

**УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК****БИБЛИОГРАФИЯ**

**В. Д. Кузнецов.** Кристаллы и кристаллизация. Госуд. изд-во техн.-теорет. литературы, Москва, 1954 г., 411 стр., цена 19 руб.

В различных областях науки и техники проблемы роста кристаллов приобрели за последние два десятилетия большое значение. Одной из главных причин возросшего к ним интереса является множество важных технических применений, которые нашли за эти годы искусственно выращиваемые монокристаллы: пьезо- и сегнето-электрики, ферромагнетики, полупроводники, оптические, высокотвердые и другие.

Теснейшим образом связаны в настоящее время с изучением процессов кристаллизации и работы по совершенствованию свойств поликристаллических материалов (металлов, сплавов, керамики), химическая очистка и извлечение полезных примесей, улучшение качества слитка, проблема искусственного дождевания и многие другие важные вопросы.

Современное состояние изученности процессов роста кристаллов характеризуется большим разрывом между теорией и данными реального кристаллообразования. Пока еще не опубликованы работы, которые содержали хотя бы самую приближенную, но общую теорию процессов роста реальных кристаллов, и, с этой точки зрения, объяснение реального роста кристаллов находится еще в начальном состоянии.

Вдобавок, громадное количество экспериментальных работ по росту кристаллов, рассыпанных за истекшие 150 лет в многочисленных периодических изданиях — химических, физических, физико-химических и технических, — очень многообразно и нередко противоречиво. Все это затрудняет создание монографий по росту кристаллов и они крайне малочисленны.

Книга В. Д. Кузнецова «Кристаллы и кристаллизация» является значительно переработанным и расширенным изданием хорошо известной советскому читателю монографии того же автора «Физика твердого тела», т. I, вышедшей в 1937 г. и явившейся первым в мировой литературе сравнительно полным литературным обзором по росту кристаллов. Ей предшествовала только одна оригинальная и тоже советская книга, освещающая проблему роста кристаллов в целом — «Как растут кристаллы» А. В. Шубникова (1935 г.).

Монография В. Д. Кузнецова состоит из шести глав: 1. Зарождение кристаллов. 2. Рост и растворение кристаллов. 3. Реальные кристаллы. 4. Роль поверхностной энергии и примесей при кристаллизации. 5. Аллотропия, полиморфизм и изоморфизм. 6. Искусственное выращивание кристаллов.

Рассмотрим содержание этих глав в отдельности.

В главе «Зарождение кристаллов» (9—84 стр.) собран большой материал, главным образом по зарождению кристаллов из расплавов. Подробно изложены работы Таммана и его школы по самопроизвольному зарождению вместе с их критикой (по работе Фукса), рассмотрены способность к кристаллизации и случаи различных соотношений между кривыми скоростей линейной кристаллизации и скоростей образования зародышей, определяющими строение поликристаллических образований. Изложены экспериментальные работы Мейерса, Пфаффа, Ричардса и многих других авторов по исследованию влияния нерастворимых примесей на зарождение кристаллов. В особом параграфе подробно изложен большой фактический материал по малоизвестному вопросу о переохлаждении металлов. Обсуждаются результаты большого числа работ советских авторов, начиная с Кондогури и кончая Капустиным, посвященных вопросу о влиянии на зарождение кристаллов излучений радия, электрических и магнитных полей и ультразвука. Особо изложены работы В. И. Данилова и его школы по кристаллизации (по сводке 1948 г.), Безбородова, Пономарева и других по исследованию застания стекла. В разделе «Кинетика кристаллизации» подробно изложена работа Старка, Миркина и Романского, аналитически исследовавших процесс застания поликристаллическим материалом

площади расплава, на которой возникают и растут зародыши. Изложение сопровождается большим числом диаграмм, схем и чертежей и дает достаточно полное представление о материале.

Теоретическая сторона проблемы зарождения представлена в разделе «Теории зарождения кристаллов», где в исторической последовательности изложены взгляды Коппе и Таммана, теория зарождения Гиббса—Фольмера, рассмотрена роль поверхностей раздела в процессах зарождения и кратко излагается работа Странского и Каишева, в которой, на основе понятия средней работы отрыва поверхностных атомов кристалла, рассматривается равновесие между раствором и двух- и трехмерными зародышами.

