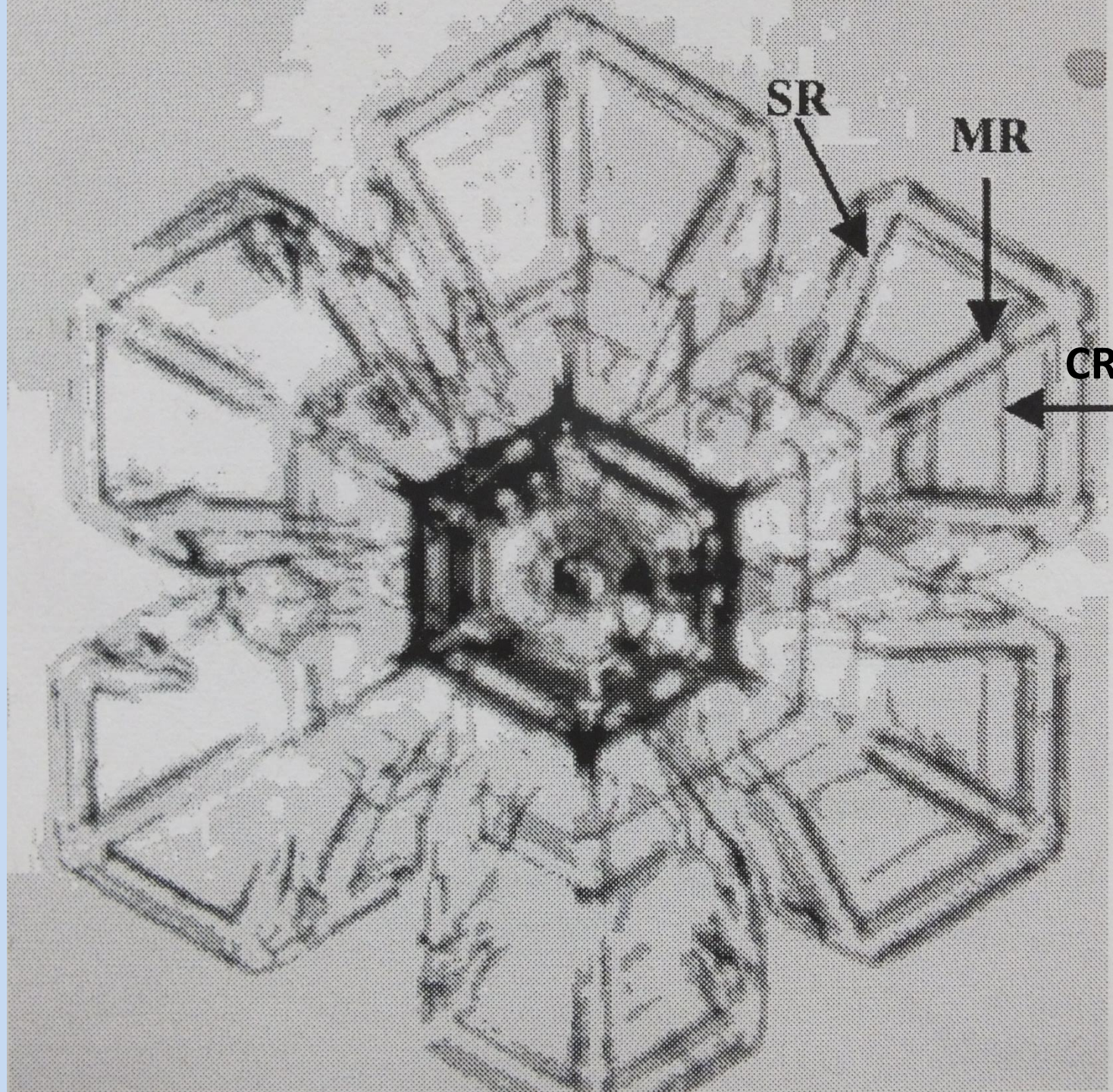


Sneeuw & ijskristallen deel II

- Waarnemingen aan kristal
- Kristalgroei
 - Conditie Kristallisatie
 - Oververzadiging en nucleatie
 - steps
 - Macrostep vorming
 -

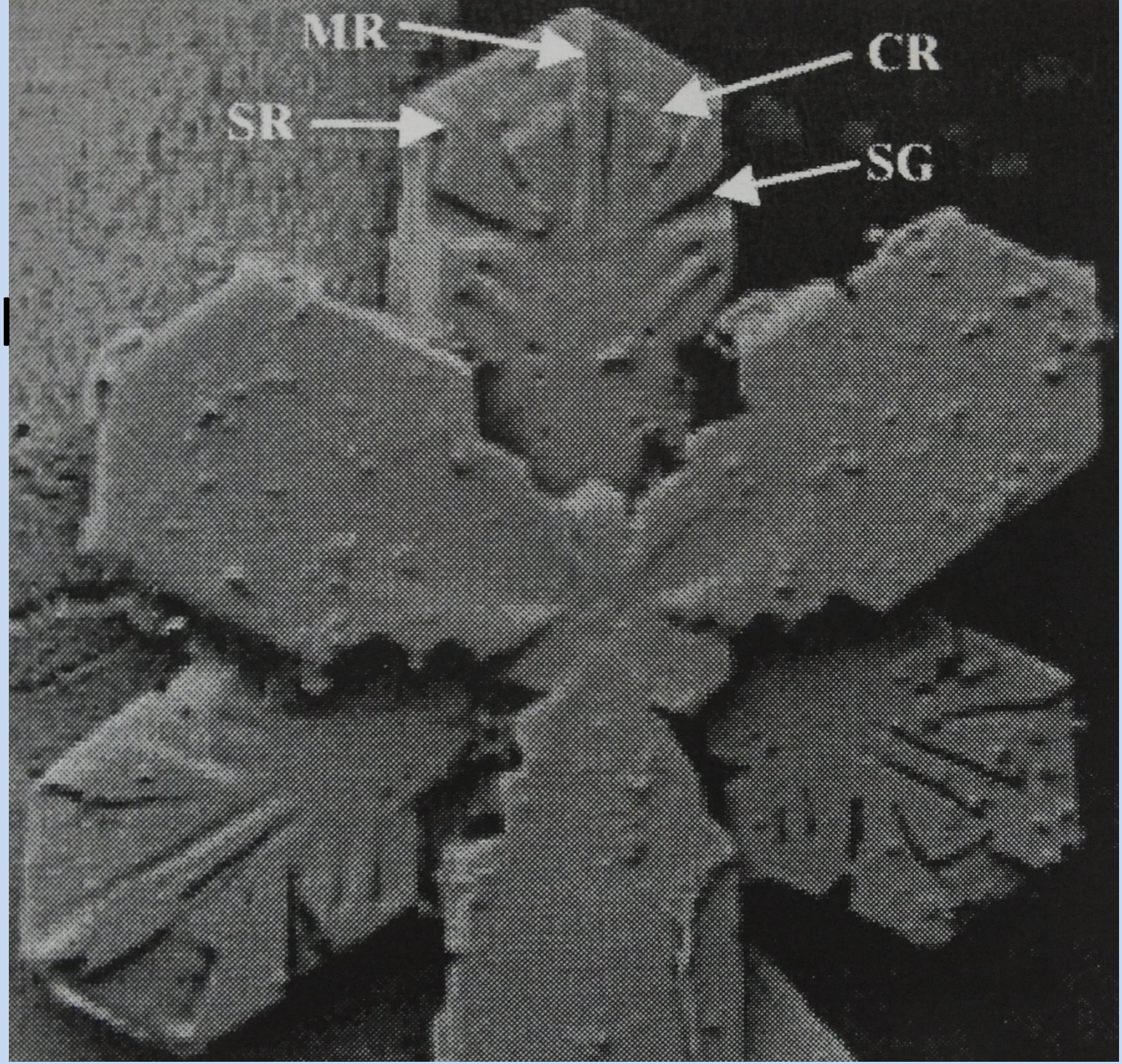
sector
plate
crystal

TM



broad
branch
crystal

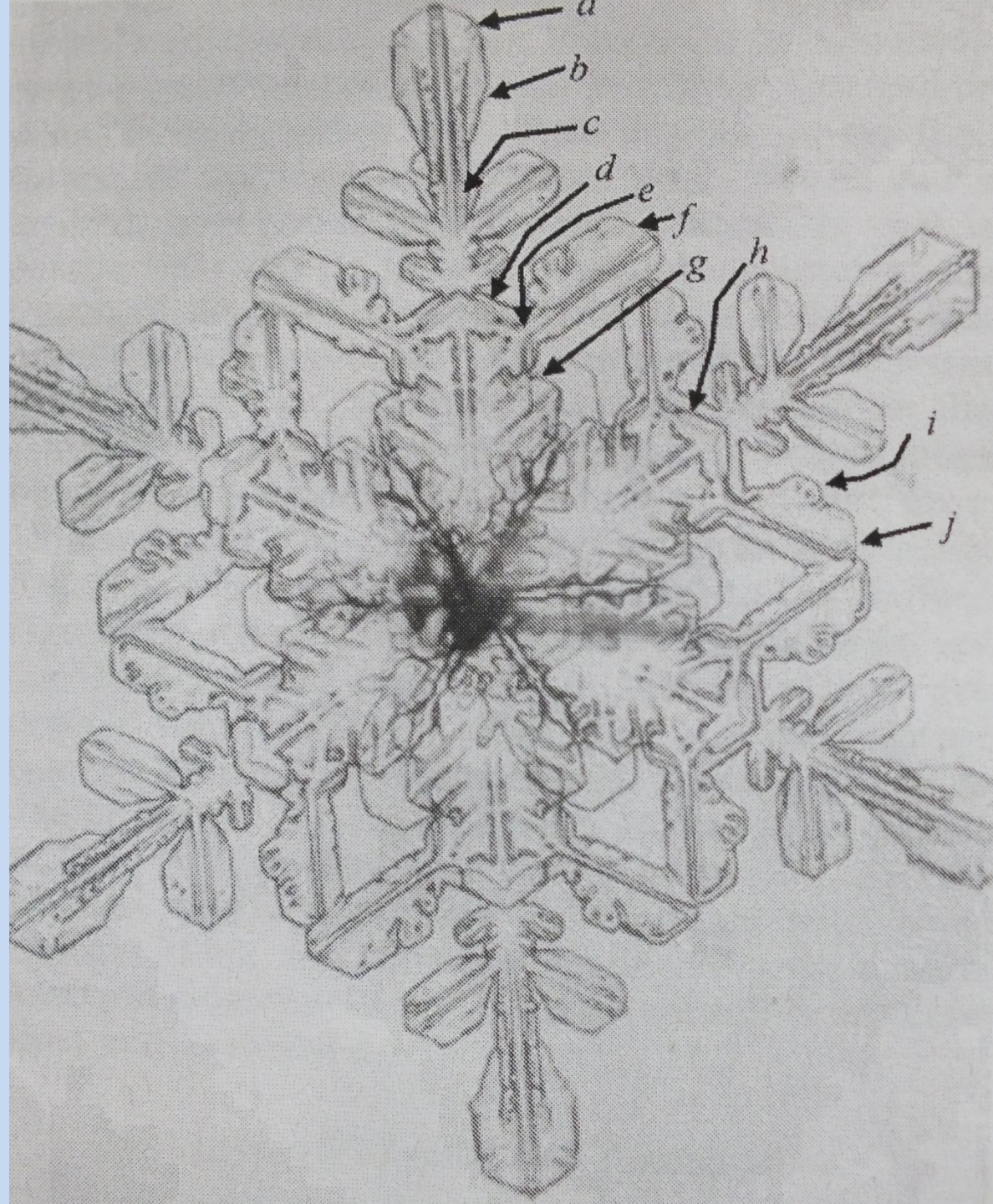
SEM

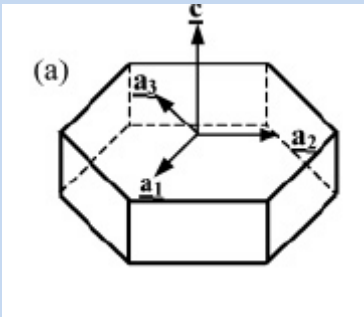


dendriet kristalvorm verklaard

vorming :
tussen 12 en 18°C
in oververzadigde waterdamp

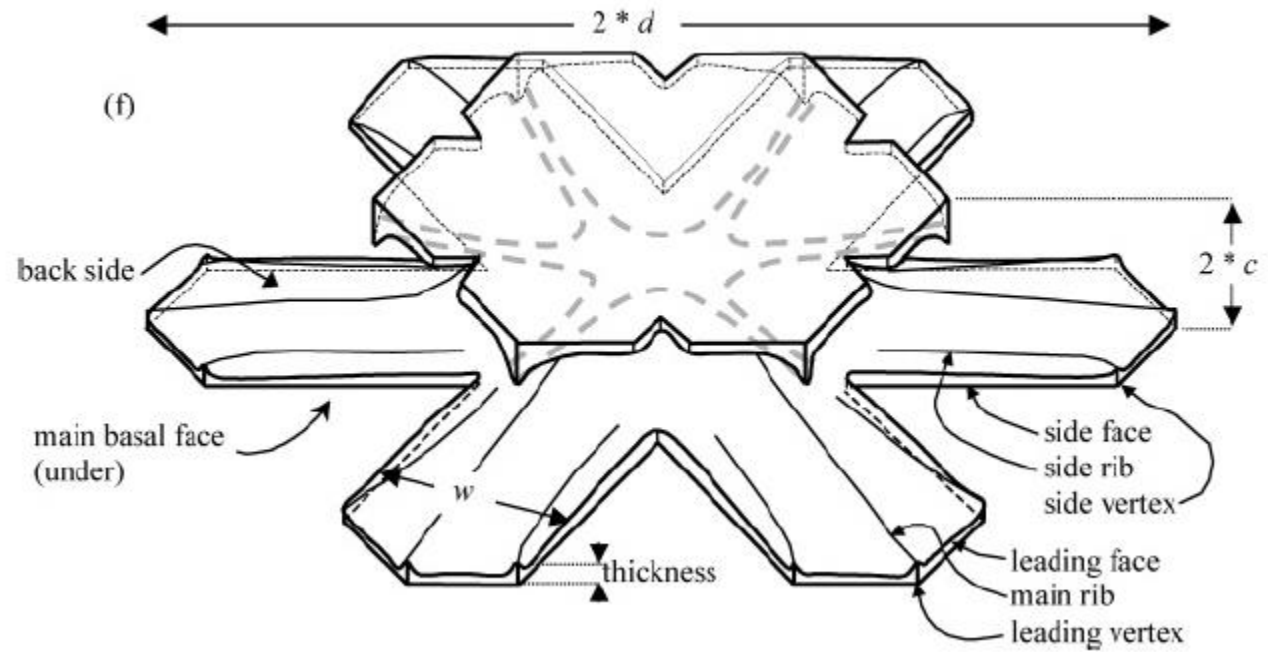
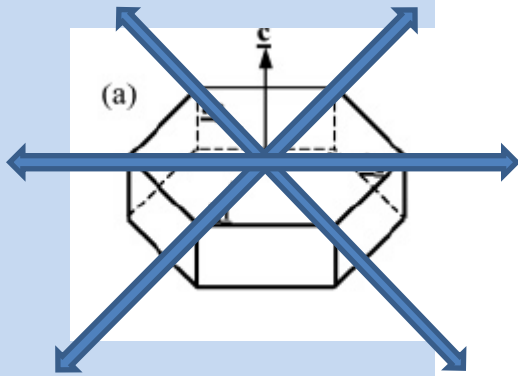
- waarom zijvertakkingen?
- waarom zo smal?
- waarom zo veel?





