

**«Выращивание монокристаллов для электронных приборов,
применяемых в экологических исследованиях»**

Автор: Волкова Мария ,
10 класс, Региональный центр одарённых детей

Научный руководитель:
Тесник Юлия Валерьевна,
педагог Центра одарённых детей г. Калуги

Калуга, 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	4
1.1. Монокристаллы.....	4
1.2. Общая характеристика процесса роста монокристаллов....	
1.3. Использование кристаллов в экологических исследованиях.....	4
ГЛАВА 2. Методика исследования и материал.....	5
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	6
3.1. Характеристика полученных монокристаллов.....	6
3.2. Изучение влияния дневного света на процесс роста монокристаллов.....	11
3.3. Изучение влияния красителей на процесс роста кристаллов.....	12
ВЫВОДЫ.....	13
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	13
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	14
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	15

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы играют важную роль в современной научно-хозяйственной деятельности человека, поскольку обладают уникальными свойствами, в связи с этим они широко применяются в различных отраслях промышленности, в том числе и в производстве приборов, которые активно используют в экологических исследованиях. С помощью кристаллов работают 99% всех современных приборов и устройств. Экологические исследования – это одно из направлений использования кристаллов. Например, водорастворимые кристаллы используются в качестве фильтров, которые отсекают видимый диапазон излучения солнца. Монокристаллы используют в производстве электроники, например, для создания микрочипов и полупроводников, в оптике для создания линз. Они также применяются в ювелирном искусстве для создания драгоценных камней, таких как алмазы. Монокристаллы очень ценны, поэтому их производство требует особых условий и технологий, а процесс их выращивания требует детального изучения и выявления всё новых и новых закономерностей и факторов, влияющих на него.

Цель исследования: вырастить монокристаллы, которые можно использовать в производстве приборов, применяемых для экологических исследований.

Задачи исследования: 1. Вырастить монокристаллы алюмокалиевых квасцов и смешанные кристаллы с разными затравками (алюмокалиевой, хромокалиевой, смешанной); 2. Изучить влияние дневного света на процесс роста кристаллов; 3. Изучить влияние добавок некоторых красителей на процесс роста монокристаллов.

Объект исследования: монокристаллы.

Предмет исследования: процесс роста монокристаллов.

Мы считаем, что наше исследование актуально в условиях роста потребностей человечества в производстве монокристаллов, в том числе и в сфере экологического мониторинга. При анализе литературных источников подобных школьных исследований в Калужской области нами не выявлено. Данное исследование является частью сетевого проекта «Рост кристаллов», который реализуется Фондом «Образование».

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Монокристаллы

Монокристалл – это достаточно хорошо огранённый кристалл с однородным и регулярным в трёх измерениях и на больших расстояниях (дальний порядок) внутренним строением [1]. Внешняя форма монокристалла обусловлена его атомно-кристаллической структурой и условиями кристаллизации. Выросшие в равновесных условиях монокристаллы приобретают хорошо выраженную естественную огранку в форме правильных многогранников определённой симметрии; в монокристаллах, выросших в неравновесных условиях кристаллизации, огранка проявляется слабо. Кристаллическая структура монокристаллов обнаруживается по их внешней форме. Хотя внешняя форма монокристаллов одного вида может быть различной, но углы между соответствующими гранями у них остаются постоянными. К физическим свойствам монокристалла относятся: 1) правильная геометрическая форма; 2) постоянная температура плавления; 3) анизотропия [3].

1.2. Процесс роста монокристаллов

Кристаллы выделяются и растут из насыщенного раствора. Насыщенный раствор - это кристаллы вещества и их раствор, находящиеся в равновесии. Однако если насыщенный раствор будет находиться в равновесии, то никакие кристаллы из него расти не будут, на то и равновесие. Чтобы кристаллы начали выделяться, и расти, насыщенный раствор надо вывести из равновесия, создать в нем пересыщение [5]. Пересыщение определяется движущей силой процесса кристаллизации (разностью концентраций), эта сила стремится увеличить концентрацию вещества в растворе относительно равновесной концентрации в текущих условиях. Но так как концентрация насыщенного раствора - это предельная концентрация (не рассматриваем вещества, которые легко образуют пересыщенные растворы), то из раствора начинают выпадать кристаллы, чтобы снизить пересыщение и вернуться к равновесию. Движущими силами процесса кристаллизации из водного раствора являются температура, давление паров воды над раствором, могут быть и другие, например, снижение концентрации насыщенного раствора добавлением высаливающих веществ (растворителей). Но в общем случае для выращивания кристалла нужна скорость роста кристалла, которая равна движущей силе, умноженной на, скажем так, «фактор площади поверхности раствора» (массы раствора или др.).

