

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, безредельных 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

«Как растут кристаллы» (1935 г., 175 стр.) он прямо указал в предисловии: «Единственная работа, которая по своему содержанию может быть сопоставлена с настоящей книгой, опубликована на русском языке и принадлежит перу известного русского кристаллографа А. В. Шубникова».

Как ученый Бакли известен главным образом многолетними детальными исследованиями влияния примесей на рост кристаллов из растворов. Кристаллизация из растворов, эта наиболее изученная область роста кристаллов, дала основной материал и для всей его монографии, представляющей сводку около 700 работ. Следует отметить, что в ней сравнительно полно представлены русские и советские кристаллографические работы по росту кристаллов, печатавшиеся на иностранных языках, представлены и некоторые работы, опубликованные только на русском языке.

Книга содержит следующие 12 глав: 1. Раствор, растворимость, нормальная растворимость, пересыщение. 2. Искусственное выращивание кристаллов. 3. Теория роста кристаллов по Юри. 4. О так называемой скорости роста кристаллов. 5. Диффузионные теории. 6. Современные теории роста кристаллов. 7. Идеальные и реальные кристаллы. 8. Различные типы кристаллизации. 9. Растворение кристаллов. 10. Влияние примесей на облик кристаллов. 11. Соотношение между различными веществами при кристаллизации. 12. Особенности роста кристаллов.

Кроме того, имеется приложение, содержащее сводку данных об изменении облика кристаллов вследствие присутствия примесей.

Первая глава излагает сведения о состоянии среды до кристаллизации и отчасти вопросы зарождения кристаллов. На основании большого, главным образом экспериментального, материала (52 источника) дана характеристика растворов и рассмотрены: растворимость, пересыщение, влияние на растворимость размеров растворяемых частиц и типы зародышей кристаллов. Растворимость и пересыщение изложены на основе старых фундаментальных работ Оствальда, Мейерса, Коппе и Таммана. На большом экспериментальном материале автор показывает целесообразность понятия метастабильной области, несмотря на зависимость ее границ от многих факторов и особенно от наличия частичек примесей.

Подробно изложены малоизвестные у нас количественные исследования Юнга и Беркли, вызывавших трением и ударами кристаллизацию пересыщенных и переохлажденных сред. Теоретически рассмотрен вопрос о связи между растворимостью и размерами частиц растворяемого вещества. Обсуждена связь между растворимостью и поверхностной энергией частиц на основе формул Оствальда, Фрейндлиха и других авторов.

Зародыши, вызывающие кристаллизацию, разделены на частицы кристаллизующегося вещества и изоморфных и эпитаксиальных веществ. На ряде примеров рассмотрено влияние примесей на зарождение.

В целом глава насыщена ценным фактическим материалом и содержит основательное рассмотрение затрагиваемых вопросов.

С нашей точки зрения, к ее недочетам следует отнести в первую очередь отсутствие строгого рассмотрения зарождения кристаллов. Вместо него рассмотрен вопрос о границах метастабильной области и связь между растворимостью и размерами частиц. Таким образом, в монографии по росту кристаллов не оказалось специального раздела по зарождению. Не рассмотрены и относящиеся к нему работы Гиббса, Фольмера и Странского, не сформулировано понятие трехмерного зародыша и работы его образования, которые могли бы облегчить понимание фактического материала. При обсуждении эпитаксии не использованы работы П. Д. Данкова над принципом кристаллохимического соответствия, значительно углубившие понятие эпитаксии. Это сильно обеднило обсуждение вопросов эпитаксиального нарастания, которых автор касается в разделе о типах зародышей.

Во второй главе описано выращивание кристаллов из растворов, расплавов и другими методами. Описание методов кристаллизации из растворов начинается с хорошо известного в СССР вращающегося (вокруг горизонтальной оси) кристаллизатора Г. В. Вульфа (1895). Затем описаны метод Джонсона (1915) вращения кристалла вокруг вертикальной оси, аппараты для изотермической непрерывной кристаллизации за счет растворяющегося запаса соли Крюгера и Финке, Валетона, Наккена и современный аппарат этого типа Уокера и Комина. По кристаллизации охлаждением раствора описаны первые работы Муре, промышленные установки фирмы Браш с применением покачиваемых кристаллизаторов, термостаты — комнаты Беккера, выращивание кристаллов монофосфата аммония (АДР) по Холдену с реверсивным вращением. Описаны промышленные методы одновременного получения больших масс не очень крупных кристаллов и выращивание Баундсом уникальных монокристаллов алюмокалиевых квасцов (до 110 кг весом). Описан синтез кварца от первой работы Шауфхеутля до Уокера и Бюлера, получивших кристаллы до 150 г.

