

NÖVEKEDÉSI, EGYENSÚLYI ÉS OLDÁSI KRISTÁLYFORMÁK

Hartmann Ervin
MTA SZFKI

A kristályok alakja már régen felkeltette az emberek érdeklődését. Idősebb *Plinius Naturalis Historia* című művének XXXVII. könyvében így ír a kvarckristályról: „Miért hatszögűek az oldalai, arra nehéz magyarázatot adni, annál is inkább, mert a csúcsai nem ugyanúgy néznek ki, másrészt pedig oldalainak simasága annyira tökéletes, hogy azt semmiféle műgonddal nem lehetne utolérni.” *J. Kepler* érdeklődését a hatszöges hópehely keltette fel. Egy kis könyvecskét is kiadott erről 1611-ben (*1. ábra*). Mineralógusok ezrei évszázadokon keresztül gyűjtötték az adatokat a természetben előforduló kristályformákról. Munkájuk eredményeit *V. Goldschmidt* összegezte a 18 kötetes *Atlas der Kristallformen* című művében a 20. század elején. Az adatgyűjtés azóta is tovább folyik, most már a mesterségesen növesztett kristályokon is. Ezek az úgynevezett növekedési formák. A növekedési formák és a kristályok belső szerkezete közti összefüggésre először *A. Bravais* (1866) mutatott rá, szerinte a megfigyelt kristályfelületek párhuzamosak az atomokkal legtömöttebb rácssíkokkal. Az ő elképzelését fejlesztette tovább *G. Friedel* (1907), majd *J. D. H. Donnay* és *D. Harker* (1937) [1]. Az előbbi elméletek csupán a kristályszerkezet geometriai jellemzőit vették figyelembe. A kristályszerkezet és a kristályok morfológiája közti kapcsolat vizsgálatakor *P. Hartman* és *W. G. Perdok* (1955) a kötési energiákkal számolt. *P. Bennema* munkatársaival (1982) a periodikus kötési láncok (periodic bond chains, röviden PBC) elméletét alkalmazta a morfológiai fontossági sorrend megállapítására gránát-kristályok esetén [1–3].

A kristályok egyensúlyi formájának fogalmát *J. W. Gibbs* (1878) és *P. Curie* (1885) vezette be. Szerintük az egyensúlyi alak esetén a

$$\Phi = \sum \sigma_i F_i$$

kifejezésnek minimuma van, ahol σ_i a specifikus felületi szabad energia, F_i pedig az adott V térfogatú kristály felületeinek nagysága, és az összegezést az összes N lapra kell végrehajtani. *G. Wulff* (1901) a fenti eredményt geometriailag interpretálta. Ha Φ minimum, akkor a V térfogaton belüli ponttól a felületekhez húzott merőlegesek h_i nagyságára fennáll:

$$\frac{h_1}{\sigma_1} = \frac{h_2}{\sigma_2} = \dots = \frac{h_N}{\sigma_N}$$

A Wulff-elv igazolását *M. von Laue* 1943-ban adta meg [1]. A Wulff-elv lehetőséget ad a kristály egyensúlyi formájának megszerkesztésére. A fajlagos felületi energia polárdiagramja mindegyik pontjában a ponthoz tartozó rádiuszvektorra merőleges síkot kell állítani. Ekkor a Wulff-elv szerint, az egyensúlyi formát

az a test mutatja, amelyet azon pontok összessége alkot, amelyekhez a kezdőpontból kiindulva el lehet jutni anélkül, hogy valamely síkot metszenénk [4].

Elméletileg számos kristály egyensúlyi formáját meghatározták. A számításoknál a kristálynak valamilyen egyszerű formájából indultak ki, majd egymás után leválasztották a kristály felületéről mindazon molekula-építőelemeket, amelyeknek kötési energiája kisebb a közepes leszakítási munkánál. Ily módon megjelentek mindazon lapok, amelyek a kristály egyensúlyi formájához tartoznak. Ezek után a lapok területét addig variálták, amíg valamennyi kristálylapra azonos nem lett a közepes leszakítási munka.