1.3. Применение монокристаллов в экологии

Монокристаллы из различных веществ в экологии используются довольно широко, причём развитие электрофизических методов, например, для очистки

от загрязнений, являются перспективным направлением. Например, для очистки газовых сред от выбросов используются монокристаллы никеля [4]. На энергетические характеристики методов очистки газов оказывает влияние не только форма и конструкция прибора, но и физико-химический состав электродов. В качестве такого электрода используют монокристалл никеля с плоскостью среза (111) и площадью 1,5 см, выращенный методом Бриджмена в Казанском физико-техническом институте Российской Академии Наук.

Некоторые перспективные направления в экологии связаны с применением специальных кристаллов, которые реагируют на частицы ионизирующего излучения вспышками света – сцинтилляциями. На эффекте радиационно-оптического преобразования основана работа сцинтилляционных датчиков [2].

Или, например, использование монокристаллов в таком направлении как энергетика. Расщепление воды для производства водорода путем сбора солнечного света широко признано как один из наиболее перспективных путей преодоления энергетического кризиса и экологических проблем, вызванных чрезмерным использованием ископаемого топлива. В этом направлении применяются монокристаллические фотоэлектроды на основе Si для фотоэлектрохимического расщепления воды для получения водорода [7].

В другой стороны, экологичные методы производства накладывают свои особенности не методы производства монокристаллов. В этом тоже прослеживается очень важная связь между монокристаллами и экологическими исследованиями. С этой точки зрения очень важно изучать процесс получения монокристаллов, а также методы их рециклирования. Например, рециклирование используется в гидрометаллургии при переработке отходов производства монокристаллов соединений тугоплавких металлов с щелочными металлами, в частности метатанталата и метаниобата лития, с получением высокочистых соединений тугоплавких металлов и лития, пригодных для повторного выращивания монокристаллов [6].

Но, несмотря на широкое использование монокристаллов, поиски новых методик получения монокристаллов из других веществ, других форм и характеристик не прекращаются.

ГЛАВА 2. Методика исследования и материал

Исследование проводилось в Региональном центре одарённых детей в июне-ноябре 2023 г. (Приложение 1). Для получения монокристаллов мы брали следующие вещества: алюмокалиевые и хромокалиевые квасцы, дистиллированную воду, органические красители (метилоранжевый, фуксин, флюоресцеин, тимоловый синий, метиленовый синий, индигокармин, берлинская лазурь, хромовый синий) (Приложение 2). На первом этапе мы получали насыщенный раствор: 40 г алюмокалиевых квасцов растворяли в предварительно подогретой дистиллированной воде (100 мл, 40-60⁰С), далее раствор нагревали на водяной бане при температуре 60⁰С до полного

растворения вещества. Дожидались выпадения спонтанных кристаллов на дне и отфильтровывали через салфетку. Таким же образом получали насыщенные растворы из хромокалиевых квасцов (40 г на 100 мл воды) и смешанный раствор (30 г $KAl(SO_4)_2$ + 10 г $KCr(SO_4)_2$ на 100 мл воды). Затравочные кристаллы получали на этапе приготовления насыщенного раствора. Выбирали пинцетом не слипшиеся, отдельные кристаллиты более правильной формы. Приклеивали леску к затравочному кристаллу клеем (Приложение 2). Насыщенный раствор переливали через фильтр в стакан для роста объемом 50-250 мл. Подвешивали затравку в центр раствора. Монокристаллы выращивали методом испарения раствора. Опыты проводили в нескольких модификациях: 1) химические стаканы с растворами ставили в тёмный эксикатор в тёмное помещение; 2) химические стаканы оставляли в кабинете при дневном свете/ночном свете; 3) химические стаканы ставили в светлый эксикатор в кабинет при дневном/ночном свете. Проводили периодические измерения массы кристалла, наблюдали за ростом кристалла (оценивали форму, вершины, грани, рёбра, мутность и другие дефекты кристалла), делали фотографии с помощью микроскопа «Digital Blue qx7» совместно с компьютерной программой «ГлобиСкоп» (об. 10X, 60x, 200X) (Приложение 4). Когда кристалл переставал расти, добавляли 2мл/4 мл дополнительного насыщенного раствора (подпитка) или меняли раствор полностью. Если в процессе эксперимента на дне вырастали спонтанные поликристаллы, раствор фильтровали. Если на монокристалле наблюдали новый центр нуклеации, счищали его механическим путём. В процессе исследования вели дневник наблюдений (Приложение 2). На втором этапе исследования оценивали влияние различных растворителей на рост монокристаллов. Опыты проводили в двух модификациях: 1) добавляли по 2мл раствора красителя в уже растущую затравку; 2) выращивали затравку в растворе квасцов + ½ объёма раствора красителя.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Полученные монокристаллы

