

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждения образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

РЕФЕРАТ

По дисциплине «Кристаллография»

На тему «Формы кристаллов. Реальные и идеальные кристаллы, особенности их строения. Оптические свойства кристаллов. Процесс объемной диффузии при росте кристалла.»

Работу выполнил(а):
Студент(ка) 3 курса группы 9041
Соловей Фаина Владимировна

Работу проверил(а):
Старший преподаватель
Шиманская Анна Николаевна

Минск 2026

Содержание

1 Идеальная и реальная форма кристаллов	3
2 Оптические свойства кристаллов и их применение	4
3 Процесс объемной диффузии при росте кристалла	8
Список используемой литературы	10

1 Идеальная и реальная форма кристаллов

Идеальная форма кристаллов является абстрактным геометрическим образом. Как известно, внутреннее строение и особенно форма реальных кристаллических индивидов всегда в той или иной степени отличаются от идеальных кристаллов. Идеальная форма кристалла определяется совокупностью элементов симметрии кристаллического многогранника, называемой видом симметрии. Существует 32 вида симметрии кристаллов, которые объединены в семь групп, называемых сингониями. Элементами симметрии являются центр инверсии (обозначает C или 1), плоскость симметрии (P или m), поворотные оси (L_2, L_3, L_4, L_6 или 2, 3, 4, 6) и инверсионные оси (L_4, L_6 или 4, 6) симметрии. Сингонии в свою очередь разделяются на три категории: низшую, среднюю и высшую. К низшей категории относятся: триклинная, моноклинная и ромбическая сингонии; к средней — тригональная, тетрагональная и гексагональная, к высшей — кубическая сингония.

Реальный кристалл

Всегда содержит различные дефекты внутренней структуры решетки, искажения и неровности на гранях и деформаций.

Каждый металл имеет свой вид кристаллической решетки. В реальных условиях не всегда кристаллическая решетка имеет правильное строение. На деле это выражается в том, что теоретическая прочность металлов всегда выше реальной, т. к. наличие дефектов в кристаллической решетке снижает прочность. Дефекты подразделяются на следующие типы:

Точечные или вакансии, представляющие собой свободные места в узлах кристаллической решетки, а также дислоцированные и примеси других атомов

а) вакансия (атом отсутствует);

б) примесный атом;

в) дислоцированный атом — линейный атом

- линейные или дислокации, представляющие собой нарушения кристаллического строения, связанные с отклонениями реальных кристаллов от идеального состояния и выражающиеся в смещении отдельных участков кристалла (рис. 5). Дислокации возникают в процессе кристаллизации, пластической деформации и т.д.

- поверхностные дефекты. Они чаще всего проявляются на границах зерен, где кристаллическая решетка бывает недостроенной.

- объемные — микротрещины, поры, различные включения. Они образуются в процессе кристаллизации, фазовых превращений, пластической деформации.

Наименее значимыми являются точечные деформации (в виду малости объемов искаженной решетки, точечные дефекты очень мало влияют на прочность металлов), наиболее значительными — объемные.

Всего известно 47 простых форм идеальных кристаллов. Из них 7 форм относятся к низшей категории сингоний, 25 — к средней категории, 15 — к кубической сингонии.

Как в природе, так и в технике правильные, идеально развитые кристаллические многогранники встречаются исключительно редко. Широко распространены искаженные формы. Отклонения от идеальных форм обусловлены неблагоприятными условиями кристаллогенезиса, особенно воздействием

градиента концентраций, температур, гравитационного и других полей, обуславливающих неравномерное питание растущего кристалла веществом. И. И. Шафрановский наиболее часто несовершенные формы кристаллов связывает с формированием реберных и вершинных простых форм и их комбинаций между собой с обычными гранными формами, что обеспечивает значительное разнообразие реальных искаженных форм кристаллов. Помимо обычных многогранников в реальных кристаллах широко распространены кривогранные, скелетные, дендритные, пойкилитовые и другие формы.

Скелет представляет собой трех- или двухмерный каркас (остов) кристалла, выросшего параллельно ребрам или вершинам воображаемого правильного многогранника. Скелетный рост очень распространен в технических материалах на первых стадиях кристаллизации вещества. В благоприятных условиях в дальнейшем при зарастании межреберных пустот скелетная форма инди вида преобразуется в плоскогранную. Типичные скелетные формы природных кристаллов: кристаллы льда (снежинки), плавающие «воронки» поваренной соли. В технике скелетные кристаллы характерны для продуктов парогазового синтеза (периклаз, цинкит, силикаты и др.).