A kristályok egyensúlyi alakját elméletileg szépen meg lehet állapítani, a kísérleti meghatározás viszont – finoman szólva – nehézkes. Többen gömb alakúra formált kristályon kis túltelítettségénél figyelték a kristálylapok kialakulását. A kialakult lapok közül azokat tekintették egyensúlyi lapoknak, amelyek nem mutattak felületi barázdáltságot. Még kis növekedési sebességnél is legfeljebb csak az egyensúlyi lapokra lehet következtetni. Az egyensúlyi formára, azaz az egyensúlyi lapokon kívül, azok felületének arányára is utalást kapni már jóval nehezebb. Jobbnak tűnik az a módszer, amely az egyensúly körüli ingadozásokat használja fel az egyensúlyi forma megállapítására. Tímsóból egy 3 cm-es átmérőjű gömböt esztergáltak ki, ezt a gömböt telített tímsó-oldattal együtt egy gumilabdába helyezték, majd hermetikusan lezárták a gumilabdát. Egy automatika lassan forgatta a labdát és kétóránként rövid ideig néhány fokkal felmelegítették. A melegítés hatására a kristálygömb oldódni kezdett, majd visszahűléskor ismét nőtt. Néhány hónap leforgásával az eredetileg gömb alakúra formált kristály oktaédes formát vett fel, amely a későbbiekben már nem változott.

1. ábra. Kepler könyve a hatszögletű hópehelyekről.



Az egyensúlyi forma kísérleti meghatározásához célszerű kisméretű kristályt vele összemérhető térfogatú anyafázisban vizsgálni. Kisméretű kristályok esetén ugyanis az egyes lapokhoz tartozó közepes leszakítási munkák különbsége nagyobb, tehát nagyobb a hajtóerő az egyensúlyi forma felé. Az anyafázis és a kristály térfogatainak összemérhető volta viszont azt eredményezi, hogy az ingadozások hatására a kristályról leváló, illetve a kristályhoz hozzánövő molekulák az anyafázisban uralkodó telítettségi viszonyokat is erősen megváltoztatják, amelyek oly módon hatnak vissza, hogy az egyensúly létrejöttön.

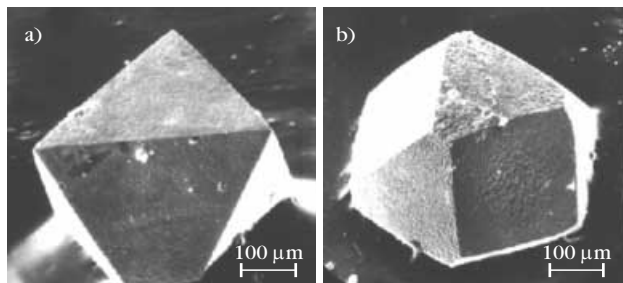
Optikai mikroszkóp alatt vizsgáltak ammónium-klorid oldatcseppekben végbemenő kristályképződést. A túltelített cseppekben a szalmiáksó először dendritek alakjában kezdett kikristályosodni. Ekkor a cseppeket izolálták és hőmérsékletüket lassan változtatták. Ennek hatására a dendritek felbomlottak egyedi kristályokra, majd a kisebb kristályok feloldódtak, a nagyobbak nőttek. Végül a cseppben egyetlen kristály maradt, amely $\{110\}$ lapokkal volt borítva. Az elmélet szerint is a NH_4Cl kristályok egyensúlyi formája $\{110\}$ lapokból áll.

Kristályformák a kristályok oldódásánál is kialakulhatnak. Így keletkeznek az oldódási formák. Az elmúlt három évtizedben két elmélet jelent meg az egykristálygömbök oldási formáival kapcsolatban [5–7].