Кристаллизация из расплава начинается с изложения метода Таммана, принципиальной основы описанных далее методов выращивания кристаллов: Обреимова и Шубникова, Бриджмена и Капицы. Затем описаны методы Чохральского — вытя-

гивание из расплава, Наккена — выращивание из расплава ограненных кристаллов с помощью регулируемого теплоотвода, Киропулоса, Штебера, работы Дитцеля и Симменса по синтезу слюды.

В разделе прочих методов описаны работы по получению монокристаллов: Карпентера — рекристаллизацией деформированных поликристаллических образцов, Пинча — рекристаллизацией поликристаллической проволоки, протягиваемой через зону нагрева, Корефа и Ван-Аркеля — наращивания монокристаллов в парах и Ван-Лимпте — получения монокристаллов электролизом.

В конце главы охарактеризован синтез драгоценных камней по Вернейлю. Для всех методов описаны введенные последующими авторами усовершенствования.

Изложенный материал дает достаточное представление о развитии работ по выращиванию кристаллов и их современном состоянии за рубежом.

В описаниях некоторых работ имеются неточности. Так, в опытах Специя нельзя говорить о парах кварца. У Вустера автоклав заполняется при комнатной температуре раствором не на 30, а на 80%. В методе Вернейля расплав Al_2O_3 на поверхности кристалла корунда нагрет незначительно выше температуры плавления и кипеть не может. В обзоре отсутствуют важные данные о синтезе монокристаллов полупроводников (работы Тиля, Тиля и Литтля, Тиля и Бюлера и других) и ряда других важных кристаллов.

Современные советские работы по выращиванию кристаллов, не опубликованные на иностранных языках, не отражены в обзоре Бакли. Таковы работы Аншелева, Татарского и Штернберга (1945) по скоростному выращиванию кристаллов сегнетовой соли, работы С. К. Попова по созданию усовершенствованной аппаратуры и нового метода для синтеза кристаллов рубина и другие.

Читатель, знакомый с советскими работами по выращиванию кристаллов, не найдет в обзоре Бакли существенно нового материала. Для выращивания растворимых кристаллов комнаты-термостаты Витовского появились у нас в 1941 г., тогда же методом А. А. Штернберга начали получать кристаллы сегнетовой соли до 4 кг весом. Кристаллы АДР получаются у нас меньших размеров, чем за рубежом, но без громадной мутной затравки внутри. Аппаратура С. К. Попова по синтезу рубина значительно превосходит зарубежную. Не отстают от зарубежного уровня и оригинальные работы И. В. Степанова и П. П. Феофилова по синтезу оптического флюорита.

Глава 4 посвящена скорости роста кристаллов. В ней рассмотрены только нормальные скорости роста граней. Не рассмотрены тангенциальные скорости, как и скорости роста кристалла в целом, например, в зависимости от интенсивности перемешивания, представляющие большой интерес для выращивания.

Большое место уделено работам русских кристаллографов: Г. В. Вульфа — по скоростям роста и поверхностным энергиям граней, А. В. Шубникова — о зависимости скоростей роста от пересыщения, Д. Н. Артемьева — метод кристаллизации шаров.

Рассмотрены геометрические соотношения скоростей роста при процессах разрастания и выклинивания граней и обрастания кристаллами друг друга. Рассмотрены связь скорости роста и ретикулярной плотности граней, реальные и возможные грани, регенерация кристаллов, конечные формы роста. Изложен полученный методом кристаллизации шаров экспериментальный материал по скоростям роста граней, опубликованный Шпангенборгом и его школой, Фриделем и Эрдей-Груцем изложена работа Л. Вульфа, установившего зависимость скорости роста кристаллов от однородности.