Ook tussen -12 en -18oC begint de groei met de basisvorm:

- Hexagonaal; Prisma
- 0001; 1010

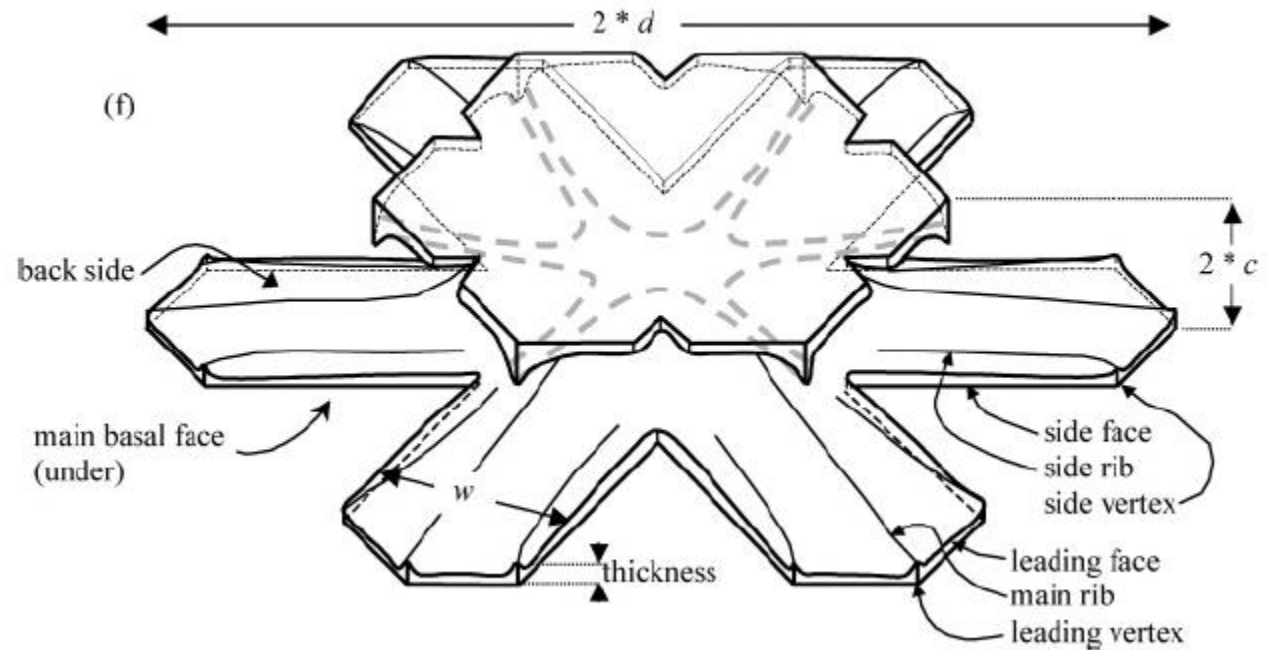


Kenmerken

- Hexagonaal; Prisma
- 0001; 1010

Maar boven een bepaalde grootte ontstaan er vertakkingen

- In 2 lagen
- In 6 richtingen
- Groei in de richting van de α -assen
- dus steeds op de punten tussen de beide prismavlakken



Kenmerken vertakkingen:

- Top is begrensd door 0001 en en onderkant door 0001 basaal vlak
- Achterkant is non-kristallijn en taps toelopend naar de punt
- Twee leading prismavlakken
- Twee zijprismavlakken
- Midden- en zijribben in richting van de α -assen
- Groeilijnen (cross ribs) parallel aan de leading prismavlakken

PM Ondervlak verder ontwikkeld dan bovenzvlak door verschil in dampspanning

Kristalgroei theorie

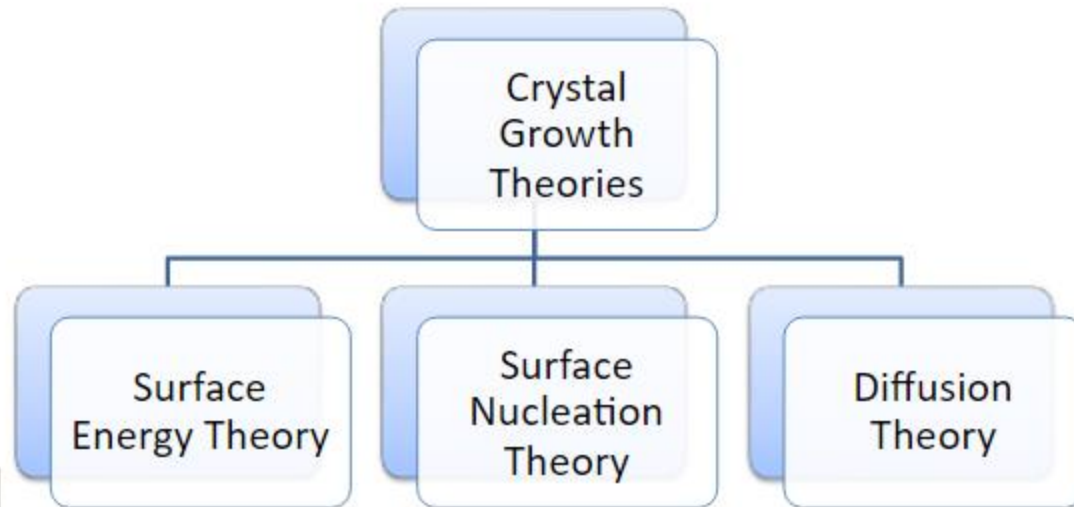


Pierre Curie



J. Willard Gibbs

FHB



Arthur Amos Noyes



Max Volmer



Ivan Stranski

Alle begin is simpel

- Is er een maximum aan het aantal klontjes suiker dat je in je thee kan oplossen?

Alle begin is simpel

- Is er een maximum aan het aantal klontjes suiker dat je in je thee kan oplossen?
- Hoe kan je nog meer oplossen?

Alle begin is simpel

- Is er een maximum aan het aantal klontjes suiker dat je in je thee kan oplossen?
- Hoe kan je nog meer oplossen?
- Wat gebeurt er als de thee vervolgens afkoelt?

Kristallisatie

Treedt op bij

- Kristalvorming uit een oplossing

Maar ook bij

- Faseovergang van vloeistof naar vast

Drijvende kracht afname Gibbs Energie:

The Gibbs Energy		
Change in the Gibbs Energy (always < 0 for a spontaneous process)	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Change of Entropy $\Delta S > 0$: more disorder $\Delta S < 0$: increased order
	Change in Enthalpy (heat)	Temperature (K) (always > 0)

The Gibbs Energy

Change in the Gibbs Energy (always < 0 for a spontaneous process)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

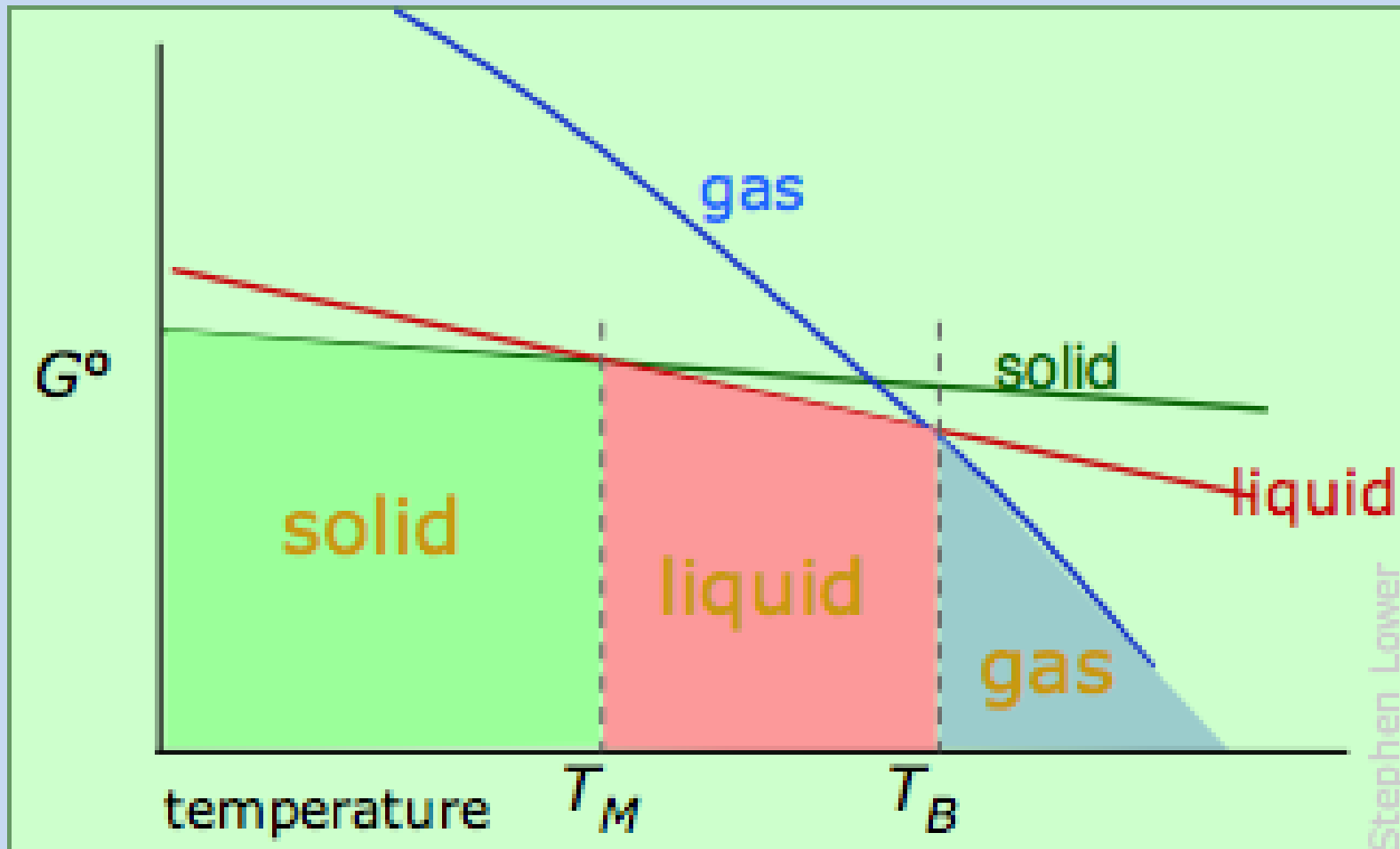
Change in Enthalpy (heat)

Temperature (K) (always > 0)

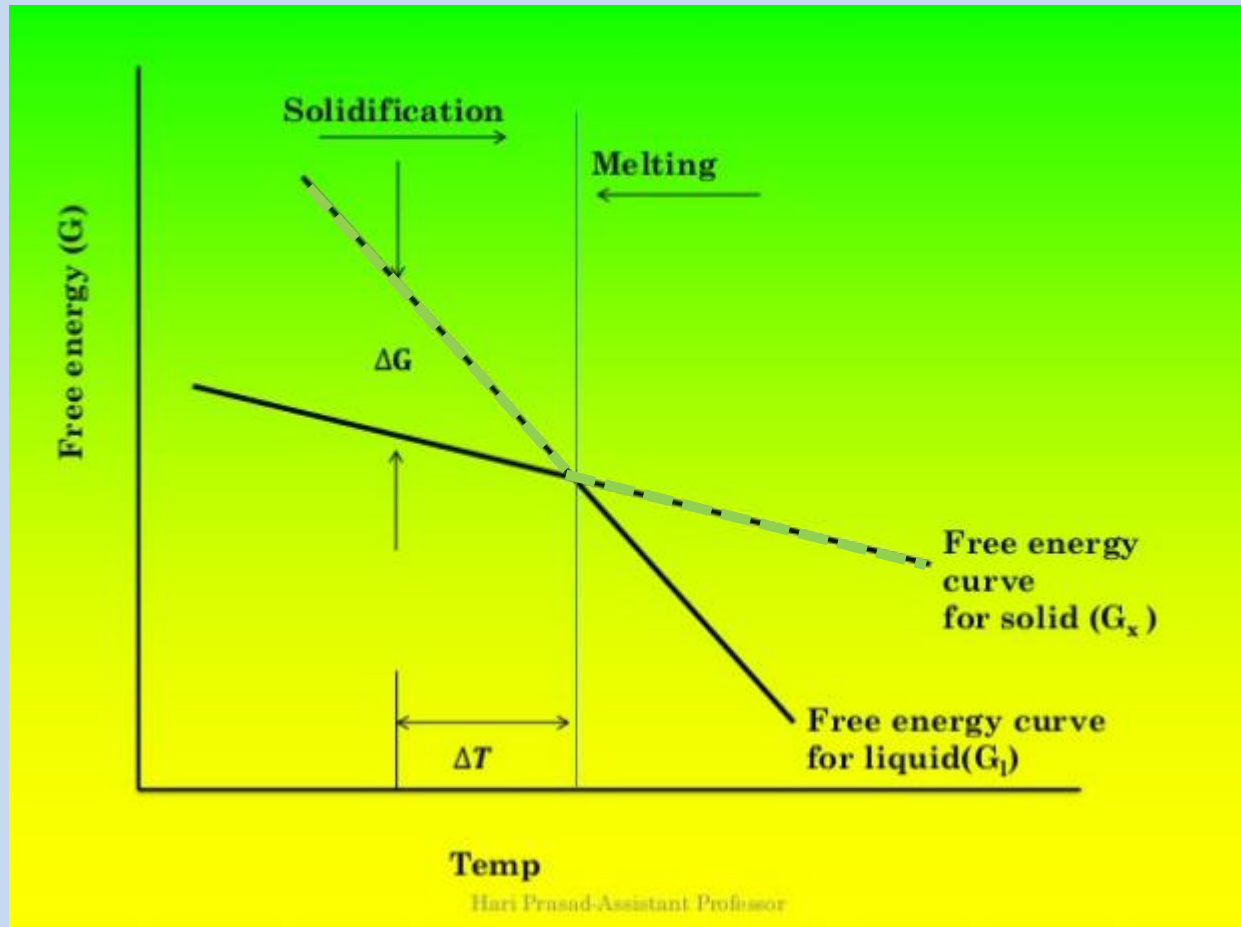
Change of Entropy
 $\Delta S > 0$: more disorder
 $\Delta S < 0$: increased order

$$H_{\text{vloeistof}} - H_{\text{vaste stof}} < T (S_{\text{vloeistof}} - S_{\text{vaste stof}})$$