С нашей точки зрения, недостатком этой главы является отсутствие характеристики состояний среды (газообразной и жидкой) до кристаллизации. Создается впечатление, что, по автору, она состоит из неагрегированных отдельных атомов или молекул. Поэтому им приводятся старые данные Вегенера, указывающего, что для образования равновесной капли при конденсации водяного пара необходимо одновременное столкновение не менее 50 000 молекул. Отсюда делается вывод о практической невозможности самопроизвольной конденсации. В настоящее время такой взгляд можно считать опровергнутым. Теоретическими работами (например, работами Мейера) и экспериментальными исследованиями (например, опытами Никандрова над распространением ультразвуковых волн во влажном воздухе) установлено, что в реальном газе (а тем более в жидкости) имеется значительная часть агрегированных молекул. Уже в насыщенном водяном паре, по Френкелю, имеется значительное число агрегатов, содержащих более чем по 1000 молекул (прекрасную сводку по этому вопросу дает монография Вукаловича и Новакова «Уравнение реального газа», 1948). Исследования Ленгмюра и Шефера показали, что в камере Вильсона даже при низкой концентрации водяного пара и в отсутствие ионов и пылинок при температуре ниже  $-39^{\circ}\text{C}$  наступает его самопроизвольная кристаллизация. Теоретически наличие в среде кристалликов, меньших зародыша (дозародышей), рассматривалось также Странским.

Самопроизвольное зарождение существует, но значительно чаще кристаллизация возникает на твердых частицах изоморфных или эпитаксичных веществ. В связи с этим следует также указать, что автор переоценил значение старой, до-ренгеновского периода работы Кюстера (1903) о «примитивном кристаллике», имеющем размер элементарной ячейки и определяющем границу метастабильности. Несомненно, что даже в перегретом расплаве имеются кристаллики (дозародыши), значительно превышающие размер элементарной ячейки.

Вместо уравнения Томсона—Гиббса, имеющего основное значение для кристаллизации, приведено, и без вывода, уравнение Томсона, относящееся к конденсации пара. Формула Гиббса, определяющая работу образования зародыша, также дана без вывода. Работы Странского и Каишева по зарождению рассмотрены очень схематично.

Наконец, трудно согласиться с автором, что термины: «кристаллический зародыш», «центр кристаллизации», «затравка» не имеет смысла различать.

«Зародыш» — точное понятие, введенное Гиббсом для обозначения кристаллика, находящегося в строгом равновесии с пересыщенной или переохлажденной фазой. Работа его образования  $\left(A = \frac{1}{3} \sigma s\right)$  — важный показатель устойчивости

метастабильной системы. Агрегаты, меньшие зародышей, — «дозародыши». Агрегаты, большие зародыша, способны к росту и являются центрами кристаллизации. Что касается затравки, то, исходя из работы Т. Ловица, который ввел затравливание (1795) в качестве искусственного приема, вызывающего кристаллизацию пересыщенных растворов, под этим термином следует понимать кристаллическое образование, большое или малое, которое технически возможно в единственном числе ввести в среду, чтобы вызвать в ней кристаллизацию.

Глава II книги посвящена росту и растворению кристаллов. Она начинается с изложения в качестве основного закона роста и растворения кристаллов экспериментально обоснованного И. И. Андреевым (1908) положения Нернста, по которому скорость роста кристаллов определяется скоростью диффузии. В разделе «Механизм роста и растворения гетерополярных кристаллов» изложены данные из работ Косселя и Странского по теории роста кристаллов и наблюдения О. М. Аншелеса над процессом роста. На основе работ Браве, Вульфа, Вейберга, Шубникова и Федорова обсуждены вопросы скоростей роста различных граней кристаллов. Подробно обсуждено влияние вязкости на скорость роста кристаллов калиевых квасцов.

По работам Шубникова и Фридляндера с Высоцкой изложен вопрос о кристаллизационной силе. В аналогичном порядке рассмотрена и растворимость кристаллов. Сперва рассмотрен вопрос о скорости растворения граней кристаллов, затем фигуры травления и их применение для ориентировки кристаллов, далее зависимость растворимости от поверхностной энергии, теплоты плавления и других физических

свойств и, наконец, влияние на растворимость степени измельчения кристаллов.

Эта глава вызывает ряд замечаний.

