

## **2. ПРОЦЕСИ КРИСТАЛИЗАЦИЈЕ**

Кристализација подразумева процес настајања уређеног чврстог стања неке супстанце из неког другог стања које није уређено, под дејством привлачних кохезионих сила. Процес кристализације може да се одвија спонтано у природном амбијенту када се створе повољни услови, а може да буде и вештачки изазван. Данас су познате многе методе добијања кристала различитих облика и димензија, било да се ради о лабораторијским истраживањима или индустријским методама.

Још је у 17. веку Роберт Бојл (R. Boyle) испитивао везу облика кристала и услова кристализације, док је Левенхук (A. V. Leeuwenhoek) проучавао формирање кристалних клица и раст кристала из раствора. Први успешно изведени експерименти, који су обезбедили добијање монокристала значајних димензија, извршени су у Санкт Петербургу почетком 19. века. Може се сматрати да је индустријско добијање кристала започело Вернејевим (A. Verneuil) експериментима<sup>1</sup> у којима је 1891. године синтетизован рубин из растопа.

У савременој индустрији могуће је под оптималним условима добити релативно велике монокристале који налазе примену у науци и техници. На тај начин се синтетишу монокристали типа NaCl, LiF, SiO<sub>2</sub> итд. који служе за израду оптичких сочива и призми, затим специфични монокристали са изразито пиезоелектричним својствима, фероелектрични кристали, као и полупроводнички монокристали. Без обзира на велики број метода и техничких решења за добијање монокристала, теорија раста кристала и даље представља актуелан проблем савремене науке и технике.

### **2.1. ФАЗЕ И ФАЗНИ ДИЈАГРАМИ**

Уколико се нека супстанца налази у чврстом агрегатном стању, она може задржати свој облик све док се притисак  $p$  и температура  $T$  мењају

---

<sup>1</sup>Auguste Victor Louis Verneuil (1856-1913.), француски хемичар који је познат по открићу првог комерцијално одрживог процеса за производњу драгог и полудрагог камења. Велику примену, и у данашње време, има Вернејева метода за добијање монокристала из растопа, која се користи као један од јефтинијих начина добијања вештачког рубина и сафира, о чему ће касније бити више речи.

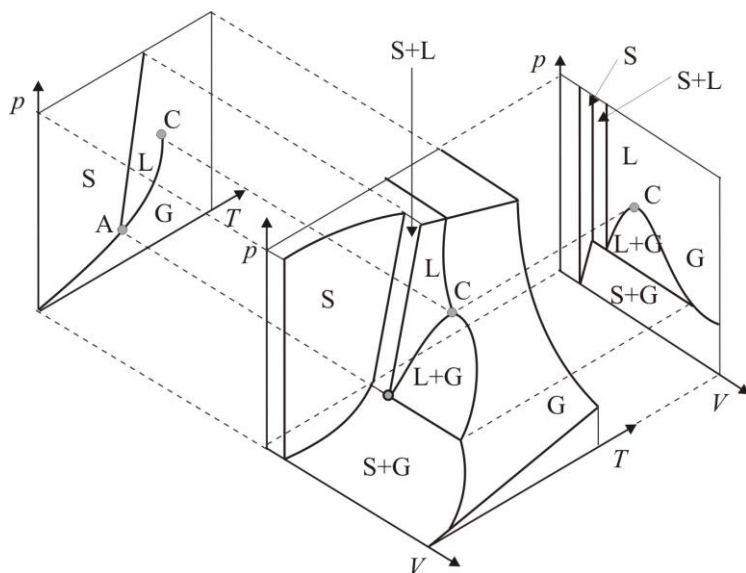
у одређеним границама. Ради једноставности, претпоставимо да је притисак константан  $p = const$ , а да температура расте. При одређеној температури доћи ће до промене агрегатног стања, наиме супстанца се топи и прелази у течно агрегатно стање. То значи да вредност температуре, у овом случају, одређује у ком ће се стању појавити одређена супстанца. Температура одређује и величину запремине  $V$  система и у случају да се ради о истом или промењеном агрегатном стању.

Слично разматрање важи и за притисак, тако да се притисак и температура могу означити као параметри који одређују стање система. Дакле запремина једног система одређена је овим параметрима и релација типа

$$V = V(p, T) \quad (2.1)$$

дефинише стања система и назива се једначина стања. Дакле, у термодинамичком смислу, систем карактеришу три параметра  $p$ ,  $V$  и  $T$ , а њихове вредности одређују да ли је систем у равнотежи или не.

У тродимензионалном простору, који је задат преко координатног система дуж чијих се оса наносе вредности  $p$ ,  $V$  и  $T$ , свака тачка система може се представити са три координате  $(p, V, T)$ . Стања једног система могу се повезати са разним тачкама овог простора, тако да тачке које описују различита стања датог система образују одређено геометријско место тачака у простору стања. Ова геометријска места представљају површи сложеног облика, као што је приказано на слици 2.1.



Слика 2.1. Шематски приказ стања система у  $pVT$  простору.

На површи постоји више области које су раздвојене линијама. Могу се уочити области у којима постоји само једно стање, чврсто- $S$  (solid), течно- $L$  (liquid) или гасовито- $G$  (gas). Међутим, постоје и прелазне области у којима се јављају мешовита стања, чврсто-течно ( $S-L$ ), течно-гасовито ( $L-G$ ) и чврсто-гасовито стање ( $S-G$ ). Притисци и температуре, који одговарају овим областима, одређују таква стања система у којима он постоји у два различита облика. У прелазним областима, два различита агрегатна стања налазе се у термодинамичкој равнотежи и могу трајно да постоје једно поред другог. На слици су означене и тројна тачка  $A$ , као и критична тачка  $C$ , о којима ће касније бити више речи.

Често се упоредо са појмом агрегатно стање, користи појам фаза супстанције. Зато је и појам фазног прелаза најчешће везан за прелаз из једног агрегатног стања у друго. Под фазом подразумевамо део система који је хомоген по хемијском саставу и физичким особинама и одвојен од других делова система добро израженим граничним површинама.

Дакле, систем је скуп који чине, на пример, чврста фаза (кристал) и нека друга фаза (околина) уколико имају додирних граница, док су компоненте независни делови система преко којих се може изразити састав фазе система.

Ако се број компонената у неком систему означи са  $n$ , а број фаза са  $K$ , веза између њих се може дати преко тзв. правила фаза. Правило фаза гласи: број фаза које се налазе у равнотежи је мањи или једнак од броја компоненти увећаним за 2, односно:

$$K \leq n + 2 \quad (2.2)$$

Уколико се уведе број степени слободе  $f$ , који представља број променљивих величина које се могу произвољно мењати у систему, онда правило фаза може бити изражено на следећи начин:

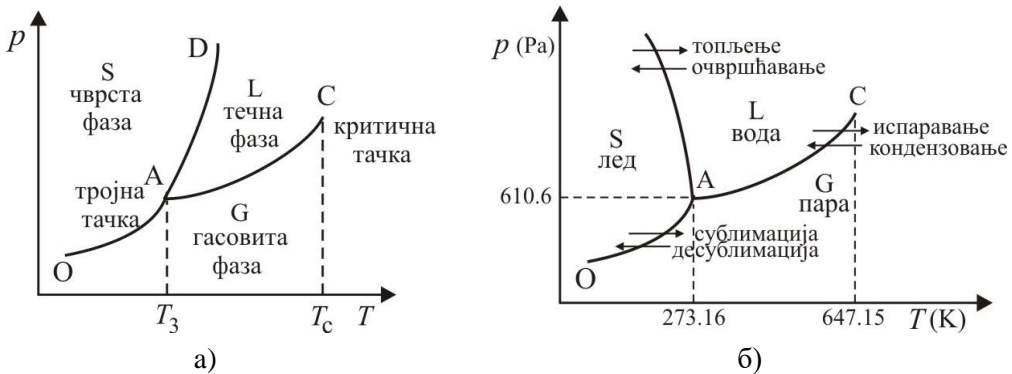
$$f = n + 2 - K \quad (2.3)$$

односно, број степени слободе је за 2 већи од разлике броја компонената и броја фаза.

### 2.1.1. Фазни дијаграми

Разматрања фаза и равнотежа фаза могу се поједноставити уколико се од слике површи  $V = V(p, T)$  пређе на дијаграме стања или фазне дијаграме, који се добијају када се ова површ пројектује на координатне равни  $pT$ , односно  $pV$ . Много чешће се користе  $pT$  дијаграми који имају једноставан облик.

