

УДК 548.52/.2

СВЯЗЬ ОГРАНЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ С МЕХАНИЗМОМ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

П. П. Федоров*, академик РАН В. В. Осико

Поступило 26.06.2019 г.

Наблюдаемое образование нано- и микрокристаллов, лишённых огранки, в низкотемпературных процессах их формирования может быть связано с реализацией неклассического механизма роста кристаллов путём агрегации и ориентированного сращивания частиц.

Ключевые слова: флюорит, кристалл, механизм образования, ограничение, агломерация.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524883253-255>

В последние годы в связи с развитием новых экспериментальных методик стало очевидным, что при образовании кристаллов, особенно на наноуровне, широко распространён неклассический механизм роста, реализующийся в результате агрегации и ориентированного сращивания частиц (ОСЧ) (oriented attachment growth) [1–4]. В зарубежной литературе открытие механизма ОСЧ зачастую связывают с работой [5], хотя в действительности соответствующие концепции (например, концепция микроблочного роста) неоднократно формулировались ещё в XIX–XX вв. на основе ростовых экспериментов, геологических наблюдений [6], данных по массовой кристаллизации, синтезу катализаторов и фотографических материалов. Соответствующие работы отечественных, а также французских, японских и болгарских исследователей суммированы в обзоре [2].

В настоящее время накоплен большой фактический материал по наблюдению процессов сращивания объёмных частиц с образованием монокристаллов, однако существует дефицит теоретического описания соответствующих процессов. В целом неклассический механизм образования кристаллов реализуется в низкотемпературных процессах в области малых размеров частиц и при больших величинах движущих сил процессов кристаллизации (в частности, при высоком пересыщении), особенно при образовании кристаллов в результате химических реакций.

Существование неклассического механизма роста получило прямые подтверждения с развитием высокоразрешающей электронной микроскопии, особенно *in situ* (так называемая 4D-электронная микроскопия). Соответствующие исследования требуют наличия современного дорогостоящего обо-

рудования, а также аккуратности в интерпретации результатов наблюдений, так как процессы разрушения кристаллов под действием электронного пучка можно принять за картины образования кристаллов из отдельных частиц.

Целью данной работы является указание простого критерия, позволяющего интерпретировать ростовой эксперимент как свидетельство формирования кристаллов в результате неклассического механизма их образования.

Огранка кристаллов, как следует из теоремы Кюри–Вульфа, является следствием стремления системы к минимуму энергии [7]. Бартон и Кабрера [8] обосновали существование фазового перехода потери огранки кристаллов при повышении температуры вследствие развития дефектной структуры поверхности. Вопрос разобран, например, в работах [9, 10]. Известен критерий Джексона $\Delta H/kT$ (где ΔH – энтальпия кристаллообразования при температуре T , k – постоянная Больцмана), определяющий наличие гладкой или шероховатой поверхности кристалла в процессе выращивания. В частности, кристаллы с низкой энтропией плавления лишены огранки при прямом выращивании из расплава. Однако при понижении температуры выращивания огранка появляется.

Ярким примером этого являются кристаллы со структурой флюорита (CaF_2). Кристаллы этого семейства характеризуются низкими энтропиями плавления. Причиной этого является разупорядочение анионной подрешётки при температуре около $0,7 T_{\text{пл}}$ (плавление подрешётки) [11]. Для CaF_2 $T_{\text{пл}} = 1691$ К, энтальпия плавления $7,1$ ккал/моль, энтропия плавления $4,2$ ккал/моль К, величина $\Delta H/kT = 2,1$.

Выращивание монокристаллов флюорита как чистых, так и легированных, в первую очередь ионами редкоземельных элементов, изучена детально вследствие важности соответствующих материалов

Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской Академии наук, Москва

*E-mail: ppfedorov@yandex.ru



Рис. 1. Друза природных кристаллов флюорита.

для фотоники [12]. При выращивании монокристаллов CaF_2 из расплава ограничение не имеет места, что соответствует критерию Джексона. Однако при природном кристаллообразовании флюорита из гидротермальных растворов ($T \sim 500$ K) наблюдается огранка кристаллов (рис. 1).

Низкотемпературный синтез нано- и микрокристаллов флюорита тщательно исследован с точки зрения синтеза люминесцентных материалов [13]. Обнаружено, что при осаждении кристаллов из водных растворов при комнатной температуре ($T \sim 300$ K) ограничение не наблюдается. При использовании фтороводородной кислоты в качестве фторирующего агента образуются коллоидные растворы наночастиц. Соответствующие частицы имеют округлую форму и лишены огранки (рис. 2). Аналогичная картина наблюдается и при синтезе микропорошков из раствора в расплаве нитрата натрия (рис. 3).

Таким образом, экспериментальные данные вступают в противоречие с теоретическими представлениями. Для объяснения этого можно предположить, что в тех случаях, когда низкотемпературная кристаллизация не даёт ограничения, рост кристаллов происходит путём агломерации и сращивания мелких частиц. Это соображение может быть простым критерием выявления в эксперименте процессов неклассического роста кристаллов.