По своему содержанию к 4 главе близка глава девятая. Она посвящена растворению кристаллов.

В ней подробно рассмотрены: вопрос о взаимобратном характере роста и растворения, травление, как частный случай растворения, и особенно фигуры травления, условия их появления, причины прерывного размещения, природа ограничивающих поверхностей, связь с симметрией и аномалии.

В монографии не высказано определенного мнения о том, взаимобратны ли рост и растворение кристаллов, хотя взаимобратность роста выпуклого кристалла и растворения вогнутого кристалла в литературе доказаны достаточно хорошо. Кажется несколько излишними неоднократные утверждения о том, что соотношение ретикулярных плотностей (естественно, не отражающее кристаллохимических свойств граней) не определяет соотношения скоростей их роста. Нельзя согласиться с утверждениями Бакли о независимости скорости роста данной грани от наличия соседних граней. Работы Нейхауза (1928) показали, что наличие второстепенных граней оказывает существенное влияние на скорость роста основных граней, которые в отдельных случаях вовсе не растут, пока второстепенные грани не исчезнут.

Теориям роста посвящены 3, 5 и 6 главы.

Глава 3 называется «Теория роста Кюри». Она посвящена работе Кюри и дальнейшему развитию его идей Г. В. Вульфом, Марком Ритцелем, а также обстоятельному изложению критики этого направления Бертаудом и Валетоном.

Здесь нужно отметить, что Кюри, собственно, не предлагал никакой теории роста. Он выдвинул (1885) независимо от Гиббса (1878) идею равновесной или стабильной формы кристаллов, отличающейся от всех прочих минимальной поверхностной энергией при данном объеме.

Далее он развил положение, что деформациям жидкости, происходящим без изменения объема, для кристалла равноценно изменение его формы, которое могло бы произойти в насыщенном растворе путем растворения одних частей и отложения полученного материала на других частях. Наконец, Кюри указал, что кажется возможным, что кристалл, не имеющий стабильной формы, в насыщенном растворе будет в нее преобразовываться, но что только опыт даст ответ, может ли реализоваться такая возможность.

Г. В. Вульф (1895) распространил идеи Кюри на рост кристаллов. Он принял, что скорости роста кристаллических граней, а следовательно, их центральные расстояния, пропорциональны их поверхностным энергиям, и указал способ построения равновесных форм.

Бакли с большим сомнением относится к факту различной растворимости граней, хотя в настоящее время установлено и различие в температуре плавления граней (Фольмером и Шмидтом) и дана теоретическая интерпретация этого явления (Странским). Изложение важных идей равновесной формы у Бакли вообще отсутствует.

В главе 5 обстоятельно изложены диффузионные теории. Разобраны уравнения Нойеса — Уитни Нерста и Бертауда и изложена их критика Шпангенбергом. Описаны результаты многолетних экспериментальных работ Марка, получившего богатый материал для проверки диффузионной теории. Изложены работы Фриделя, применившего уравнения диффузионной теории к процессам отвода тепла при кристаллизации металлов.

Мы полагаем, что для материала этой главы было бы существенно описать ценные опыты Шпангенберга, определившего непосредственным микроскопическим наблюдением толщину непрозрачного слоя и установившего, что она значительно тоньше расчетной. Упомянуты, но, к сожалению, также не описаны, работы Венка по методике расчета полной поверхности растущего кристалла. Аналогичные работы в советской литературе сделаны А. Кухаренко (1923). Эти расчеты представляют интерес для работ по выращиванию кристаллов.

6-я глава посвящена современным теориям роста кристаллов. Изложены теории адсорбционного слоя Фольмера, Фольмера—Брандеса, теории Косселя и Странского, теория ветвящегося роста Бургера. Изложены некоторые сведения о работах Доннея и Харкера и взглядах Банна. Бакли, излагая содержание теорий, отмечает различие между работами Косселя и Странского, сопоставляет теории с экспериментом и приводит ряд важных критических замечаний. В качестве предистории современных теорий роста изложена теория Бравэ и ее новейшее развитие Ниггли.