На слици 2.2.а) приказан је  $pT$  фазни дијаграм једнокомпонентног система, који има три фазе: чврсту- $S$ , течну- $L$  и гасовиту- $G$ . Унутар сваке фазне области систем је двоваријантан, односно могу се независно мењати температура и притисак, а да фаза остане непромењена. На граничним подручјима (линије  $OA$ ,  $AC$  и  $AD$ ) могу постојати истовремено две фазе уз моноваријантан однос параметара, односно свакој вредности температуре одговара само један притисак. Изузетак је тројна тачка  $A$ , где истовремено егзистирају све три фазе, али је она непроменљива карактеристика система и одликује је одсуство степени слободe ( $f = 0$ ).



Слика 2.2. а) Фазни дијаграм једнокомпонентног трофазног система,  
б) фазни дијаграм воде при релативно ниским притисцима.

Пре анализе фазних дијаграма неопходно је дефинисати карактеристичне величине:

**Крива напона паре  $AC$** , односно крива тачке кључања, представља криву линију у чијим тачкама постоје услови равнотеже течности и паре.

**Крива сублимације  $OA$**  представља криву линију у чијим тачкама постоје услови равнотеже чврсте фазе и паре.

**Крива топљења  $AD$**  представља криву линију у чијим тачкама постоје услови равнотеже чврсте фазе и течности.

**Тројна тачка  $A$**  је тачка у пресеку три криве линије која дефинише температуру на којој су све три фазе: чврста, течна и гасовита у равнотежи.

**Критична температура  $T_c$**  је температура у **критичној тачки  $C$**  при којој долази до изједначавања густине течне и парне фазе и изнад које постоји само једна, гасовита фаза (за воду  $T_c = 374$  °C,  $p = 22$  МПа).

**Тачка кључања  $T_k$**  представља температуру при којој долази до изједначавања напона паре са спољашњим притиском. У употреби су две различите вредности тачке кључања, а то су нормална и стандардна тачка кључања.

**Нормална тачка кључања**  $NT_k$  је температура при којој се напон паре изједначава са спољашњим притиском од 1 atm ( $p = 101.325$  kPa). За воду  $NT_k = 100.0$  °C.

**Стандардна тачка кључања**  $ST_k$  је температура при којој се напон паре изједначава са спољашњим притиском од 1 bar ( $p = 100$  kPa). За воду  $ST_k = 99.6$  °C.

Треба уочити да су стања приказаног једнокомпонентног система дуж крива испаравања, топљења и сублимације окарактерисана истим вредностима броја компонената, броја фаза и броја степени слободе. Односно,  $n = 1$ ,  $K = 2$  и  $f = 1$  дуж ових кривих. У тројној тачки стање система је окарактерисано следећим вредностима  $n = 1$ ,  $K = 3$  и  $f = 0$ .

На слици 2.2.б) приказан је фазни дијаграм воде при релативно ниским притисцима. И у овом случају се ради о једнокомпонентном систему који садржи три фазе: чврсту-лед, течну-вода и гасовиту-водена пара. На дијаграму се, такође, уочавају крива сублимације, крива испаравања, и крива топљења. Треба обратити пажњу на то да крива мржњења има негативан нагиб, што значи да пораст притиска доводи до опадања вредности тачке топљења леда. То уједно значи да вода спада у супстанце чија течна фаза има већу густину од чврсте. Тројна тачка за воду има следеће вредности температуре и притиска:  $T = 273.16$  K и  $p = 610.6$  Pa.

### 2.1.2. Фазни прелаз

Под фазним прелазима у једнокомпонентним системима подразумевају се физичке трансформације чистих супстанци. У фазне прелазе спадају:

- **топљење/мржњење** - прелаз између чврсте и течне фазе,
- **испаравање/кондензација**-прелаз између течне и гасовите фазе,
- **сублимација/депозиција**-прелаз између чврсте и гасовите фазе,
- **јонизација/дејонизација**-прелаз између гасовите фазе и плазме,
- **прелаз између две чврсте фазе** исте супстанце.

Да би се један фазни прелаз дефинисао неопходно је квалитативно и квантитативно утврдити која се физичка особина мења и на који начин. Фазни прелаз за које је карактеристично да притисак и температура остају непромењени у току трајања процеса, а да при том долази до промене унутрашње енергије система називају се фазни прелаз првог реда. У фазне прелазе другог реда убрајају се прелаз који се одигравају

без изотермне размене топлоте фазног прелаза, при чему нестаје нискотемпературна модификација коју карактерише већи степен уређености, а образује се мање уређена, или неуређена фаза. Појам уређености је вишезначан и може се односити не само на распоред атома у кристалној решетки, већ, на пример, на оријентацију магнетних момената атома (магнетни фазни прелаз).

### Еренфестова класификација фазних прелаза

Уобичајено је да се класификација фазних прелаза врши на основу понашања термодинамичке слободне енергије у функцији других термодинамичких променљивих како је предложио Еренфест<sup>2</sup>. Уколико се уведе појам тачке фазног прелаза  $T_C$ , у којој за систем постоји дисконтинуалност слободне енергије или дисконтинуалност извода слободне енергије, онда се фазни прелаз могу поделити на фазне прелазе првог и другог реда.

**Фазни прелаз првог реда** су прелаз у којима физичке величине које су изражене као први изводи слободне енергије по некој термодинамичкој променљивој, имају дисконтинуалност. Различити прелаз између чврсте, течне и гасовите фазе спадају у фазне прелазе првог реда, јер укључују дисконтинуалну промену у густини, која се дефинише као први извод слободне енергије у односу на хемијски потенцијал.

**Фазни прелаз другог реда** су прелаз у којима физичке величине дефинисане као други изводи слободне енергије имају дисконтинуалност (специфична топлота, магнетна суцептибилност итд.) уз услов да је латентна топлота једнака нули. У фазне прелазе другог реда спада, на пример, феромагнетни прелаз у материјалима, као што је гвожђе, где магнетизација која представља први извод слободне енергије по јачини примењеног магнетног поља непрекидно расте од нуле када температура пада испод Киријеве температуре, док се магнетна осетљивост, која се дефинише као други извод слободне енергије по јачини поља, мења дисконтинуално.

Оваква класификација по Еренфесту, у принципу, допушта и фазне прелазе трећег и виших редова. Иако корисна, показало се да класификација Еренфеста не може бити узета као потпуно тачан метод класификовања фазних прелаза, јер не узима у обзир случај када извод слободне енергије дивергира. Један од таквих примера је код

---

<sup>2</sup>Paul Ehrenfest (1880-1933), аустријски теоријски физичар, који је главни допринос дао у области статистичке механике, укључујући и теорију фазних прелаза.

феромагнетних фазних прелаза где топлотни капацитет тежи бесконачности.

### **Савремена класификација фазних прелаза**

И у савременој класификацији, фазни прелази се деле у две главне категорије, слично као код Еренфеста, и називају се такође фазни прелази првог и фазни прелази другог реда.

**Фазни прелази првог реда** су они који укључују латентну топлоту. Током таквих прелаза, систем или апсорбује или отпушта одређену (обично велику) количину енергије по запремини. Током овог процеса, температура система остаје константна иако се систему додаје топлота. Систем се налази у тзв. режиму мешовитих фаза у коме су неки делови система завршили фазни прелаз а други нису.

Најједноставнији примери фазног прелаза првог реда су топљење леда или кључање воде (вода не прелази одмах у пару, већ чини турбулентну мешавину течне воде и мехурића паре).

**Фазни прелази другог реда** се називају још и континуални фазни прелази. Феноменолошку теорију фазних прелаза другог реда дао је Лав Ландау (Lev Landau).

Примери фазних прелаза другог реда су феромагнетни прелази, суперпроводни прелази (за суперпроводник типа I фазни прелаз је другог реда при нултом спољашњем пољу, док за суперпроводник типа II фазни прелаз другог реда представља прелаз нормално стање-мешовито стање, као и прелаз мешовито стање-суперпроводно стање) итд.

