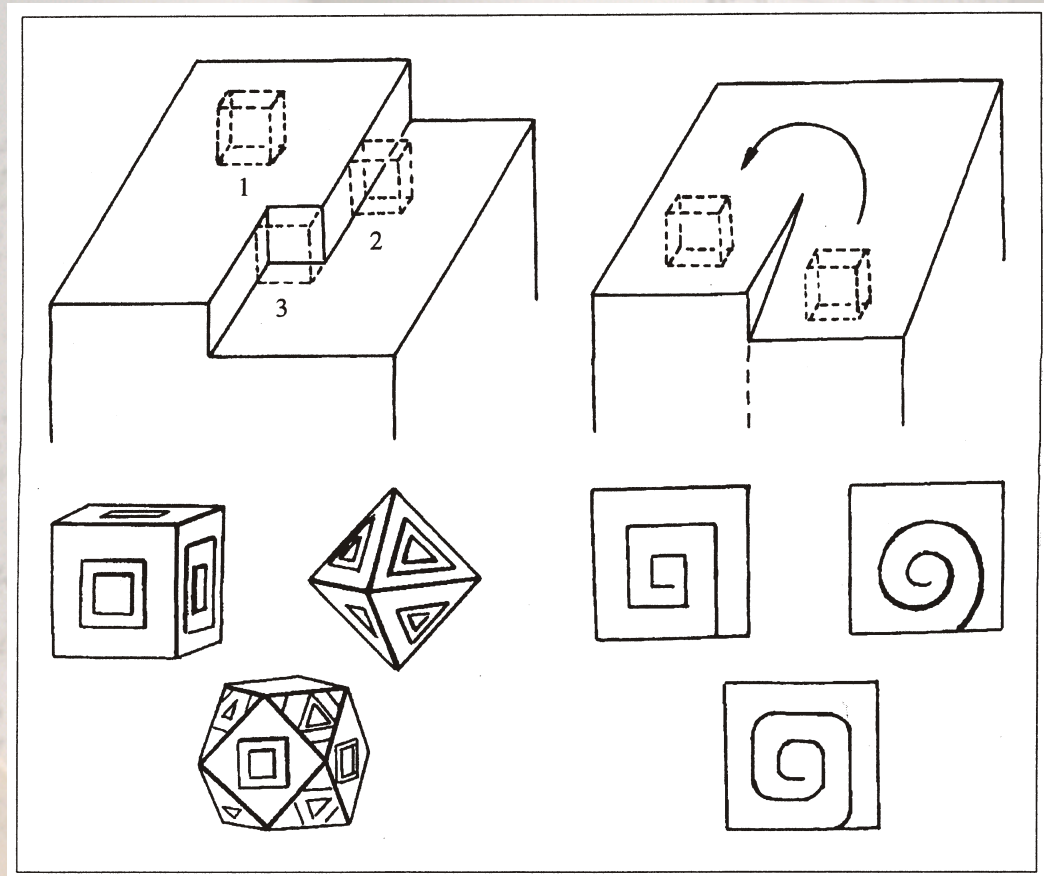


# Kristallwachstum

VKS (links) und BCF (rechts) Wachstumsmechanismen





# Kristallwachstum

## VKS - Mechanismus

VKS steht für **V**olmer-**K**ossel-**S**transki, die die Theorie des schichtweisen Aufbaus neuer Kristallflächen beim Kristallwachstum entwickelten.

Diese Theorie fasst den molekular-kinetischen Ansatz von Kossel und Stranski und den statistisch-thermodynamischen Ansatz von Volmer und Brandes zusammen.



# Kristallwachstum

## BCF - Mechanismus

**Burton, Cabrera und Frank (1951)** entwickelten unter Zuhilfenahme von grundlegenden Überlegungen von Kleber einen neuen Ansatz zur Interpretation des Kristallwachstums. Dieser Ansatz nutzt die Bedeutung von Schraubenversetzungen.



# Kristallwachstum

## Fedorov - Mechanismus

Fedorov wies schon am Ende des 19. Jahrhunderts auf die Bedeutung der Anlagerung submikroskopischer, mikroskopischer und makroskopischer Kristalle an Kristalloberflächen für das Wachstum von Kristallen hin. Im makroskopischen Bereich wären dies die Prozesse der Synneusis oder der Autoepitaxie.



# Kristallformen

## Gesetz von BRAVAIS

Für kubische Gitter gilt folgende Reihe sinkender  $d_{hkl}$ -Werte einschließlich der korrespondierenden Kristallformen:

- ★ Primitiv:  $100 \rightarrow 110 \rightarrow 111 \rightarrow 200 \rightarrow 210$
- ★ Innenzentr:  $110 \rightarrow 200 \rightarrow 211 \rightarrow 220 \rightarrow 310$
- ★ Flächenzentr:  $111 \rightarrow 200 \rightarrow 220 \rightarrow 311 \rightarrow 222$



# Kristallformen

Gesetz von DONNAY & HARKER (1937)

Dieses Gesetz erweitert das BRAVAIS'sche Gesetz für die einzelnen Raumgruppen und führt somit zu realistischem Resultaten:

- ★  $P23 + Pm3 + P3 + Pm3m$ : 100 -> 110 -> 111 -> 210 -> 211
- ★  $P2_13 + P4_23$ : 110 -> 111 -> 100 -> 210 -> 211
- ★  $P4_13 + P4_33$ : 110 -> 111 -> 210 -> 211 -> 221



# Kristallformen

## PBC Methode

Die Stärke der jeweiligen Bindungen scheint entscheidend für die Ausbildung der jeweiligen Kristallformen zu sein. Die kristallographischen Zonen [siehe Zonengesetz nach WEISS] stehen in enger Beziehung zu der Bindungsstärke. Dies wurde von NIGGLI, KALB und KLEBER in verschiedenen Theorien herausgearbeitet.

$$hu + kv + lw = 0$$

HARTMAN, PERDOCK & BENNEMA entwickelten die PBC 'periodic-bond chain' Theorie. Diese beruht auf der Existenz von Vektoren oder 'Bändern' nicht unterbrochener starker atomarer oder ionarer Bindung, die parallel zu einer Zone [uvw] verlaufen und mit einer Kante korrespondieren.

Es werden drei verschiedene Flächentypen [F, S und K] unterschieden.