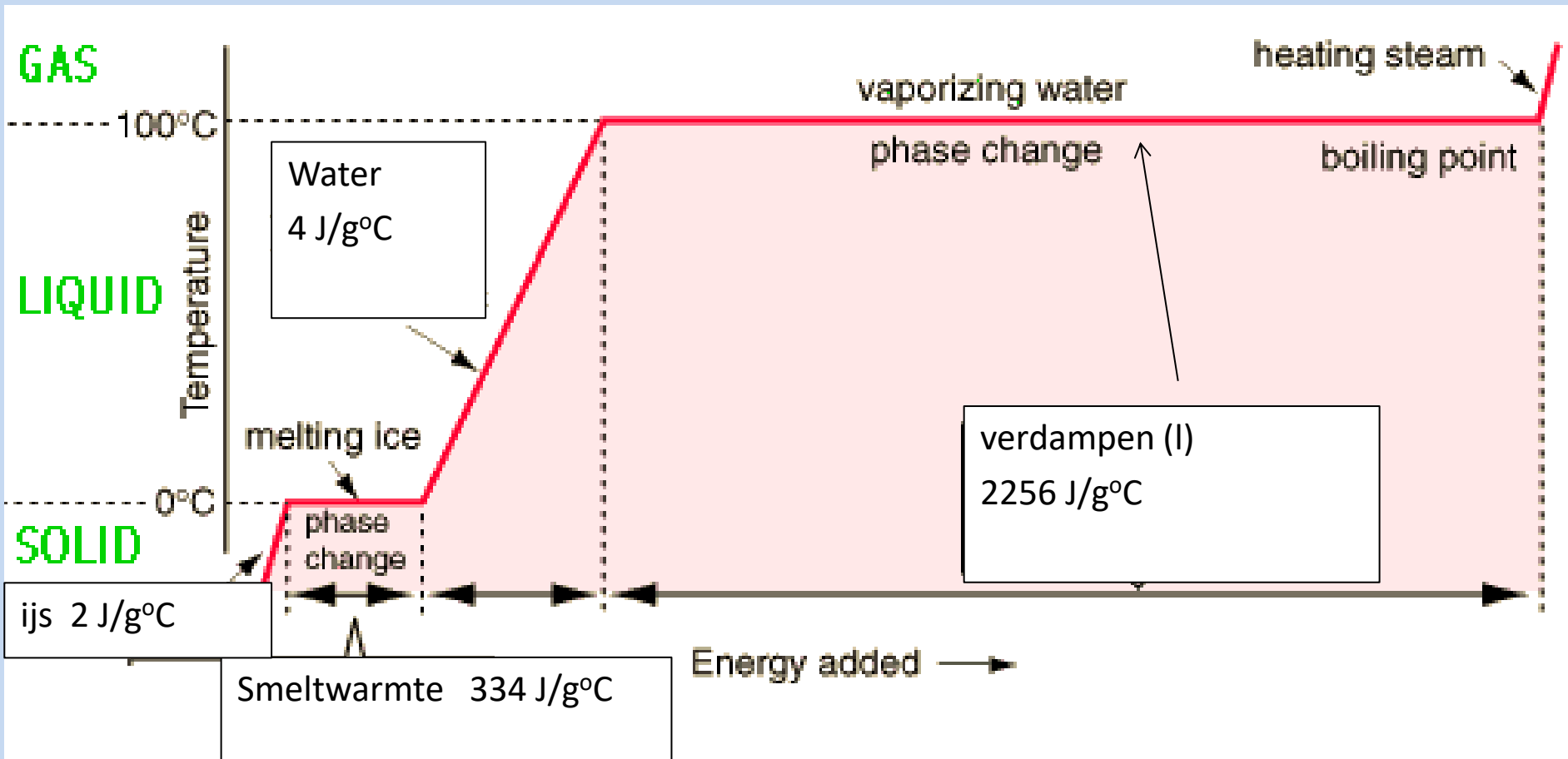
Kristallisatie uit



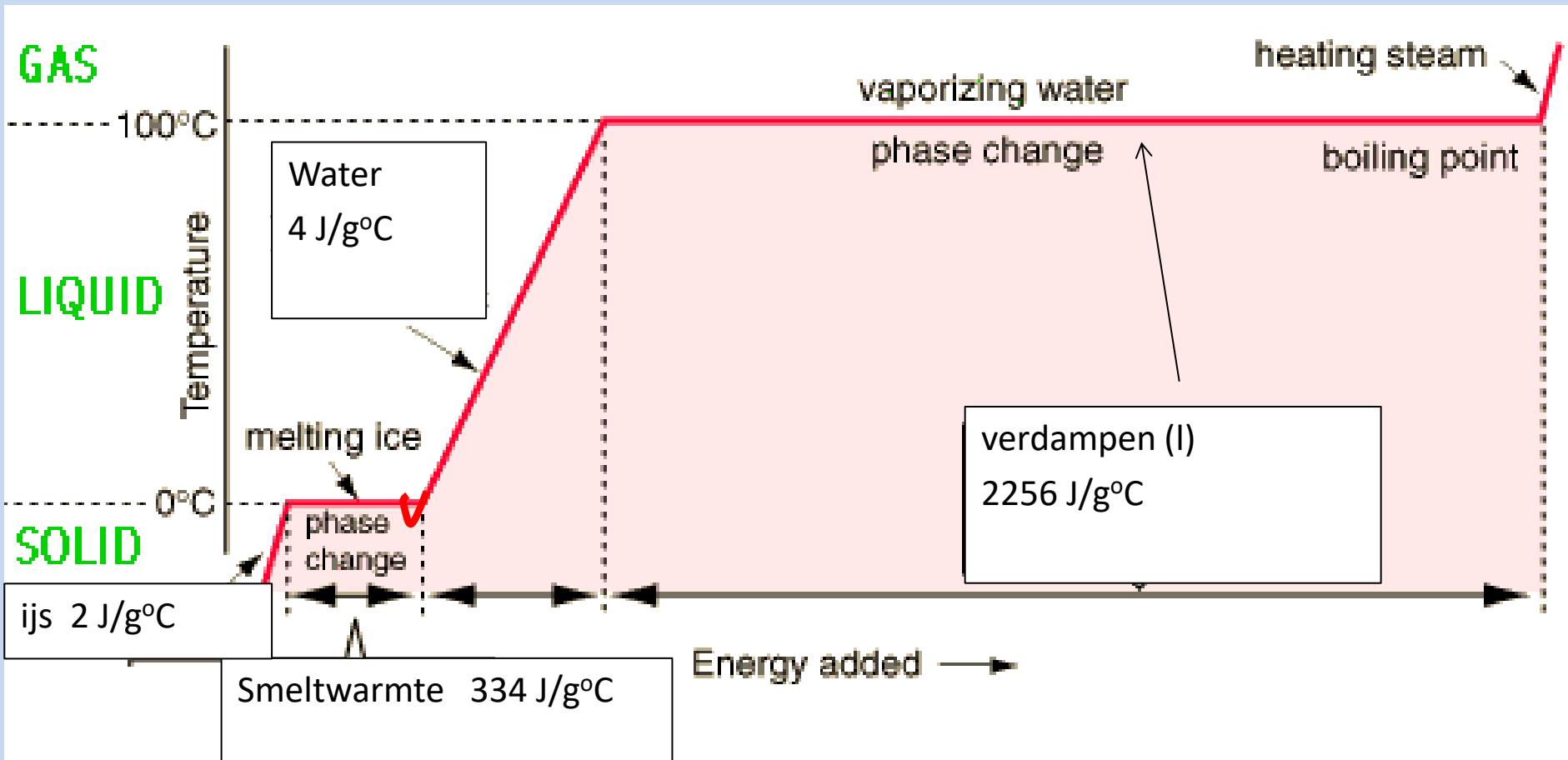
- *At any temp, the thermodynamically stable state is the one which has the lowest free energy and consequently, any other state tends to change the stable form.*



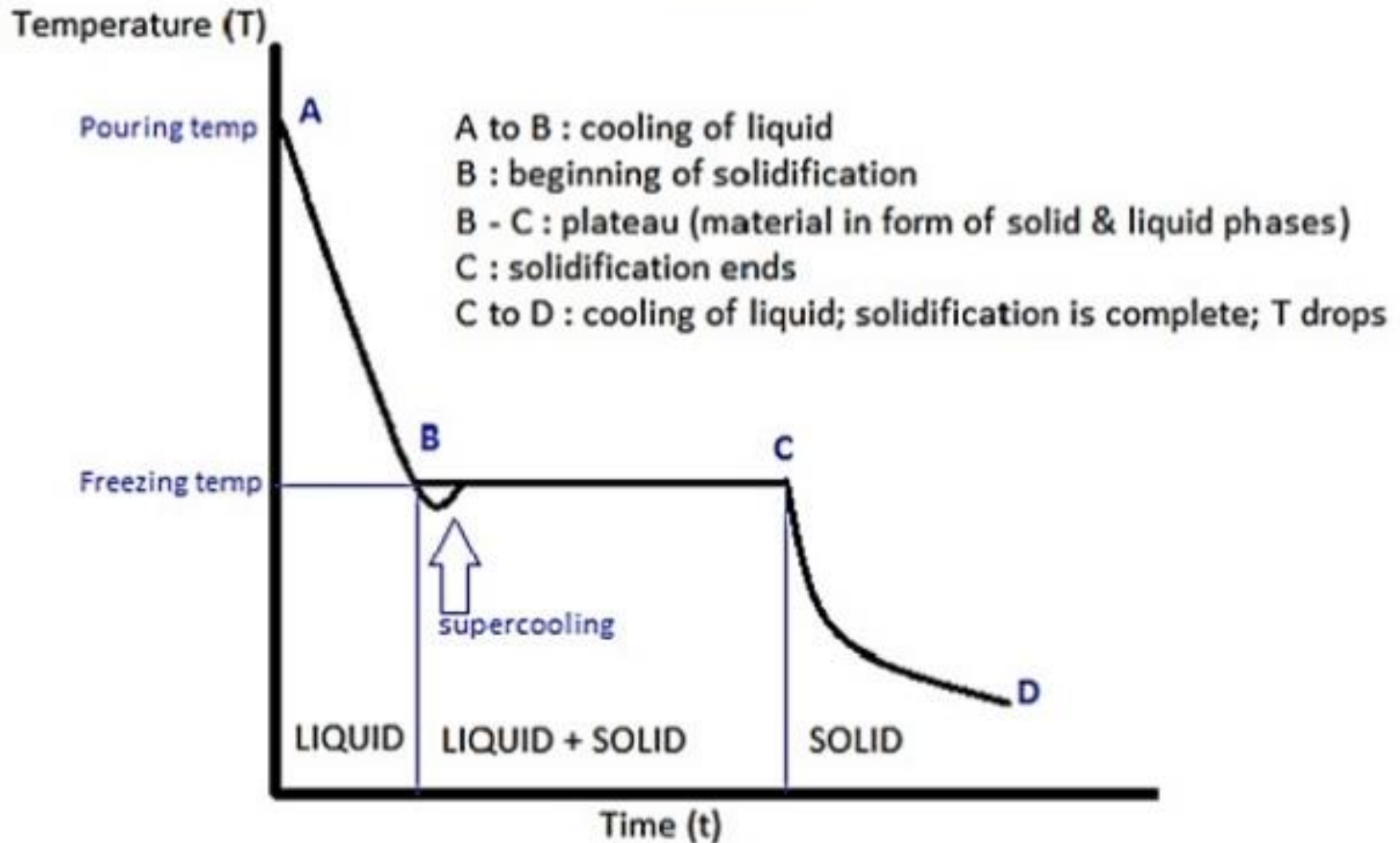
Water enkele fysische eigenschappen



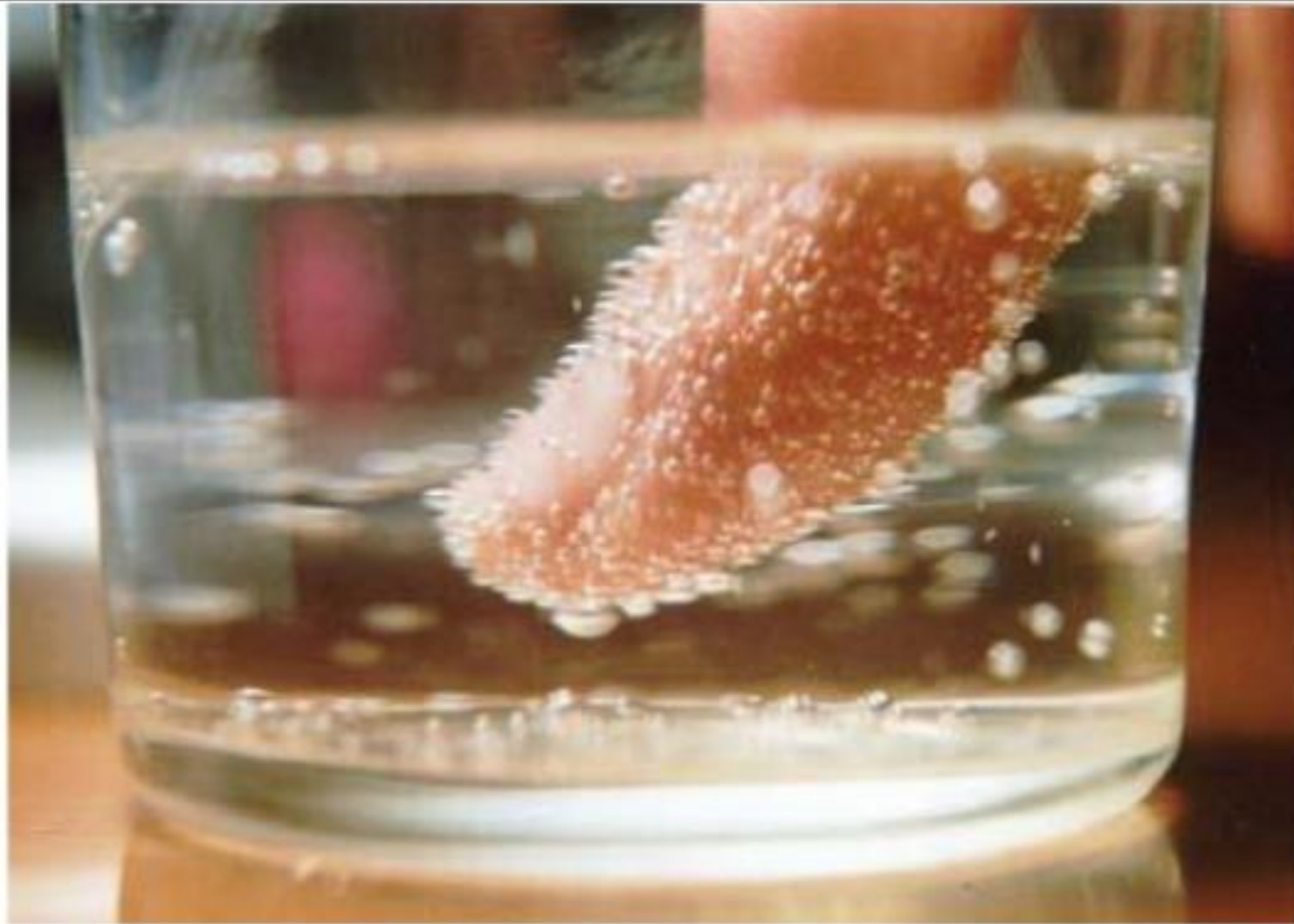
Water enkele fysische eigenschappen



Nucleatie



Hetro- en homonucleatie

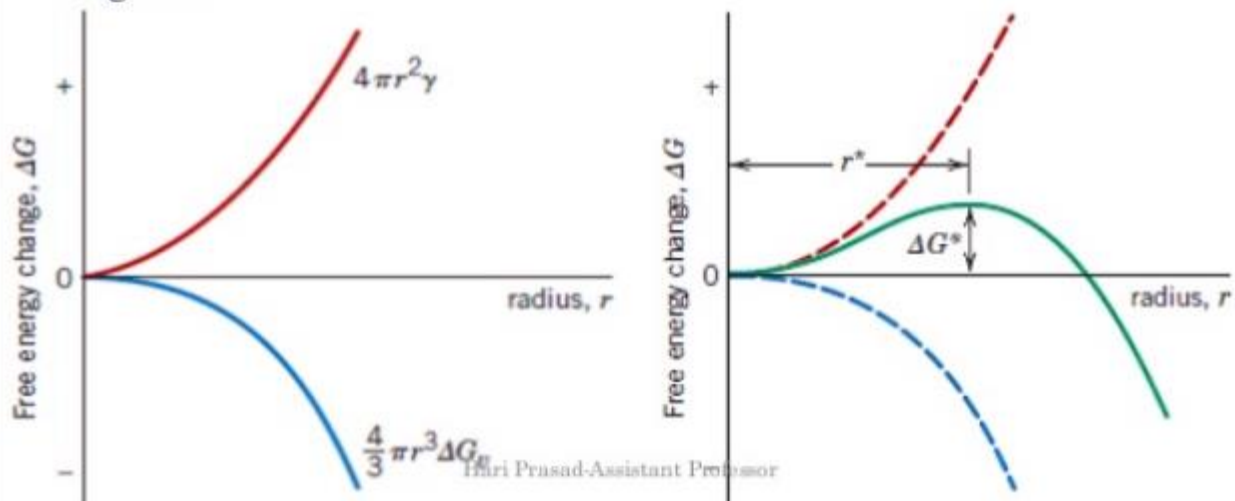


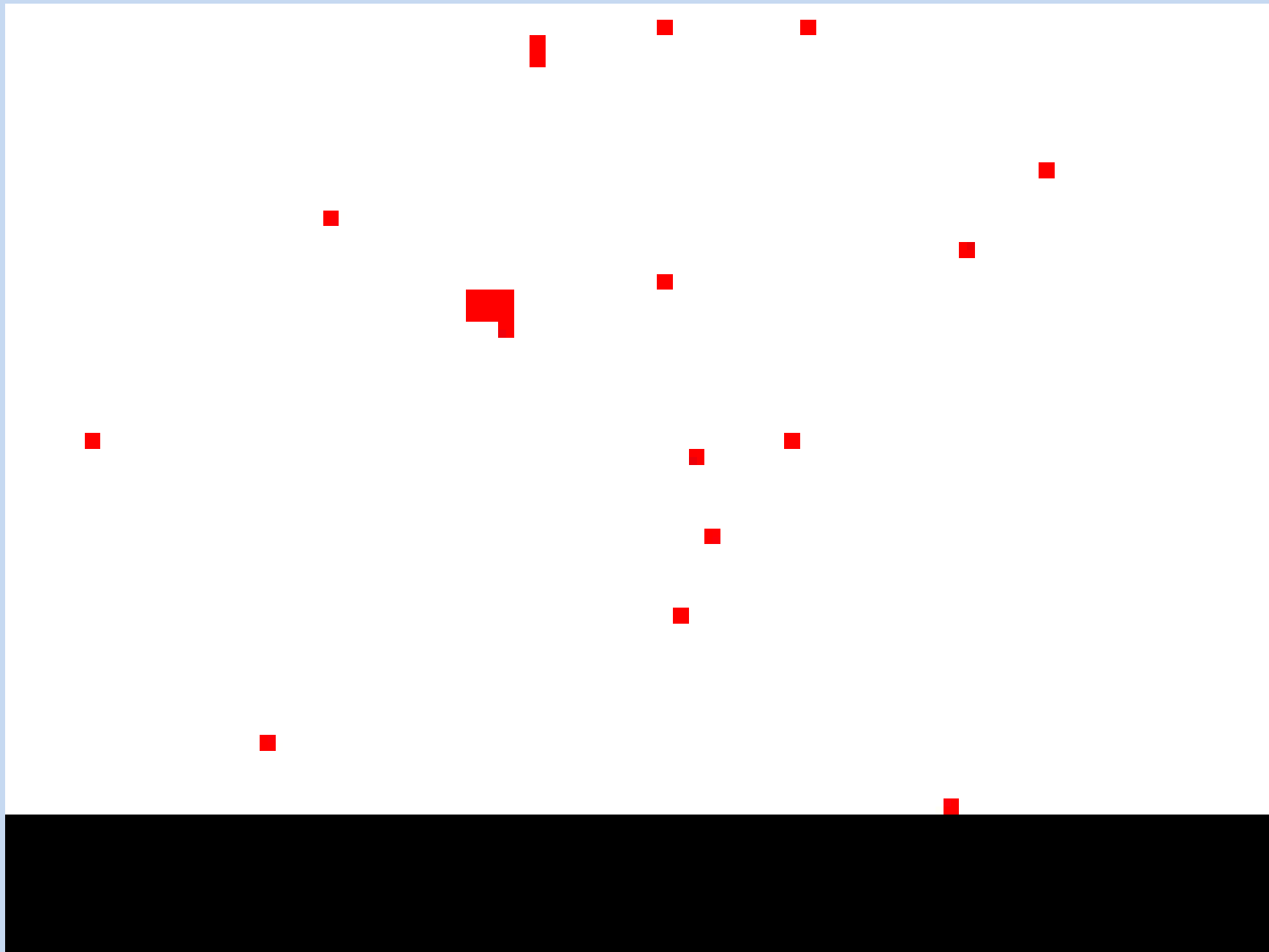
Nucleation of carbon dioxide bubbles around a finger