A. E. Szmirnov és munkatársai (1981) szerint az ideális oldási forma egy poliéder, amelynek csúcsait úgy kapjuk meg, hogy az ideális Wulff-féle test belsőjében fekvő pontból a test lapjaira merőlegeseket húzunk, és ezekre felmérjük a megfelelő rácscsúcs-távolságokat. Az ideális Wulff-test a reciprokrács valamely pontjához tartozó Dirichlet-tartomány. Egy rácspont Dirichlet-tartománya egy poliéder, amelynek valamennyi belső pontja közelebb van az adott rácsponthoz, mint bármelyik más rácsponthoz. A reciprokrács Dirichlet-tartományát határoló lapok párhuzamosak a translációs rács legsűrűbb hálósíkjával. Kimutatták, hogy csupán 24 ideális Wulff-test létezik. Mivel minden Wulff-testhez egy ideális oldási forma tartozik, összesen 24 ideális oldási forma lehet. A köbös rendszerhez tartozó ideális oldási formák: oktaéder, archimedesi kocka-oktaéder és rombo-dodekaéder.

Az oldási formák másik elmélete molekula-kinematikai megfontolásokon alapul. Az R. Lacmann és munkatársai (1974) által kidolgozott modell szerint az oldási formát az egyensúlyi forma csúcsainak „levágásával” lehet megkapni. Például kocka alakú egyensúlyi forma esetén a nyolc sarkot levágva oktaéder oldási formához jutunk. A modellben feltételezték, hogy az oldási formák lapjai az egyensúlyi forma lapjaiból összetevődő mikroszkopikus, illetve szubmikroszkopikus teraszokból állnak.

A fenti elméletek szisztematikus ellenőrzését Beregi Jelena kollégámmal végeztük el és az eredményeket tucatnyi cikkben közzeltük [6]. Több mint ötven, különböző összetételű, köbös $m\bar{3}m$ szimmetriájú gránát-kristályt ($\text{R}_3\text{A}_{(5-x)}\text{B}_x\text{O}_{12}$, ahol $\text{R} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Y}$,



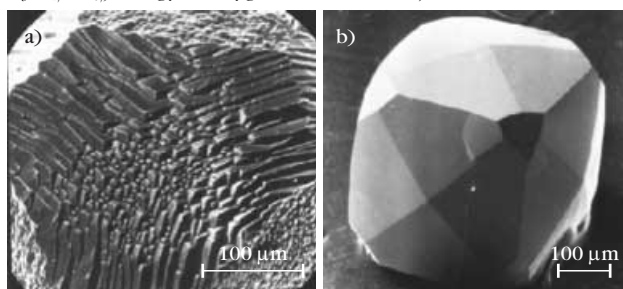
2. ábra. Ittrium-vas-gránát kristálygömb végső oldási formája (a) és közbülső oldási formája (b) hidrogén-bromidban.

Gd, Eu, Sm és Ca; A, B = Fe, Ga, Al, Sc, Ge, In és V; $0 \leq x \leq 5$) és több mint 500 mintatestet vizsgáltunk meg. A gránát-kristályokat magas (1000–1200 °C) hőmérsékletű $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ olvadék-fluxból, lassú hűtéssel (0,5–1 °C/óra) spontán kristályosodás révén nyertük. Az úgynevezett as-grown kristályok $\{211\}$ és $\{110\}$ lapokkal voltak határolva. Összehasonlítás céljából néhány esetben Czochralski-módszerrel növesztett kristályokat is vizsgáltunk. A növesztett kristályokból 1,4 mm élhosszúságú kockákat vágunk ki, amelyeket Bond-malomban SiC-dal kerekítettünk és alumíniumoxid szuszpenzióval políroztunk. A körülbelül egy milliméter átmérőjű egykristálygömböket különböző savakban, foszforsavban, azeotrópos hidrogén-bromidban, kénsavban, 90 és 330 °C hőmérséklet-tartományban, széles időhatárok (1 perc és 75 óra) között oldottunk. Az oldást legtöbbször több lépésben végeztük.