Прежде всего о работе И. И. Андреева. С нашей точки зрения, правильно, что В. Д. Кузнецов обратил на нее внимание. Мы полагаем, что она действительно лежит в основе части советских разработок скоростных методов выращивания кристаллов. История работы Андреева такова. Нойес и Уитней (1897) нашли, что скорость растворения твердых веществ пропорциональна разности между

концентрацией раствора и концентрацией насыщения ( $\frac{dx}{dt} = A(C - C_0)$ ). Нернст

(1904) распространил это положение на гетерогенные реакции вообще и в том числе на рост кристаллов. Он принимал, что при хорошем перемешивании кристалл окружен тонким слоем насыщенного раствора, в котором только и совершается диффузия, и считал скорость присоединения вещества к кристаллу почти бесконечно большой сравнительно со скоростью диффузии, полагая, что последняя и определяет скорость процесса. Положение Нернста требовало экспериментальной проверки, которую и предпринял Андреев. Он показал тщательными опытами, что скорость роста и растворения действительно пропорциональна пересыщению и зависит от интенсивности перемешивания, сокращающего путь диффузии. Он показал, хотя это и оспаривалось в дальнейшем, что можно подобрать такую концентрацию раствора, при которой короткое время одна грань будет растворяться, а другая расти\*). Для объяснения разной скорости роста граней и моногранной формы кристаллов Андреев предположил, что концентрация насыщения для разных граней различна.

Многочисленные работы других исследователей, особенно Марка, показали, что ряд выводов Андреева справедлив только в ограниченных условиях его опытов и что собственной скоростью присоединения вещества к кристаллу в общем нельзя пренебрегать. На скорость кристаллизации оказывают сильное влияние примеси, изоморфные кристаллы имеют разную скорость роста, скорость роста и растворения одних и тех же кристаллов различны. Поэтому нельзя приписывать положению Нернста—Андреева значение основного закона роста и растворения кристаллов. Это не более как закон диффузии, в котором игнорируется самый процесс роста. Он может быть пригоден для чисто внешнего описания роста и только в ограниченных условиях. Кстати сказать, это положение до сих пор нигде и не формулировалось, как основной закон роста.

Мало места уделено работам Косселя и Странского, авторов молекулярно-кинетической теории роста кристаллов (1927—1928 гг.). Главным образом изложена первая работа Косселя. Между тем, многочисленные работы этих авторов составили важный этап в теоретическом понимании процессов роста кристаллов.

Нельзя признать также правильным противопоставление этим работам несомненно очень интересных, но чисто описательных работ О. М. Аншелеса и вывод из этого противопоставления, что «скорость роста кристалла определяется исключительно скоростью притока питательного вещества, а не скоростью отложения частиц на гранях кристалла». С этим утверждением согласиться трудно еще и потому, что самая скорость притока питательного вещества является функцией нескольких аргументов, в том числе и скорости отложения вещества на гранях кристалла. Так, кристалл с трещиной растет значительно быстрее находящегося рядом с ним однородного кристалла.

В разделе «Кристаллизационная сила» описаны только опыты А. В. Шубникова и данные Фридляндера и Высоцкой, показывающие очень малые ее значения. Вопрос о величине кристаллизационной силы недостаточно изучен, и для полноты картины следовало бы привести и результаты тех опытов (например, Коррена), в которых получены большие значения кристаллизационной силы.

В разделе, относящемся к растворению кристаллов и к фигурам травления, собрано много ценного материала. По скоростям растворения граней приведен разноречивый материал, из которого не сделано определенного вывода — меняется ли в общем случае с направлением скорость растворения. Нам кажется, что определенный вывод все же может быть сделан. Он сводится к тому, что скорость растворения меняется с направлением в тех случаях, когда растворение происходит медленно. В противном случае отделяются крупные и неправильные кусочки и разница в растворении нивелируется.

Третья глава монографии посвящена реальным кристаллам. В ней собран большой, разнообразный материал о включениях маточного раствора в кристаллах. Особенно подробно изложены работы О. М. Аншелеса и В. Б. Татарского о мозаичности, влиянии на форму и отчасти на рост кристаллов таких факторов, как кон-

\*) В настоящее время установлена не только разная растворимость, но и разная температура плавления граней (Фольмер и Шмидт).

центрационные и конвекционные потоки, степень пересыщения или переохлаждения, температура (работы Вульфа и Шубникова). Рассмотрены специальные формы роста кристаллов: лодочки, плавающие на поверхности раствора, таблички и иглы, дендриты и скелеты, сферолиты, ритмические структуры, сростки и двойники. Рассмотрено распределение примесей в кристаллах, радужные кристаллы бертолетовой соли, столбчатая кристаллизация, ортотропизм. В этой главе собран важный материал, особенно ценный для лиц, занимающихся выращиванием кристаллов.