- Finally, the total free energy change is equal to the sum of these two contributions—that is:

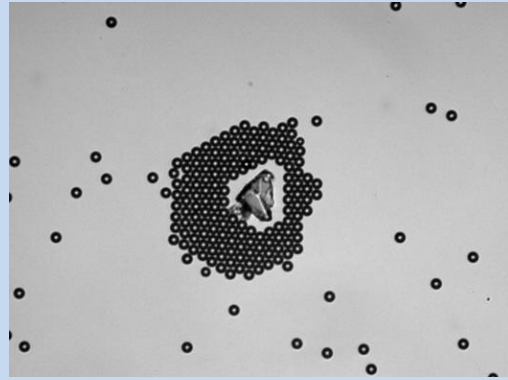
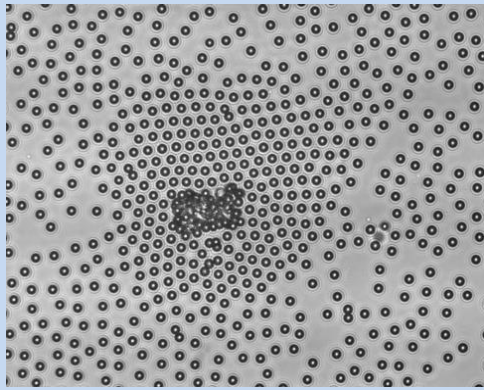
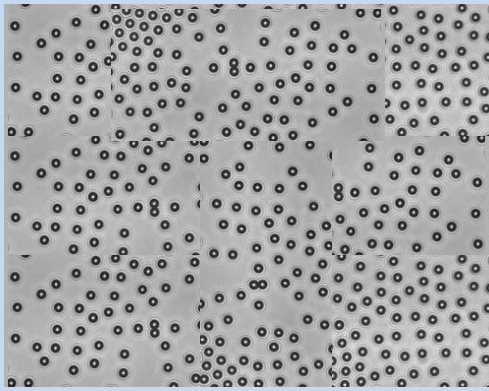
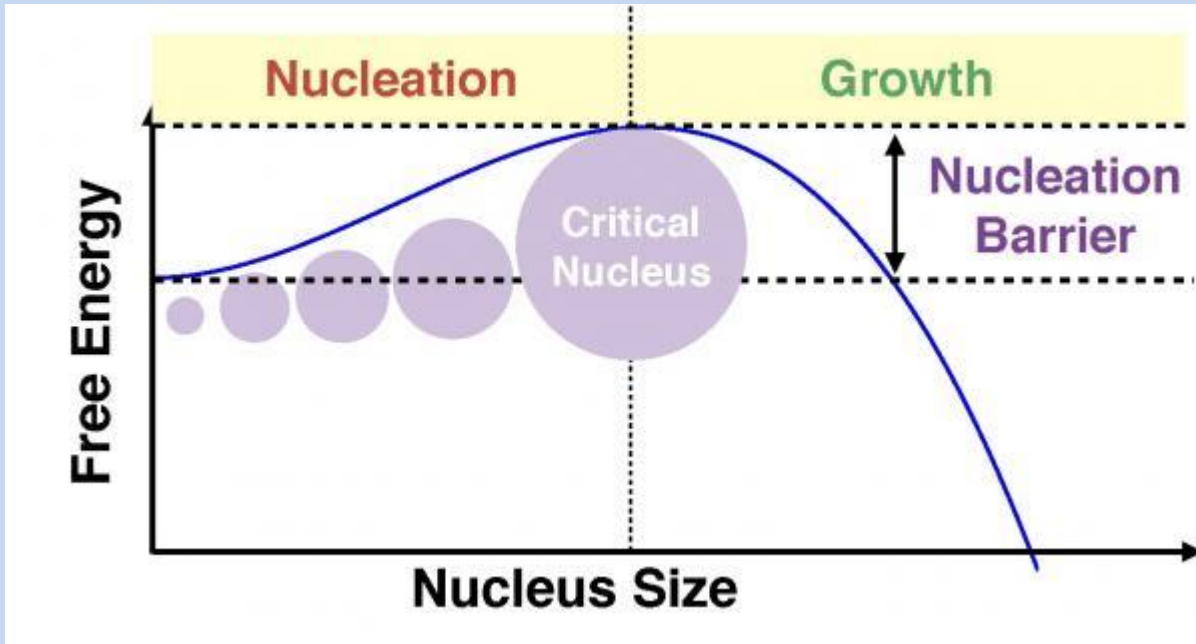
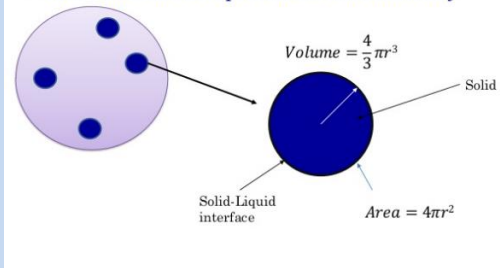
$$\Delta G^* = \Delta G_v + \Delta G_s = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G + 4\pi r^2 \gamma$$

These volume, surface, and total free energy contributions are plotted schematically as a function of nucleus radius in Figures





- Each nucleus is spherical and has a radius 'r'.
- This situation is represented schematically



Ook op het kristal is nucleatie nodig voor
aangroei van een nieuwe laag atomen

The **surface energy** or the surface tension of a planar solid surface depends on the crystallographic orientation of the sample

Bulk energy < surface energy < step energy < kink or adatom energy

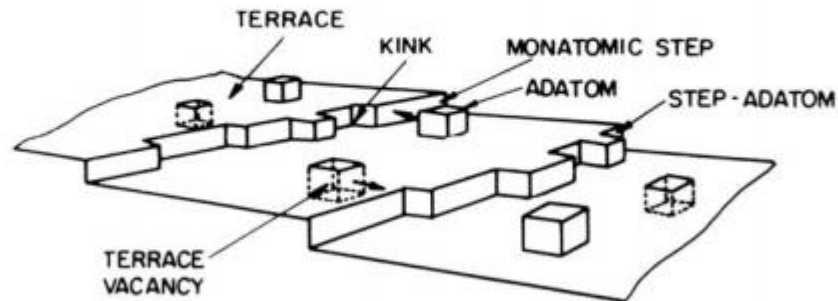
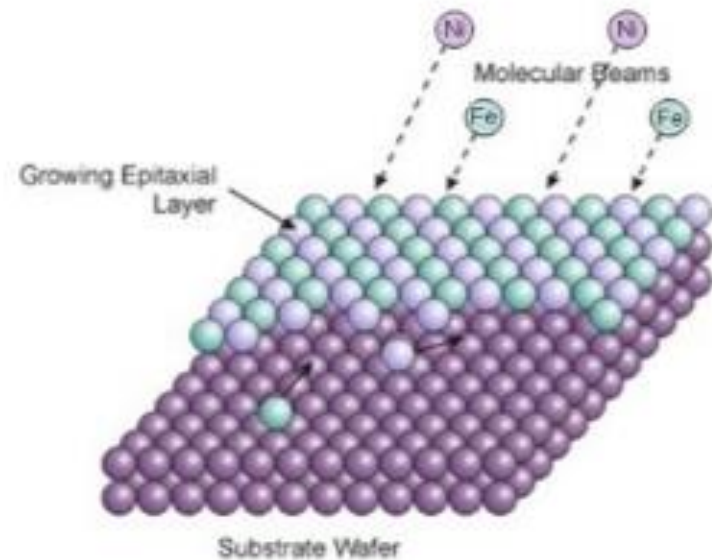
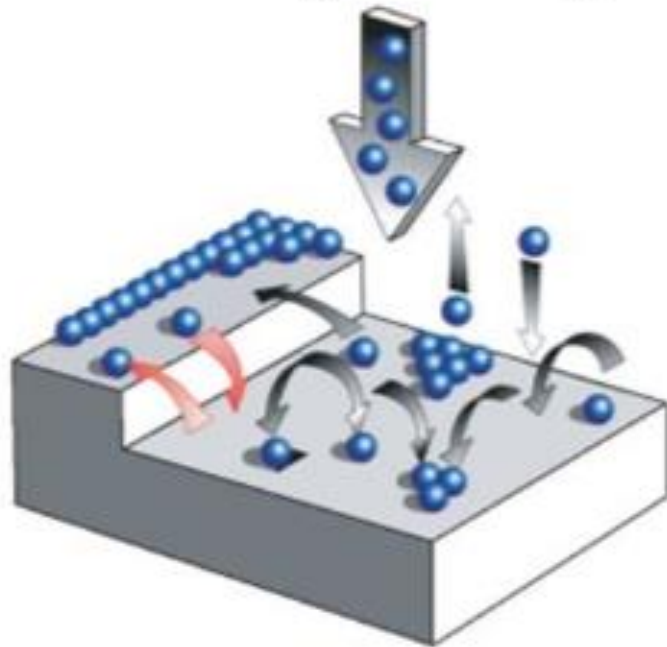


Figure 1.6. Model of a heterogeneous solid surface, depicting different surface sites. These sites are distinguishable by their number of nearest neighbors.

from G.A Somorjai "Chemistry in two dimensions: surfaces"

Layer by Layer Growth

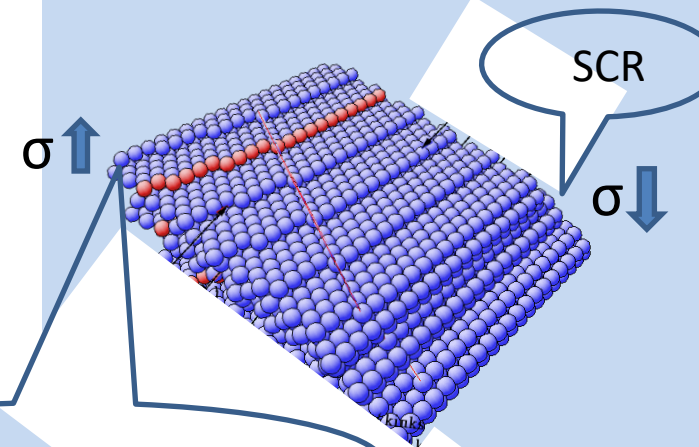
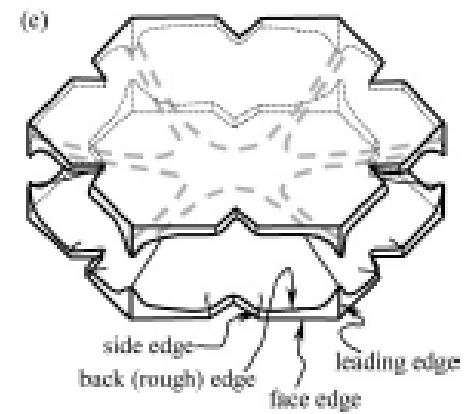
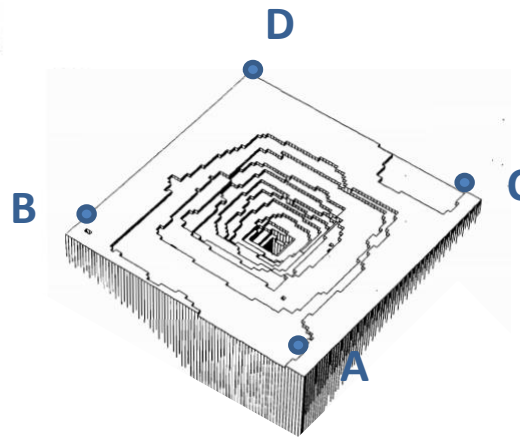
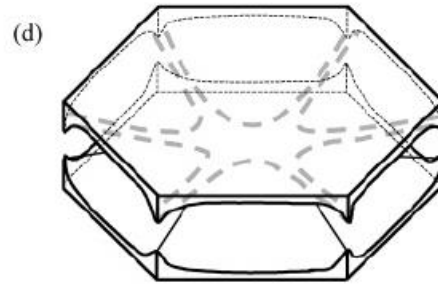
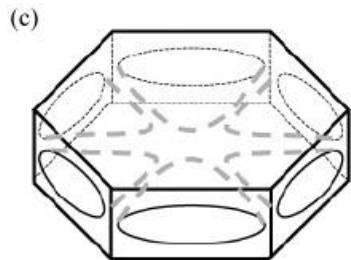
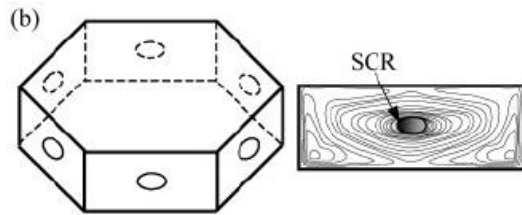
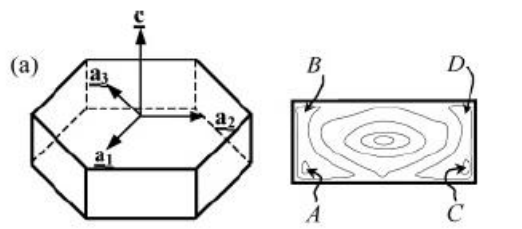


For epitaxial growth we want the layer to stick:

- Energy to remain on surface, E_a
- Energy to diffuse on surface, E_d
- Cohesive energy, E_c
- Strain Energy, (U)

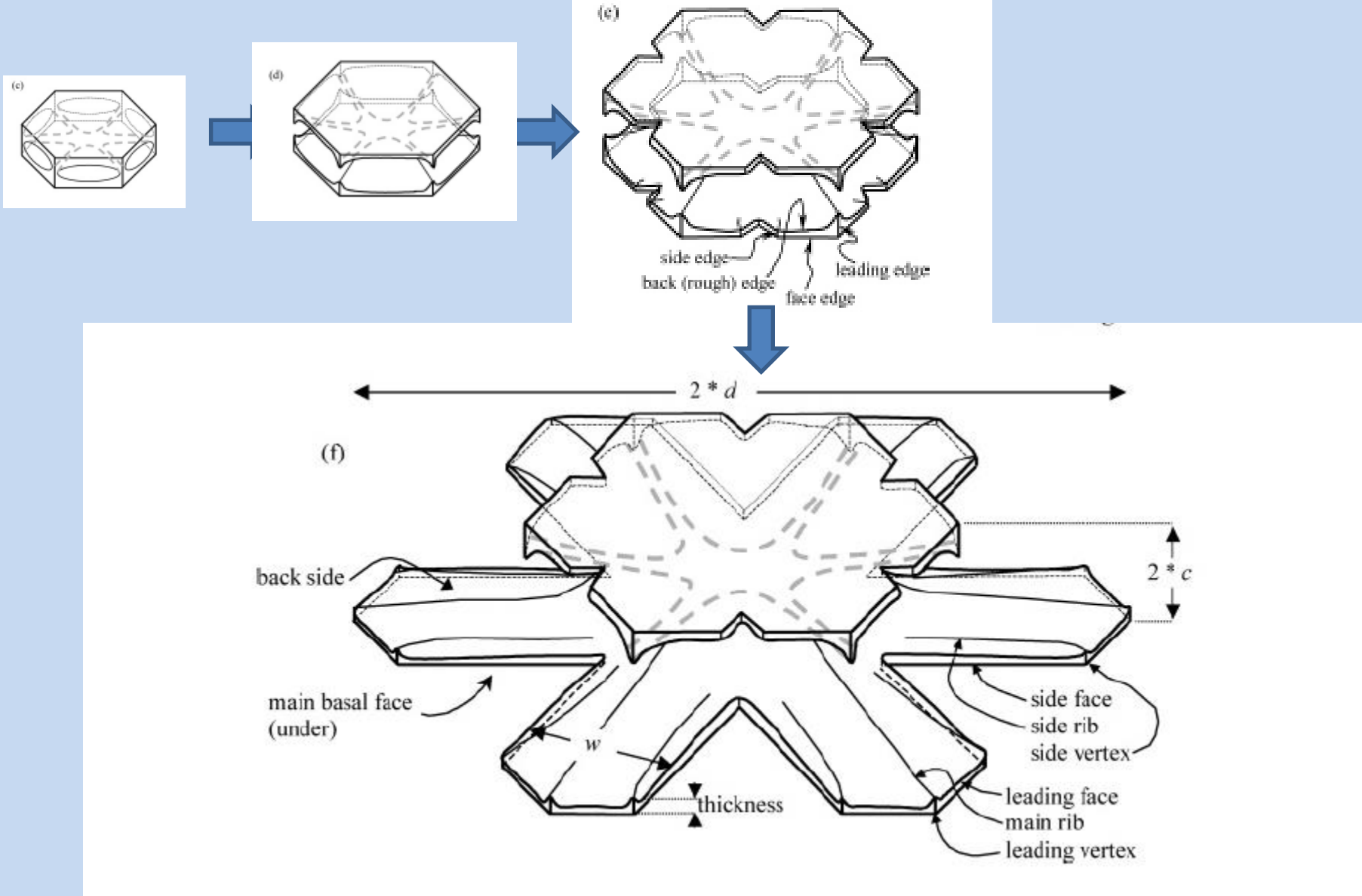
Nucleatie samenvatting

- Energiedrempel overwinnen en dan pas verdere kristallisatie
- Dit vergt supersaturatie
- Minder supersaturatie:
 - langzamere kristalgroei
 - minder kristallen, grotere kristallen
 - meer regelmatige groei, minder vertakkingen op