F (eben): enthalten "Scheibchen" mit zwei oder mehr PBC's

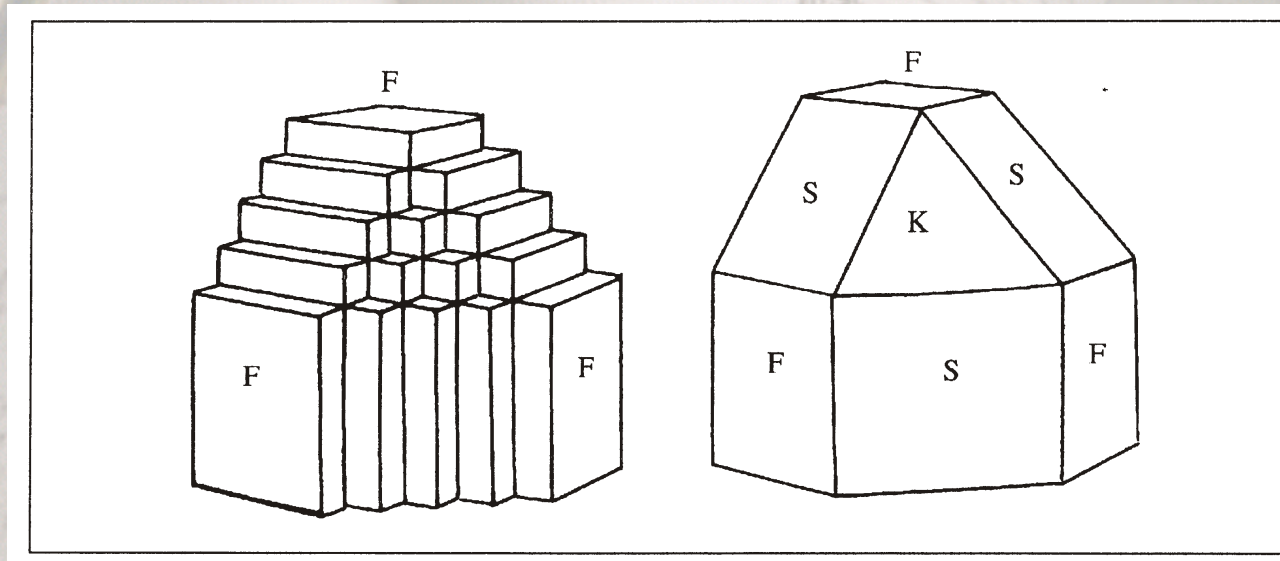
S (abgestuft): enthalten nur eine PBC

K (geknickt): enthalten keine PBC.



# Kristallformen

## PBC Methode



F-Flächen wachsen langsam nach einem Schicht für Schicht Mechanismus - **bedeutende Kristallflächen.**

S-Flächen wachsen nach einem Mechanismus der “eindimensionalen Keimbildung” - **untergeordnete Kristallflächen**

K-Flächen wachsen extrem schnell ohne Keimbildung - **sehr seltene Kristallflächen.**

Bei starker Übersättigung oder anderen Effekten können die S- oder K-Flächen bedeutsamer als die F-Flächen werden!!



# Kristallformen

## PBC Methode

MIYATA (1980) und AOKI (1981) entwickelten die PBC-Theorie weiter.

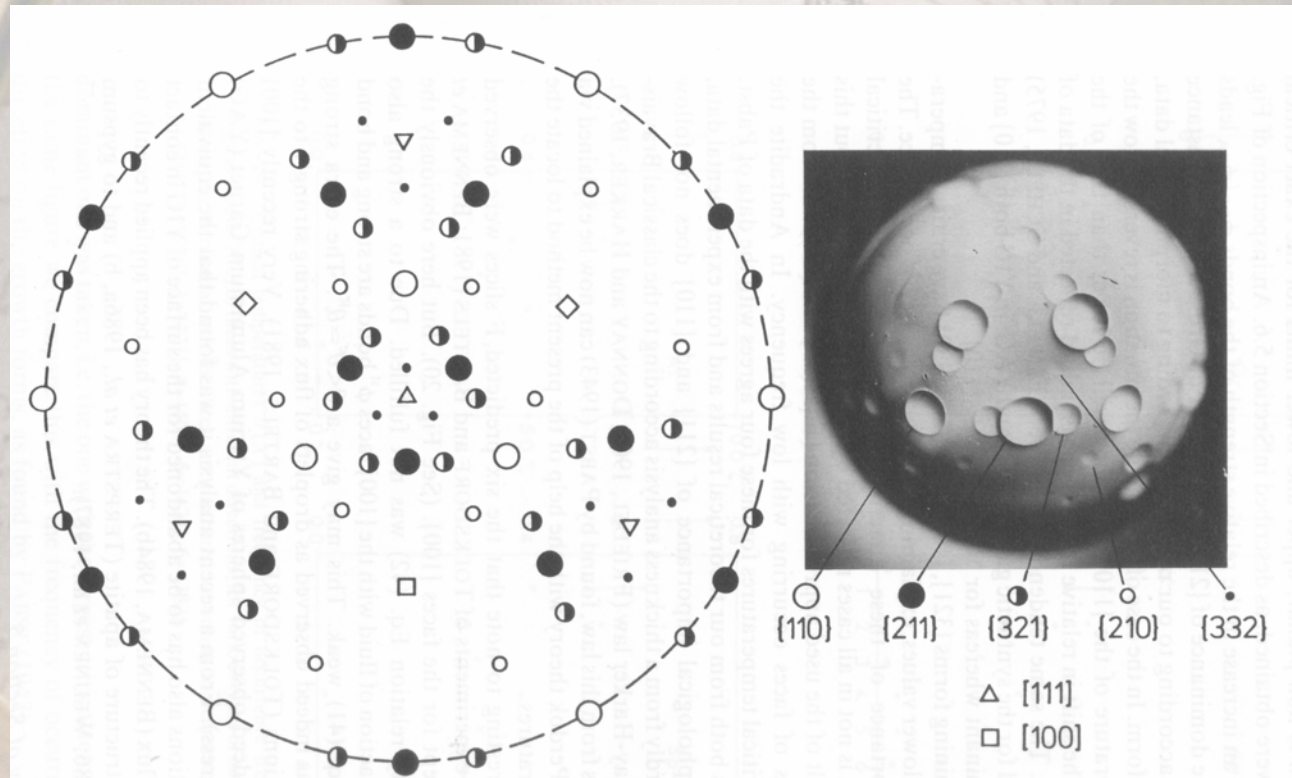
Mittels der MIYATA-Theorie werden Streifungen auf Kristallflächen und das Wachstum polarer Kristalle erklärt.

Die AOKI-Theorie beschreibt die Morphologie von Kristallen, die bei extrem starker Übersättigung gebildet werden.



# Kristallformen

## PBC Methode - Beispiel



Stereographische Projektion (links) von sechs berechneten F-Flächen eines Granates. Rechte Abbildung zeigt Facetten auf einer YIG-Kugel, die für kurze Zeit bei niedriger Übersättigung in PbO-Flussmittel gewachsen sind. Die  $\{100\}$  Fläche ist aufgrund von Wechselwirkungserscheinungen mit dem Flussmittel nicht ausgebildet, kann aber in gleichartigen Experimenten mit YAG nachgewiesen werden.



# Kristallwachstum

## Gleichgewichtsformen

Gleichgewichtsformen sind energetisch favorisierte Formen der Kristalle, die sich aus der minimalen totalen Oberflächenenergie für ein gegebenes Volumen ableiten lassen.

Geometrisch lassen sich derartige Flächen im Gibbs-Wulff-Diagramm bestimmen. Die Distanz einer Fläche von einem zentralen (Wulff's) Punkt ist proportional zu ihrer Oberflächenenergie.