### **Полиморфни фазни прелази**

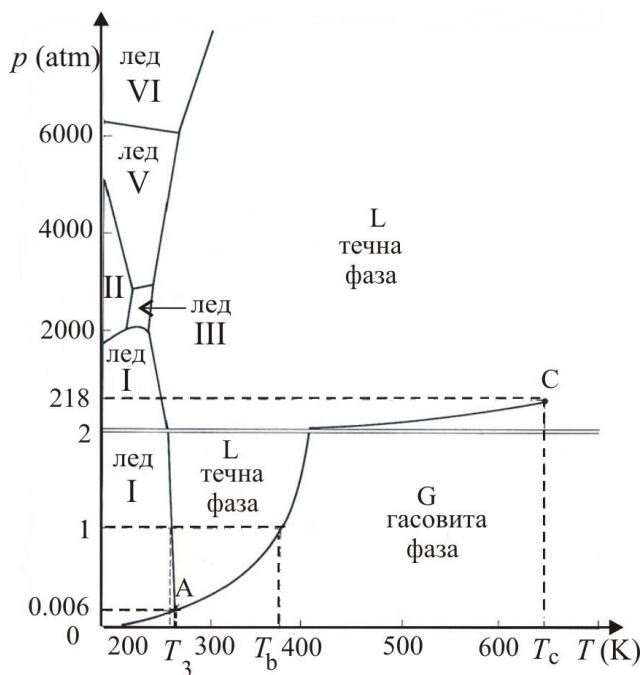
У областима које проучава физика кондензованог стања материје од посебног значаја су фазни прелази у оквиру исте фазе. На пример, ако се говори о прелазима у оквиру чврсте фазе, полиморфни прелази су типични прелази првог реда. Наиме, када се реализују прелази код којих фазе имају различите симетрије, немогуће је да се трансформација изврши континуално.

Уколико постоји могућност да се изврше прелази код којих се фаза са нижом симетријом садржи у фази са вишом, решење није једнозначно. У том случају, фазни прелаз другог реда може да карактерише ситуацију у којој се параметар уређења мења континуално, а прелаз првог реда када се параметар дисконтинуално мења. Прелази код којих се симетрија не мења могу бити и првог и другог реда, зависно од промене параметра уређења.

Када се ради о супстанцама које имају само једну чврсту односно течну фазу, онда се стања система могу приказати помоћу површи

приказане на слици 2.1. Међутим, неке супстанце се могу појавити у два или више кристалних облика. Када се ради о течним кристалима, такође постоје супстанце које могу да се појаве у различитим течностно-кристалним стањима. То указује на то да фазни дијаграми у општем случају могу да имају веома сложен облик.

На слици 2.3. приказан је фазни дијаграм за воду, који овај пут обухвата и област притисака од око  $(10^8 - 10^9)$  Pa и интервал нижих температура испод 200 K у којима се јављају полиморфне модификације леда (означене римским бројевима). Обични лед (лед I) кристалише у хексагоналном систему и као чврста фаза може постојати само при притисцима мањим од 2000 atm.



Слика 2.3. Фазни дијаграм воде у случају шире области притиска.

Променом притиска и температуре из течне фазе-воде се могу добити лед I, лед III, лед V, лед VI итд. На дијаграму није означена област постојања леда IV јер је ова модификација нестабилна, а може настати у подручју температура и притисака који одговарају области леда V. Лед II се не може добити из течне фазе, већ из неке од чврстих модификација (леда I, III, V или VI). На овом дијаграму има више тројних тачака. Постоје четири тројне тачке у којима су у равнотежи две чврсте и једна течна фаза, и још четири у којима су у равнотежи три чврсте фазе.



## 2.2. МЕТОДЕ КРИСТАЛИЗАЦИЈЕ

Уређено чврсто стање неке супстанце може се добити из неког другог уређеног или неуређеног стања у процесу кристализације уколико су остварени одређени услови. Након постизања оптималних услова процес кристализације се одвија спонтано при чему се стање уређује на начин који води до минимума потенцијалне енергије система.

Под системом се овде подразумева кристал са околином, где околину могу чинити различити конституенти или исти, али у стању које се разликује од чврстог (нпр. растоп, раствор, пара или гас). У зависности од међусобног односа потенцијалне енергије конституената (атома или молекула) у чврстој фази, чији је хемијски потенцијал  $\mu_{solid}$ , и потенцијалне енергије околине, чији је хемијски потенцијал  $\mu_o$ , може се предвидети у ком правцу ће се одвијати спонтани процес кристализације. На процес кристализације може се утицати деловањем на поједине параметре, чиме се може пореметити постојећа равнотежа, која ће поново бити успостављена у процесу кристализације или декристализације као последица промене концентрације конституената у околини кристала.

Систем је у равнотежи уколико конституенти у свим деловима система имају исту вредност потенцијалне енергије. Уколико су ове вредности различите систем се спонтано преуређује у зависности од односа потенцијалних енергија фазе и околине. Уколико је  $\mu_{solid} < \mu_o$  систем се преуређује у процесу кристализације, а у случају да је  $\mu_{solid} > \mu_o$  одвијаће се спонтана декристализација.

Промене у систему кристал-околина зависе од спољашњих параметара: притиска, температуре и запремине, као и од унутрашњих који су условљени особинама присутних атома. Кристално стање представља стање са најнижом потенцијалном енергијом, тако да је процес кристализације праћен ослобађањем топлоте, односно кристализација представља егзотермни процес. То значи да уз стабилне спољашње услове кристали показују велику стабилност и одсуство било какве тенденције да током времена мењају своју уређеност. У неким случајевима, у измењеним спољашњим условима кристали могу прећи у нову кристалну структуру са још нижом потенцијалном енергијом. То значи да идентични конституенти могу да формирају више алотропских модификација које се могу значајно разликовати по својим физичким особинама.

Током процеса кристализације веома је важна брзина раста кристала која одређује облик кристалног узорка. Тако, у процесу релативно споре кристализације настају монокристали, док у процесима релативно брзе

кристализације настају поликристали или кристални прах. Монокристали и поликристали разликују се по многим физичким особинама: механичким, оптичким, електричним, магнетним, дифузији, површинским карактеристикама итд. што утиче на могућност њихове разноврсне примене.

Данас постоји велики број технолошких поступака добијања кристала, али за све њих је заједничко да пре започињања процеса кристализације систем мора бити доведен у неравнотежно стање са карактеристикама презасићења. Из оваквог стања стабилно стање се постиже издвајањем чврсте фазе, односно кристализацијом. Презасићено стање најчешће се добија снижавањем температуре, повећањем притиска или повећањем концентрације додавањем супстанце.

Најчешћа класификација процеса кристализације је на: кристализацију из растопа, кристализацију из раствора и кристализацију из гасовите фазе. Овде ће, међутим, бити дата једна шира подела која је приказана у табели 2.1.

Табела 2.1. Процеси кристализације.

полазни систем	начин деловања	производ процеса
растоп	хлађење	чврста фаза <b>кристал</b>
раствор	хлађење-испаривање	
гасовита фаза	хлађење	
реакциони раствор	хемијска реакција	
електролитички раствор	електролиза	
аморфна фаза	девитрификација	

Дакле, кристал се у процесу кристализације може добити на један од следећих начина: хлађењем из растопа, хлађењем или испаривањем из раствора, хлађењем из гасовите фазе, хемијском реакцијом из раствора, електролизом из електролитичког раствора и девитрификацијом из аморфне фазе.

### 2.2.1. Кристализација из растопа

Процес добијања монокристала из течне фазе, генерално, састоји се од формирања монокристалне клице и раста монокристала из клице. Клица може да настане и да се касније развија уколико су димензије спонтано образоване клице веће од неке критичне  $r > r_k$ , јер би у супротном настала

клица почела да се смањује све док се потпуно не раствори у течnoj фази. Најзначајнији фактори који утичу на процес добијања монокристала су: температура потхлађења, време за које атоми дифундују из течне фазе до монокристала и температурски градијент на површини која раздваја чврсту од течне фазе.

- **Температура потхлађења** утиче на критичне димензије клице. У реалним условима процес кристализације се одвија само онда када је течност охлађена испод равнотежне температуре  $T_{kr}$ . Температурна разлика између равнотежне температуре кристализације  $T_{kr}$  и температуре на којој се образују прве клице чврсте фазе (стварна температура кристализације  $T_c$ ) које даље могу да расту, назива се степен потхлађења  $\Delta T$ . Наиме, са порастом потхлађености јавља се велики број монокристалних клица које током даљег раста образују поликристални материјал. За формирање једне велике клице из које ће настати монокристал неопходна је минимална потхлађеност.

- **Време** које је потребно да атоми течне фазе дифундују до одговарајућег места у кристалу је такође важан фактор који утиче на формирање монокристала. Ово време је често веома кратко и није ограничавајући фактор за раст монокристала али може да има знатан утицај на расподелу примеса у кристалу.