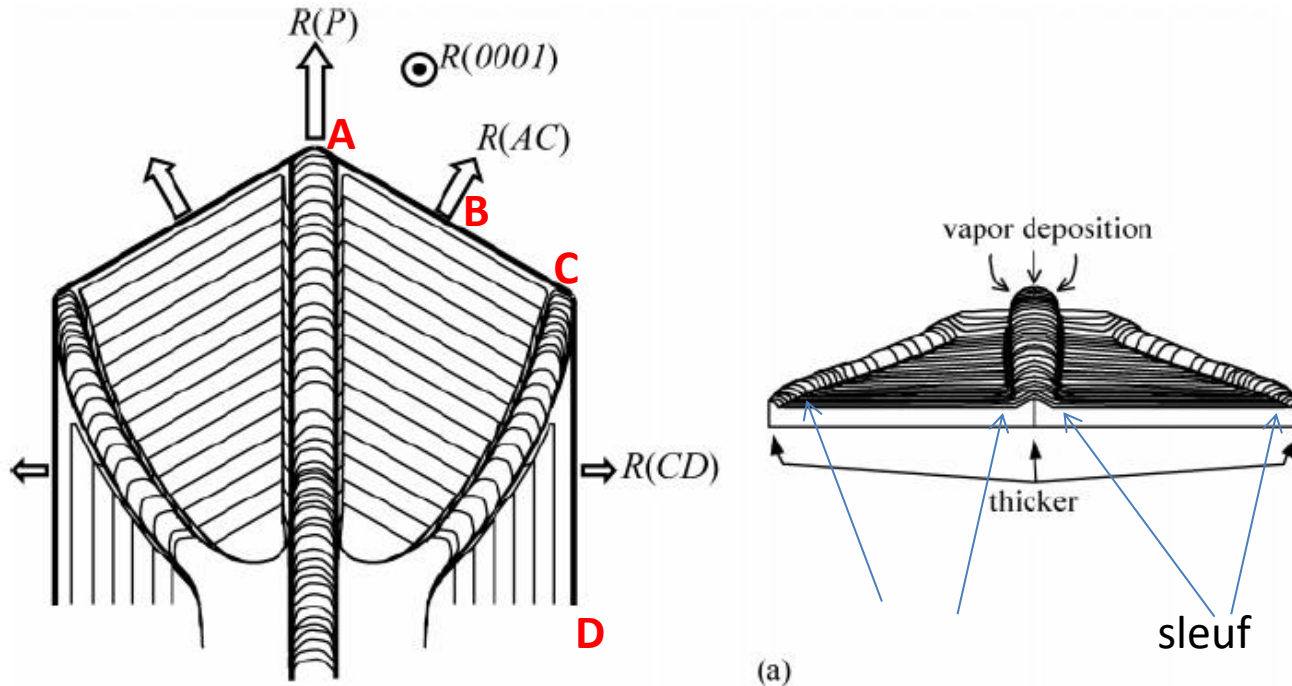


Nucleatie op Step Source Point

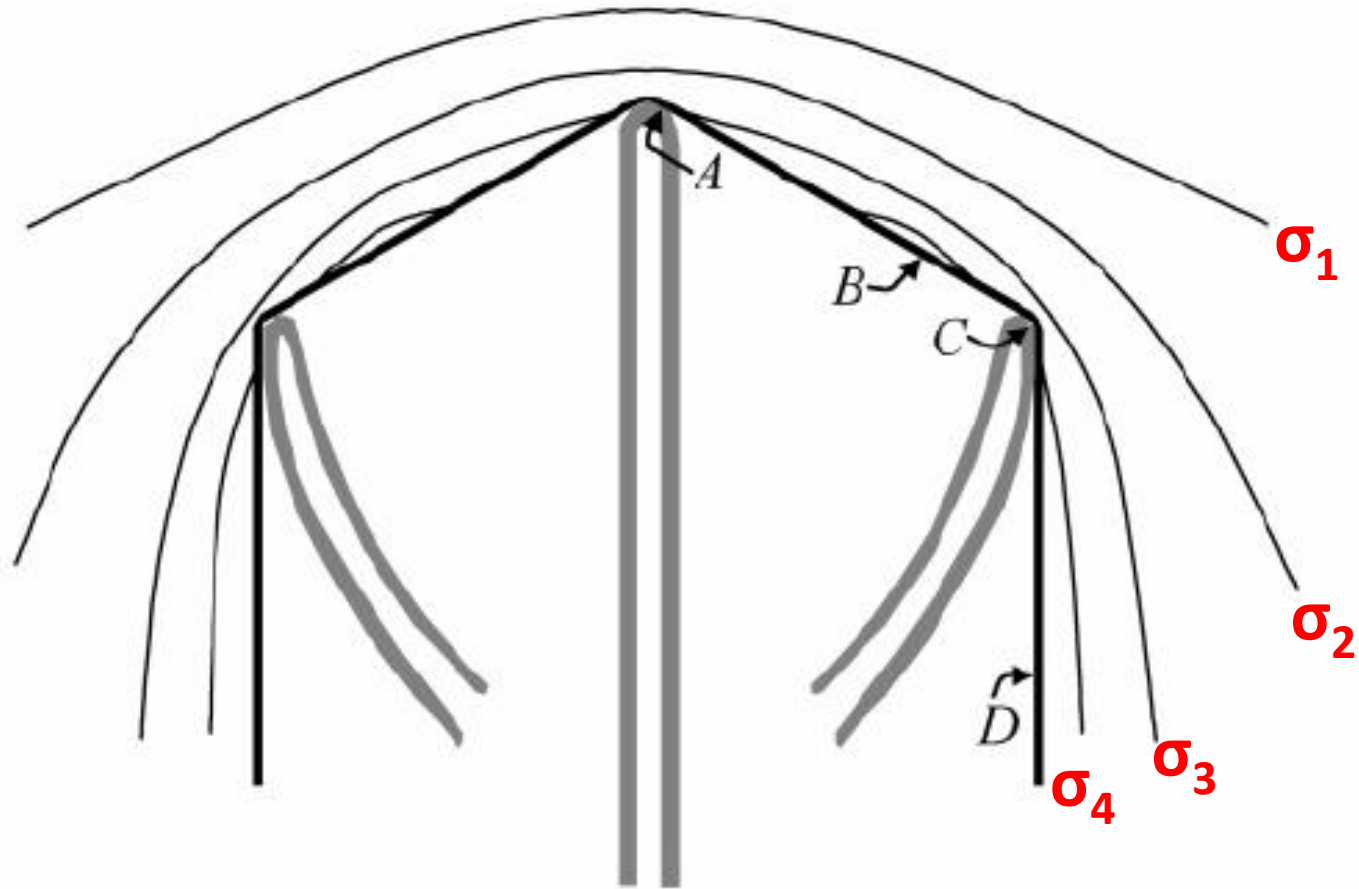
- a) Hoekpunten nucleatie; in centrum minimum dampspanning
- b) Ontstaan Step Clumping Region (SCR)
- c) en d) De insnoering door SCR van zijprisma vlakken
- d) Verdikking op de leading edge is basis voor de vorming van Main Rib



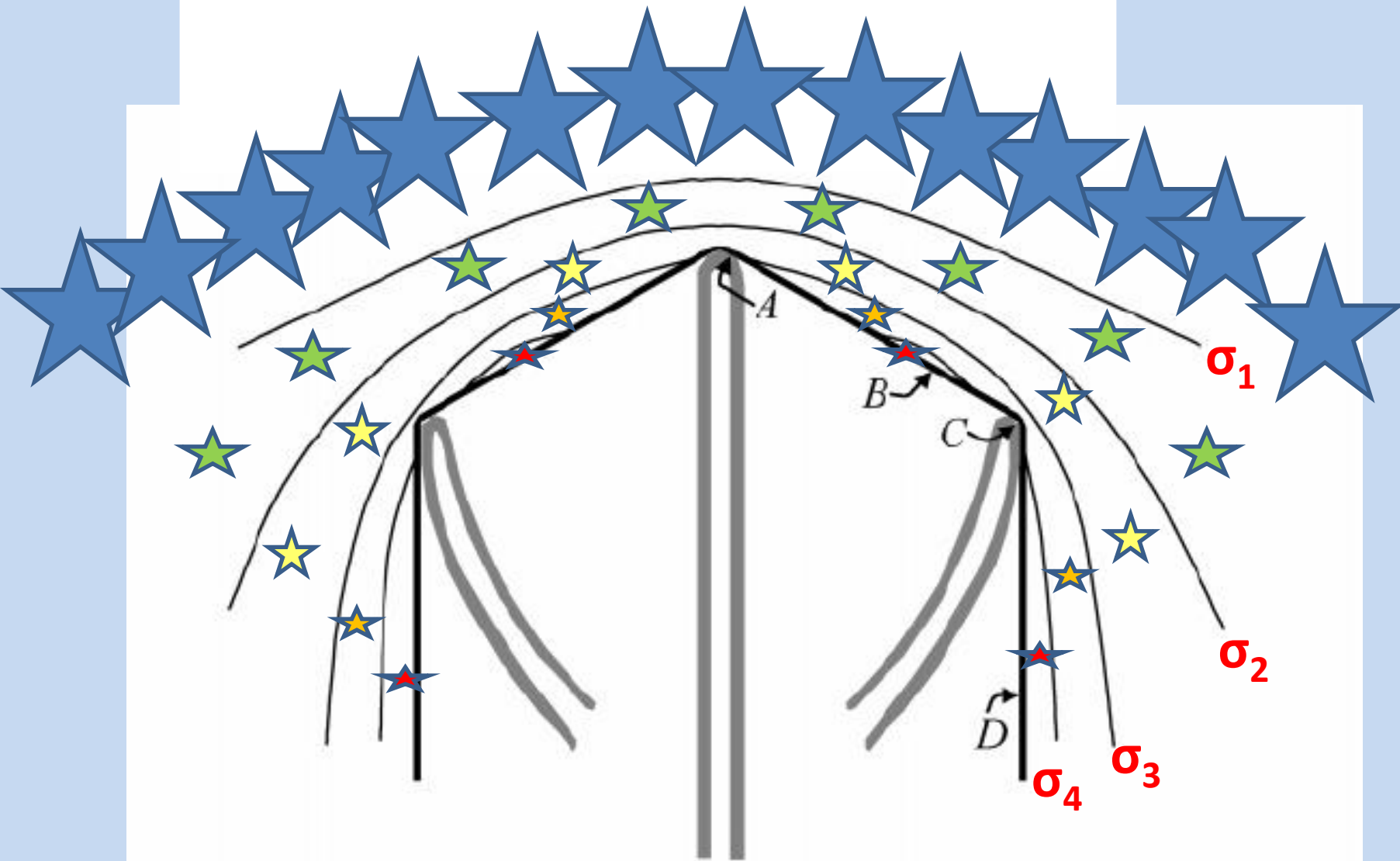
Hoofd en Zijribben



$$\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3 > \sigma_4$$



$$\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3 > \sigma_4$$



- Als hoge stepdichtheid
- en Ad-molecule desorptie in evenwicht

Dus als $X_s \gg Y$

X_s = ad-molec migratie afstand

Y = step afstand

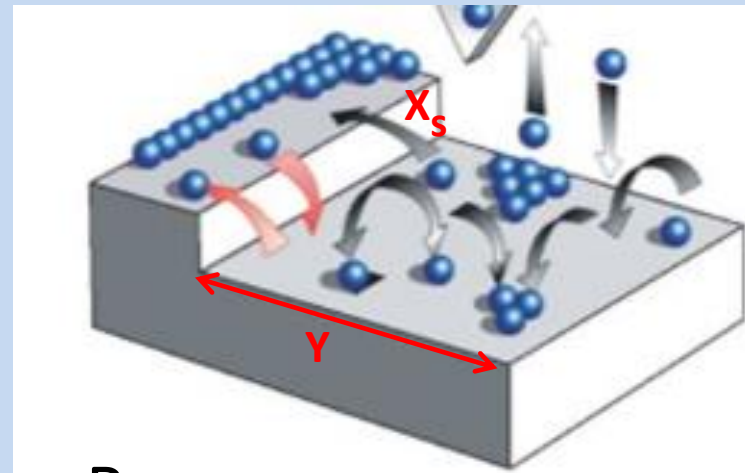
- Dan: $R_i \sim \sigma$

R_i = ideale groeisnelheid

- Anders R is slechts een fractie van R_i

Fractie $R/R_i = \alpha \sim X_s/Y$

α = condensatie coëfficiënt



- Step source vorming (homonucleatie)
 - Mechanisme nog onbekend
 - Als σ toeneemt stijgt de nucleatiesnelheid nonlineair (exponentieel rond σ_{crit})
 - Bij hoge σ krijgen andere punten op het vlak met een lagere σ nauwelijks kans om voor nucleatie