В процессе проведения экспериментов мы вырастили 26 монокристаллов из алюмокалиевых квасцов на затравке из алюмокалиевых квасцов и смешанной затравке ($KAl(SO_4)_2$ + $KCr(SO_4)_2$), монокристаллы из смешанного насыщенного раствора (смешанная затравка ($KAl(SO_4)_2$ + $KCr(SO_4)_2$), фотографии некоторых из них представлены в Приложение 3. Монокристаллы в насыщенного раствора хромокалиевых квасцов вырастить не смогли, хотя затравку получили, так как эта затравка оказалась «очень привередливой»: клей её растворял, если леска была прикреплена прочно, то она отклеивалась в насыщенном растворе, а также несколько кристаллов растворились в насыщенном растворе. Попытки получения таких монокристаллов мы

прекратили. Каждому монокристаллу мы присвоили номер, определили его массу, и собрали их в единую коллекцию (Приложение 3).

Форма монокристаллов из алюмокалиевых квасцов и смешанных монокристаллов – октаэдр. Масса монокристаллов различная. А также были получены кристаллы не полностью правильной формы, это связано с тем, что была выбран слишком большой затравочный кристалл, либо рост кристалла по некоторым причинам затруднялся, возникали дефекты и некоторые грани и рёбра были не правильной формы.

Мы проанализировали скорость роста монокристаллов. Графики скорости роста некоторых кристаллов представлены на рис. 1 - 9. Несмотря на то, что невозможно было подобрать абсолютно одинаковые затравки, процесс роста кристаллов имел общие закономерности: кристаллы росли до формы октаэдра, рост кристаллов прекращался по мере истощения насыщенного раствора, фантомные кристаллы вырастали в случае остановки роста первоначального кристалла и полной смены насыщенного раствора, кристаллы в светлом эксикаторе росли более прозрачными, чем кристаллы в незакрытых химических стаканах. В процессе роста некоторых кристаллов мы наблюдали не только увеличение массы, но и, бывало, уменьшение её. А в конце эксперимента и начало растворения кристалла – вершины стали более круглые, а масса стремительно уменьшалась. Один из кристаллов растворился полностью. Наиболее интересен процесс роста у кристалла №6 (рис. 6): мы наблюдаем уменьшение массы кристалла периодические не один раз за время эксперимента.