По нашему мнению основным недостатком этой главы является отсутствие изложения позднейших работ Косселя и Странского и особенно работ по равновесной форме, форме роста кристаллов и механизму плавления кристаллов. Объем сведений по работам Фольмера также невелик. Поэтому несмотря на то, что очерк современных теорий роста в целом несомненно удачный, богатый ценными сопоставлениями, он все же очень неполон. Тем более, что в остальных главах автор мало применяет представления этих теорий.

Остальные главы книги (7, 8, 10, 11, 12), составляющие более половины монографии, относятся к реальному кристаллу и реальному кристаллообразованию. Этот раздел, содержащий очень ценный и во многом оригинальный по подбору материал, по-видимому, особенно близок автору монографии.

Охарактеризуем вкратце содержание этих глав, а затем дадим к ним общие замечания.

В главе 7 (идеальные и реальные кристаллы) после обсуждения вопроса о возможности существования совершенного кристалла вкратце рассмотрены представления Смекала и Цвикки о строении реального кристалла, дополнены представления Бургера о ветвящихся структурах, изложены теория Баларева, представляющего кристалл в качестве коллоидно-дисперсной среды, работы Траубе и Берена, наблюдавших, что растворение и рост кристалла происходят субмикронами, взгляды Херлингера о дефектах и об их индуцировании, слоевой рост кристаллов по работам Страуманиса. Очень кратко сказано и о первых работах Франка по теории дислокаций. Наконец, изложены взгляды Федорова на рост за счет частичек, создаваемых вблизи растущего кристалла. Описаны опыты Шаскольской и Шубникова по приращению кристалликов к растущему кристаллу.

В главе 8 (различные типы кристаллизации) рассмотрены специфические черты кристаллизации: магмы и металлов из расплава, металлов из паров в вакууме, образование снега, образование осадков при химических реакциях, рост кристаллов при электролизе, процессы рекристаллизации, кристаллизации прессованных порошков и полиморфные превращения. Попутно рассмотрены некоторые общие

вопросы: роль перегрева и недогрева на границе кристалла — расплав, геометрический отбор, роль примесей, жидких включений.

В главе 10 рассмотрено влияние примесей на облик кристаллов и в приложении дана сводка известных случаев этого влияния более чем для 50 веществ. Бакли рассмотрено понятие «примесь» и показано, что в широком смысле оно должно включать и растворитель, и продукты диссоциации и ассоциации, имеющиеся в растворе. Высказана идея стандартного облика кристалла, выросшего в отсутствии примеси, влияющей на облик, изложены некоторые взгляды на механизм влияния примесей на облик кристалла, сформулированы понятия стандартной концентрации примеси и эффективности ее действия.

В главе 11 по существу развивается дальше вопрос о влиянии примесей. В ней рассматривается взаимодействие больших количеств одного или нескольких веществ, кристаллизующихся совместно с основным материалом. В первую очередь рассмотрены смешанные кристаллы и двойные соли, кристаллохимические предпосылки их образования, роль скорости кристаллизации, устойчивость. Далее рассмотрены такие менее тесно связанные формы совместной кристаллизации как параллельный рост, включения типа песочных часов, случайные включения. Рассмотрены некоторые связанные со включениями физические свойства кристаллов, как, например, вызываемый ими плеохроизм и ложная спайность, а также условия образования включений. Рассмотрены также вопросы адсорбции частиц на поверхности растущего кристалла.

В последней 12 главе рассмотрены всевозможные отклонения кристаллов от идеальной формы и вызывающие их причины. Сюда вошли нарушения изометричного облика в зависимости от положения кристалла в растворе, дендриты, игольчатый и пластинчатый рост особенно кубических кристаллов, сферолиты, полые кристаллы, искривленные грани и вицинали. Рассмотрены концентрационные токи, влияние температуры, вязкости, поверхностного натяжения. Подробно рассмотрено кристаллизационное давление.

По этим главам следует сделать несколько частных замечаний. В главе 8 рост кристалла в изогнутой трубке разобран только при условии строгого сохранения монокристаллического строения растущего кристалла на ее поворотах. Между тем широко распространен и важен случай, когда кристалл, с помощью повторяемого на поворотах трубки процесса геометрического отбора, поворачивает направление своей наибольшей скорости роста так, что она постоянно остается параллельным ее удлинению (Гросс и Мёллер, 1915).