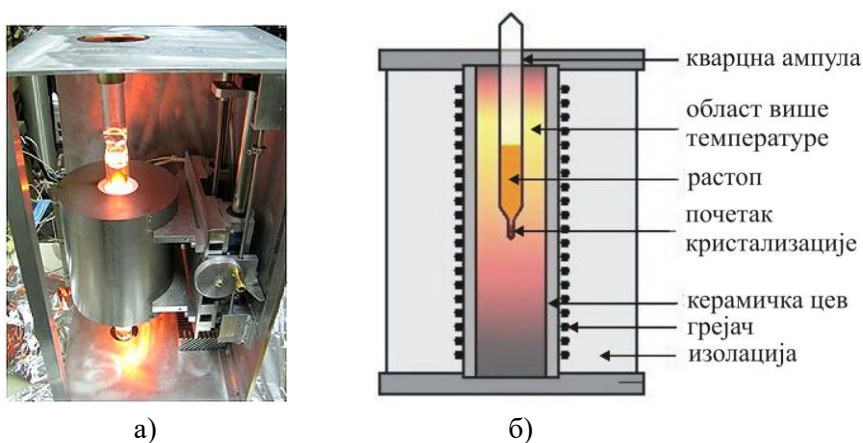
- Уколико је **температурски градијент** на површини између чврсте и течне фазе једнак нули постиже се оптимална брзина раста монокристала. У том случају ће брзина раста монокристала бити обрнуто сразмерна полупречнику монокристала. То значи да за добијање монокристала већег полупречника треба обезбедити његов спорији раст.

Кристализација из растопа се углавном користи код неорганских материјала, посебно код метала. Систем се доводи до презасићења потхлађивањем течне фазе и снижавањем температуре до вредности која одговара тачки топљења, стварају се услови за почетак кристалizacionог процеса. Добијање значајних монокристала је веома деликатна процедура јер ови материјали имају јако изражену склоност да кондензују у поликристалном облику.

Постоји пуно различитих техничких решења за добијање монокристала из растопа, али се сва она могу, на основу њихових принципијелних сличности, сврстати у неколико метода. Најзаступљеније методе су: Брицмен-Стокбаргерова метода (P.W. Bridgman, D.S. Stockbarger), метода Чохралског (J. Czochralski), метода Вернеја (A. Verneuil), метода Киропулоса (S. Kurogoulos), метода лебдеће зоне, метода пливајуће зоне и метода са носачем растопа.

### Добијање монокристала методом Брицмен-Стокбаргера

Брицмен-Стокбаргера метода је један од најједноставнијих и најјефтинијих поступака за добијање монокристала. На слици 2.4. дат је шематски приказ попречног пресека Брицменове пећи. Уређај се састоји од пећи са грејачем и система за регулисање брзине померања ампуле. Ампула се израђује најчешће од кварца или пајрекс стакла у зависности од температуре топљења материјала. Са унутрашње стране се превлачи танким слојем угљеника како не би дошло до квашења ампуле растопљеним материјалом. Након тога ампула се пуни материјалом, вакуумира на притисак мањи од  $10^{-3}$  Ра и затапа. Ампула је са доње стране конусног облика како би се лакше формирала клица.



Слика 2.4. Добијање монокристала Брицмен-Стокбаргеровом методом:  
а) фотографија уређаја, б) шематски приказ.

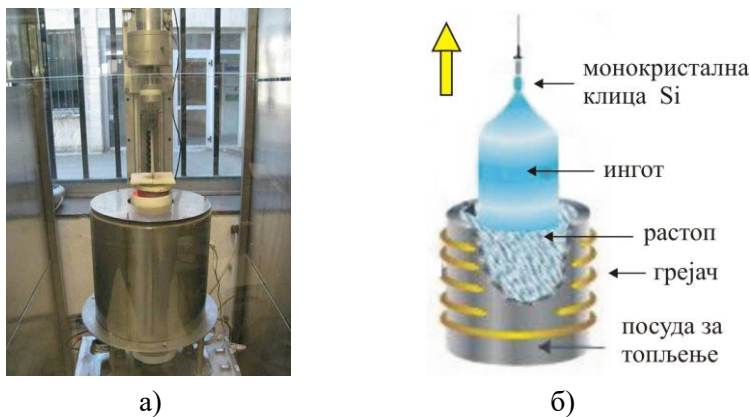
Овако припремљена ампула се загрева постепено, уколико се ради о материјалима који имају висок напон паре, како не би дошло до пуцања ампуле. Затим се након топљења припремљеног материјала у ампули и достизања одговарајуће температуре, ампула лагано спушта (брзином од  $0.8 \cdot 10^{-3}$  m/h ) помоћу система за регулисање брзине. Спуштањем ампуле у хладнији део пећи долази најпре до кристализације у суженом делу ампуле, при чему се формира монокристална клица на којој и остали део материјала из ампуле кристалише и прелази у монокристал.

Температурски градијент се постиже тако што се пећ састоји из два одвојена дела: горњег у коме је температура за  $(50 - 80) ^\circ\text{C}$  изнад тачке топљења материјала у ампули и доњег у коме је температура  $(50 - 80) ^\circ\text{C}$  испод тачке топљења. Преношење топлоте из једног дела у други је онемогућено специјалним прстеном који уједно и повећава температурски градијент између независних делова пећи.

Брицмен-Стокбаргерова метода се користи за добијање монокристала  $As$ ,  $Ag$ ,  $LiI$ ,  $SiAs$ ,  $SnAs$ ,  $LaCl_3$ ,  $Ag_6Ge_{10}P_{12}$ ,  $AuTe_2$ ,  $CsMnBr$  итд. Овај метод је најзаступљенији начин добијања одређених полупроводничких кристала (нпр. галијум арсенид), које је много теже добити методом Чохралског.

### Добијање монокристала методом Чохралског

Метода Чохралског се најчешће користи за добијање полупроводничких монокристала. Уређај се састоји од коморе у којој се налази посуда са растопом одговарајућег материјала и држач са монокристалном клицом који може да ротира и да се помера дуж вертикалне осе коморе (слика 2.5.). Одабрани материјал за израду монокристала се стави у посуду која се затвара у посебну комору и изолије од атмосфере. Затим се кроз комору пропушта инертни гас којим се систем испире око 30 минута. Након тога посуда се загрева како би се материјал истопио и довео до температуре за  $(10 - 15)^\circ C$  изнад температуре његове кристализације.



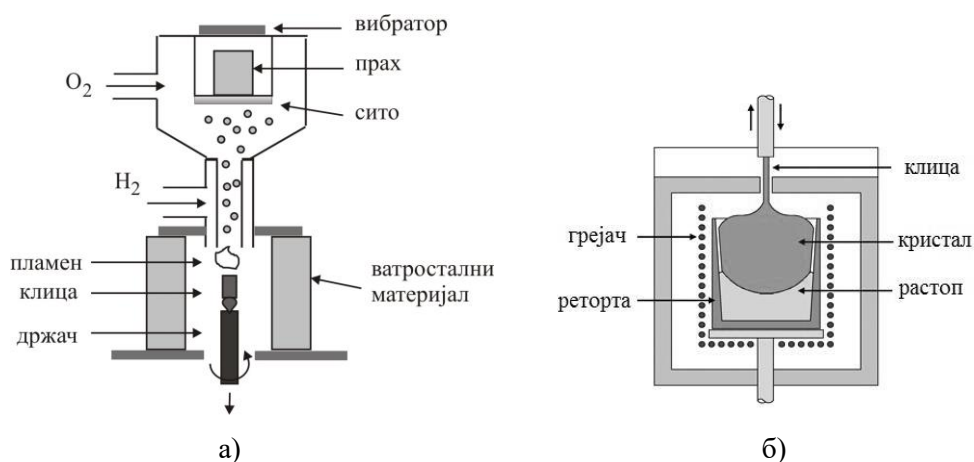
Слика 2.5. Добијање монокристала методом Чохралског: а) фотографија уређаја, б) шематски приказ.

Клица се затим урони у растоп уз истовремено ротирање и клице и посуде како би се обезбедила равна површина на граници између чвсте и течне фазе, концентричан раст кристала и равномерна расподела температура растопа. Раст монокристала започиње извлачењем клице навише одређеном брзином која зависи од врсте материјала и износи од  $(0.7 - 3) \cdot 10^{-3} \text{ m/min}$ . На клици се из растопа формира монокристал исте оријентације као и клица. Обично је клица много мањег пречника од жељеног пречника монокристалне шипке. На овај начин могу се добити монокристалне шипке полупречника  $2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ .

Убацивањем одговарајућих примеса у растоп могуће је извршити допирање полупроводничких монокристала. Осим полупроводничких монокристала методом Чохралског могу се добити и неки феромагнетни, као и већи број диелектричних монокристалних материјала. Делови кристала који су добијени методом Чохралског често се користе као клице за добијање монокристала методом лебдеће зоне.