Рис. 1. Процесс роста кристалла №1



Рис. 2. Процесс роста кристалла №2



Рис. 3. Процесс роста кристалла №3



Рис. 4. Процесс роста кристалла №4

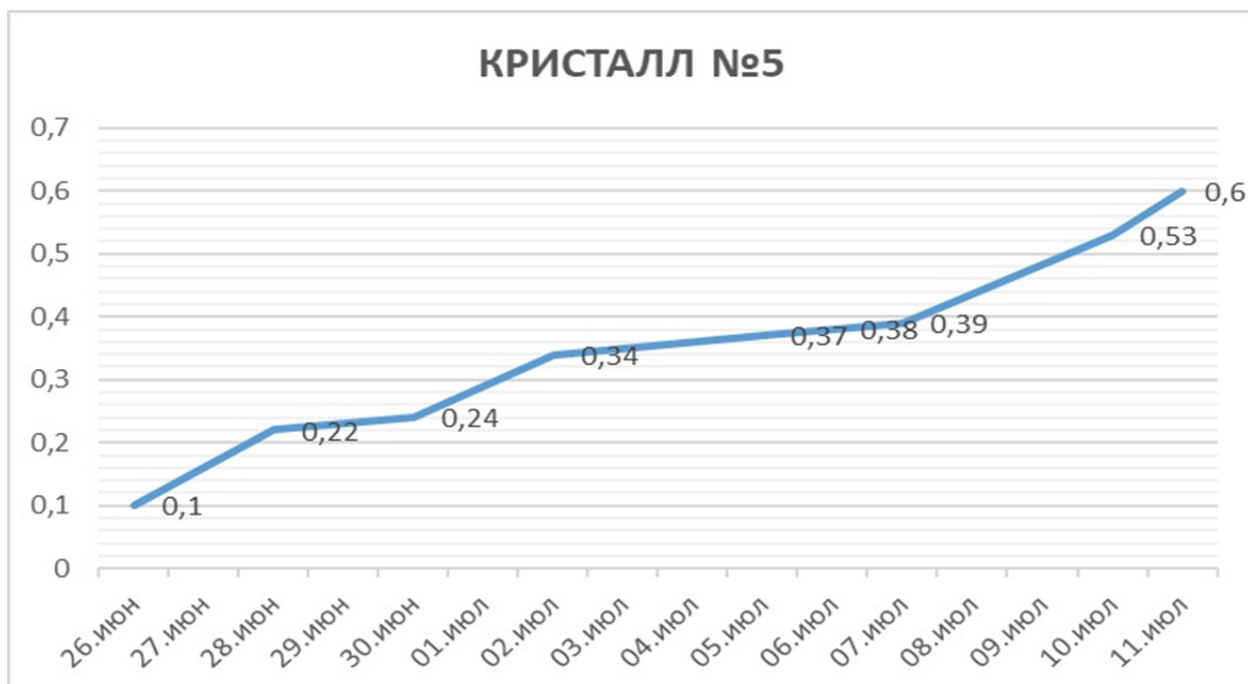


Рис. 5. Процесс роста кристалла №5



Рис. 6. Процесс роста кристалла №6



Рис. 7. Процесс роста кристалла №11



Рис. 8. Процесс роста кристалла №12

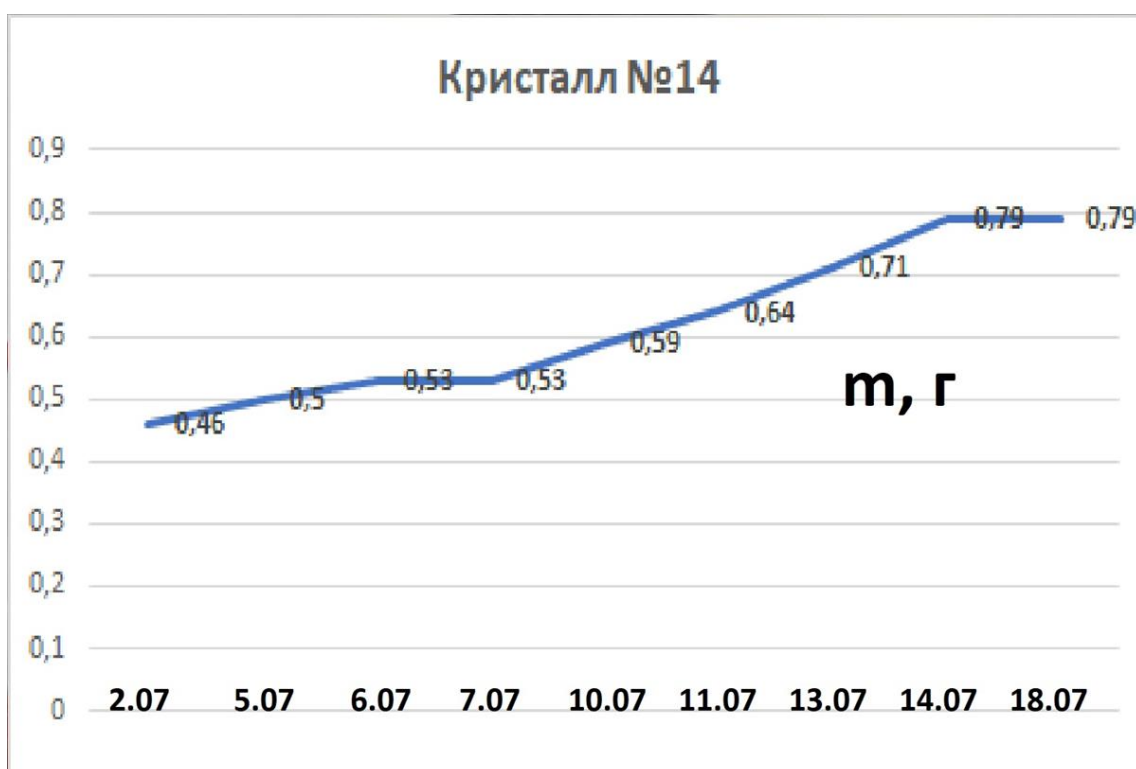


Рис. 9. Процесс роста кристалла №14

3.2. Изучение влияния дневного света на процесс роста монокристаллов

Мы получили монокристаллы из затравок, которые были помещены и в темный эксикатор, и в светлый эксикатор, и в химические стаканы вне

эксикатора. На скорость роста кристаллов модификации постановки опыта влияния не оказали. Но кристаллы, выращенные в темноте, были более прозрачными. Таким образом, мы делаем вывод, что влияние колебаний светового режима, а вместе с ним и температурного (летом солнечные лучи несли и тепло к раствору), влияет на мутность монокристаллов, а именно увеличивает её (рис. 10).