Заметим, что обратное утверждение не всегда справедливо (критерий лишён обратной силы): кристаллы, образованные по неклассическому механизму сращивания индивидов, могут приобретать ограничение при изживании дефектов на финальной стадии формирования.

Благодарности. Авторы признательны М.Н. Маяковой и А.А. Александрову за синтез нано- и микро-

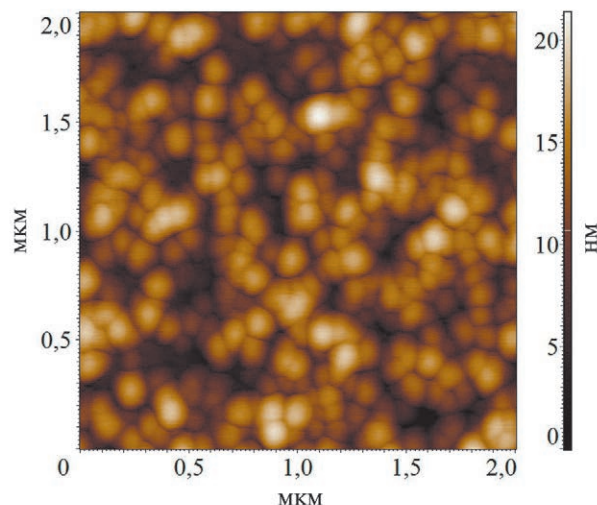


Рис. 2. Атомно-силовая микроскопия. Наночастицы флюорита, синтезированные путём осаждения из водного раствора нитрата кальция под действием фтороводородной кислоты (синтез М. Маяковой). Подложка — скол монокристалла CaF_2 .

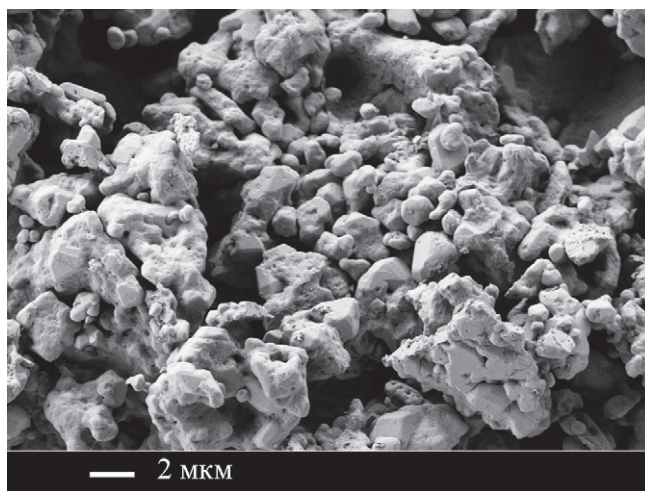


Рис. 3. Микрочастицы флюорита, синтезированные из расплава нитрата натрия при 300°C [15].

рочастиц флюорита, Р.В. Гайнутдинову и А.Е. Баранчикову за проведение атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии соответственно.

Источник финансирования. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18–29–12050–мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.К., Федоров П.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 12. С. 1204–1222. <https://doi.org/10.1070/RCR4453>
2. De Yoreo J.J., Gilbert P.U.P.A., Sommerdijk N.A.J.M., Penn R.I., et.al. // Science. 2015. V. 349. aaa6760-1–aaa6760-8.

3. Федоров П.П., Иванов В.К., Осико В.В. // ДАН. 2015. Т. 465. № 3. С. 290–292. <https://doi.org/10.1134/S1028335815110105>
4. Sushko M.L. // J. Mater. Res. 2019. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.151>
5. Penn R.L., Banfield J.F. // Science. 1998. V. 281. P. 969.
6. Юшкин Н.П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар: Изд. Ин-та геологии КФ АН СССР, 1971.
7. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 408 с.
8. Barton W.K., Cabrera N. Discussions of the Faraday Society. № 5. Crystal Growth. 1949. P. 33–39.
9. Андреев А.Ф. // ЖЭТФ. 1981. Т. 80 (5). С. 2042–2052.
10. Марченко В.И. // ЖЭТФ. 1981. Т. 81 (3). С. 1141–1144.
11. Федоров П.П. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 2. С. 365–367.
12. Wilke K.-Th. Kristallzüchtung, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. B., 1973.
13. Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. // J. Fluorine Chem. 2011. V. 132 (12). P. 1012–1039. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.06.025>
14. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М. Н., Воронов В.В., Ермаков Р.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В. // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1604–1610. <https://doi.org/10.1134/S003602361110007X>
15. Fedorov P.P., Mayakova M.N., Alexandrov A.A., Voronov V.V., Kuznetsov S.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // Inorganics. 2018. V. 6 (2). P. 38–55. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020038>

CONNECTION OF CRYSTAL FACETING WITH THE MECHANISM OF ITS FORMATION

P. P. Fedorov, Academician of the RAS V. V. Osiko

General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Received June 26, 2019

The observed formation of nano- and microcrystals devoid of faceting in low-temperature processes of their formation can be associated with the implementation of a non-classical crystal growth mechanism by aggregation and oriented splicing of particles. The observation is illustrated on CaF₂ examples.

Keywords: fluorite, crystal, formation mechanism, faceting, agglomeration.