Мало места уделено геометрическому отбору по сравнению с русской литературой. Он иллюстрируется только на примерах кристаллизации из расплава. Вовсе не уделено внимание образованию друз.

Описание работ по концентрационным потокам открытых Ловицем (1805) начинается с работ Гобера (1902).

В разделе, относящемся к вицинальным граням, ничего не говорится об их спиральном строении, что придает этому разделу несколько устарелый характер.

Переходя к оценке всей монографии, следует отметить, что она является добросовестной и вдумчивой сводкой громадного литературного материала. Кроме 700 приведенных работ, за нею стоит значительно большее число работ, на которых построены изложенный материал и обобщения автора.

Следует отметить прогрессивные научные позиции, большой личный опыт и верные, с нашей точки зрения, взгляды автора по вопросам реального кристаллообразования, ярко отразившиеся в его труде.

Так, вместе с Е. С. Федоровым, А. В. Шубниковым и О. М. Аншелесом Бакли обращает большое внимание на рост кристаллов из кристалликов. При этом он правильно указывает, что подтверждение этого факта является сильным аргументом и в пользу дальнедействия кристалла.

Если Бакли игнорирует проблему единой равновесной формы, то он, хотя и не вполне отчетливо, выдвигает идею о «стандартном облике» кристаллов, определяемом решеткой. Правильно его отношение к поверхностной энергии, как к второстепенному фактору в росте кристаллов, и высокая оценка идеи повторимого хода.

Недостаточно явно, но все же отчетливо видно, что Бакли стоит на той точке зрения, что механизм влияния примесей на форму кристалла связан с их вхождением в состав кристалла.

За большим литературным материалом ясно чувствуется обшая реалистическая концепция Бакли, основанная на большом опыте работы по реальному кристаллообразованию. Много ценного материала дано при анализе конкретных форм кристаллизации: магмы, металлов, кристаллизации из газовой фазы и других. Особенно много ценного материала собрано по особенностям кристаллизации отдельных веществ.

Наконец, следует подчеркнуть большое внимание, уделенное во всей монографии работам русских и советских кристаллографов.

Монография Бакли имеет и ряд общих недостатков.

Теориям роста кристаллов уделено мало места и их изложение слабо связано друг с другом. Общей теоретической концепции в монографии нет. Молекулярно-кинетическая теория изложена только на основе первых работ. Материал книги носит преимущественно минералогический, химический и металлургический характер, теоретическая же трактовка процессов оттеснена на задний план.

В книге нет и единой феноменологической концепции. Рост кристаллов не показан как единый процесс, как история развития кристаллического индивидуума. В книге нечетко выявлена точка зрения автора на многие важные вопросы, даже на такие, в которых он имеет большой личный опыт, например, на вопрос о влиянии примесей на облик кристаллов. Поэтому обилие материалов и мнений, не сопровождаемых определенными выводами, сплошь и рядом подавляет читателя.

Монографии Бакли и Кузнецова появились в переломный период развития науки об образовании кристаллов. Новые тонкие применения монокристаллов, вместе с совершенствованием методов исследования их поверхности и структуры и развитием теоретических работ, привели к созданию теории дислокаций (1949) и обнаружению спирального роста кристаллов (1950). Мощный толчок получило и развитие молекулярно-кинетической теории. Появилась возможность по-новому и более глубоко рассматривать реальный кристалл и механизм его образования. Последние годы этим вопросам посвящено множество работ, преобразовывающих старые представления. В рассматриваемых книгах этот материал не отражен и в этом важном отношении они уже не соответствуют современному состоянию учения о росте кристаллов.

Можно надеяться, что в ближайшие годы проблема роста кристаллов сильно продвинется вперед и, в частности, будет создана более стройная теоретическая основа, которая позволит не только объяснить процессы кристаллообразования, но и более сознательно и успешно управлять ими.

Монографии Г. Бакли и В. Д. Кузнецова, подводя итоги сделанного, вносят определенный полезный вклад в подготовку этой работы.

Н. Шефталъ