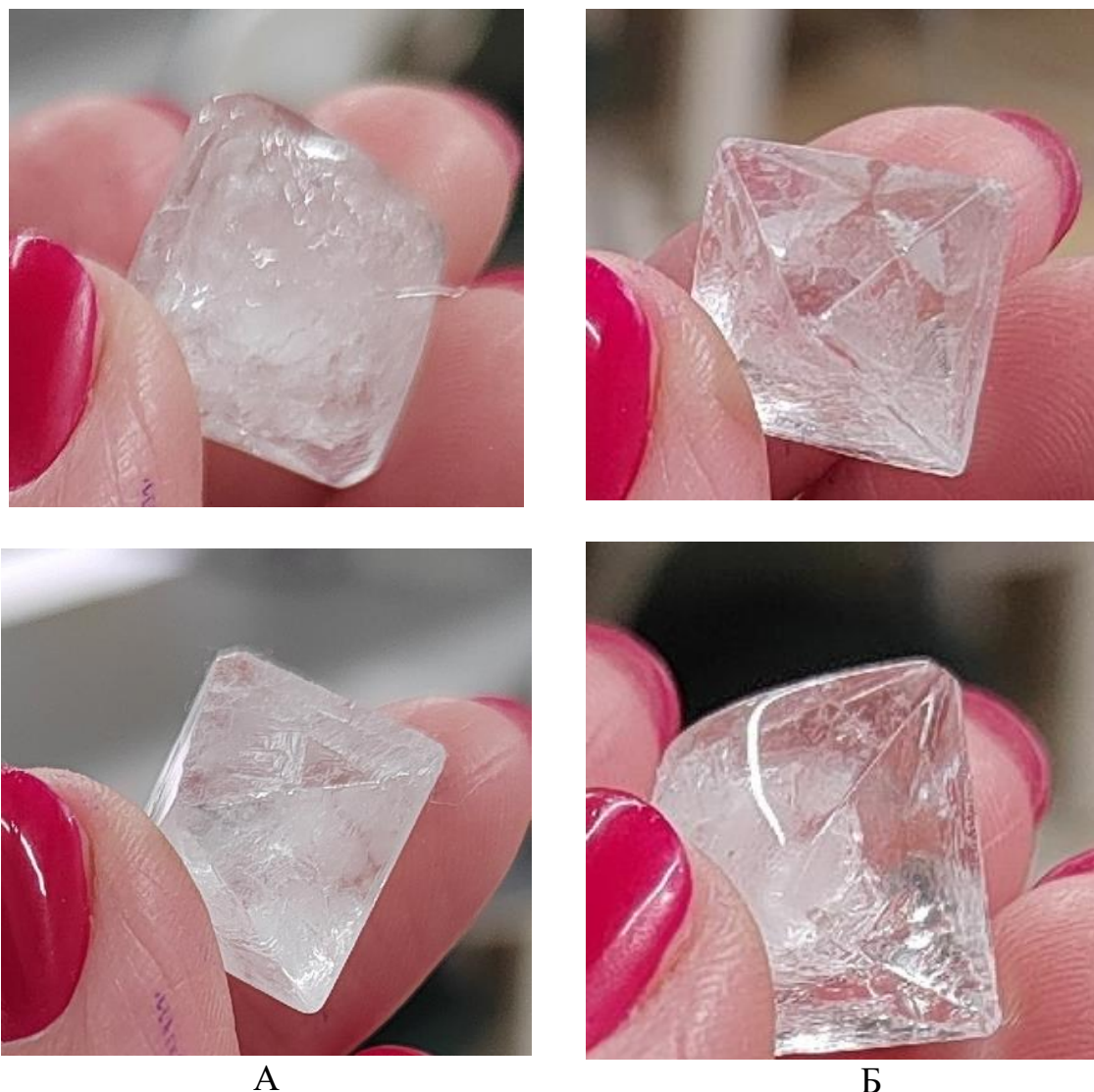


Рис. 10. Монокристаллы, выращенные при дневном свете (А), и монокристаллы, выращенные в темноте (Б).

3.3. Изучение влияния органических красителей на процесс роста кристаллов

При анализе монокристаллов полученных в насыщенном растворе с добавлением красителей (Приложение 5) мы получили следующие результаты. Некоторые красители (берлинская лазурь, метиленовый синий, тимолфталейн) незначительно меняли цвет кристаллов и никак не влияли на процесс роста кристаллов, флюоресцеин не менял не цвет кристалла, не вызывал

флюоресценцию и не менял форму монокристалла. Некоторые красители (фуксин, индигокармин, хромовый синий, метилоранжевый) изменяли форму кристаллов от октаэдра на другие. Это важная особенность влияния красителей на процесс роста кристаллов, так как бывает необходимость получения кристаллов определённой заданной формы.