Недочетами этой главы является слабое использование работ последних лет. Так, при описании вициналей обойдены вопросы их спирального во многих случаях строения, установленного, в частности, советским ученым Г. Г. Леммлейном еще в 1948 г. Открытие спирального строения вициналей по-новому разрешило научные споры, излагаемые в монографии.

Вообще следует отметить полное отсутствие в книге материала о дислокациях.

В четвертой главе рассматривается роль в процессах кристаллизации поверхностной энергии и влияющих на нее примесей. Основная идея, проводимая автором, тождественна идее В. И. Вернадского (1911), рассматривавшего кристалл как каплю твердого тела. Автор сперва дает понятие о поверхностной энергии, показывает разброс ее вычисленных, а также экспериментально найденных значений, излагает в его историческом развитии принцип Гиббса—Кюри—Вульфа, данные о равновесной форме и форме роста кристаллов.

В разделе, посвященном примесям, рассмотрено их влияние на форму кристаллов. Использован экспериментальный материал главным образом русских (Орлов, Земятченский) и советских (Мокиевские) работ. Подробно рассмотрены противоречия друг другу работы В. Д. Кузнецова и Л. Ю. Тильманса. По Кузнецову, примесь должна не только присутствовать в растворе и изменять его поверхностное натяжение или вязкость, но должна и химически воздействовать на кристаллизующееся вещество ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Эта точка зрения родственна взглядам Орлова, Земятченского и Федорова.

Рассмотрено влияние на кристаллы примесей, образующих с ним закономерные сростания. Изложено правило Руайе и экспериментальные работы Максимова. Ценный материал изложен по вопросу о модификаторах в расплавах и растворах и влиянии поверхностно-активных веществ на кристаллизацию эвтектик.

По этому разделу можно высказать следующие замечания.

Нельзя согласиться с основным положением автора, что дальнейшее теоретическое проникновение в механизм роста кристаллов связано с уточнением данных о поверхностной энергии кристаллов. Поверхностная энергия, как это показал еще Валетон (1915), для процессов роста кристаллов имеет второстепенное значение. Кроме того, Коссель отчетливо показал, что понятие поверхностной энергии, заимствованное по аналогии из учения о жидкости, еще и слишком суммарно для анализа процессов роста кристаллов. Только замена этого понятия понятием энергии единичных ходов роста позволила вскрыть в рамках молекулярно-кинетической теории своеобразие процессов роста кристаллов. Этот важный современный этап развития теории, по существу, не отражен в монографии В. Д. Кузнецова. При изложении работ о равновесной форме кристаллов в ней не упоминается о теоретических достижениях в этой области, принадлежащих Странскому и его школе, определившим равновесные формы для ряда основных структур, хорошо, а в некоторых случаях блестяще подтвержденные экспериментально.

Принцип Кюри, не вполне тождественный принципу Гиббса, объяснен не вполне удачно. Читатель может понять его так, что макрокристалл, имеющий неравновесную форму, в насыщенном растворе самопроизвольно придет к равновесной форме, что не соответствует действительности. Нельзя согласиться с тем, что Вульф только видоизменил принцип Гиббса—Кюри. Он обобщил его на явления роста кристаллов и дал способ геометрического построения равновесных форм.

В разделе «Форма кристалла кубической сингонии», в зависимости от значения поверхностной энергии граней, искомые результаты об условиях, при которых кристалл имеет форму куба, октаэдра или кубооктаэдра, можно было бы получить значительно проще, если вместо поверхностных энергий рассматривать пропорциональные им расстояния граней от центра кристалла.

Формы, полученные Лукирским на шарах каменной соли, нельзя считать равновесными, так как они являются результатом перестройки только тонких поверхностных слоев кристаллического шара и не удовлетворяют условию Гиббса  $\sum \sigma_i F_i = \min$  при  $v = \text{const}$ . Они могут быть получены и на монокристаллических телах, ограниченных любой кривой, а не только сферической поверхностью.

По поводу механизма влияния примесей на форму кристаллов автор утверждает, что для ее изменения требуется не только присутствие примеси, влияющей на поверхностное натяжение или вязкость раствора, но и ее химическое воздействие на кристаллизующееся вещество. Нам хотелось бы отметить правильность, с нашей точки зрения, этого мнения. В более общем виде мы полагаем, что можно сказать, что та примесь может влиять на форму кристалла, которая входит в том

или ином виде в его состав, причем не всегда обязательно, чтобы она образовывала с веществом кристалла химическое соединение.