### Добијање монокристала методом Вернеја

Вернејева метода је веома једноставна, али не и често коришћена метода за добијање монокристала из растопа. Уређај се састоји од система за померање држача на који се ставља монокристална клица, посуде са вибратором и ситом кроз које се пропушта материјал у праху и пламеника који делимично растапа прах материјала (слика 2.6.а).



Слика 2.6. Шематски приказ уређаја за добијање монокристала:  
а) методом Вернеја, б) методом Киропулоса.

Кристални прах пада постепено пролазећи кроз пламен који је подешен тако да прах у стопљеном стању доспева на носач монокристала који започиње да расте. При томе се носач спушта одговарајућом брзином од око  $(10 - 20) \cdot 10^{-3} \text{ m/min}$ . Веома је важно да хлађење растопљеног праха буде споро како би се добио монокристал, јер нерастопљени део праха има лошу топлотну проводност. Занимљиво је поменути да су силе површинског напона одговорне за одржавање растопа на врху монокристала.

Ова метода се најчешће примењује код материјала чија је тачка топљења изузетно висока  $T_m > 2000^\circ\text{C}$ . Предност Вернејеве методе је и у томе да растопљени прах није у контакту са посудом чиме се смањује контаминација материјала.

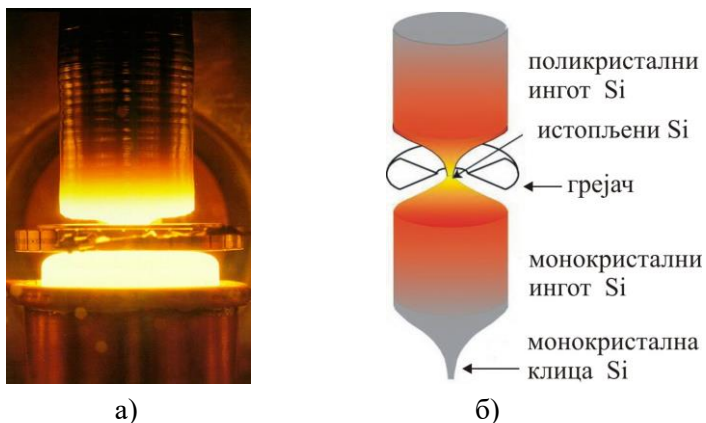
### Добијање монокристала методом Киропулоса

Киропулосова метода се разликује од осталих метода за добијање монокристала по посебно обликованој цеви са полулоптастим крајем који се урања у растоп. Потхлађење се остварује струјањем ваздуха кроз цев па долази до образовања већег броја кристалних зрна која су радијално усмерена од површине полулопте (слика 2.6.б). Лаганим подизањем цеви може се обезбедити да једино кристална клица која је усмерена вертикално наниже остане у додиру са растопом. Тек тада, спорим хлађењем растопа одговарајућом брзином може се остварити кристализација целокупног истопљеног материјала.

Предност ове методе је да монокристали добијени на овај начин нису у додиру са зидовима посуде што доводи до стварања монокристала изузетне чистоће.

### Добијање монокристала методом лебдеће зоне

Метода лебдеће зоне представља једну од алтернативних метода раста кристала у односу на већ објашњене методе кристализације из растопа. Она спада у тзв. зоналне поступке за које је карактеристично остваривање једне или више растопљених зона у поликристалном материјалу које се померају од дела где се поставља монокристална клица ка другом делу поликристалне шипке како би се остварио раст монокристала у њој.



Слика 2.7. Добијање монокристала методом лебдеће зоне:  
а) фотографија уређаја, б) шематски приказ.

Уређај се састоји од коморе у којој се налази држач који може да ротира и да се помера дуж вертикалне осе коморе (слика 2.7.). За горњи део држача причвршћена је поликристална шипка датог материјала која се загрева и топи на свом доњем крају. За горњи крај доњег дела држача

причвршћена је монокристална клица која се уз ротацију урања у растопљени део поликристалне шипке.

При овоме се за клицу веже чист метал, док се нечистоће услед зоналног пречишћавања померају ка доњим деловима поликристалне шипке. Брзина раста кристала износи  $(2-3) \cdot 10^{-3} \text{ m/min}$ . Однос површинског напона и специфичне густине материјала ограничава величину пречника добијеног монокристала на вредности до највише  $10 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , тако да је пречник добијених монокристала мањи у поређењу са пречником који се добија неким другим методама раста кристала.

Код ове методе растоп није у контакту са зидовима суда што омогућава раст веома чистих монокристала без дислокација. Погодна је за раст монокристала реактивних материјала какав је, на пример силицијум, па се овом методом добијају веома чисти узорци монокристала силицијума *n*-типа.

### 2.2.2. Кристализација из раствора

Кристализација из раствора представља раст монокристала из вишеккомпонентног система, који осим основног материјала садржи и адекватан растварач. Као растварачи се најчешће користе вода, органске супстанце и поједини лако топљиви елементи. Неопходно је да основни материјал има растворљивост већу од 20% у датом растварачу. Уколико овај услов не може да се постигне, онда раст монокристала мора да се одвија при повишеном притиску.

Презасићење система се може постићи на два начина, хлађењем раствора или испаравањем растварача. Мора се водити рачуна да хлађење или испаравање не буду нагли, јер се у том случају формира поликристал или кристални прах.

Испаравањем растварача долази до смањења његове температуре или запремине, па раствор постаје презасићен и започиње раст монокристала раствореног материјала. Овај процес је знатно спорији у односу на процес раста монокристала из растопа.

Други начин да се оствари презасићење система је контролисано снижавање температуре засићеног раствора. У том случају се користи уређај који се састоји од кристализатора и система за грејање и хлађење помоћу кога се регулише температура воденог купатила. Кристализатор се налази у спољашњем резервоару-термостату чија је запремина неколико десетина пута већа.



Раствор се налази у кристализатору који има такву конструкцију да је омогућено накнадно повећање концентрације раствора додавањем одређене количине растворене супстанце. У условима презасићења, процес кристализације започиње издвајањем чврсте фазе на дну унутрашње посуде.

Конструкција кристализатора допушта да се процес изводи и коришћењем допунског центра кристализације. У том случају се кристална клица помоћу посебног држача ураћа у раствор и ротира одговарајућом брзином како би се постигло да симетрија облика кристала одговара симетрији структурне решетке датог кристала. На пример, из чистог воденог раствора NaCl добија се кристал у облику коцке, али ако се промене услови процеса кристализације, рецимо додавањем неких азотних једињења у раствор, образоваће се кристали у облику октаедра.

Поступак кристализације из раствора се најчешће користи у лабораторијским условима, где се практично свака кристализација одвија по одређеној процедури. На овај начин могу се добити велики узорци, али се у том случају ради о строго контролисаним и временски дугим процесима.

Због веома мале брзине раста монокристала из раствора, ови поступци су најчешће неекономични. Међутим, они се користе у случајевима када треба добити монокристал од вишеккомпонентних једињења и легура, чије се поједине компоненте не топе истовремено на истој температури и тада је једино могуће добити монокристал из раствора при ниским температурама. Поступцима раста монокристала без монокристалне клице најчешће се израђују монокристални магнетни материјали из групе гвоздених граната.

### 2.2.3. Кристализација из гасовите фазе

Поступак кристализације из гасовите фазе се примењује код материјала код којих се при нормалним притисцима не јавља течна фаза. Процес кристализације се изазива снижавањем притиска или повећањем температуре. На овај начин, обично се добијају поликристали или кристални прах. Овај поступак се примењује и у циљу пречишћавања неке супстанце која је склона сублимацији на одређеним притисцима.

Ова метода има јако велику примену за добијање танких филмова<sup>3</sup>, који се широко примењују у савременој технологији. Услов за почетак кристализације је потхлађена подлога која постаје место на коме долази до кондензације. Најзначајније методе које се користе за добијање танких

---

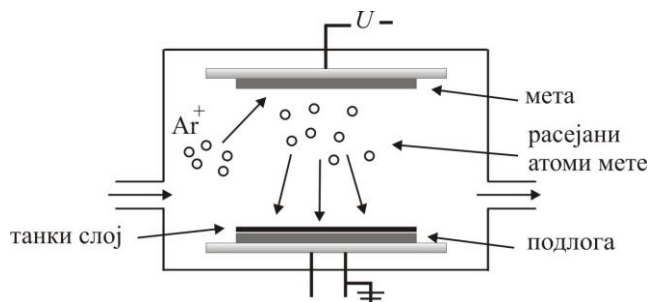
<sup>3</sup>Монокристални или аморфни слојеви дебљине до десетак микрометара.

филмова су: метода катодног распршивања, таложење из гасовите фазе електричним тињавим пражњењем, хемијско таложење из гасовите фазе, електролитичко таложење и термичко или ласерско вакуумско напаравање.