Дендрит (в переводе с греч. – дерево) представляет собой расщепленный двух- или трехмерный скелетный кристалл с многочисленными изогнутыми отростками (субиндивидами). В связи со сложной изогнутостью ответвлений в процессе дополнительного роста (в отличие от скелета) дендрит может постепенно преобразоваться в поликристалл. Дендриты часто возникают при затвердевании вязких силикатных расплавов (магнетит, шпинель и другие минералы с высокой кристаллизационной способностью).

Пойкилит (в переводе с греч. – пестрый камень) является монокристаллом, содержащим многочисленные дисперсные включения инородного вещества, захваченного в процессе роста. Пойкилитовые формы характерны для кристаллов растворимых солей (кристаллогидратов), выросших из недостаточно чистых растворов (суспензий). Часто встречаются пойкилитовые формы кристаллизации легкоплавких соединений в дисперсной среде, содержащей твердые частицы тугоплавкой фазы.

2 Оптические свойства кристаллов и их применение

Прозрачность многих кристаллических материалов в видимой и невидимых областях спектра служит основанием для широкого применения их в оптике: из моно- и поликристаллических материалов изготавливают поляризаторы, призмы, окна различных приборов и установок, светопроводы. В ультрафиолетовой области широко применяют кубические ионные кристаллы NaCl, LiF, CaF₂, NaF, а также кварц, в инфракрасной — кварц (до длин волн 4 мкм), рубин и сапфир (до 6 мкм), NaCl, KCl, AgCl, TlCl—TlBr—TlI (до 30 мкм), алмаз (до 25 мкм), германий и кремний (до 25—30 мкм), CdS и ZnS (до 35—40 мкм), GaAs (до 15 мкм).

Характерные области поглощения в спектре каждого кристаллического вещества зависят от собственных частот колебаний частиц в структуре и, кроме того, от степени совершенства структуры и чистоты материала.

Многие диэлектрические кристаллы прозрачны в видимой области спектра, а также в инфракрасной и ультрафиолетовой в широком спектральном диапазоне. Обычно у диэлектрических кристаллов сравнительно небольшие значения показателей преломления, малые коэффициенты отражения. Оптические свойства диэлектрических кристаллов слабо зависят от температуры.

В технике очень широко используются особые оптические свойства диэлектрических кристаллов (двупреломление, электрооптический эффект, пьезооптический эффект), а также нелинейные оптические свойства.

Полупроводниковые кристаллы большей частью непрозрачны для волн в видимой и коротковолновой красной областях спектра, но многие из них хорошо пропускают волны из дальней инфракрасной области спектра. В отличие от диэлектриков у полупроводниковых кристаллов могут быть очень большие значения показателей преломления (до $n \approx 9$), а также очень сильна температурная зависимость оптических свойств.

Коэффициентом пропускания τ кристалла называется отношение интенсивности светового потока I , прошедшего через кристалл, к интенсивности падающего светового потока I_0 :

$$\tau = I / I_0.$$

Падающий поток должен быть монохроматическим, параллельным и направленным перпендикулярно плоскопараллельной пластинке кристалла. Обычно τ выражают в процентах

Пропускание зависит от длины волны падающего света. Свойства материала обычно характеризуют спектральным пропусканием, т.е. зависимостью.

Коэффициентом поглощения α называется отношение интенсивности светового потока, поглощенного кристаллом, к интенсивности падающего светового потока. Коэффициент поглощения тоже зависит от длины волны света.

Коэффициент отражения ρ , равный отношению интенсивности отраженного света к интенсивности падающего света, тоже зависит от длины волны. Эти три характеристики связаны между собой:

$$\alpha + \rho + \tau = 1.$$

Все они зависят еще и от степени поляризации падающего света, от качества обработки поверхности кристалла, а также от ориентировки кристалла и температуры.

Важнейшими оптическими характеристиками материалов являются их показатель преломления и дисперсия,

а также температурная зависимость коэффициентов пропускания и преломления. Дисперсия определяется как зависимость показателя преломления от длины волны.

Если $dn/d\lambda > 0$, дисперсия считается нормальной, если же $dn/d\lambda < 0$, то дисперсия аномальна. Кроме дисперсии показателей преломления наблюдаются также дисперсии двупреломления, угла оптических осей, оптического знака, ориентировки оптической индикатрисы. Иными словами, и форма, и ориентировка оптической индикатрисы (так же как и других оптических поверхностей) в кристалле меняются при изменении длины волны (частоты) падающего света.