ВЫВОДЫ

В ходе проделанной работы мы получили следующие результаты и сделали выводы:

- 1) получили 30 монокристаллов и изучили процесс их роста;
- 2) изучили влияние дневного света на особенности строения полученных монокристаллов;
- 3) изучили влияние некоторых красителей на рост монокристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы считаем, что цель исследования достигнута. Мы получили монокристаллы, которые планируем использовать для приборов экологических исследований, данные по методике получения и факторам, влияющим на процесс роста монокристаллов, мы отправили наставникам сетевого проекта «Рост кристаллов» (Фонд «Образование»). Мы благодарим за ценные консультации и помощь в проведении исследования к.г.-м.н. К.А.Коха.

Несмотря на детальную проработку темы исследования и проведение опытов с достаточной точностью, необходимо дальнейшее изучение процесса роста монокристаллов, в том числе и возможности получения монокристаллов из других веществ и других затравок, а также получение более прозрачных монокристаллов большей массы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

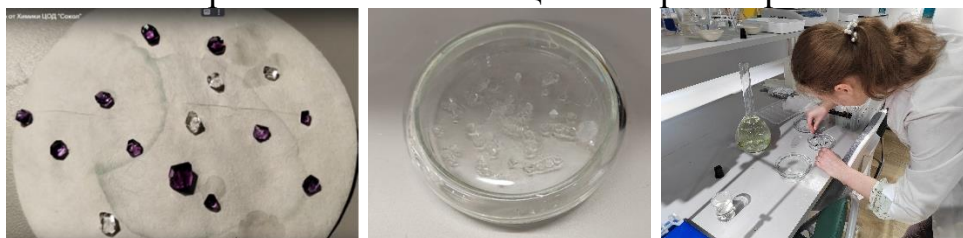
- 1.Бойко С. В. Кристаллография и минералогия. Основные понятия: учеб. пособие. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2015 - 212 с.
2. За гранью кристалла-сцинтиллятора <https://scfh.ru/papers/za-granyu-kristalla-stsintillyatora/>
- 3.Основы кристаллографии и минералогии: учебное пособие; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского Политехнического университета, 2014 – 207с.
4. Особенности очистки газовых выбросов с использованием монокристаллических электродов. – URL:<https://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-ochistki-gazovyh-vybrosov-s-ispolzovaniem-monokristallicheskih-elektrodov>
- 5.Расщепкина, Н.А. Кристаллохимия: [Электронный ресурс] : электрон. учеб. пособие / Н.А. Расщепкина; М-во образования и науки РФ, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева (нац. исслед. ун-т). – Электрон. и граф. дан. (3,2 Мбайт). - Самара, 2013.
- 6.Способ разложения отходов производства монокристаллов соединений тугоплавких металлов с литием. – URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2221746C2_20040120
- 7.Электроды на основе монокристаллического кремния для несмещенного расщепления воды на солнце: текущее состояние и перспективы. – URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/cs/c8cs00638e/unauth>

Приложение 1.

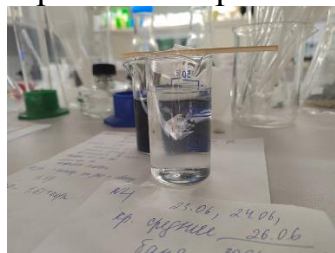
Рис. 1. Методика получения монокристаллов