# Gleichgewichtsformen

Primitiv kubisches Gitter  $Pm\bar{3}m$

- ★  $\{100\}$  nur die ersten Nachbaratome
- ★  $\{100\} - \{110\} - \{111\}$  nur die ersten und zweiten Nachbaratome
- ★  $\{100\} - \{110\} - \{111\} - \{211\}$  nur die ersten drei Nachbaratome



# Gleichgewichtsformen

Kubisch innenzentriertes Gitter  $Im3m$

★  $\{110\} = 1$ . Atome

★  $\{110\} - \{100\} = 2$ . Atome

★  $\{110\} - \{211\} - \{100\} - \{111\} = 3$ . Atome



# Gleichgewichtsformen

Kubisch flächenzentriertes Gitter Fm3m

★  $\{111\} - \{100\} = 1$ . Atome

★  $\{111\} - \{100\} - \{110\} = 2$ . Atome

★  $\{111\} - \{100\} - \{110\} - \{311\} - \{210\} - \{531\}$   
= 3. Atome



# Gleichgewichtsformen

Hexagonal dichteste Packung P6/mmm

★  $\{0001\} - \{10-10\} - \{10-11\} = 1. \ \& \ 2. \ \text{Atome}$

★  $\{0001\} - \{10-10\} - \{10-11\} - \{10-12\} - \{11-20\}$   
 $= 1., 2. \ \& \ 3. \ \text{Atome}$



# Kristallformen

## WULFF'sches Diagramm

Das WULFF'sche Diagramm (*WULFF plot*) geht auf die 1878 von GIBBS entwickelte Theorie der Entwicklung von Gleichgewichtskristallflächen zurück. Die freie Oberflächenenergie von Kristallen ist prinzipiell **anisotrop**. Konsequenterweise kann deshalb die Gleichgewichtsform eines Kristalles keine Kugel (wie bei Flüssigkeiten und Gasen) sein. Es gilt folgende Formel:

$$d \sum_n A_n \gamma_n = \sum_n \gamma_n dA_n = 0$$

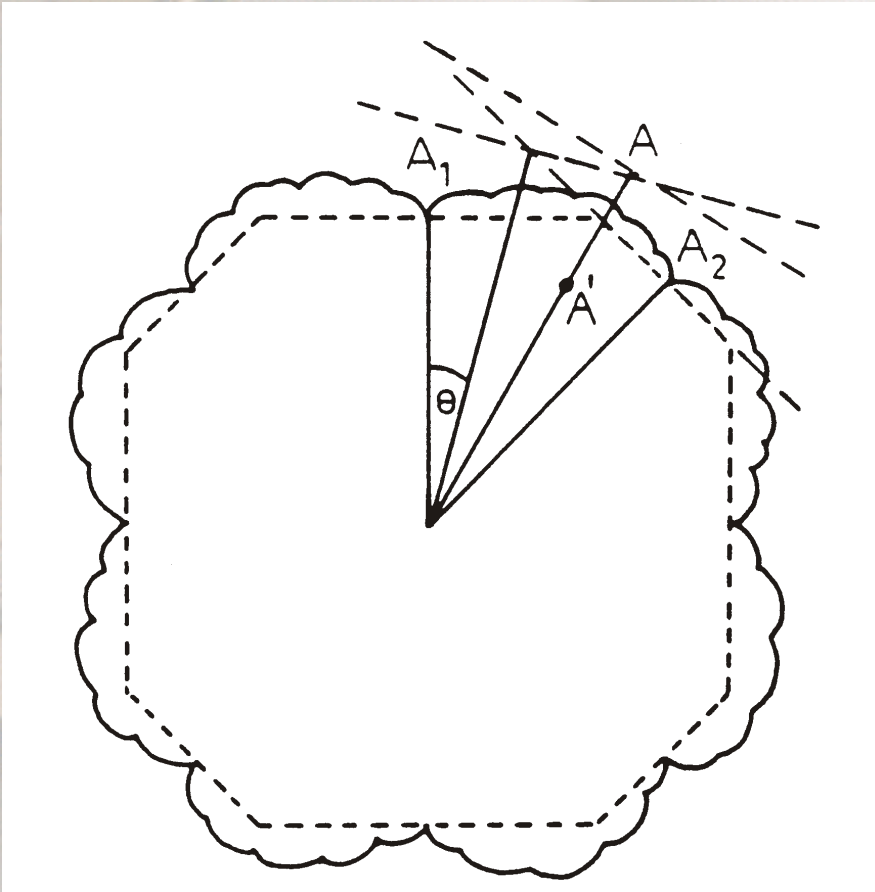
$A_n$  ist dabei die Oberfläche der n-ten Kristallfläche und  $\gamma_n$  ist die Oberflächenspannung der n-ten Kristallfläche.

WULFF führte dann (1901) aus, dass  $\gamma_n/h_n = \text{const.}$  Hierbei ist  $h_n$  die Entfernung der n-ten Kristallfläche von einem fest definierten Punkt im Kristallgitter.



# Kristallformen

## WULFF'sches Diagramm - Konstruktion



Von einem beliebigen Punkt werden Vektoren senkrecht zu allen möglichen kristallographischen Flächen gezeichnet.

Der Betrag von  $\gamma_n$  wird auf dem Vektor (als Länge des Vektors) markiert.

Durch die Markierungen werden Flächen senkrecht zum Vektor konstruiert.

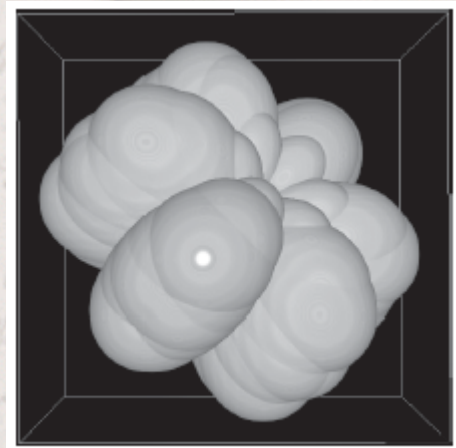
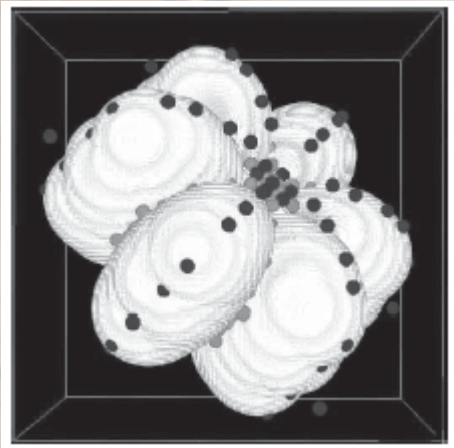
Das resultierende geschlossene Polyeder entspricht der Gleichgewichtsform des Kristalls.

Obwohl  $\gamma_n$  als die Oberflächenenergie beschrieben wird, kann sie - möglicherweise verständlicher - als die Energie der offenen Bindungen pro Flächeneinheit der Oberfläche verstanden und gemessen werden.

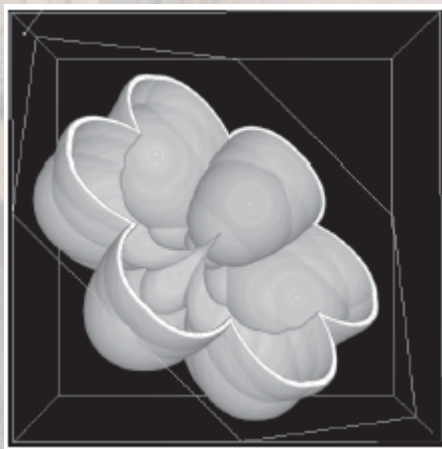


# Kristallformen

## WULFF'sches Diagramm - 3D



b)



Verschiedene Formen dreidimensionaler  
WULFF'scher Diagramme

- 1.) Mit Messwerten von  $\gamma_n$
- 2.) Interpoliert ohne Messwerte
- 3.) Schnittfigur



