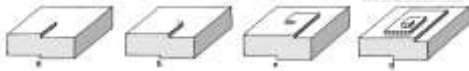
---



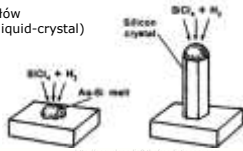
**Podstawy krystalizacji**

**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

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

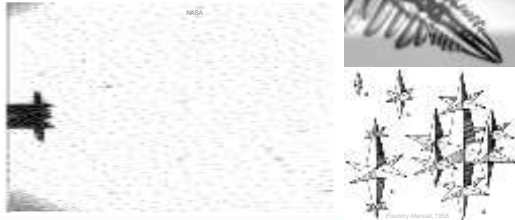
---



**Podstawy krystalizacji**

**Inne mechanizmy kontrolujące wzrost kryształów**

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



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



**Techniki otrzymywania monokryształów**

**Warunki wzrostu dużych kryształów:**

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



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

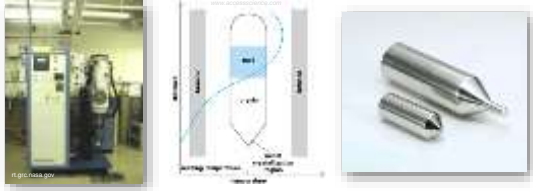
---



### Techniki otrzymywania monokryształów

Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

1. Tyglowe - Metoda Bridgmana



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

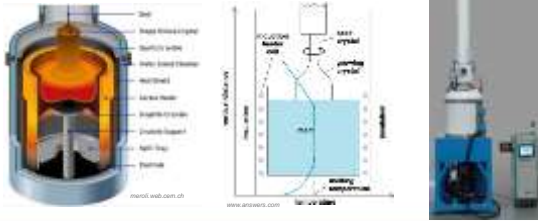
---



### Techniki otrzymywania monokryształów

Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

1. Tyglowe - Metoda Czochralskiego



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



### 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

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



## Techniki otrzymywania monokryształów

Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

### 1. Tyglowe - Metoda Czochralskiego



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

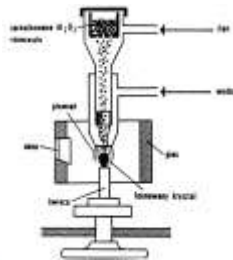


## Techniki otrzymywania monokryształów

Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

### 2. Beztyłowe - 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



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



## Techniki otrzymywania monokryształów

Metody otrzymywania monokryształów (wybrane przykłady):

### 2. Beztyłowe - Metoda Verneuil'a



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



## Nauka o Materiałach

### 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



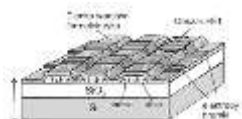
### Techniki otrzymywania monokryształów

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.

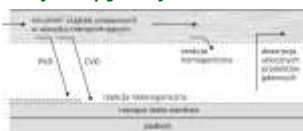
NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy



### 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"> <li>• parowania</li> <li>• sublimacji</li> <li>• rozpylania</li> </ul>	

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy



## Techniki otrzymywania monokryształów

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

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



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

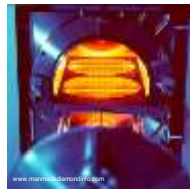
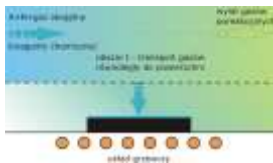
---

---



## 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

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



## 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 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)...

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

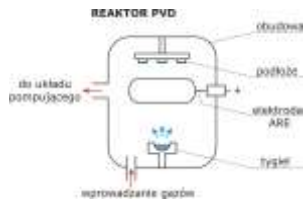
---

---



## Techniki otrzymywania monokrystalów

(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

NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokrystalizacja



## Właściwości i zastosowanie monokrystalów

### Cechy monokrystalów

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



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokrystalizacja



## Właściwości i zastosowanie monokrystalów

### Zastosowanie monokrystalów

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



NAUKA O MATERIAŁACH II: Monokrystalizacja



---

---

---

---

---

---

---

---