De achterkant van de branch

Non- kristallijn

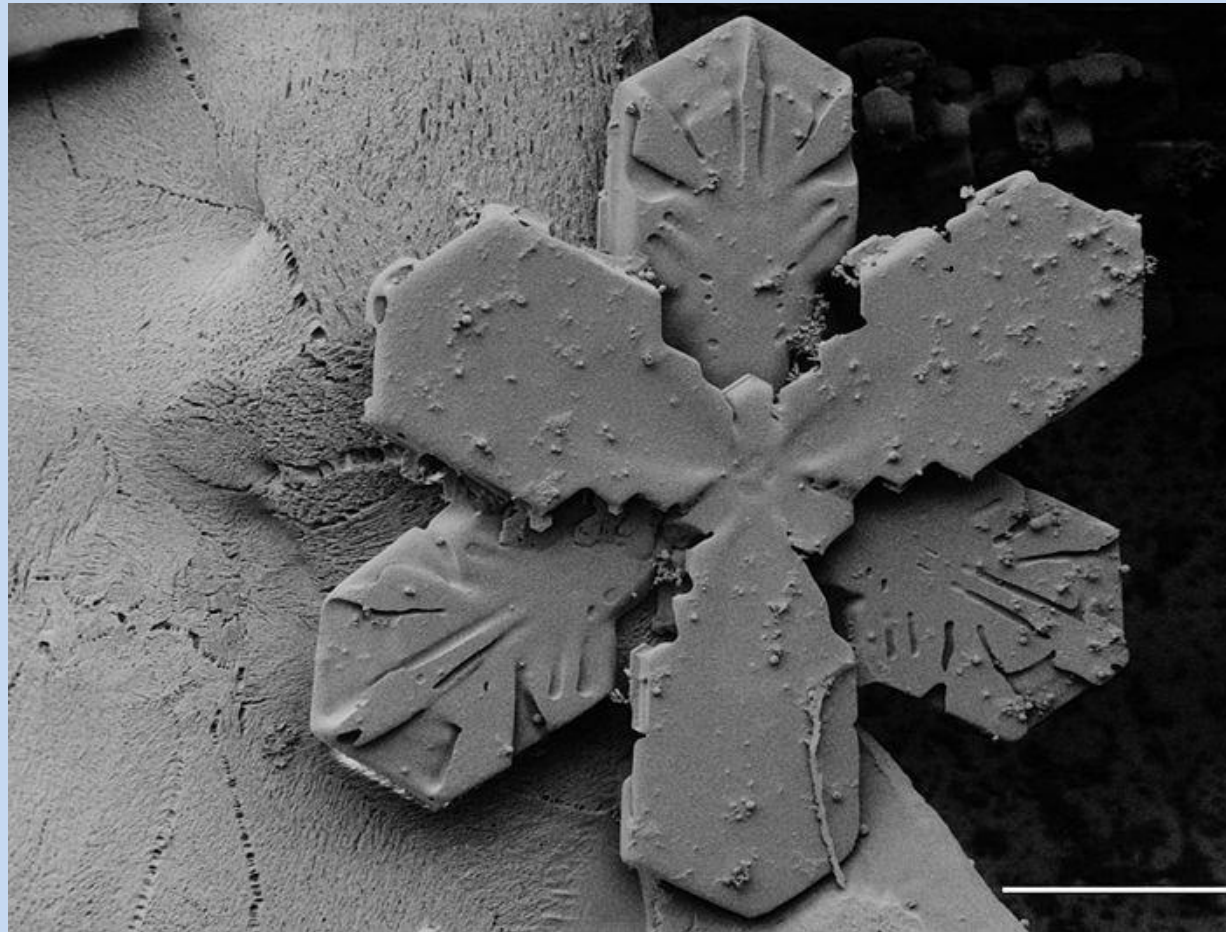
bevat

77-87% van kristal massa

condensatie coëfficiënt

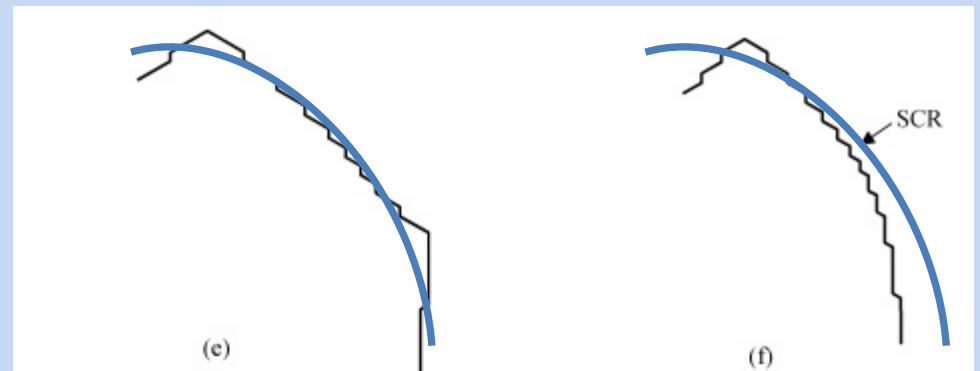
$$\alpha = 1$$

$$\text{dus } R = k \sigma$$



Ronde punten, 'n verklaring

Spitse en stompe branches naast elkaar

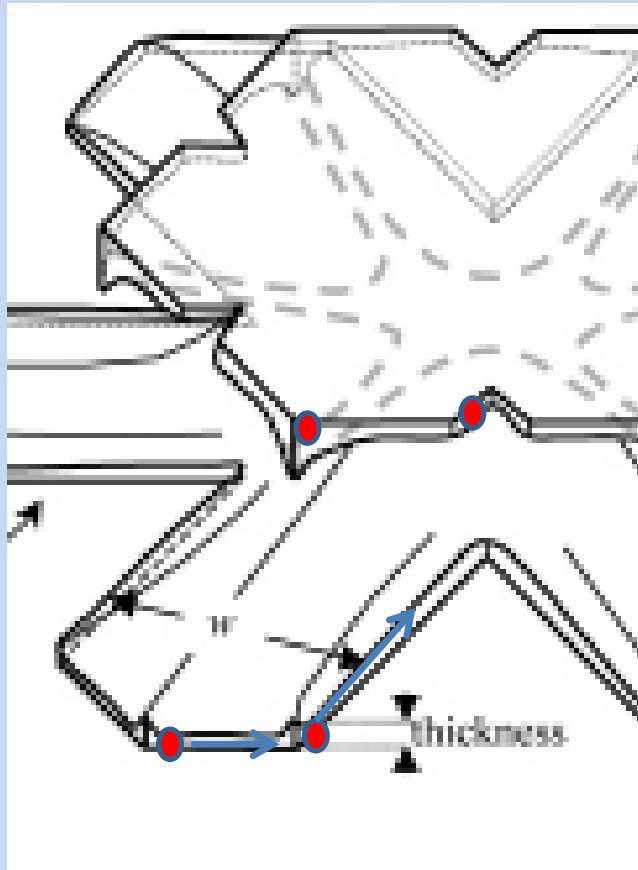


Snelgroeierende branches zijn lang en smal door

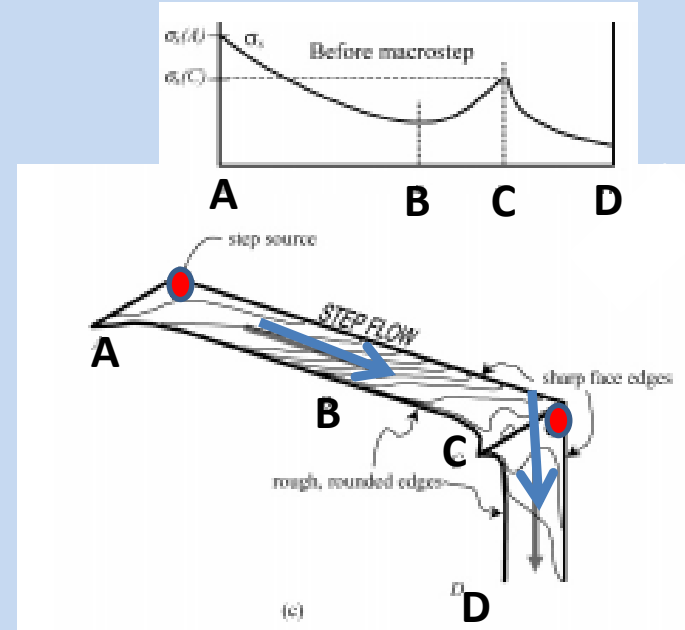
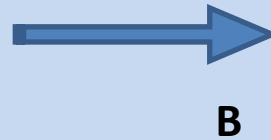


- 1) σ bij leading vlak is veel hoger dan bij zijvlak (α , condensatie coëfficiënt veel groter en dus ook vorming main rib)
- 2) Macrostepvorming

Waarom snelgroeïende braches lang en smal zijn



en smal zijn

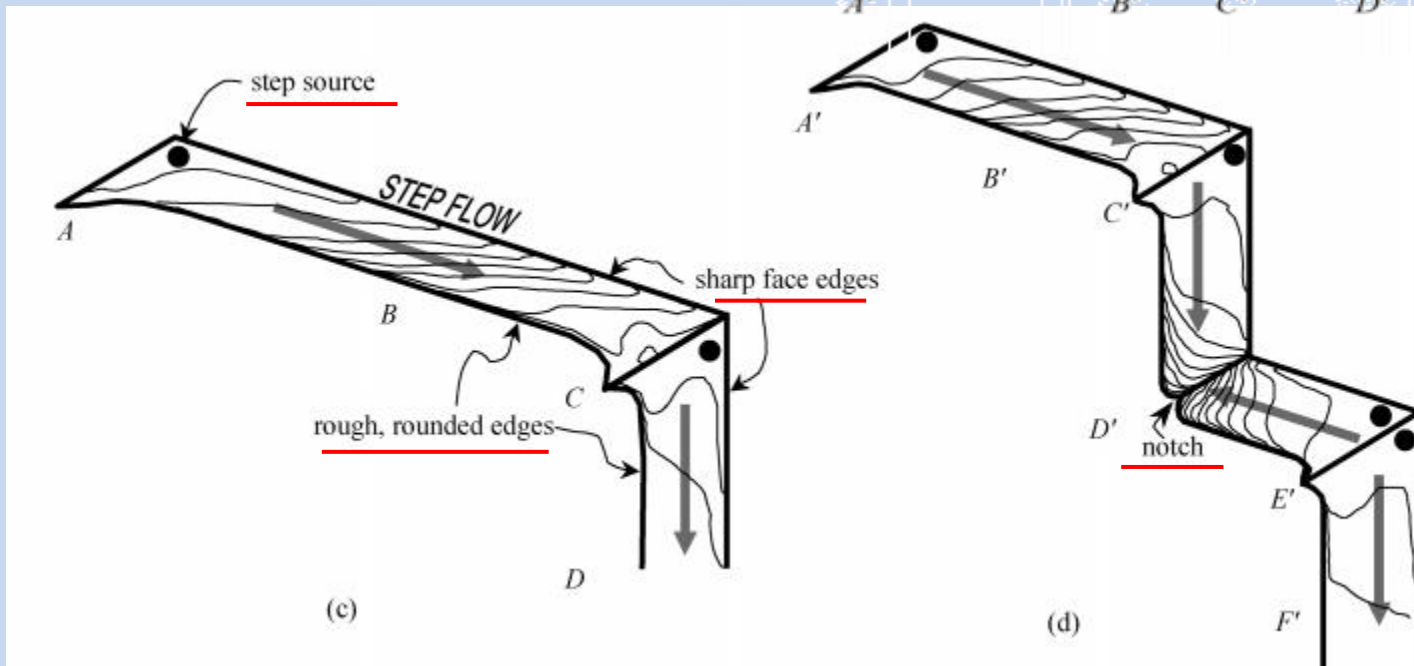
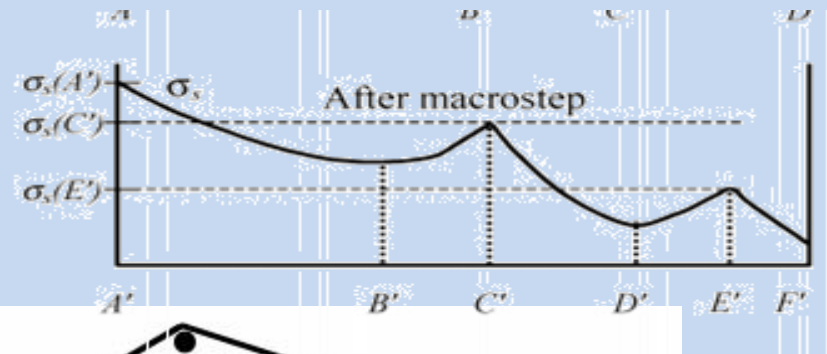


Stap initiatie ●

Stap propagatie →

Vorming van Macrostep

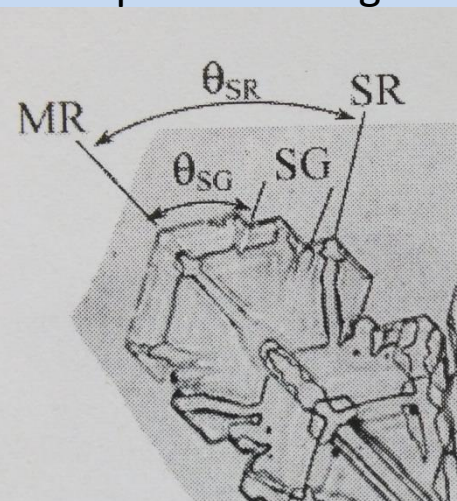
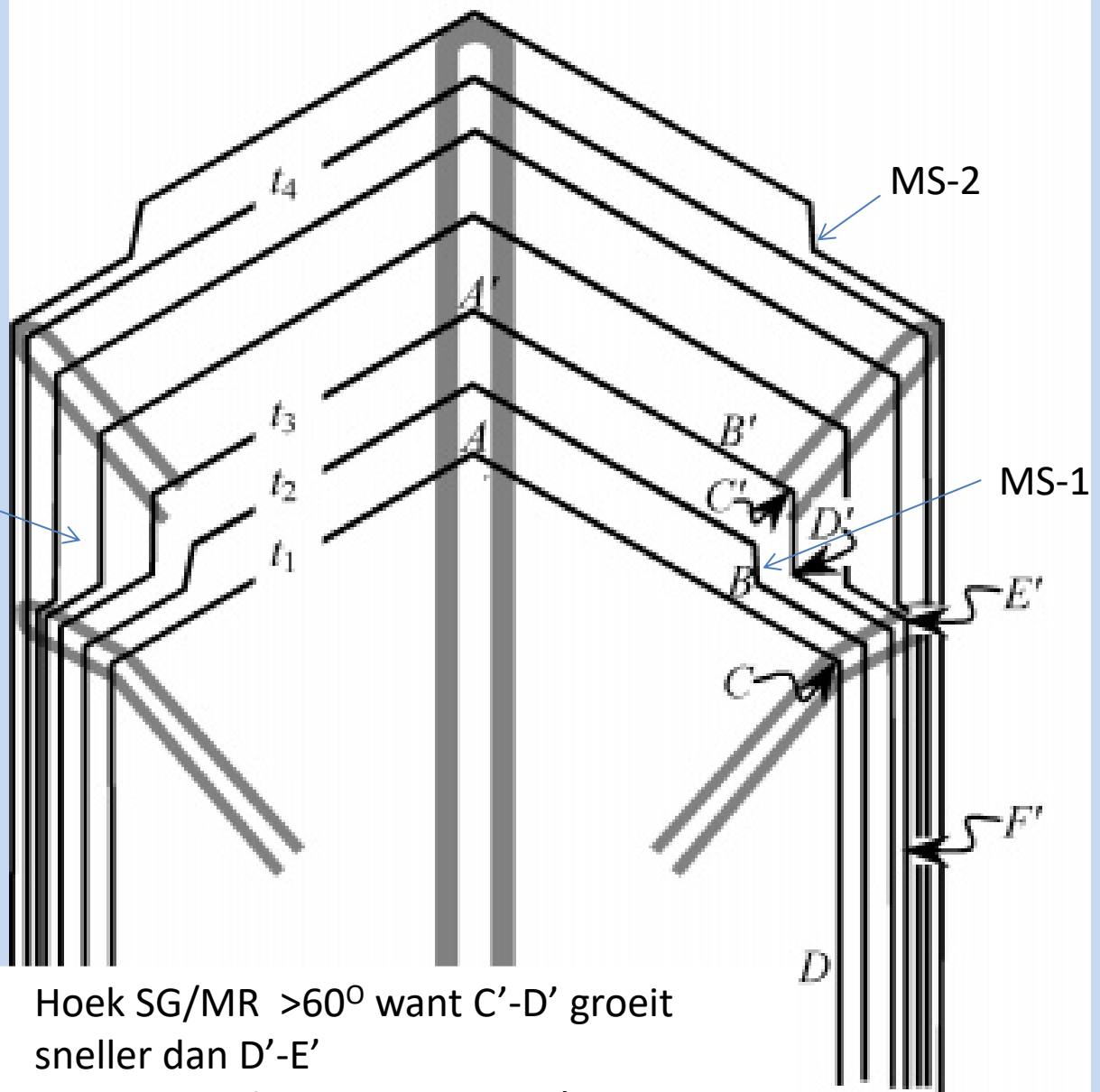
Als er te veel steps accumuleren



Nieuwe zijrib

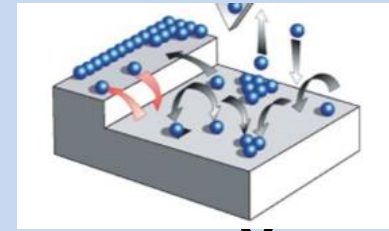
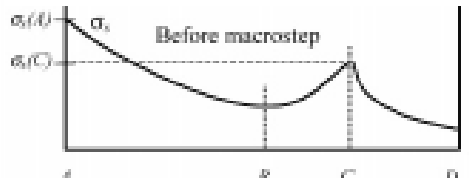
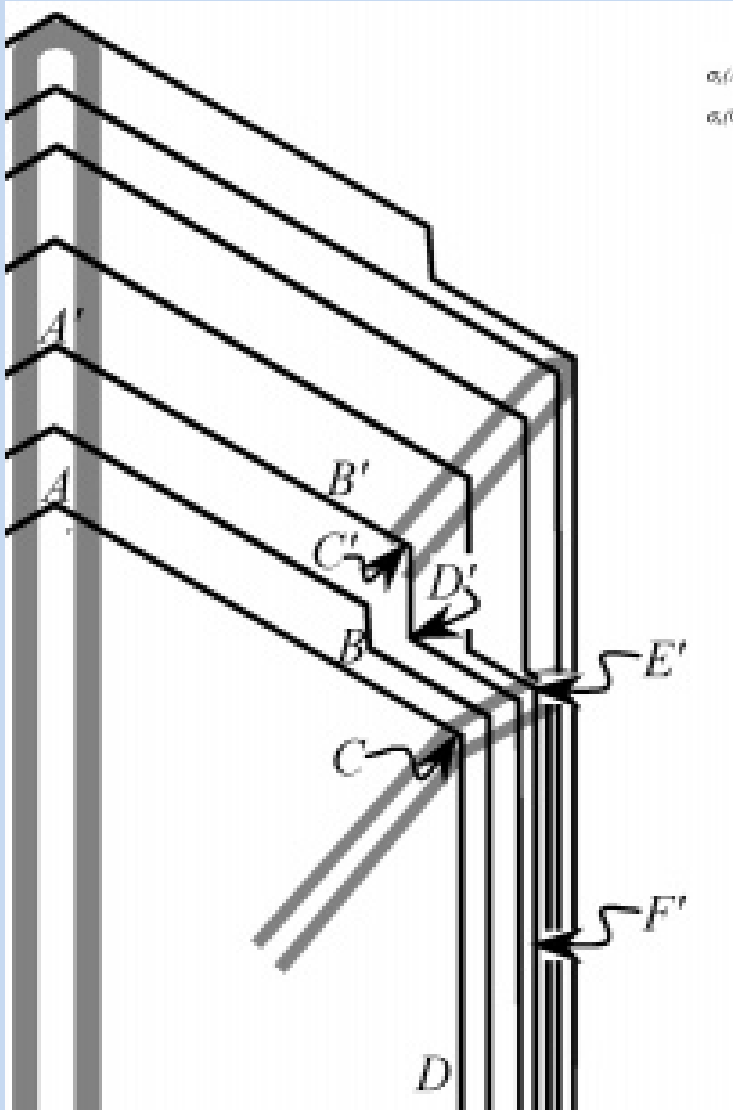
Nieuwe zijgroef

Oude zijrib verandert van richting (omdat richting van stepflow richting op E'-D' is omgekeerd)



Hoek SG/MR $> 60^\circ$ want C'-D' groeit sneller dan D'-E'

Lengte SG $>$ lengte SR want D' σ minimum is er al vanaf het begin dus al eerder dan step nucleatie op C'

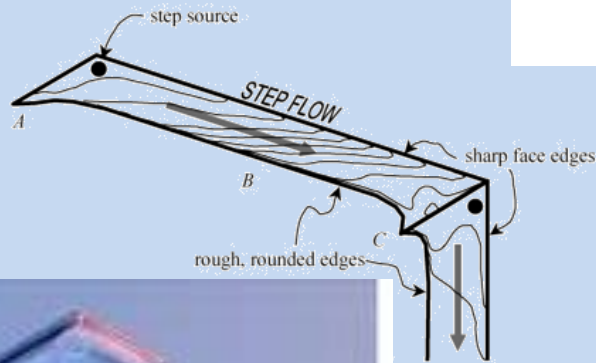


Minimum bij B ligt op ongeveer $10 X_s$
(de ad-molec migratie afstand)

Hier cumuleren de steps dicht op elkaar en
ontstaat de macrostep

Na de macrostepvorming groeit kristal verder
A'-C' wordt langer en er ontstaat weer een
nieuw punt B waar de steps niet langs
kunnen en aldus weer een nieuwe
macrostep.