Приготовление насыщенного раствора



Затравочные кристаллы

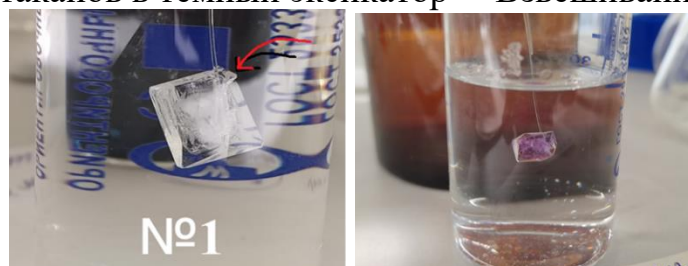


Укрепление затравочного кристалла в растворе



Установка стаканов в тёмный эксикатор

Взвешивание кристалла



Рост монокристаллов

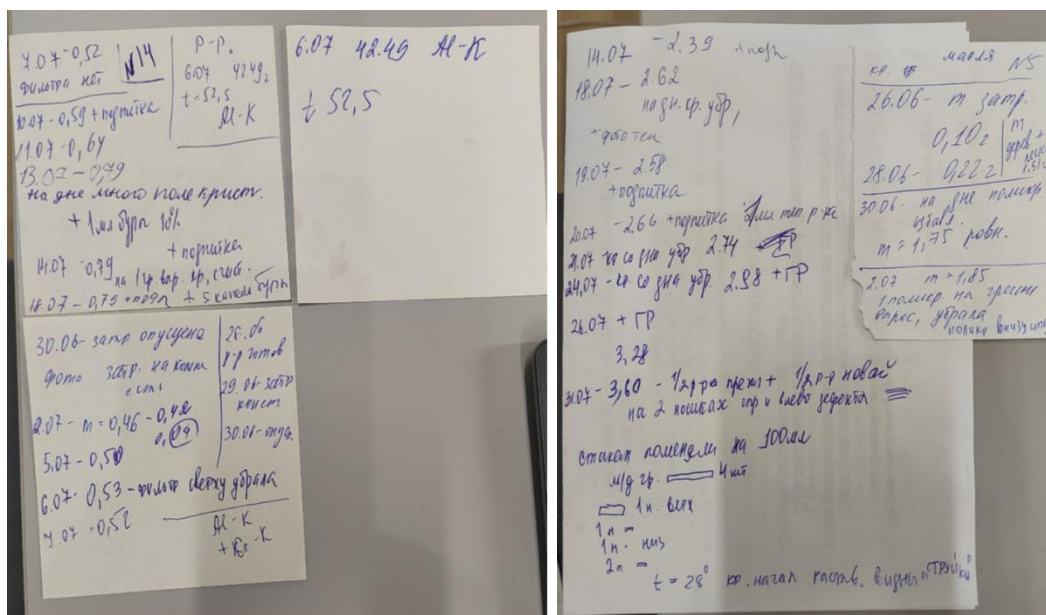
Рис. 1. Красители



Рис. 2. Клей для склейки лески и затравочных кристаллов



Рис. 3. Примеры некоторых дневников наблюдений



Приложение 3.