### Метода катодног распршивања

У основи методе катодног распршивања је формирање паре материјала бомбардовањем катоде позитивним јонима. Постоје различита техничка решења ове методе у зависности од геометрије катоде и начина формирања и транспорта позитивних јона.

Најједноставнији начин је да се јони формирају електричним пражњењем у гасу, најчешће у атмосфери инертног гаса аргона при сниженом притиску од  $(10^{-2} - 10)$  Па. Анода, која је уједно и подлога и катода као мета се налазе на међусобном растојању од  $5 \cdot 10^{-2}$  m, а примењени једносмерни електрични напон између њих је  $(1 - 15) \cdot 10^3$  V. Атоми распршеног катодног материјала сударају се са атомима гаса и на подлогу стижу са различитим кинетичким енергијама и хаотично распоређеним правцима кретања (слика 2.8).



Слика 2.8. Шематски приказ уређаја за добијање танких слојева методом катодног распршивања.

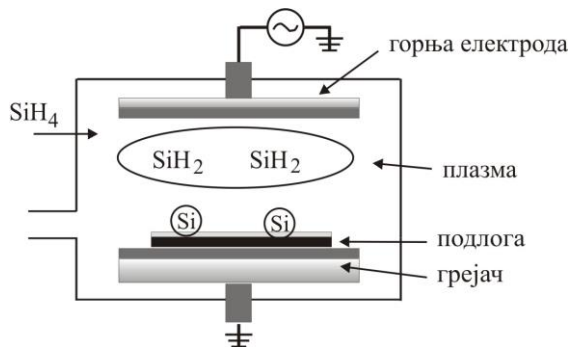
Уколико се израђује вишекомпонентни танки слој онда се користи систем са више катода са истовременим или наизменичним катодним распршивањем. Брзина раста дебљине слоја је јако мала  $(0.1 - 1.0) 10^{-9}$  m/s и често се њено повећање постиже смањењем притиска до  $10^{-2}$  Па. Добијени слојеви често нису велике чистоће због рада у атмосфери инертног гаса. Још један недостатак ове методе је енергетска неефикасност јер се већи део енергије губи у облику топлотне енергије, што доводи до ограничавања веће брзине раста танких слојева.

Предности ове методе су: прецизно контролисање раста танког слоја, добра адхезија слоја, могућност да се на подлогу наноси слој по слој, као и висока хомогеност хемијског састава.

### Метода таложења из гасовите фазе електричним тињавим пражњењем

Добијање танких филмова таложењем из гасовите фазе електричним тињавим пражњењем је једна од метода која има значајну примену у индустрији. Тињаво пражњење настаје у затвореној цеви у струји гаса при смањеном притиску од приближно 10 Pa када се на електроде прикључи напон који износи неколико стотина волти. У условима тињавог пражњења концентрација електрона и јона у гасној фази износи приближно  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , а енергија је 30-300 пута већа од средње топлотне енергије јона и неутралних молекула, тачније износи (1–10) eV. Због велике покретљивости електрона већина хемијских веза се раскида, што утиче на то да се хемијске реакције одвијају и при релативно ниским температурама.

Једно од техничких решења ове методе је приказано на слици 2.9. где тињаво пражњење настаје на рачун резервне енергије кондензатора. Ови уређаји раде најчешће у области снаге (10–20) W и у фреквентном интервалу (1–100) MHz. Таложење танког филма се добија путем разлагања одговарајућег гаса или гасовите смеше, у овом случају је то  $\text{SiH}_4$ , у тињавом пражњењу које настаје у пољу кондензатора.



Слика 2.9. Шематски приказ уређаја за добијање танких слојева методом таложења из гасовите фазе електричним тињавим пражњењем.

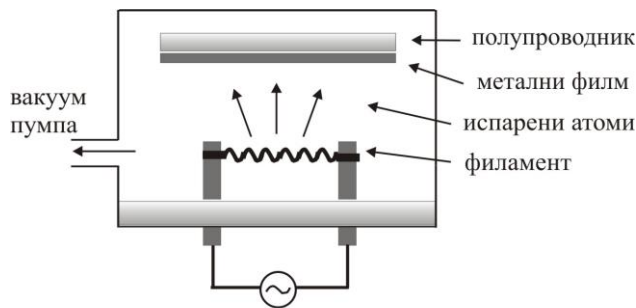
Структура и особине наталожених танких филмова зависе од великог броја параметара, међу којима су најзначајнији: температура подлоге, пречник цеви за гасно пражњење, релативни положај подлоге и облога кондензатора.

За разлику од претходне методе, поступак хемијског таложења из гасовите фазе заснива се на спонтаној интеракцији између различитих гасова или реакцији гасовитих молекула са чврстом површином, која може бити на зидовима суда или на подлози.

### Метода вакуумског напаравања

Једна од метода која је омогућила нагли развој технологије израде танких слојева је метода вакуумског напаравања (енг. physical vapor deposition-PVD). У случају термичког вакуумског напаравања уређај садржи извор загревања којим се материјал за наношење на подлогу загрева до температуре испаравања. До кондензовања долази на подлози, а брзина напаравања регулише се температуром грејача који је повезан са извором напајања. Један од начина да се то постигне је намотавањем волфрамове жице око посуде од алуминијум оксида  $Al_2O_3$  у којој се налази материјал за наношење на подлогу. Брзина раста слоја износи  $(1 - 100) \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$ .

Систем мора да садржи вакуум пумпу како би се остварио високи вакуум у коме испарене честице могу директно да доспевају до подлоге за напаравање без судара са честицама гаса у комори. На слици 2.10. дат је шематски приказ апаратуре за добијање танких слојева методом термичког вакуумског напаравања.



Слика 2.10. Шематски приказ уређаја за добијање танких слојева методом термичког вакуумског напаравања.

Добијање танких слојева довољне чистоће може се постићи остваривањем ултрависоког вакуума до  $10^{-8} \text{ Pa}$ , али то знатно поскупљује читав процес. Танки слојеви добијени овом методом имају несавршенију структуру у односу на слојеве добијене методом катодног распршивања.

У случају ласерског вакуумског напаравања, испаравање материјала се остварује ласерским побуђивањем честица. Овом методом се добијају бољи резултати у односу на термичко вакуумско напаравање јер се материјал може испарити из тачно дефинисане мале количине узорка уз постизање високе локалне температуре испаравања. Такође, мање је изражен проблем утицаја избора материјала коморе испаривача на дати систем.

### 2.2.4. Кристализација из реакционог раствора

Кристализација из реакционог раствора представља поступак добијања кристала хемијском реакцијом елементарних компоненти из раствора. Величина добијених кристала зависи од брзине реакције и растворљивости производа кристализације. Уколико је производ хемијске реакције нерастворљив, он се таложи у облику ситних монокристала или као микрочистални прах. Процес таложења се одвија релативно брзо са добрим приносом.

У случају да је производ хемијске реакције растворљив, реакциона кристализација прелази у кристализацију из раствора.

### 2.2.5. Кристализација из електролитичког раствора

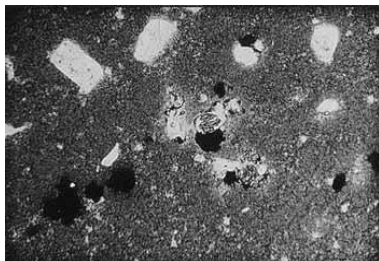
Кристализација из електролитичког раствора је заснована на процесу електролизе између металних плоча поларисаних једносмерним напоном. Кретањем наелектрисаних јона у раствору ствара се њихово презасићење у непосредној околини електрода. На тај начин стварају се услови за стварање кристалног стања али само у облику поликристала или дебелог филма. Монокристале је веома тешко добити на овај начин. Ова метода кристализације је јако заступљена у индустрији.

### 2.2.6. Кристализација из аморфне фазе

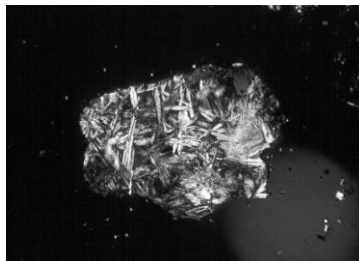
Процес настајања монокристала из аморфне фазе назива се девитрификација. Аморфно стање је неуређено кондензовано стање које се карактерише само краткорочним уређењем структуре. Због овакве структуре аморфна стања су стања са вишом потенцијалном енергијом у односу на кристале и као таква представљају метастабилна стања која у дужем временском периоду теже ка уређењу структуре односно формирању кристалне структуре. Овакви процеси су могући захваљујући заосталим клицама или центрима кондензације који временом спонтано настају. У процесу девитрификације може доћи до стварања једне или више кристалних фаза различитог хемијског састава. Хемијски састав кристалних зрна се може подударати или бити различит од почетног састава аморфне фазе.

