1957 г. Июнь *Т. LXII, вып. 2*

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 сегнетоэлектрики, 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 зарастания стекла. В разделе «Кинетика кристаллизации» подробно изложена работа Старка, Миркина и Романского, аналитически исследовавших процесс зарастания 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 состояния 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 Ленгмьюра и Шефера показали, что в камере Вильсона даже при низкой концентрации водяного пара и в отсутствие ионов и пылинок при температуре ниже —39° С 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, дорентгеновского 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 $\left(\frac{dx}{dt} = A(C - C_0)\right)$. 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 монгранной 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, Корренса), 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 монография 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 противоречащие 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 (NH_4Cl). Эта точка зрения родственна взглядам Орлова, Земятченского и Федорова.

Рассмотрено влияние на кристалл примесей, образующих с ним закономерные срастания. 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 парообразного 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, безрелейных 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. Шефталь

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 Кюри. 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 эпитаксичных 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 эпитаксического 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 Специа 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 Аншелеса, 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 взаимообратном 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, взаимообратны ли рост и растворение кристаллов, хотя взаимообратность роста выпуклого кристалла и растворения вогнутого кристалла в литературе доказаны достаточно хорошо. Кажутся 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 Нернста 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, определявшего непосредственным микроскопическим наблюдением толщину непромешиваемого слоя и установившего, что она значительно тоньше рассчетной. 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 предыстории 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, созидаемых вблизи растущего кристалла. Описаны опыты Шаскольской и Шубникова по прирастанию 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 кристалл — 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 общая 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 металловедческий 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. Шефталь