Рис. 1. Изучение особенностей кристаллов с помощью микроскопа

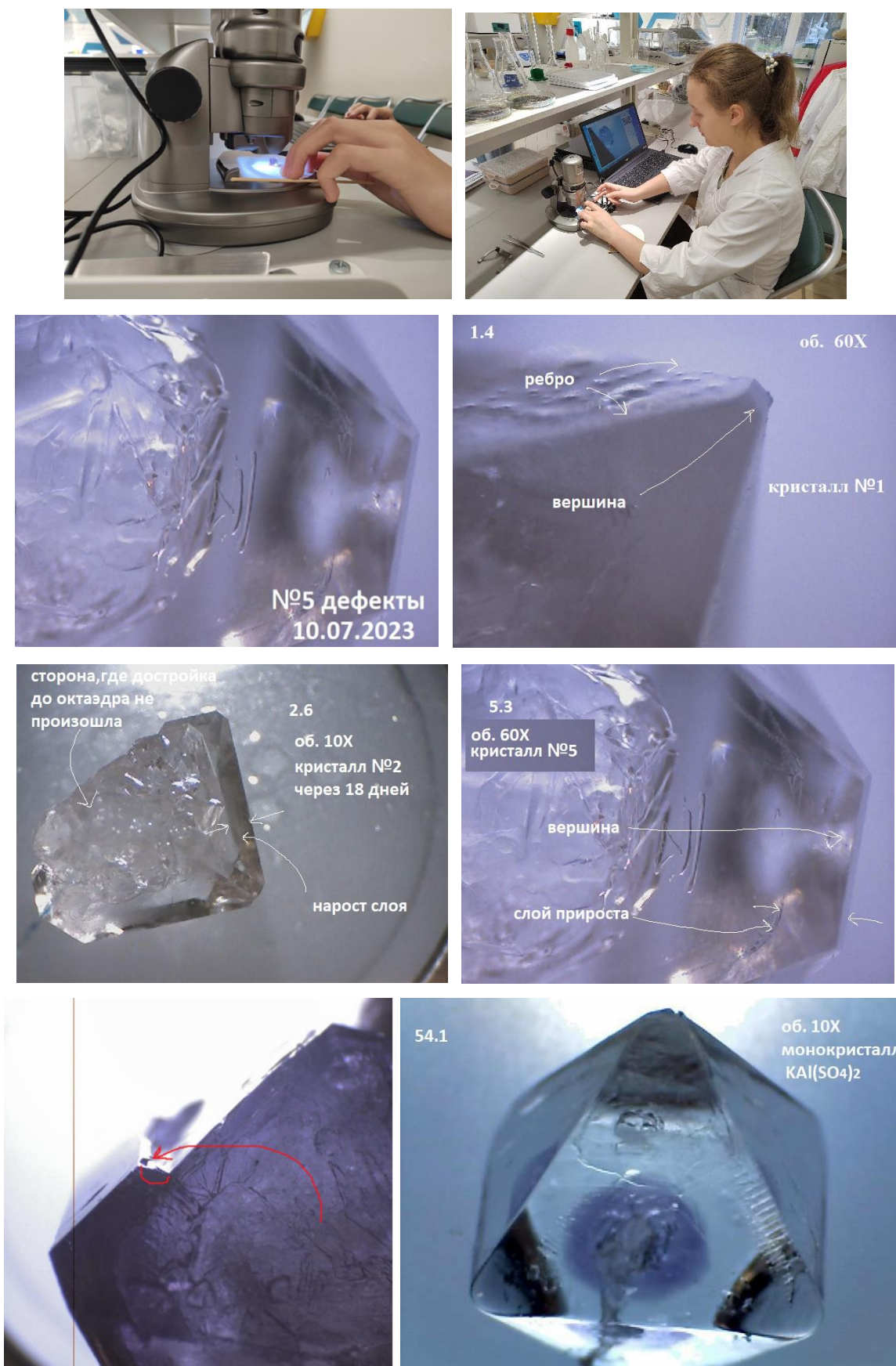


Рис. 1. Выращенные монокристаллы

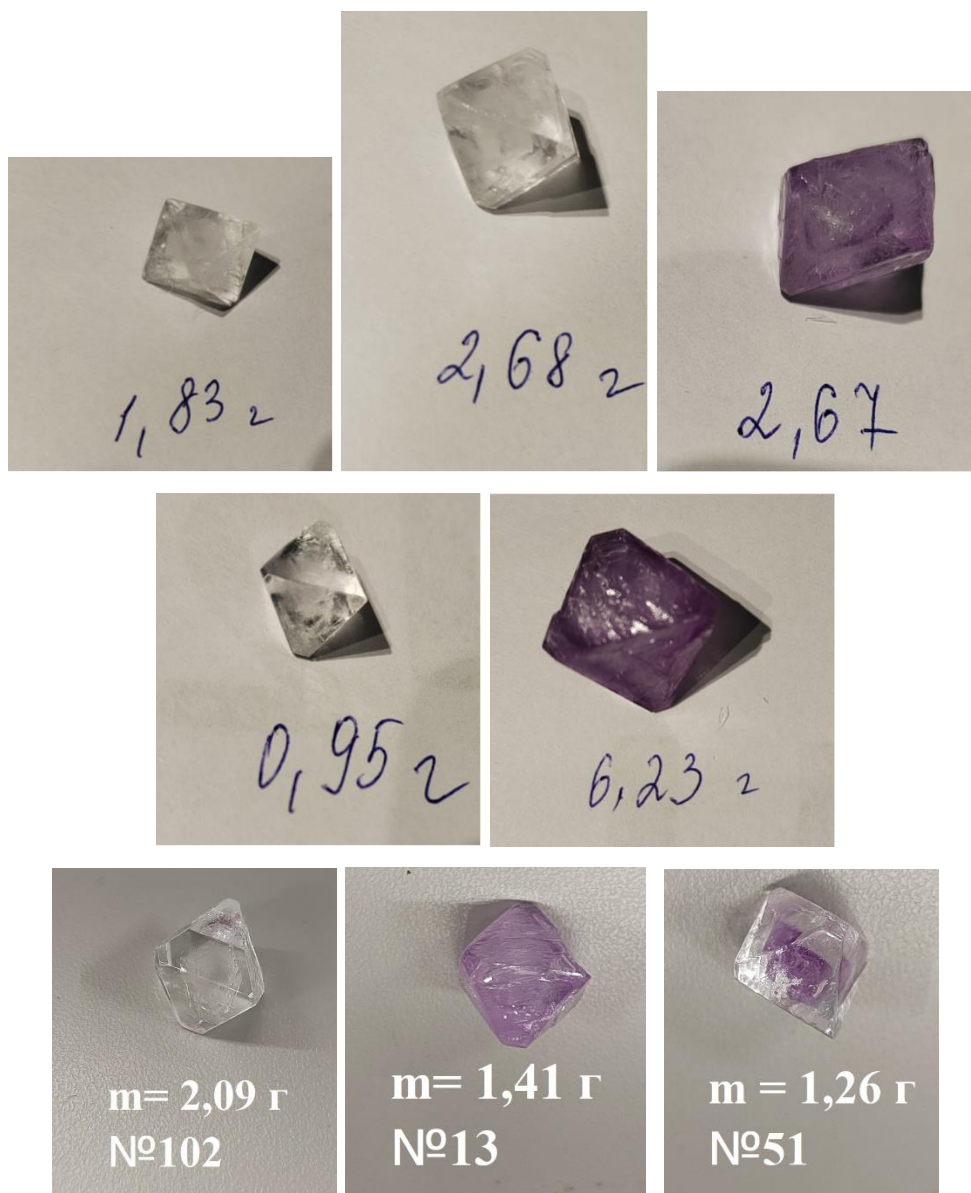


Рис. 2. Коллекция монокристаллов



Приложение 5.

Рис. 1. Изучение влияния красителей на процесс роста монокристаллов



Рис. 2. Монокристаллы, полученные при добавлении красителей