# Kristallformen

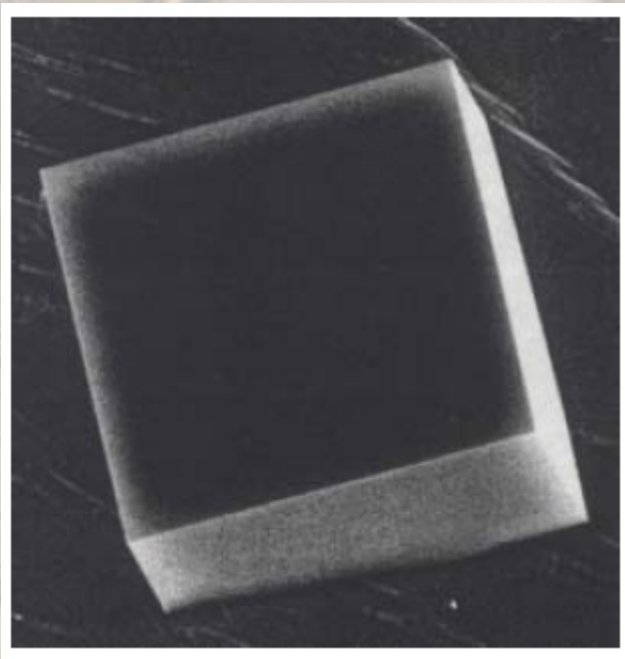
## Gleichgewichtsformen und Wachstumsformen

Mittels des WULFF'schen Diagrammes können Gleichgewichtsformen konstruiert werden, die in den meisten Fällen durch F-Flächen begrenzt sind. Wachstumsformen (ebenfalls durch F-Flächen begrenzt), bilden meistens weniger Flächen aus. Mit steigender Temperatur werden die Gleichgewichtsformen immer "runder". Ähnliche Effekte können bei starker Übersättigung auftreten. Die Bildung von Dendriten wird hauptsächlich durch Diffusionsgesetzmäßigkeiten gesteuert und folgt anderen Regeln.