Az oldási formákat sztereomikroszkóppal és JEOL JSM-35 pásztázó elektronmikroszkóppal Lábár János (MFA) aktív közreműködésével vizsgáltuk. A kristálylapok indexeléséhez kétkörös optikai goniométert használtunk.

Hidrogén-bromidos oldásnál a gránát egykristálygömbök oldásánál jól kifejezett oktaéder formát (2.a ábra) vagy kocka-oktaéder kombinációt (2.b ábra) kaptunk. Az oldási forma lapjai gyakran $\{211\}$ indexű teraszokból álltak (3.a ábra). A gránát kristálygömbök foszforsavas oldásánál $\{111\}$ és $\{hk0\}$ lapok kombinációját kaptuk (3.b ábra). Az oldás előrehaladtával az oktaéder lapok egyre kisebbek lettek, s végül csak a $\{hk0\}$ lapok maradtak meg. Érdemes felfigyelni a kristálylapok simaságára is, azaz ebben az esetben az egyensúlyi lapokból álló teraszok itt szubmikroszkopikusak voltak.

3. ábra. a) $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ egykristálygömb hidrogén-bromidban történő oldásakor az oktaéder kristálylapokon keletkező teraszok. b) $\text{Y}_3\text{Fe}_{4.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_{12}$ egykristálygömb oldási formája foszforsavban.



1. táblázat

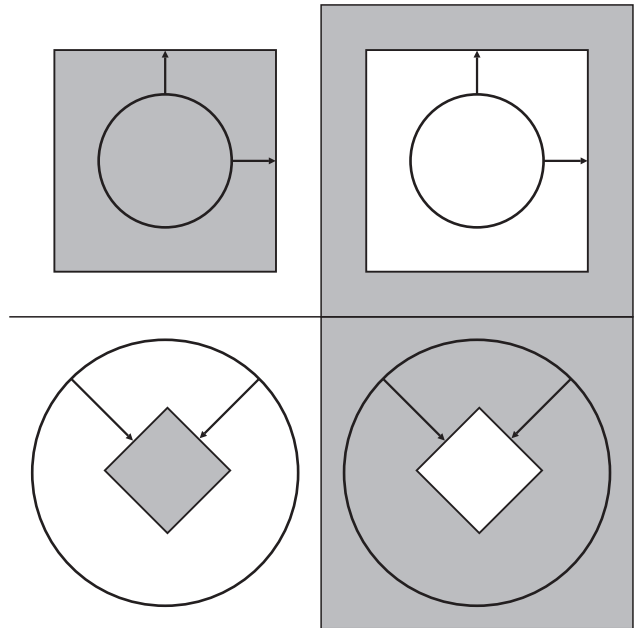
Kristálylapok gyakorisága gránát-kristályokon		
lapok indexei	oldási formán	növekedési formán
{111}	37%	2%
{bk0}	26%	5%
{100}	22%	5%
{bbl} $b > l$	14%	3%
{bll} $b > l$	< 1%	38%
{110}	0%	40%
{bkl}	0%	7%

Mivel több mint 500 mintatestet vizsgáltunk meg, lehetőségünk volt különféle statisztikákat készíteni, összeállítani. Az 1. táblázatban láthatjuk, hogy mely kristálylapok milyen gyakorisággal jelennek meg a gránát-kristályok oldási, illetve növekedési formáin (az utóbbi statisztikát az irodalomból vettük).

Kísérleteink azt mutatták, hogy a Lacmann-elmélet jobban írja le a valóságot mint Szmirnov elmélete.