Процес девитрификације се често назива и растакљивање јер се најчешће јавља код класичних стакала. Осим код стакала може се јавити и код аморфног сумпора, селена итд. Услед процеса девитрификације стаклена вуна постепено прелази у кристални прах са знатно слабијим топлотним изолационим својствима. Вулканско стакло које је потпуно девитрификовано приказано је на слици 2.11.а), где се могу видети зрна

оксида Fe-Ti (црна боја), плагиокласа<sup>4</sup> (бела боја) и клинопироксена<sup>5</sup> (нијансе сиве боје). На слици 2.11.б) приказан је делимично девитрификован део стакла на коме игличасти облици могу да потичу и од пироксена и од плагиокласа.



а)



б)

Слика 2.11. а) Девитрификовано вулканско стакло,  
б) делимично девитрификовано стакло.

Пошто се ради о спонтаном процесу, који је најчешће непожељан, девитрификација се не може сматрати методом кристализације у стандардном смислу. Међутим, један од кључних процеса у технологији производње стакло-керамике, која представља композите на бази аморфних и кристалних фаза је управо процес девитрификације.

## 2.3. РАСТ КРИСТАЛА

Под појмом раста кристала подразумева се увећање кристалне масе у одређеном вишефазном систему у току времена. Најважније карактеристике процеса раста кристала су брзина раста и облик кристала на које утиче веома велики број фактора.

### 2.3.1. Брзина раста кристала

Основна величина која карактерише процес раста кристала је **брзина раста кристала**  $\frac{dm}{dt}$ , која се дефинише као прираштај наталожене масе у јединици времена:

<sup>4</sup>Plagioclase (формула  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) је облик минерала фелдспата који се обично јавља код магматских стена и најчешће је беле боје. Кристалише у триклиничном систему.

<sup>5</sup>Clinopyroxene (општа формула  $(\text{Ca,Mg,Fe,Al})_2(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ ) кристалише у моноклиничном систему.

$$\frac{dm}{dt} = \rho \frac{dV}{dt} \quad (2.4)$$

где је  $m$  - маса,  $t$  - време,  $\rho$  - густина и  $V$  - запремина.

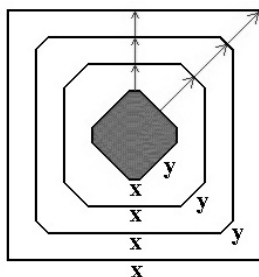
Кристал расте тако што се свака његова равна помера паралелно самој себи у правцу нормале повучене из тачке настанка монокристалне клице на дату равну. То значи да нормала дефинише правац раста кристалне равни, а брзина померања одређене равни назива се брзином раста дате равни.

Једна од основних карактеристика кристала је анизотропност, па је и брзина раста кристала у појединим правцима у општем случају различита. Зато је неопходно дефинисати **линеарну брзину**  $U_i$  која се односи на раст одређене равни монокристала. Дата равна има површину  $S_i$ , а прираштај наталожене масе на дужини  $dl_i$  у правцу нормале на равну за време  $dt$  износи  $\frac{dm_i}{dt}$ . Укупан прираштај наталожене масе добија се сумирањем по свим равнима:

$$\frac{dm}{dt} = \rho \sum_i S_i \frac{dl_i}{dt} = \rho \sum_i S_i U_i \quad (2.5)$$

Природна брзина раста кристала је природна константа не само одређене врсте кристала, већ и појединог типа кристалних равни. Неким кристалима потребне су и хиљаде година за раст у природним, неконтролисаним условима. Чак и веома мали кристали кварца могу бити стари и до 100 000 година или више. При процесу кристализације у контролисаним условима природна брзина раста кристала представља ограничавајући фактор.

Приликом раста кристала из растопа или раствора долази до депоновања молекула или јона из течне фазе на његове равни. Ако се молекули депонују првенствено на одређеној равни, површина ове равни не расте толико брзо као код равни које са њом заклапају одговарајући угао. То значи да се молекули депонују најспорије на равни са највећом површином. Равни које се споро премештају расту, док се оне које се брзо померају све више смањују и у коначном потпуно нестају. Како би се појава раста кристала боље разумела, на слици 2.12. приказане су sukcesивне фазе раста дводимензионалног кристала.



Слика 2.12. Брзина раста дводимензионалног кристала.

Дакле, величина равни кристала и њено постојање или потпуно одсуство зависе искључиво од односа брзине раста. Брзина раста кристала је увек максимална у правцу и смеру рогљева полиедра, а минимална у правцу и смеру њихових страна. Брзина раста  $x$ -равни кристала је већа у односу на  $y$ -раван, која у коначном може и да нестане.

### 2.3.2. Облик кристала

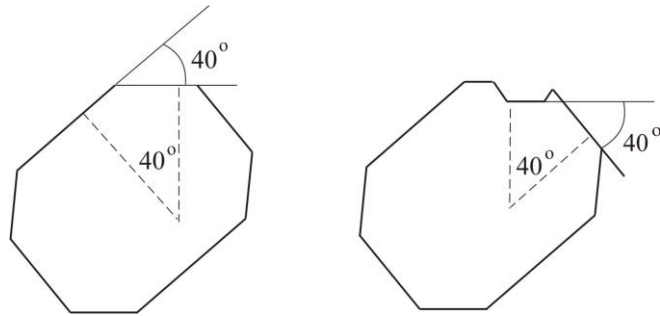
На облик-хабитус<sup>6</sup> формираног кристала утиче веома велики број фактора, тако да се кристали једне исте супстанце могу знатно разликовати по свом изгледу, јер се поједине равни у току раста кристала могу развијати у различитој мери. Међутим, углови између равни остају исти и карактеристични за дату кристалну структуру, као што је приказано на слици 2.13. Чак и када се кристал поломи његови делићи ће и даље имати исте углове између одговарајућих равни.

Ово представља једну од основних законитости кристалографије, која је позната као Први закон кристалографије или Стенов закон константности углова, а коју је открио Николас Стено<sup>7</sup> (Nicholas Steno) још 1669. године.

<sup>6</sup>Кристални хабитус у минералогiji представља карактеристичан морфолошки облик кристала. Може бити: еухедрални (правилно се развија код минерала који немају просторних ограничења приликом настајања), анхедрални (спољашњи облик се не може идентификовати) и субхедрални (облик кристала је парцијално развијен). Појединачни кристали се могу описати као: игличасти (ацикуларни), влакнасти (капиларни), плочасти (табуларни) и призматични.

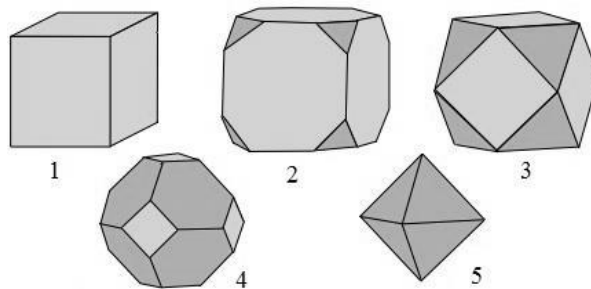
<sup>7</sup>Nicholas Steno (Danish: *Niels Stensen*, 1638-1686), дански научник, који је 1669. у својој књизи "De solido intra solidum naturaliter contento", дао један од основних принципа у кристалографији познат и као "Први закон кристалографије" или "Стенов закон константних углова". Минерал стенонит ( $\text{Sr}_2\text{Al}(\text{CO}_3)\text{F}_5$ ) је добио име у част овог научника.





Слика 2.13. Углови између равни кристала.

У примеру приказаном на слици 2.14. савршен кубни облик (1) развија троугаоне равни на теменима (2). Повећањем ових равни до њихових максималних величина добија се облик (3). Уколико се раст ових равни настави оне ће формирати нови шестоугаони облик (4). На крају се потпуно губе почетне равни коцке и добија се 8 нових равни које формирају октаедар (5). Треба нагласити да свих пет облика имају исти скуп симетрије елемената као једноставна коцка и припадају кубном кристалографском систему.



Слика 2.14. Различити облици раста кристала са кубним кристалографским системом.