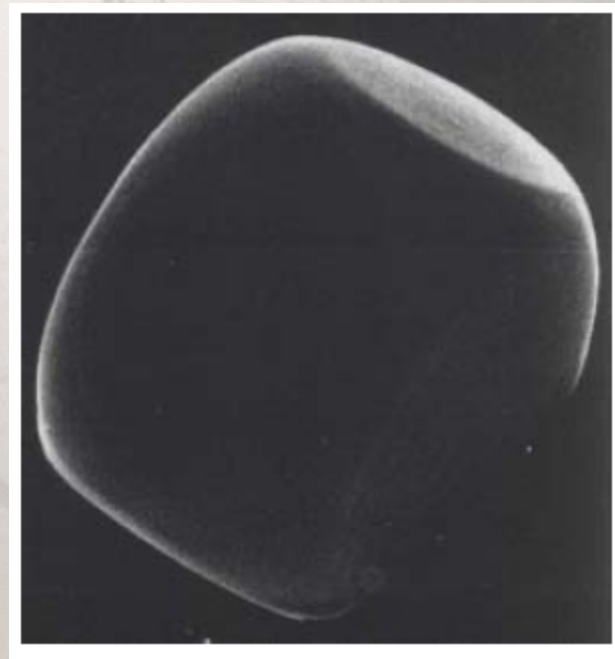


# Kristallformen

Gleichgewichtsformen und Wachstumsformen



NaCl

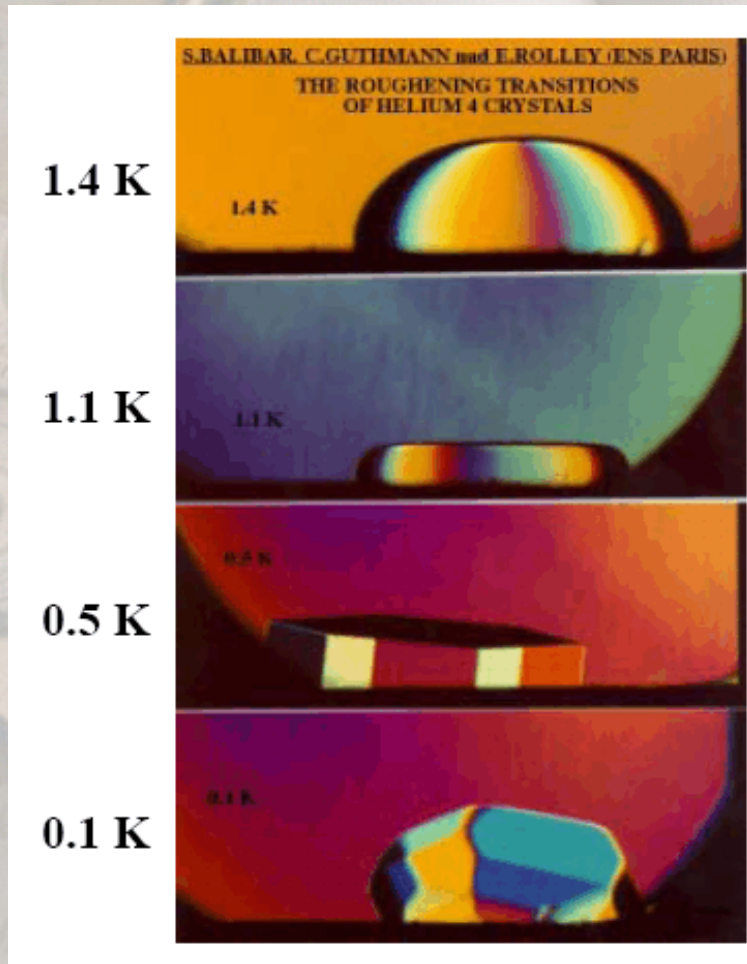


NaCl



# Kristallformen

Gleichgewichtsformen und Wachstumsformen

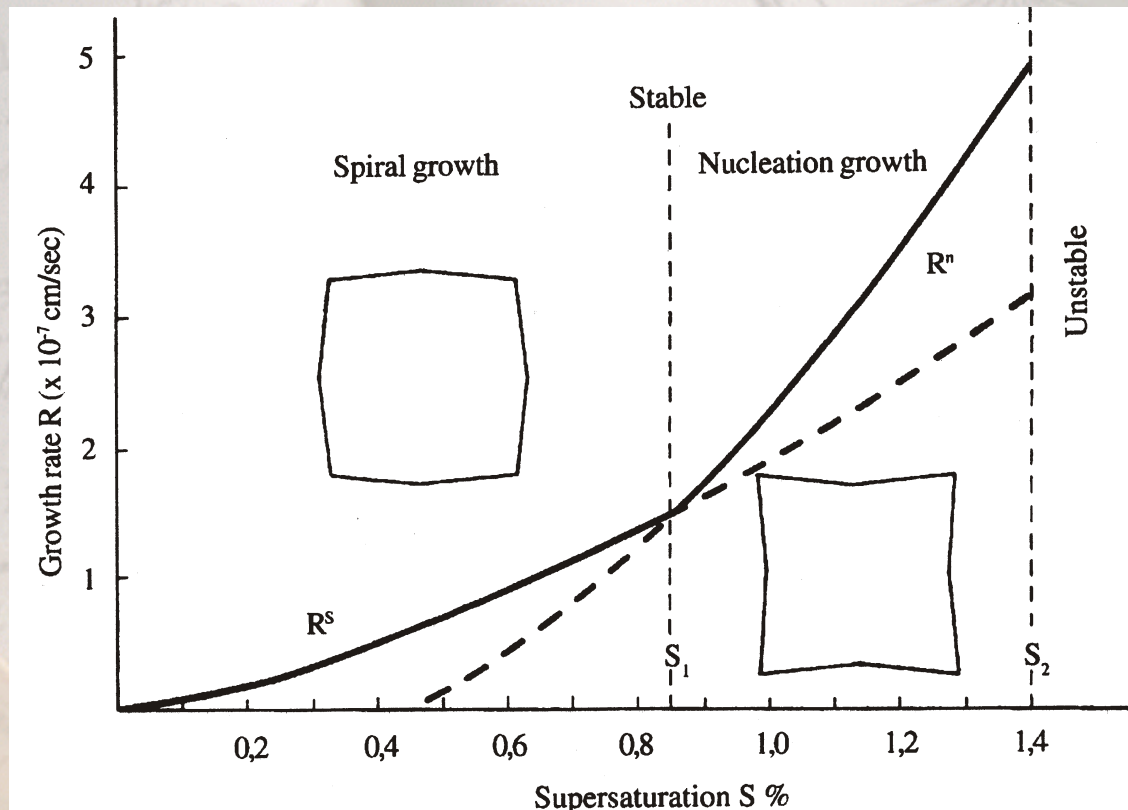


Umwandlung der Kristallformen  
(sog. Rauigkeitsformen) bei  
steigender Temperatur für  $^4\text{He}$ .



# Kristallwachstum

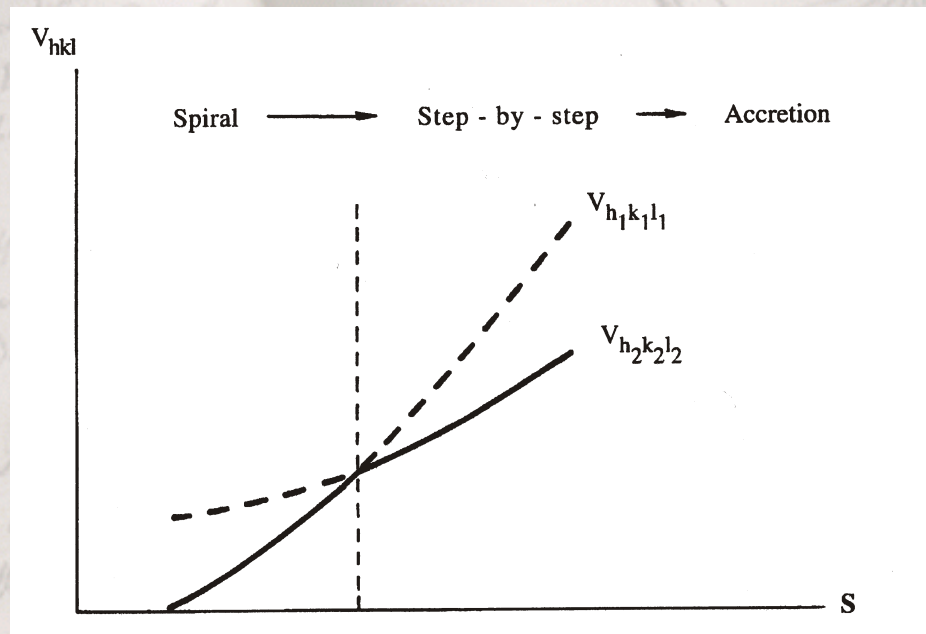
Beziehung zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und Übersättigung





# Kristallwachstum

Änderung des Habitus in Anhängigkeit von Wachstumsgeschwindigkeit und Übersättigung

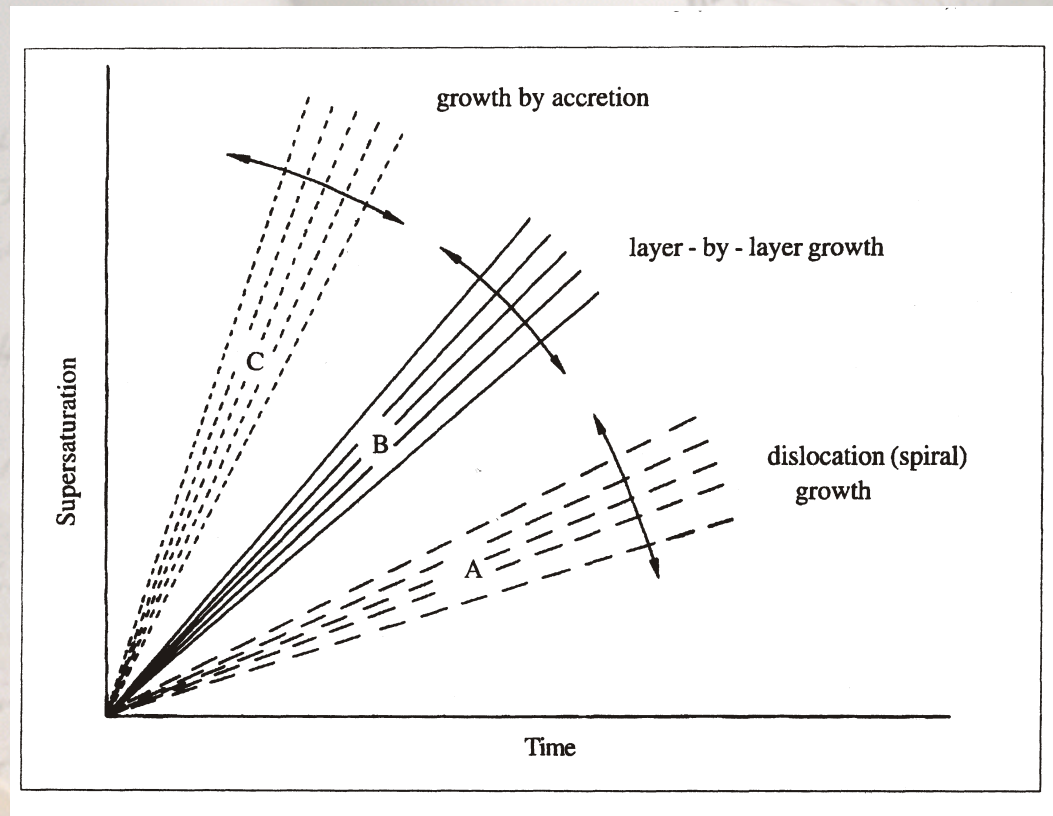


$h_1k_1l_1$  und  $h_2k_2l_2$  kennzeichnen unterschiedliche Indizes der Formen



# Kristallwachstum

## Wachstumsmechanismus



Empirische Beziehung zwischen Wachstumsmechanismus,  
Übersättigung und Zeit



# Kristallformen

## Einflussfaktoren

- ★ Bindungsstärke
- ★ Übersättigung
- ★ Verunreinigungen & chemische Zusammensetzung der Kristallisationslösung
- ★ Temperatur
- ★ Druck
- ★ ,pH- und Eh-Werte
- ★ Strukturelle Position des wachsenden Kristalls
- ★ Kristallgröße
- ★ Kristallchemie
- ★ Strukturelle Anisometrie



# Kristallformen

## Bindungsstärke

Der Einfluss des Bindungstyps und der Bindungsstärke zeigt sich an einem Vergleich der Minerale Sellaït ( $\text{MgF}_2$ ), Rutil ( $\text{TiO}_2$ ), Kassiterit ( $\text{SnO}_2$ ) und Plattnerit ( $\text{PbO}_2$ ), die alle die Raumgruppe  $P4_2/mnm$  aufweisen. Die unterschiedliche Ionenstärke der Bindung ist die Ursache für die verschiedene Ausbildung der Spaltbarkeit ändert sich von perfekter Spaltbarkeit  $\{110\}$  und  $\{100\}$  (Sellaït), perfekter Spaltbarkeit in  $\{110\}$  und guter in  $\{100\}$  (Rutil), schlechter in  $\{110\}$  und  $\{100\}$  (Kassiterit) und fehlender im Plattnerit. Die Morphologie der Kristalle ändert sich von langprismatisch zu kurzprismatisch (pseudoisometrisch).