Felmerülhet az a kérdés is, hogy egy „negatív” kristály, azaz egy kristály belsejében levő üreg, hogyan nagyobbodik, illetve zsugorodik. Erre ad választ a kristálynövekedési korrespondencia-elv (W. Kleber; 1931) [5]: Egy konvex kristálygömb növekedésekor ugyanazon kristálylapok alakulnak ki, mint egy konkáv gömbüreg továbboldódásakor, illetve egy konvex kristálygömb oldódásakor ugyanazon kristálylapok alakulnak ki, mint egy konkáv gömbüreg kitöltődésekor. A kristálynövekedési korrespondencia-elvet szemlélteti a 4. ábra. Hogyan tudjuk egy kristályban lévő gömb alakú üreg viselkedését vizsgálni? A megoldás egyszerű, akárcsak a gordiuszi csomó esetében: a kristályt ketté kell vágni. Egy kristály felületén lévő félgömb alakú üreg továbboldódásakor, illetve kitöltődésekor hasonló folyamatok játszódnak le. Gránát-kristályokon igazoltuk a fenti elvet is.

A kristály alakja nemcsak a kristály belső szerkezetétől, hanem a túltelítéstől, a környező közeg hőmérsékletétől és összetételétől is függ. Ha az egyensúlytól való eltérések meghaladnak bizonyos mértéket, dendrites, illetve szkeletes formák alakulhatnak ki [2–3]. Kényszerítő külső feltételek esetén a kristály alakja ezeket tükrözi. Gőzből történő növekedéskor az egy-



4. ábra. A kristálynövekedési korrespondencia-elv szemléltetése.

kristály az öt környező kvarc ampulla alakját veszi fel. Szabályozott Czochralski-növesztésnél henger alakú kristályt kapunk, amelyen csak a kristályvarratok utalnak a kristály belső szerkezetére. Olyan kristálynövesztési módszert is kifejlesztettek már, amelyvel cső alakú zafír egykristályt tudunk növesztetni.

L'art pour l'art-nak tűnhet a kristályformákkal való foglalkozás. A gyógyszerek felszívódását a bennük lévő mikrokristályok oldódása határozza meg. Milliméter nagyságú gránát kristálygömböket a mikroelektronikában használtak.

Irodalom

1. C. J. Schneer (szerk.): *Crystal form and structure*. Dowden, Hutchinson & Ross Inc., Strudsburg, Pennsylvania, 1977.
2. D. T. J. Hurle (szerk.): *Handbook of crystal growth*. North-Holland, Amsterdam, 1993.
3. G. Müller, J. J. Métois, P. Rudolph (szerk.): *Crystal growth: from fundamentals to technology*. Elsevier, Amsterdam, 2004.
4. L. D. Landau, E. M. Lifsic: *Statistikus fizika I*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1981.
5. R. B. Heimann: *Auflösung von Kristallen*. Springer-Verlag, Wien–New York, 1975.
6. E. Hartmann, E. Beregi, *J. Cryst. Growth* 128 (1993) 74–81.
7. A. Pimpinelli, J. Villain: *Physics of crystal growth*. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.

ÜZEMIDŐ-HOSSZABBÍTÁS A PAKSI ATOMERŐMŰBEN

A Paksi Atomerőmű 2001-ben megfogalmazott stratégiai céljai között – illeszkedve a Magyar Villamos Művek Rt. hosszú távú terveihez – szerepel atomerőművi blokkjainak tervezési üzemidőn (azaz 30 éven) túl 20 évvel történő üzemeltetése.

A tervezett üzemidő-hosszabbítás engedélyköteles tevékenység. A Nukleáris Biztonsági Szabályzatok

szerint ahhoz, hogy az atomerőmű blokkjai az előzetesen tervezett üzemidőn túl is működtethetők legyenek, meg kell újítani az üzemeltetési engedélyt. A tervezett üzemidő meghosszabbítására irányuló szándékot 4 évvel a tervezett üzemidő lejártá előtt kell bejelenteni az Országos Atomenergia Hivatal Nukleáris Biztonsági Igazgatóságának (OAH NBI), amellyel