Материалы, обладающие двупреломлением в инфракрасной области спектра, используются для изготовления интерференционно-поляризационных фильтров,

компенсаторов, оптических систем. Способность кристаллов по-разному поглощать свет с различными направлениями распространения и плоскостями колебаний называется плеохроизмом. Цвет сильно плеохроичных кристаллов (рубин, брукит) зависит от направления, в котором их рассматривают.

Очень сильно проявляется плеохроизм в кристаллах турмалина, где обыкновенный луч поглощается полностью в слое толщиной $\sim 0,2$ мм, а необыкновенный проходит без поглощения. Поэтому тонкая турмалиновая пластинка, действует поляроид, т. е. текстура из мелких одинаково ориентированных кристалликов, обладающих сильным плеохроизмом и, следовательно, пропускающих лишь один, полностью поляризованный луч. Так, поляроиды из герапатита полностью поляризуют свет с длиной волны от 0,4 до 0,8 мкм, т. е. почти во всей видимой области спектра. Существуют поляроиды и для ультрафиолетовой и инфракрасной областей спектра. Преимуществом поляроидов является возможность изготовления поляризатора практически любой площади, широкая апертура *, а также малый вес, компактность, относительная дешевизна. Поляроидные пленки обычно значительно поглощают и рассеивают свет, не стойки по отношению к нагреву.

Принцип устройства всех поляризационных призм из монокристаллов заключается в использовании явления двойного лучепреломления. Простейшая из таких призм — призма Николя, или николь. Призма Николя изготавливается из прозрачного кристалла исландского шпата (кальцита). Это кристалл тригональный, одноосный, оптически отрицательный, с очень сильным двойным лучепреломлением: $n_e = 1,486$, $n_o = 1,658$, $\Delta n = 0,172$.

Призма из исландского шпата распиливается, как показано на рис. 202, по направлению AB и склеивается канадским бальзамом, т. е. прозрачным клеем, у которого показатель преломления $n_{к.б} = 1,54$. Таким образом, $n_e < n_{к.б} < n_o$.

Естественный луч света, входя в призму Николя, испытывает двойное лучепреломление и разделяется на два луча — обыкновенный и необыкновенный; каждый из этих лучей линейно поляризован, плоскости их поляризации взаимно перпендикулярны. Дойдя до слоя канадского бальзама, т. е. среды с меньшим показателем преломления, обыкновенный луч испытывает полное внутреннее отражение и полностью отклоняется в сторону. Наоборот, необыкновенный луч, у которого $n_e < n_{к.б}$ проходит через слой канадского бальзама и распространяется дальше. Таким образом, николь пропускает один плоскополяризованный луч с интенсивностью, равной $\sim 1/2$ интенсивности падающего луча. Условие полного внутреннего отражения для обыкновенного луча выполняется лишь при определенных углах его падения на слой бальзама, поэтому апертура николя, т. е. допустимые значения угла падения лучей на николь, невелика — всего 28° ; лучи, падающие под углами больше 28° , не поляризуются полностью.

Принцип действия других монокристаллических поляризующих призм сходен с николем. Преимущества монокристаллических призм перед поляроидом — большая степень поляризации и большая интенсивность пропускаемого света, недостатки — меньшая апертура, значительно большая стоимость и ограниченность размеров кристалла.

Как диэлектрические, так и полупроводниковые кристаллы широко используются еще и в качестве материалов для оптических квантовых генераторов (ОКГ) — лазеров и для управления лазерным излучением.

Кристаллы, применяемые как материалы для оптических квантовых генераторов, — так называемые активные кристаллы, состоят из двух основных компонент: кристаллической основы и равномерно распределенных в ней атомов или ионов активатора, т. е. примеси, изоморфно замещающей ионы основы. Для полного изоморфного замещения радиус иона активатора должен быть близок к радиусу ионов основы. Основой служат прозрачные кристаллы, обычно бесцветные. Введение в них ионов активатора приводит к появлению областей избирательного поглощения света, в результате чего кристалл становится окрашенным. Так, ионы-активаторы хрома придают рубину красный цвет. Взаимодействие ионов-активаторов с электромагнитным полем кристаллической решетки создает изменение энергетических уровней атомов в кристалле-основе, в результате чего кристалл приобретает способность генерации излучения, необходимую для работы ОКГ.