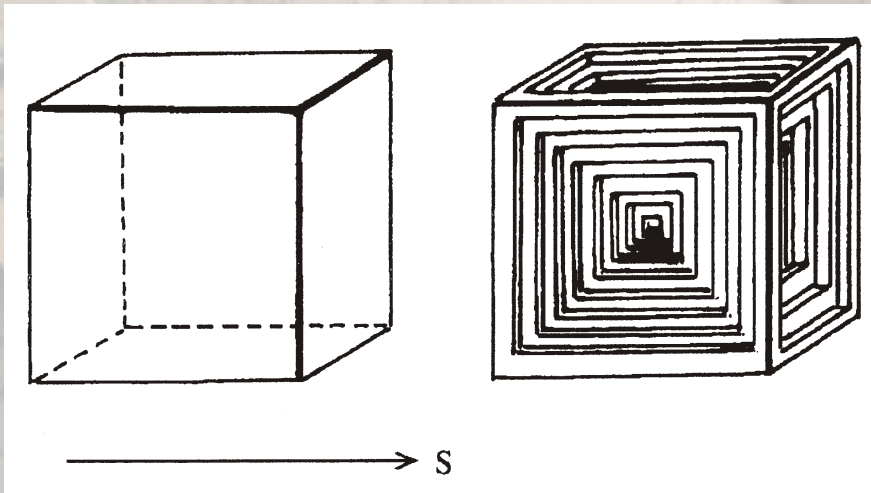
# Kristallformen

## Übersättigung

Übersättigung ist ein durch Experimente und durch Untersuchungen natürlicher Bedingungen bestätigter Einflussfaktor. Als Faustregel gilt, dass Übersättigung die Ausbildung von Kristallflächen starker Bindungen stärkt.

So werden z.B. axiale Minerale bei steigender Übersättigung "verlängert".

Am Beispiel von NaCl kann gezeigt werden, dass mit steigender Übersättigung ein Umschlagen von Würfeln (schwache Übersättigung) zu Oktaedern (starke Übersättigung) stattfindet.

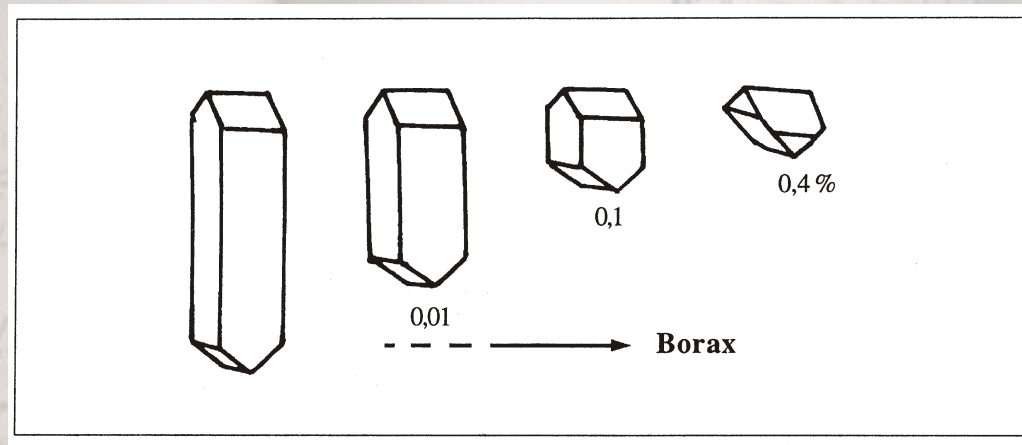


Umschlagen der Kristallformen von Halit mit steigender Übersättigung.



# Kristallformen

## Chemische Zusammensetzung der Lösung

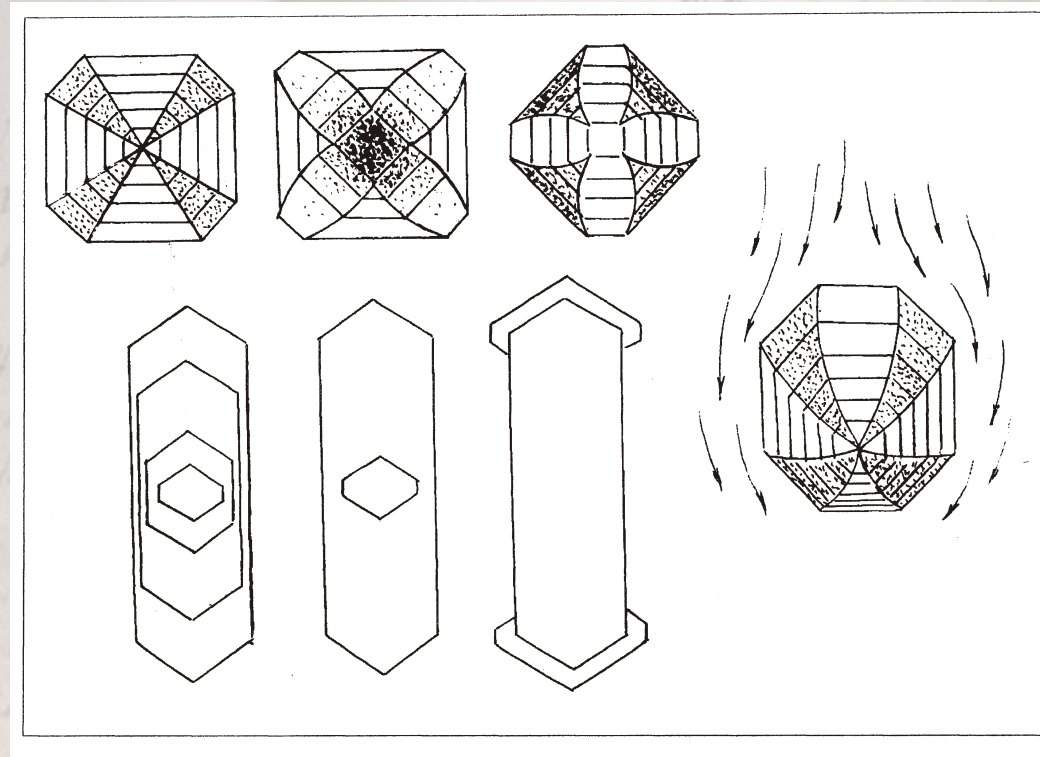


Kristallformen von Epsomit  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  in Abhängigkeit von der Boraxzugabe in der Kristallisationslösung.