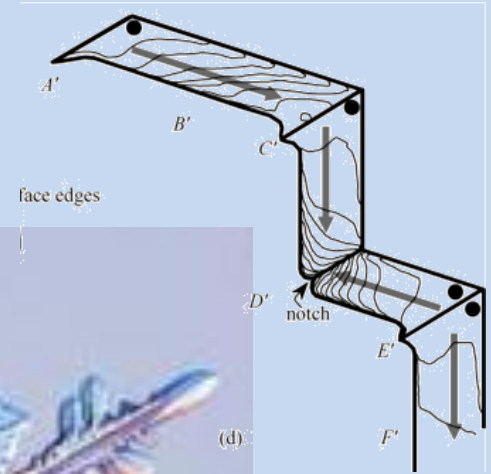
Zijprisma vlak C'-D' wordt tijdelijk versneld
opgevuld totdat gelijk aan E'-F'



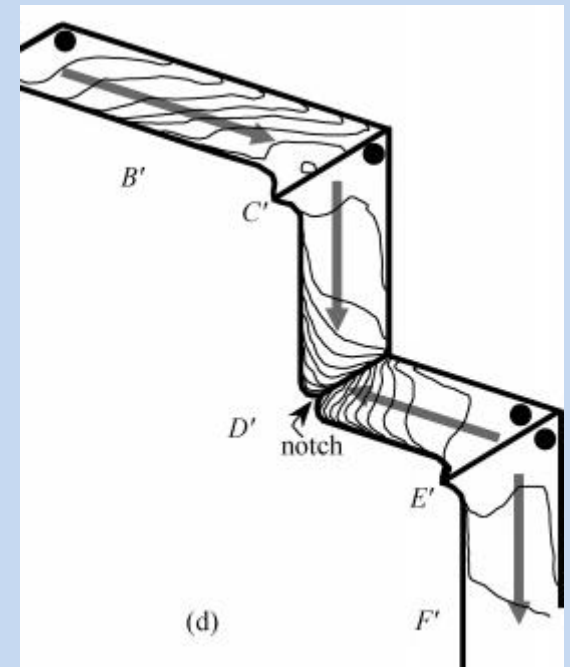
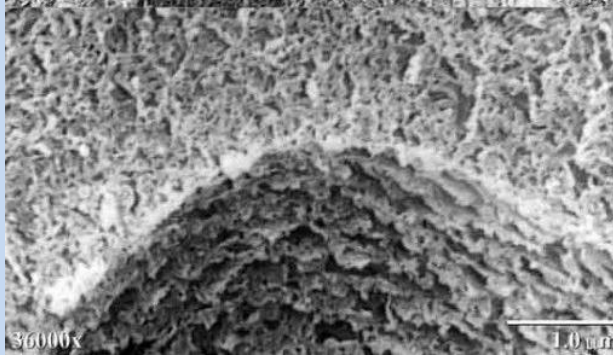
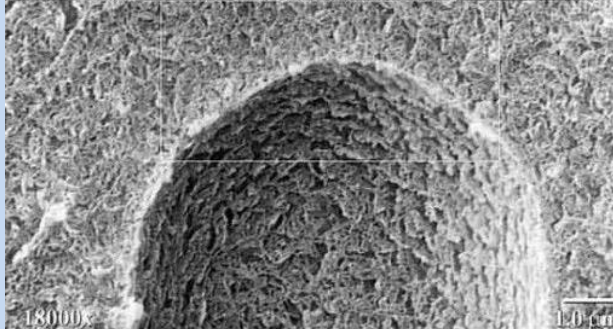
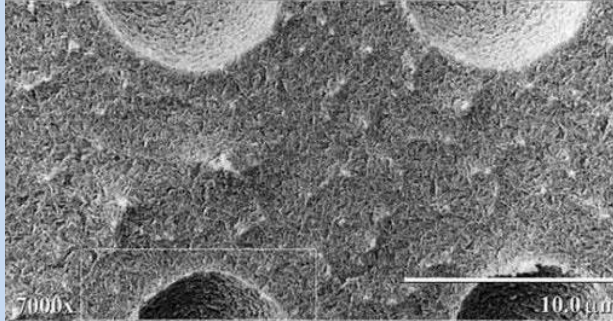
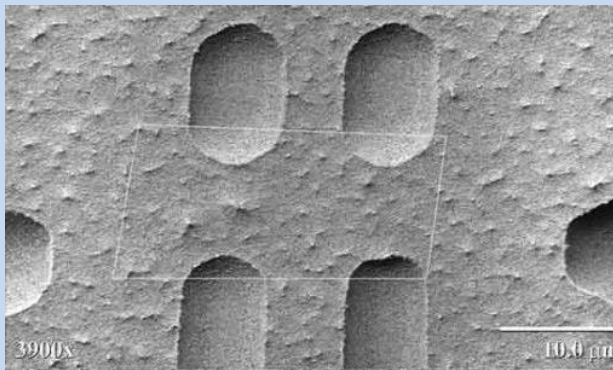
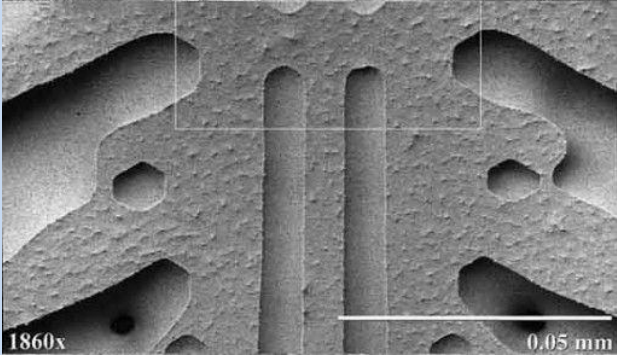
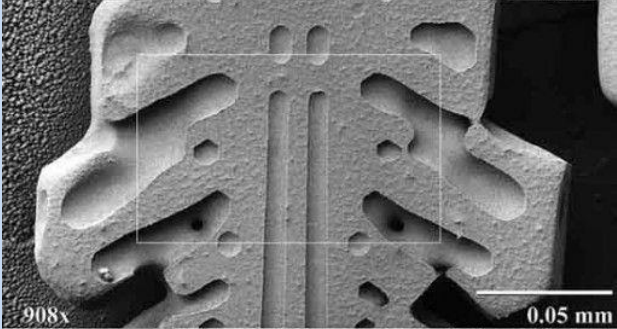
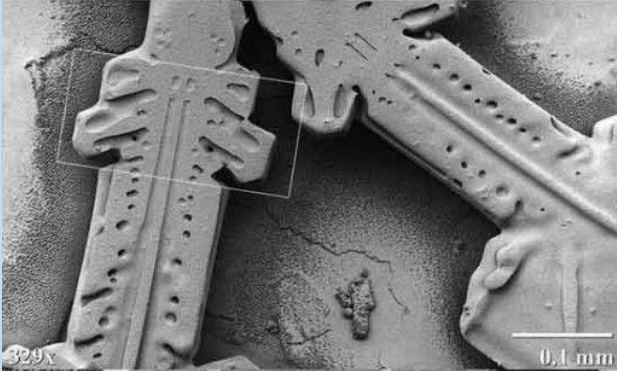
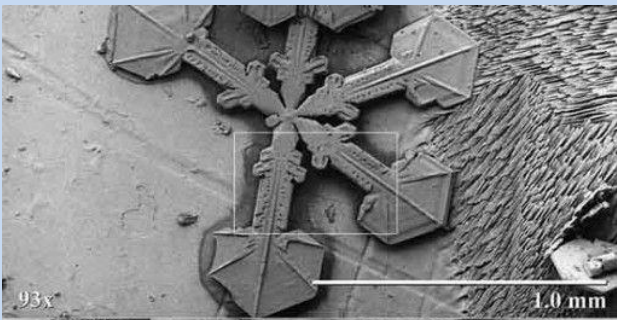
Lage step nucleatie snelheid
Brede branches

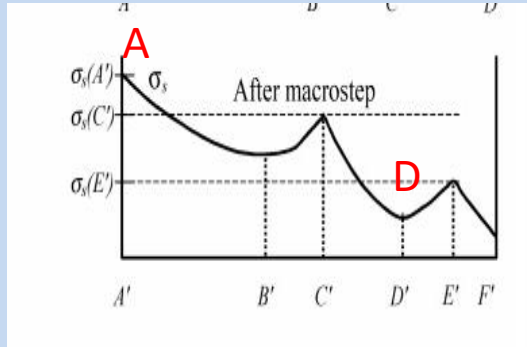
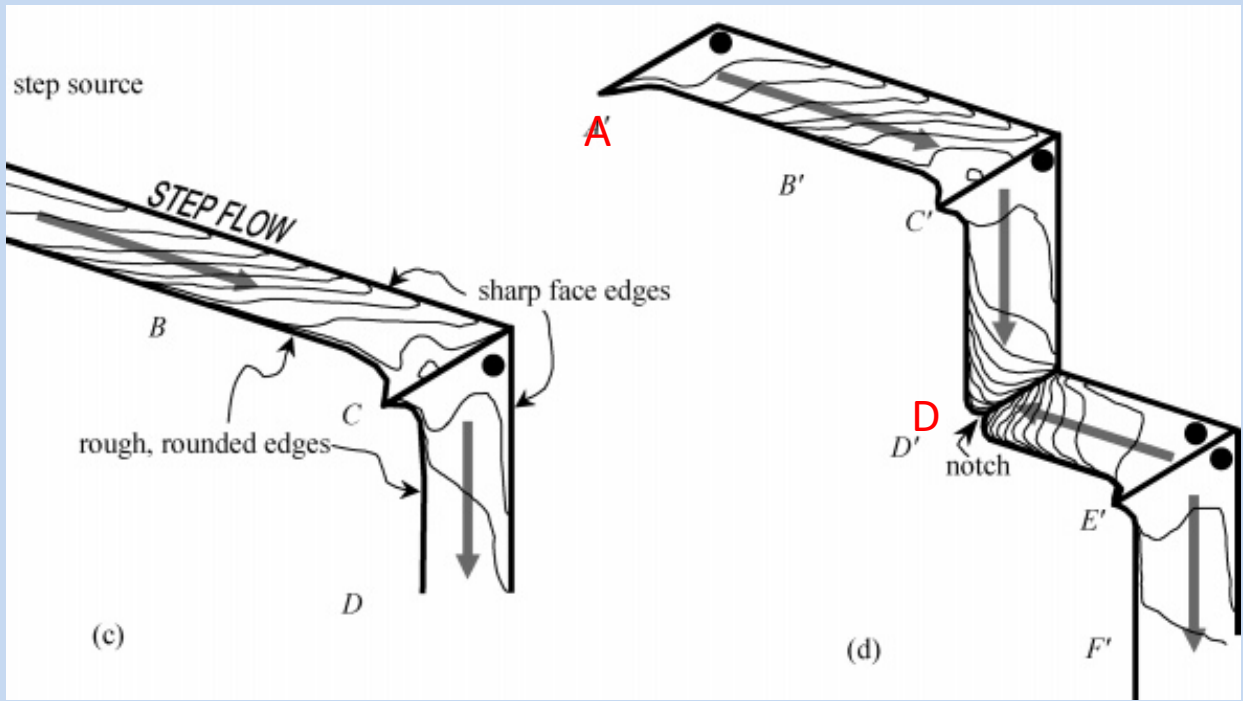


Hoge step nucleatie snelheid
Daardoor stepclustering en vervolgens
macrostep vorming.
Gevolg smalle branches.

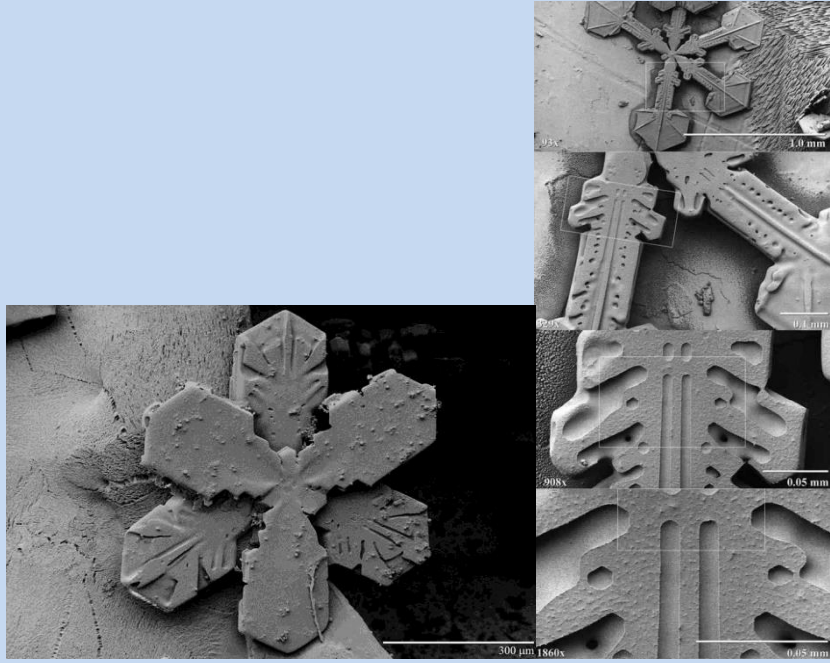


Macrostep
inkeeping
wordt groef





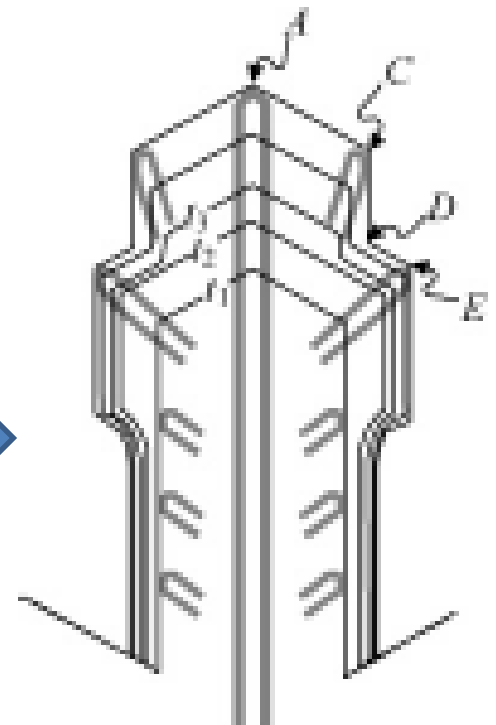
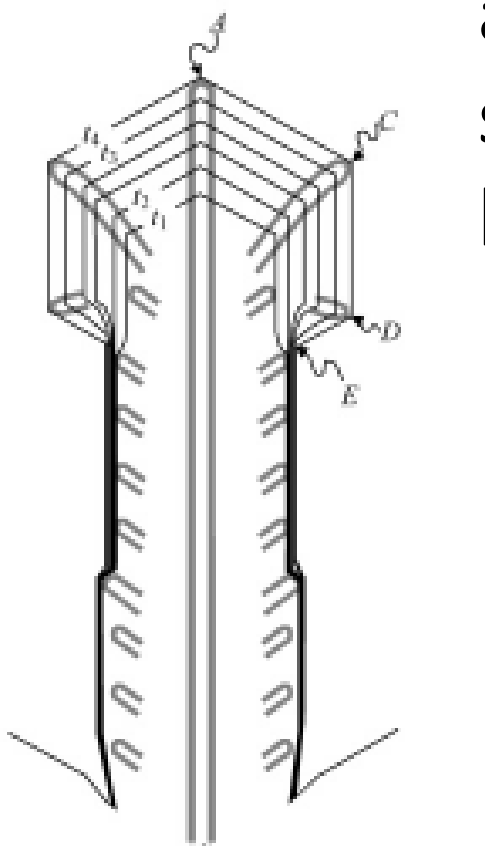
- A Main rib
- C en C' Side ribs
- D Side groove