Кристаллические материалы для ОКГ должны быть прозрачными, не поглощающими свет, оптически однородными. Кроме того, к ним предъявляются требования высокой твердости и прочности, механической однородности, минимальной дефектности структуры, термической и химической стойкости. Из кристаллов для ОКГ наибольшее применение имеют сейчас рубин $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, гранаты, в основном иттрий-алюминиевый $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, окислы редкоземельных элементов, фториды щелочноземельных металлов типа флюорита с редкоземельными активаторами и др. Из полупроводниковых кристаллов чаще всего используется для ОКГ арсенид галлия (структура типа сфалерита).

На рис. 203 показан особый случай дисперсии света, характеризующийся наличием в кристалле направлений волнового синхронизма. Здесь показано сечение поверхностей показателей преломления для кристалла дигидрофосфата калия (так называемого KDP): сферы для обыкновенной волны (n_o) и эллипсоида для необыкновенной волны (n_e). Как видно, в этом кристалле осуществляется редкий случай, когда для света от рубинового лазера ($\lambda = 0,69$ мкм)

показатель преломления обыкновенной волны $n^{(\omega)}$ на основной ω

частоте ω равен показателю преломления необыкновенной волны $n^{(2\omega)}$ на частоте 2ω , т. е.

т. е. на второй гармонике основной частоты. Поэтому в направлении OP под углом φ к оптической оси окружность пересекается с эллипсом, т. е. $n^{(\omega)} = n^{(2\omega)}$. Это и есть направление волнового синхронизма. Вдоль этого направления равны и скорости: $v^{(\omega)} = v^{(2\omega)}$.

Если на кристалл KDP в направлении OP падает плоская волна частоты ω от лазера, причем поляризация этой волны совпадает с поляризацией обыкновенной волны, то в кристалле возникает необыкновенная волна с частотой 2ω . Благодаря этому часть энергии падающей волны превращается в энергию необыкновенной волны, имеющей удвоенную частоту, причем на опыте во вторую гармонику удается преобразовать более 20% энергии падающей волны.

Таким образом, если в кристалле выполняется условие волнового синхронизма, то кристалл может служить эффективным преобразователем света одной частоты в свет с удвоенной частотой; так, например, излучение лазера с длиной волны $\lambda = 1,058$ мкм, приходящейся на невидимую инфракрасную область спектра, можно преобразовать в свет с длиной волны $\lambda = 0,529$ мкм, находящейся в зеленой части видимого диапазона.

В некоторых кристаллах удастся наблюдать генерацию третьей и даже четвертой гармоник.

Явление волнового синхронизма имеет огромное практическое значение в нелинейной оптике. Нелинейные оптические свойства кристаллов используются для модуляции и управления лазерным пучком. Из таких кристаллов широко применяются сейчас *KDP*, *ADP*, ниобат лития, ниобат бария-натрия, прустит, пираргирит и др.

3 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.

В кинетической области преимущественно растут сингулярные грани при малой их дефектности, а также все грани в присутствии активных примесей

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.

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.

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.

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 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Список используемой литературы

1. Алявдин, В. Ф. Краткий курс кристаллографии / В. Ф. Алявдин, И. И. Шафрановский. – М: Высшая школа, 1984. – 118 с.
2. Торопов, Н. А. Кристаллография и минералогия / Н. А. Торопов, Л. А. Булак. – Л.: Издательство литературы по строительству, 1972. – 352 с.
3. Егоров-Тисменко, Ю. К. Кристаллография / Ю. К. Тисменко, Г. П. Литвинская, Ю. Г. Загальская. – М.: Издательство Московского университета, 1992. – 287 с.
4. Гумилевский, С. А. Кристаллография и минералогия / С. А. Гумилевский, В. М. Киршон, Г. П. Луговской. – М: Высшая школа, 1972. – 277 с.
5. Гусев, Э. Б. Практическое руководство по кристаллографии и кристаллохимии. Методы описания кристаллических структур / Э. Б. Гусев, К. М. Маркович. – М: Металлургия, 1985. – 167 с.
6. Жарский, И. М. Теория и методы выращивания монокристаллов / И. М. Жарский, А. Н. Мурашкевич. – Минск: БГТУ, 2010. – 213 с.
7. Урусов, В. С. Теоретическая кристаллохимия / В. С. Урусов. – М: Изд-во Московского университета, 1987. – 272 с.
8. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М.: Высшая школа, 1984. – 375 с.