Proeftentamen:
Inleiding in de kristalgroei

Toelichting:

Enkele formules en constanten zijn gegeven aan het eind van dit opgavenformulier. Lees de opgaven eerst goed door voordat je losbreekt!!

Opgave 1)

We groeien het (001) oppervlak van het Kossel (= simpel kubisch blokjes) kristal. De randenergie, γ, is gelijk aan φ/a, met φ *de* effectieve bindingsenergie en a de afmeting van een blokje. Omdat er geen dislocaties zijn groeit het via een tweedimensionaal kiemvormingsmechanisme. We gaan ervan uit dat de kiemen altijd <u>vierkant</u> zijn, met lengte = breedte = L.

a) We gaan groeien bij een drijvende kracht $\Delta\mu$. Hierbij kijken we naar de verandering van de vrije enthalpie: $\Delta G_{kiem} = \Delta G_{bulk} + \Delta G_{rand}$.
   - o Hoe verandert ΔG_{bulk} als functie van de kiemlengte L?
   - o Hoe verandert ΔG_{rand} als functie van de kiemlengte L?

b) Bereken ΔG_{kiem} en geef in een grafiek weer hoe ΔG_{bulk}, ΔG_{rand} en ΔG_{kiem} afhangen van L.

c) Wat is een "kritische" kiem? Wat betekent deze voor de groei van een kristal?

d) Bereken de kritische kiemgrootte en de bijbehorende waarde van de vrije energie voor onze vierkante kiem.

e) Wat is kinetische verruwing? Hoe groot is de 2D kiem bij kinetische verruwing? Bij welke $\Delta\mu/kT$ vindt kinetische verruwing plaats voor ons Kosselkristal met vierkante kiemen.

f) We groeien vanuit de gasfase bij een druk van 1 atmosfeer; de evenwichtsdruk van de Kosselmoleculen is 0,1 atmosfeer. De effectieve bindingsenergie φ/kT = 3,0. Hoe groot is de kritische kiem? Is het oppervlak op moleculair niveau ruw of glad? Waarom is dat zo?

Opgave 2)

Om kristallen snel te groeien moet de grenslaag zo dun mogelijk zijn. Dit gaan we nader onderzoeken voor het stationaire geval. Het volume van één groei-eenheid is Ω.

a) Bereken het concentratieprofiel van een oververzadigde oplossing in contact met een oneindig groot, plat, groeiend kristaloppervlak. Gebruik hierbij de tweede wet van Fick. De dikte van de grenslaag is δ, de diffusiecoëfficiënt van de opgeloste stof is D. De bulkconcentratie opgeloste stof is c_b en de concentratie aan het kristaloppervlak is c_s.

b) Stel dat de groei van het kristal volledig wordt bepaald door massatransport in de grenslaag. De concentratie opgeloste stof aan het kristaloppervlak is dan gelijk aan de evenwichtsconcentratie: $c_s = c_{eq}$. Wat is de groeisnelheid van het kristal als functie van de grenslaagdikte en oververzadiging?
c) Wanneer groeit ons kristal in de oplossing het snelst? a) In de ruimte, waar de gravitatie gelijk aan nul is; b) Opgehangen in een ultracentrifuge; c) In een geroerde oplossing; b) Op aarde in een stilstaande oplossing. Geef een volgorde van groeisnelheid en zeg waarom.
d) Wat zijn de nadelen/voordelen bij volledig massatransport bepaalde groei. Krijgen we dan goede of slechte kristallen? Waarom?
e) Voor welke kristallen (dat wil zeggen welke effectieve bindingsenergie, welk type kristalvlak (F, S, K) en welke drijvende kracht) verwacht je dat oppervlaktekinetiek snelheidsbepalend wordt. Beredeneer kort.

Opgave 3

Beschouw een kristalstructuur met een tetragonale cel (dus 4-tallige c-as), met één soort atomen A op (0,0,0). We hebben in deze structuur twee verschillende soorten bindingen (vergeet de symmetrisch equivalente bindingen niet!):

A(0,0,0) → A(1,0,0):	Binding *p*: sterkte 20 kcal/mol
A(0,0,0) → A(1,0,1):	Binding *q*: sterkte 40 kcal/mol
A(0,0,1) → A(1,0,0):	Binding *q*: sterkte 40 kcal/mol

a) Teken de kristalgraaf, geef hierin ook de richtingen van de kristalassen aan.
b) Wat zijn de kenmerken van een F-vlak?
c) Zoek de drie [we laten het vierde, zwakke {111} net buiten beschouwing] connected nets, teken ze (alleen één exemplaar van een symmetrie equivalente groep) en benoem deze F-vlakken.
d) Bereken de attachment energie (E_{att}) voor ieder F-vlak en bepaal hieruit de relatieve morfologische importantie van deze vlakken bij groei.
e) Schets de te verwachten groeivorm van dit kristal en geef hierin ook de richting van de kristalassen aan.
f) Hoe lopen de treden op elk van de F-vlakken bij lage temperatuur? Geef een schets, met daarin de richtingen van de kristalassen.

Opgave 4

In een schone oplossing wordt de tredesnelheid bepaald door de kinkdichtheid. We nemen aan dat oppervlaktediffusie hier geen rol speelt; de groei-eenheden worden direct aan de treden ingebouwd. We groeien een Kossel (= simpel kubisch blokjes) kristal vanuit de oplossing. De lengte, hoogte en breedte van ieder blokje is gesteld op 1 nm.

a) De evenwichtsconcentratie van onze blokjes is 1 mol per liter oplosmiddel. De feitelijke concentratie is 1,2 mol per liter. Wat is de drijvende kracht $\Delta\mu/kT$ voor de groei van ons kristal?

b) De oploswarmte van ons kristal is 30 kJ/mol. Maak een schatting van de effectieve bindingsenergie φ/kT, waarbij we een equivalent wetting aanname nemen. De temperatuur is 300 K.
c) Hoe groot is de kinkenergie en de kinkdichtheid bij onze φ/kT voor een trede parallel met [100] op het (001)-vlak van het Kosselkristal?
d) Wat is de tredeenergie inclusief kinks? Eerst algemeen uitdrukken in termen van φ/kT en dan invullen voor onze gevonden φ/kT.
e) Het kristal groeit via enkelvoudige, ronde spiralen. Wat is de kritische kiemgrootte in ons geval en wat is de tredenafstand en dus helling van zo'n spiraal?
f) Waarom kunnen kristallen van de zelfde soort bij de zelfde oververzadiging toch verschillende groeisnelheden hebben?

Enkele formules:

Wetten van Fick in één dimensie: 1) $J = -D\partial c(z,t)/\partial z$; 2) $\partial c(z,t)/\partial t = D\partial^2 c(z,t)/\partial z^2$.

$$\frac{\Delta\mu}{kT} = \ln\left(\frac{P}{P_{eq}}\right), \qquad \frac{\Delta\mu}{kT} = \ln\left(\frac{c}{c_{eq}}\right), \qquad \varphi \approx \frac{\Delta H_{diss}}{zN_{Av}}, \qquad d = 19r^*$$

$$n_k = \frac{2\exp(-\varphi_k / kT)}{1 + 2\exp(-\varphi_k / kT)}, \qquad r^* = \frac{\gamma\Omega}{h_{st}\Delta\mu}, \qquad E_{att} = \frac{1}{2}\sum_{uit\,de\,slice}^{eenheidscel} \varphi_i^{ss}$$

Enkele constanten:

Getal van Avogrado $N_{Av} = 6{,}02 \cdot 10^{23}$; Constante van Boltzmann: $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/K).