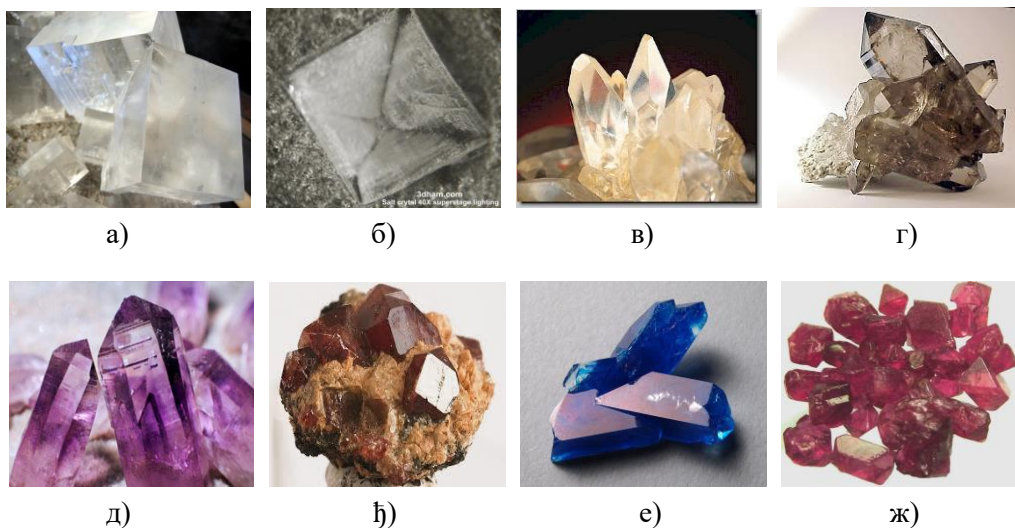
Код натријум хлорида, на пример, који настаје из чистог воденог раствора формирају се најчешће једноставни кубни облици (слика 2.15.а). Међутим, додавање разних примеса може довести до скраћења равни које су нормалне на неку од оса симетрије и до формирања кристала у облику октаедра (слика 2.15.б). Исти ефекти се понекад могу добити када се кристал полако раствара и материјал у неким правцима брже расте него у другим.

Кристали калцита, за разлику од већине других минералних украса, формиран су, претпоставља се, у време када су пећине биле испуњене воденим раствором. Слични кристали су настали и у лабораторијама, где је утврђено да додавањем одређене нечистоће у различитим количинама,

облик кристала може бити промењен. До данас је познато преко 300 различитих кристалних облика калцита. На слици 2.15.в) је приказан један од облика кристала калцита који кристалише у хексагоналном кристалографском систему.

Кристални хабитус често може послужити и за идентификацију кристала. На пример, кристал кварца (2.15.г), слично кристалу аметиста (2.15.д), који кристалише у хексагоналном систему појављује се у облику хексагоналних кристала са пирамидалним завршецима. Кристал цирконијума (2.15.ђ) који кристалише у тетрагоналном кристалографском систему може се појавити у карактеристичном дипирамидалном облику.

Кристали сафира и рубина који кристалишу у тригоналном систему имају потпуно другачије облике приказане на слици 2.15.е) и 2.15.ж), респективно.



Слика 2.15. Кристални хабитус: а) кубни натријум хлорид, б) октаедарски натријум хлорид, в) калцит, г) кварц, д) аметист, ђ) цирконијум, е) сафир, ж) рубин.

Још 1878. године, Гибс је поставио теоријску основу зависности облика кристала-хабитуса од енергетских стања на површинама. По њему, да би се кристал налазио у равнотежи са сопственом течном фазом, он мора имати такав облик који одговара минимуму његове површинске енергије при константној запремини. Математички израз овог закона дат је на следећи начин:

$$\sum_i \sigma_i S_i = \min, \quad V = \text{const} \quad (2.6)$$

где је  $\sigma_i$ - површинска енергија одређене равни, а  $S_i$ - површина равни. Дакле, формиран кристал је ограничен равнима које имају минимум површинске енергије.

### 2.3.3. Фактори који утичу на облик и брзину раста кристала

На раст и облик кристала утиче велики број фактора који се могу класификовати као спољашњи и унутрашњи фактори.

#### Спољашњи фактори

Најзначајнији спољашњи фактори су они који могу да утичу на презасићеност на граници између кристала и околине. То су температура, притисак и концентрација раствора. Наиме, снижавање температуре, повећање притиска или концентрације раствора знатно утичу, не само на брзину процеса кристализације, већ и на квалитет добијених кристала.

Треба поменути још један веома важан спољашњи фактор који је повезан са тзв. концентрационим струјама. Када део супстанце из непосредне околине чврсте фазе искристалише, њена концентрација опада, па би процес кристализације могао да се успори и заустави или чак крене у супротном смеру рекристализације. Уколико концентрација не може да се обнови у задовољавајућој мери самом дифузијом, онда то треба обезбедити деловањем других спољашњих фактора.

#### Унутрашњи фактори

Од унутрашњих фактора који утичу на облик и брзину раста кристала најзначајнији су хемијски састав кристала и карактеристике кристалне структуре, односно несавршености у идеалној структури кристала.

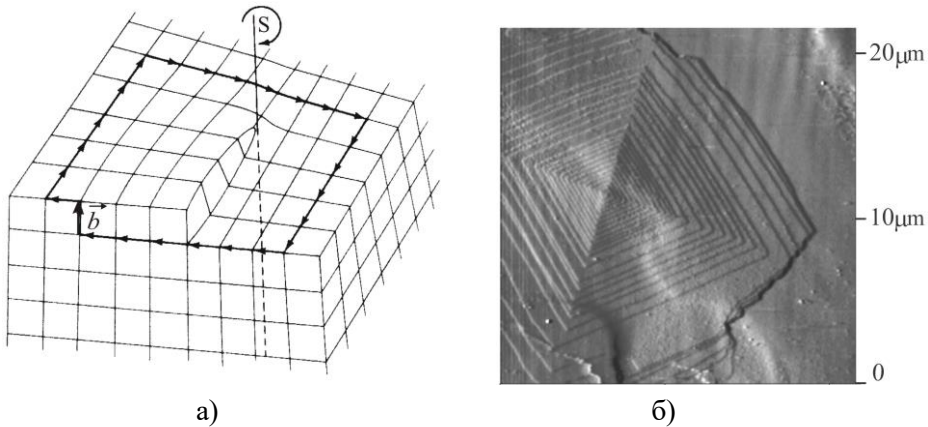
**Дислокације**, као несавршености у кристалима, у извесним случајевима, могу бити управљајући чиниоци код раста кристала. Када кристали расту у условима ниске презасићености<sup>8</sup>, реда 1%, реална брзина раста је много пута већа од теоријски израчунате за један идеални кристал.

На основу теорије раста идеалних кристала добија се да је код раста кристала из паре, презасићеност потребна за нуклеацију нових кристала реда 10, док је за формирање дводимензионалног мономолекуларног слоја реда 1.5. Експериментално добијена брзина раста кристала јода при презасићености паре до испод 1% је чак  $e^{3000}$  пута већа од теоријски предвиђене за идеалне кристале.

---

<sup>8</sup>Презасићеност се дефинише као однос притиска и равнотежног притиска паре.

Стварну брзину раста је објаснио Франк, на основу утицаја дислокација на раст кристала. Неслагање између теоријских и експерименталних резултата се може објаснити теоријском претпоставком о отежаној нуклеацији новог мономолекуларног слоја на већ довршеној површи једног идеалног кристала. Међутим, уколико кристал садржи хеликоидну дислокацију (слика 2.16.а на којој су означени дислокациона линија  $S$  и Бургерсов вектор  $\vec{b}$ ), нуклеација новог слоја није потребна и кристал ће наставити да расте спирално јер се један атом може много јаче везати за степеницу него за раван (слика 2.16.б).



Слика 2.16. а) Шематски приказ хеликоидне дислокације, б) спирални раст на површини кристала калцита.

Узимајући у обзир овакав механизам раста кристала, израчунате брзине раста се добро слажу са експериментално добијеним, а спирални начин раста је запажен код великог броја кристала.

**Вискери**, танки једнодимензионални кристали, могу у условима високе презасићености да расту и уз присуство само једне дислокације. Наиме, може се десити да ови кристали садрже само једну аксијалну хеликоидну дислокацију која ће омогућити њихов једнодимензионални раст. Идеални кристални вискери имају високу чврстоћу на развлачење, па се очекује да присуство једне аксијалне хеликоидне дислокације не може смањити чврстоћу. При савијању кристала, дислокација није подвргнута дејству напона смицања паралелно њеном Бургерсовом вектору, што значи да напон није у правцу у коме се може изазвати клизање. Експериментални резултати су доказали ова очекивања и код многих материјала је била запажена еластичност блиска теоријским вредностима за идеалне кристале.