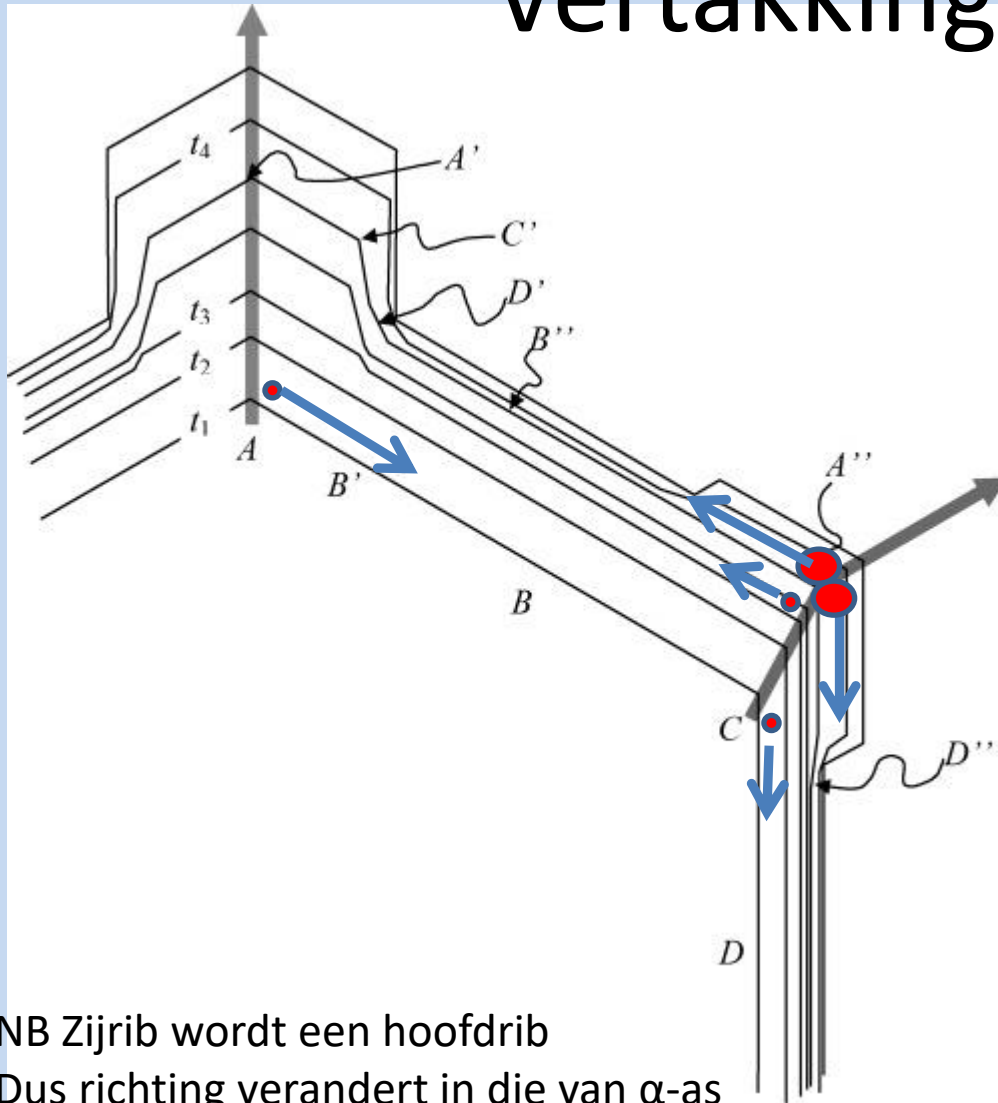
Verandering in groeisnelheid/supersaturatie

Op t_1 neemt groeisnelheid af. Macrostepvorming stopt en het kristal groeit breder uit.

Zou de groeisnelheid weer versnellen dan



Vertakkingen.....



NB Zijrib wordt een hoofdrib
Dus richting verandert in die van α -as

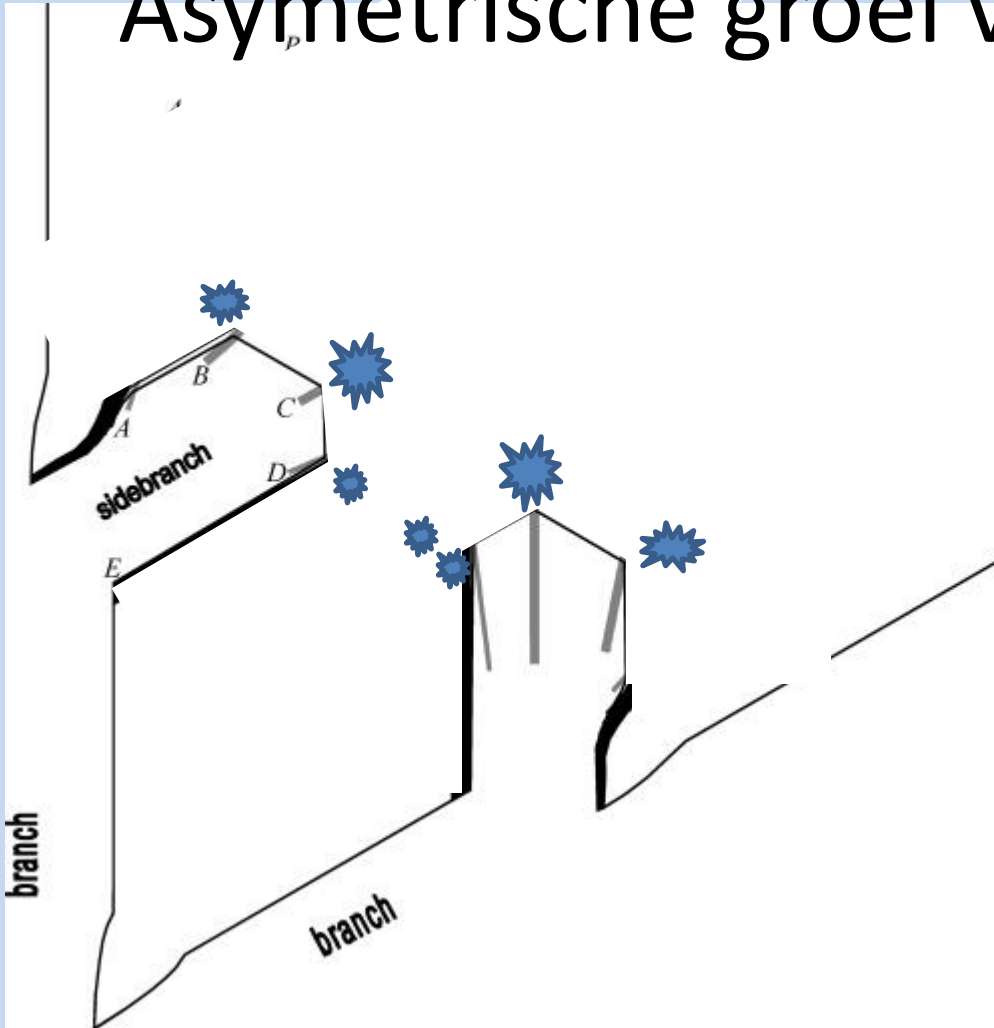
Ontstaan bij verdere
verhoging groeisnelheid
op t_4 .

Daardoor ontstaan er
rond vanuit A'' meer
steps die dan aan beide
zijden zodanig
cumuleren dat er twee
macrosteps genereren.
Het begin van een
zijtak!



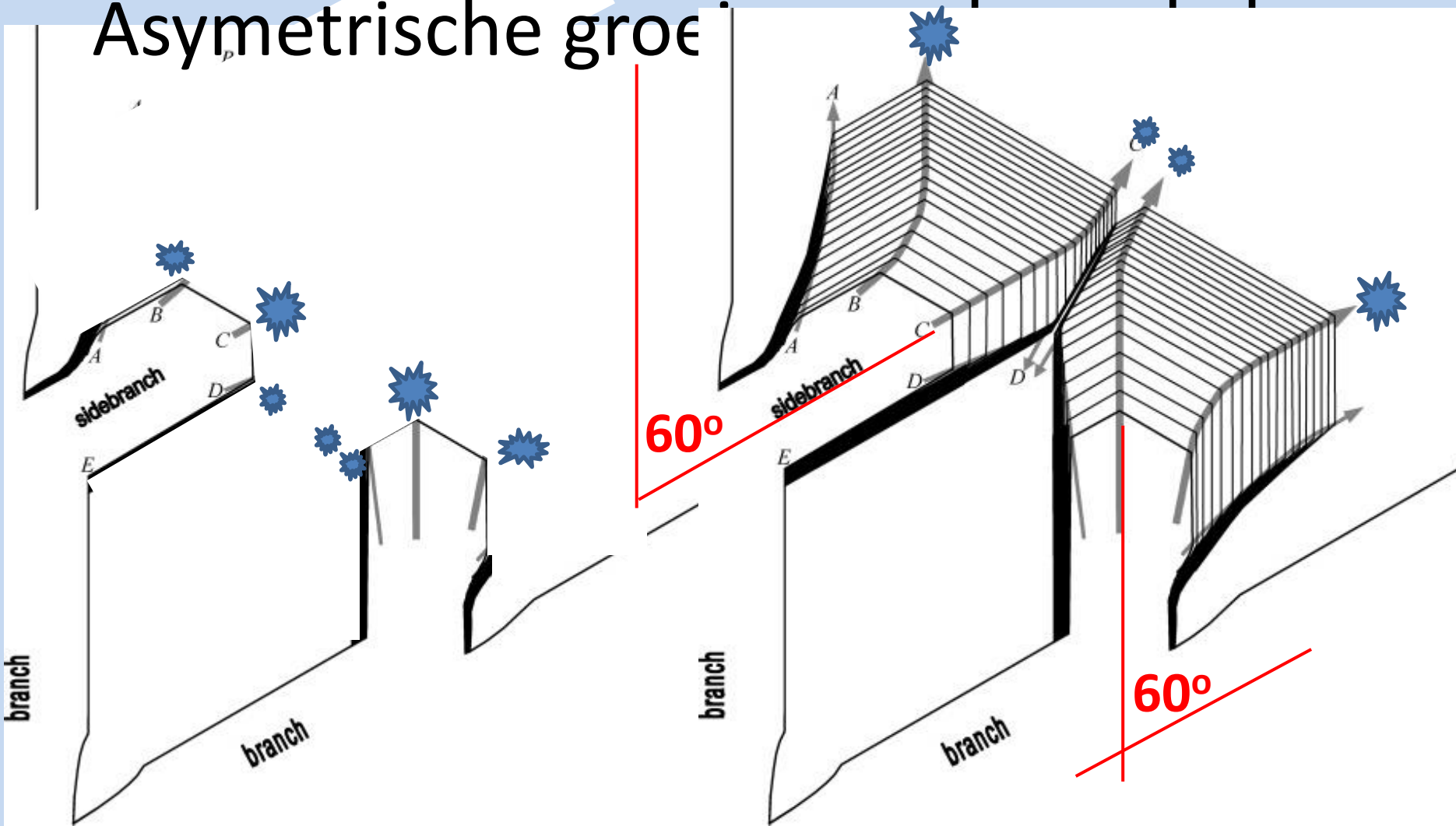
- Hoofdtak versmal (tijdelijk) na vorming zijtak.
- Rib zijtak maakt 60° hoek met hoofdak.
- Zijtak vaak niet symmetrisch

Asymmetrische groei veranderende ho

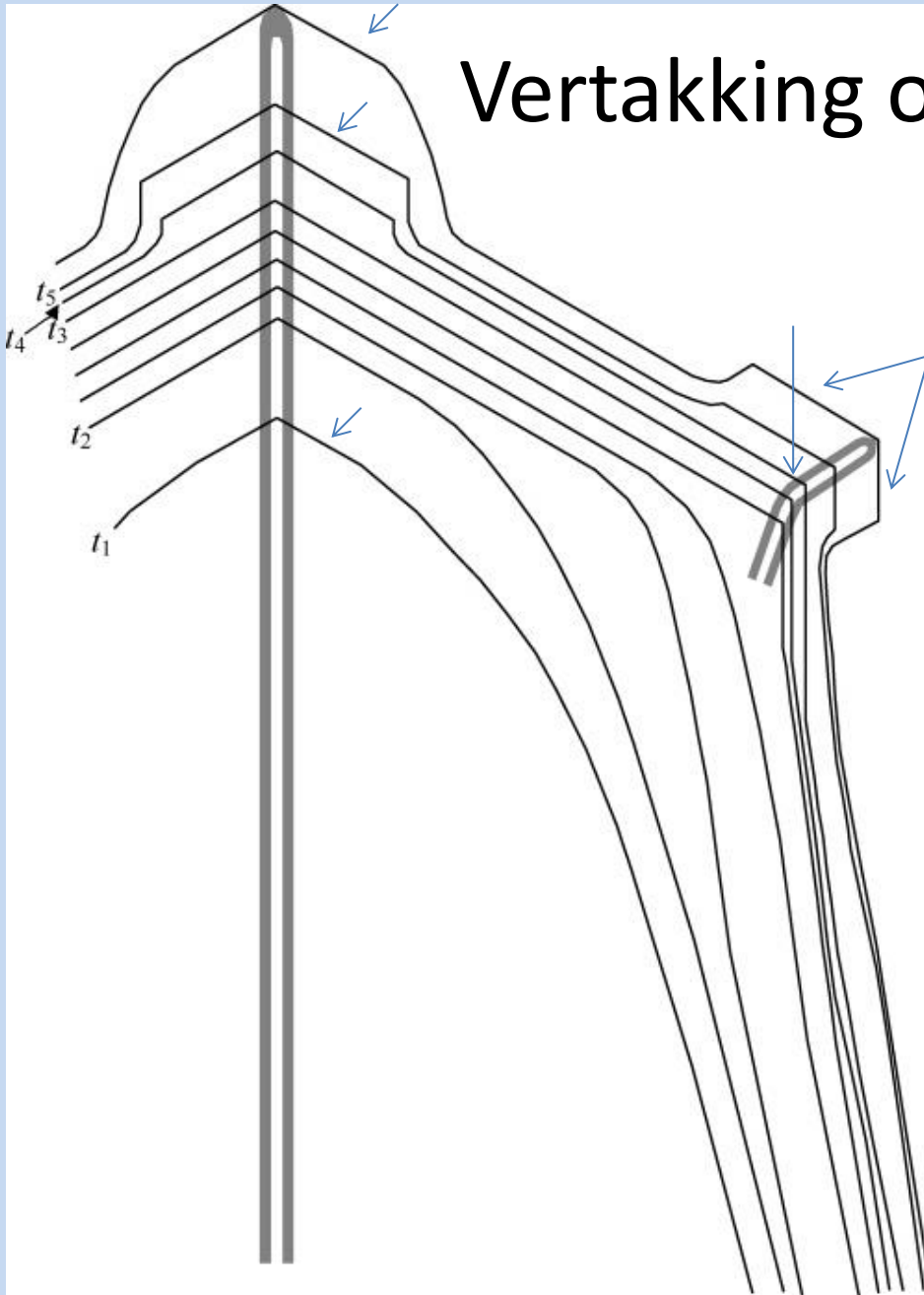


σ kan door naderende zijtakken sterk veranderen. Daardoor asymmetrische groei en dus ook richtingsverandering door ribben

Asymmetrische groei



Vertakking op een afgeronde zijtak



Dat lukt alleen als eerst de groeisnelheid verlaagd wordt (door verlaging van supersaturatie, σ) zodat zich behoorlijke vlakken kunnen vormen

Op t_1 σ \uparrow . Op t_3 σ \downarrow .

Einde.... Wordt vervolgd ???