# Kristallformen

## Sektorzonierung



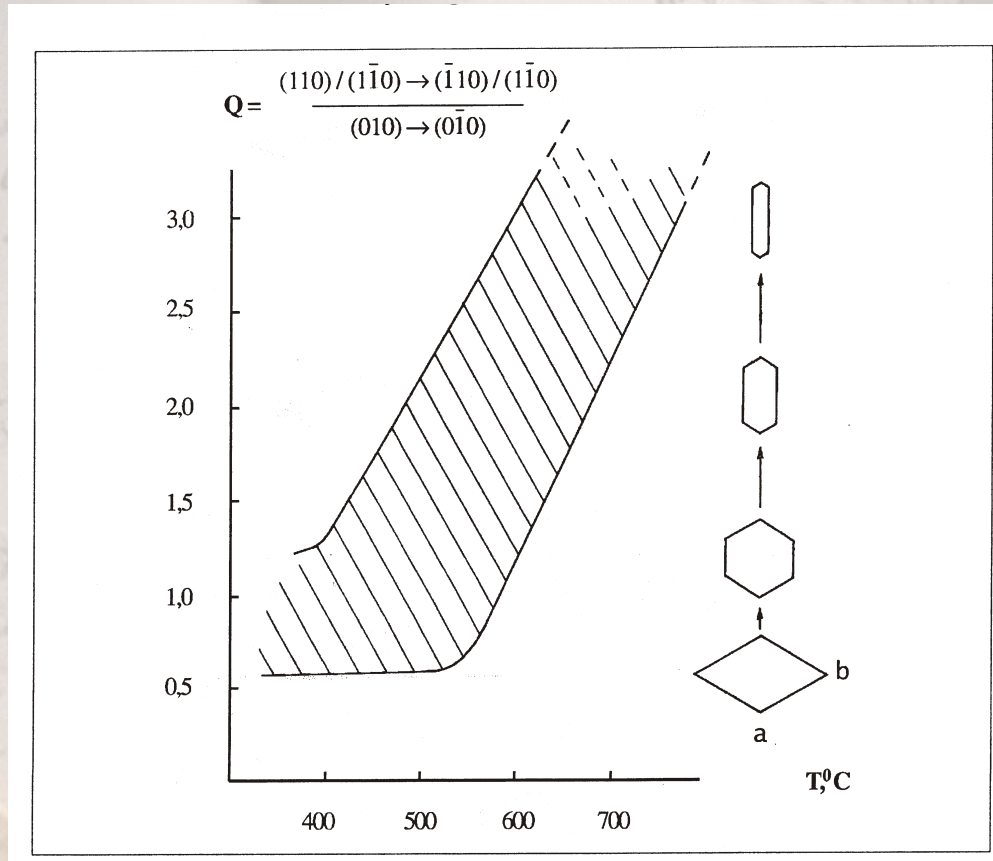
Obere Reihe: Sektorzonierung aufgrund gleichmäßiger Zu- oder Abnahme des Adsorbenten sowie fehlgestalteter Kristall aufgrund einseitiger Materialzufuhr

Untere Reihe: Sektorzonierung aufgrund gradueller und abrupter Änderungen



# Kristallformen

## Temperatureinfluss



Temperaturabhängigkeit der Kristallform von Albit (Franke & Ghobarker, 1980)

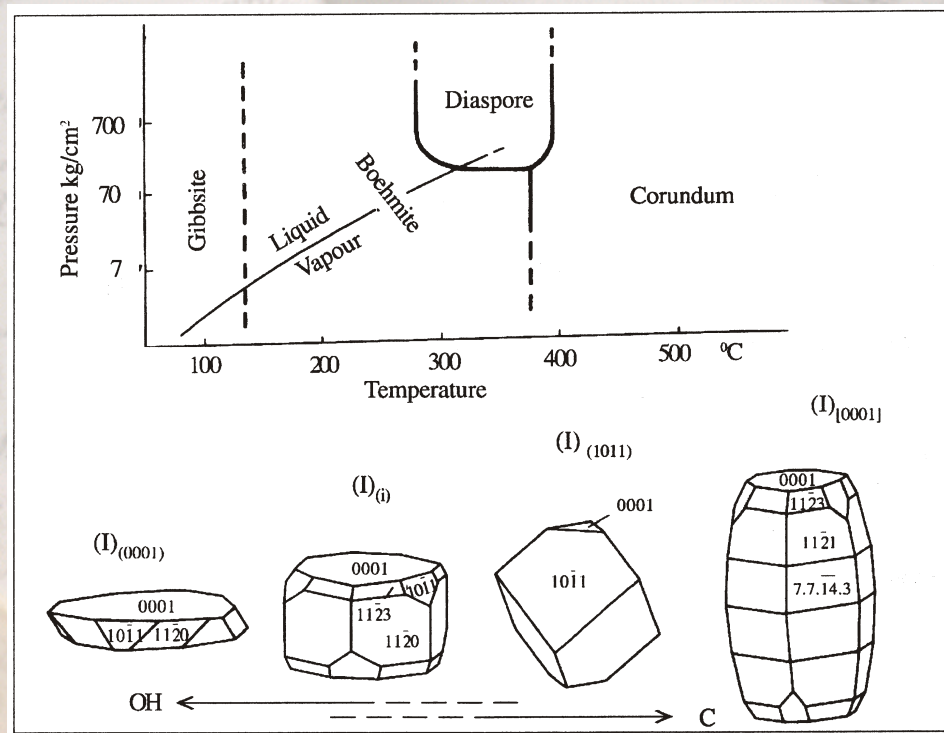


# Kristallformen

## Druck

Der Einfluss des Druckes auf die Ausbildung der Kristalle wird oftmals unterschätzt.

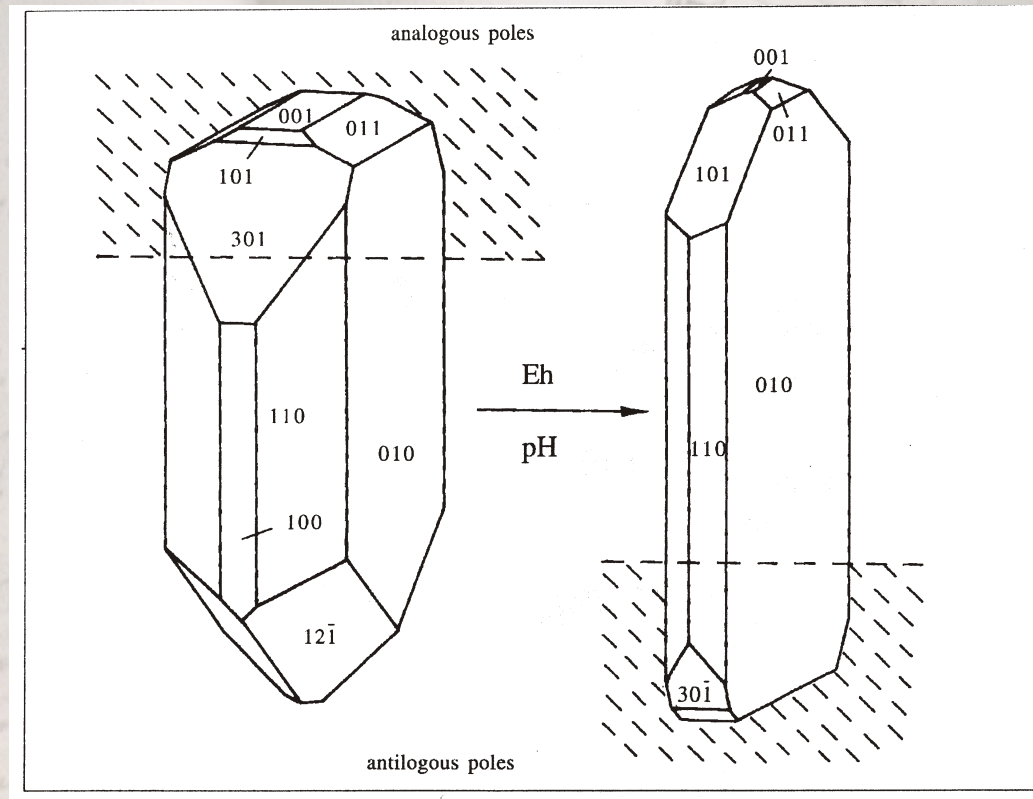
So kristallisiert Korund bei niedrigen Drücken in tafeliger Form und bei erhöhten Drücken in prismatischer Form aus.