В главе пятой монографии рассмотрены аллотропия, полиморфизм и изоморфизм. В конце ее рассмотрена кристаллизация одного вещества на гранях другого — раздел, посвященный изложению работ П. Д. Данкова. Большая часть материала этой главы не относится к кристаллизации, а излагает в основном кристаллохимический материал. Следует отметить, что при изложении работ П. Д. Данкова, к сожалению, полностью опущены его кинетические и энергетические выводы.

Монография заканчивается большой главой «Искусственное выращивание кристаллов». Во введении, после предварительных замечаний к главе, кратко рассмотрены кристаллизация из паровоздушного состояния при химических реакциях, из растворов в расплаве и при полиморфном превращении. Затем подробно рассмотрено выращивание из растворов и отдельно скоростное выращивание и аппаратура (термостаты и терморегуляторы). Также подробно рассмотрена кристаллизация из расплавов: методы Чохральского, Обреимова и Шубникова, Бриджмена, Киропулоса, Штебера и Стронга, Капицы и Шубникова. Затем рассмотрены выращивание драгоценного корунда, кварца, изготовление монокристаллов с заданной ориентацией, собирательная кристаллизация, рекристаллизация деформированных кристаллов, электролиз.

В главе собран ценный материал, который, несомненно, поможет экспериментаторам ориентироваться в этой области. Помимо первоначального метода и его главной идеи, описываются усовершенствования, внесенные в метод позднейшими авторами, и ряд практических замечаний, которые нужно учесть при работе. Однако общие выводы по методике выращивания кристаллов отсутствуют, и весь материал представлен как разрозненный опыт отдельных исследователей.

По этой главе можно сделать следующие замечания.

При описании методов выращивания автор несколько некритически относится к литературному материалу. Так, в качестве наиболее совершенного метода выращивания кристаллов из растворов указан метод В. Б. Татарского, который при попытке применить его в промышленности не дал положительных результатов и который не применяется на производстве, как и планетарный метод. Много места уделено описанию нигде уже не применяемых термостатов с газовым подогревом, безредейных терморегуляторов, приборов для автоматического понижения температуры Бенешевича и Вадило. Но не дано хорошей схемы реле и термостата, которые можно было бы рекомендовать исследователям.

Доброкачественные кристаллы синтетического корунда не рассыпаются на мелкие осколки. Не вся обработка корунда идет алмазом. На многих операциях он заменен карбидом бора. В отход во всем мире от були идет не 75—80% кристалла, а не менее 90% (еще недавно около 97%).

Мнение П. В. Грушвицкого и О. М. Аншелеса о происхождении паразитических кристаллов из зародышей, возникших вблизи растущего кристалла, нам не кажется достаточно обоснованным: гораздо вероятнее, что паразиты возникают из кусочков, отделившихся от растущего кристалла при его растрескивании и ударе твердых частичек.

Переходя к оценке монографии в целом, можно отметить, что в ней экспериментальный материал преобладает над теоретическим, что автор не выдвигает в ней оригинальных теоретических идей, за исключением, пожалуй, идеи о механизме влияния примесей на кристаллизацию.

В области теории автор является сторонником диффузионной теории Нернста—Уитни, преувеличивает роль поверхностной энергии в процессе кристаллизации. Теоретические работы истекшего десятилетия им освещены слабо.

В работе, как нам кажется, недостает единства в изложении совокупности описываемых явлений. Не по всем вопросам изложен вполне современный материал.

Невзирая на эти существенные недочеты, автором сделано важное и полезное дело. Его сводка, охватившая очень большой материал, как и работа предыдущих лет, помогает распространению знаний о кристаллах и процессах кристаллизации, развитию работ по синтезу монокристаллов и пропагандирует значение этих работ. Большая заслуга автора заключается и в том, что его книги являются первыми сравнительно полными сводками сведений в этой сложной области.

*Н. Шефталъ*

**Г. Бакли.** Рост кристаллов. 1951 г. Перевод с англ. М. А. Кулакова, под редакцией О. М. Аншелеса и В. А. Франк-Каменецкого. Изд-во иностранной литературы, Москва, 1954 г., 406 стр.

Монография Г. Бакли — первая подробная сводка за рубежом по вопросам образования кристаллов. Ее автору, по-видимому, была не известна работа В. Д. Кузнецова (Физика твердого тела, т. I, 1937 г.), но относительно книги А. В. Шубникова