# Kristallformen

## Einfluss von Eh und pH



Einfluss der Eh- und pH-Werte der Kristallisationslösungen auf die Kristallform des Hemimorphits  $\text{Zn}[(\text{OH})_2 | [\text{Si}_2\text{O}_7]^* \text{H}_2\text{O}]$



# Kristallformen

## Kristallgröße

Die reale Kristallgröße hat überraschenderweise einen großen Einfluss auf die Kristallform. So wurde durch Pabst (1943) nachgewiesen, dass kleine Granate häufig ikositetraedrische Kristallformen aufweisen die sich mit steigender Größe in rhombendodekaedrische Kristallformen umwandeln.

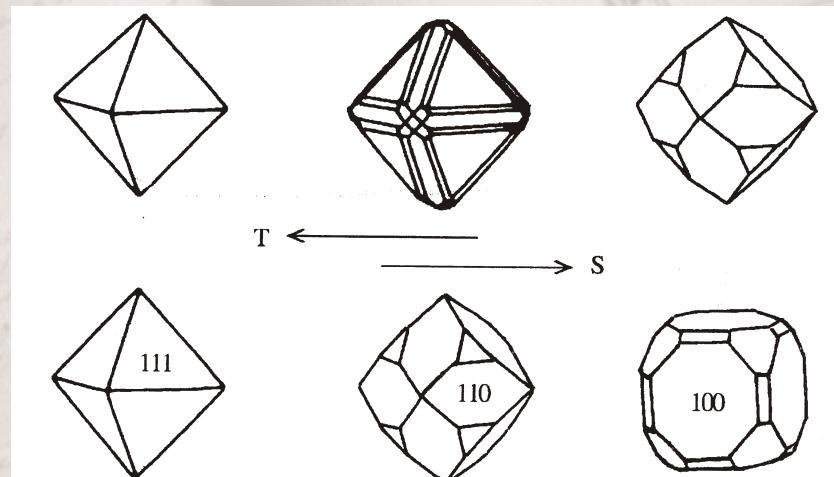
Ähnliche Effekte wurden durch Ramdohr (1955) für Magnetit und Sunugawa (1957) für Pyrit nachgewiesen. Mikroskopisch kleine Magnetite sind würfelförmig während makroskopische Kristalle oftmals oktaedrisch ausgebildet sind.

Pyrite ändern mit steigender Kristallgröße ihre Ausbildung von würfelig über oktaedrisch zu pentagondodekaedrisch. Allerdings wurde dieser Zusammenhang nur in Verdrängungslagerstätten, nicht in Ganglagerstätten nachgewiesen.



# Kristallformen

## Magnetit

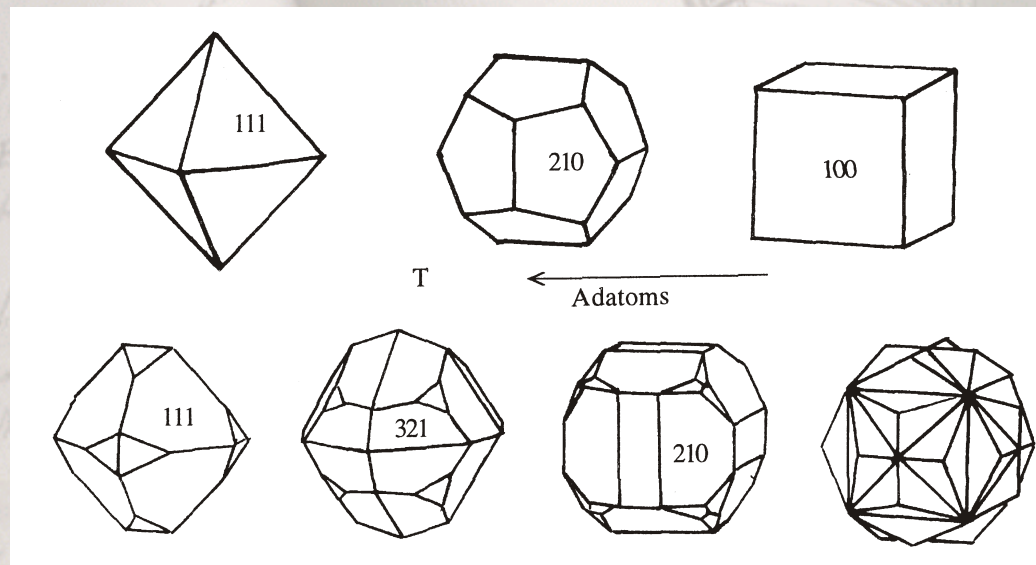


Änderung der Kristallformen von Magnetit in Abhängigkeit von Temperatur und Übersättigung. Dieser Einfluss wird oftmals durch die reale Kristallgröße überlagert.



# Kristallformen

## Pyrit

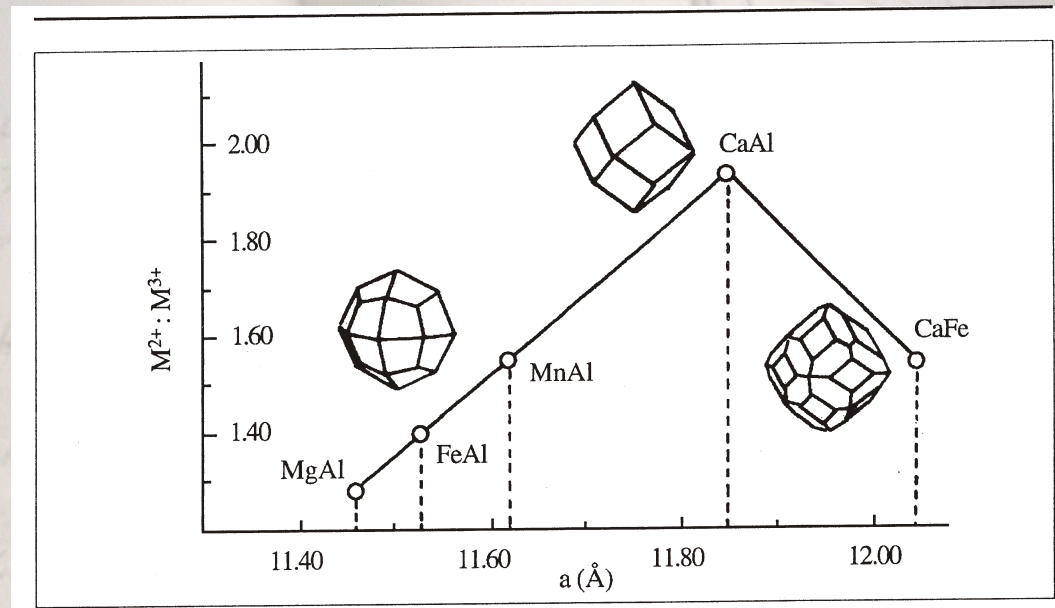


Kristallogenetische Formen von Pyrit in Abhängigkeit von Wachstumsgeschwindigkeit (oben) und Temperatur unten).



# Kristallformen

## Kristallchemie

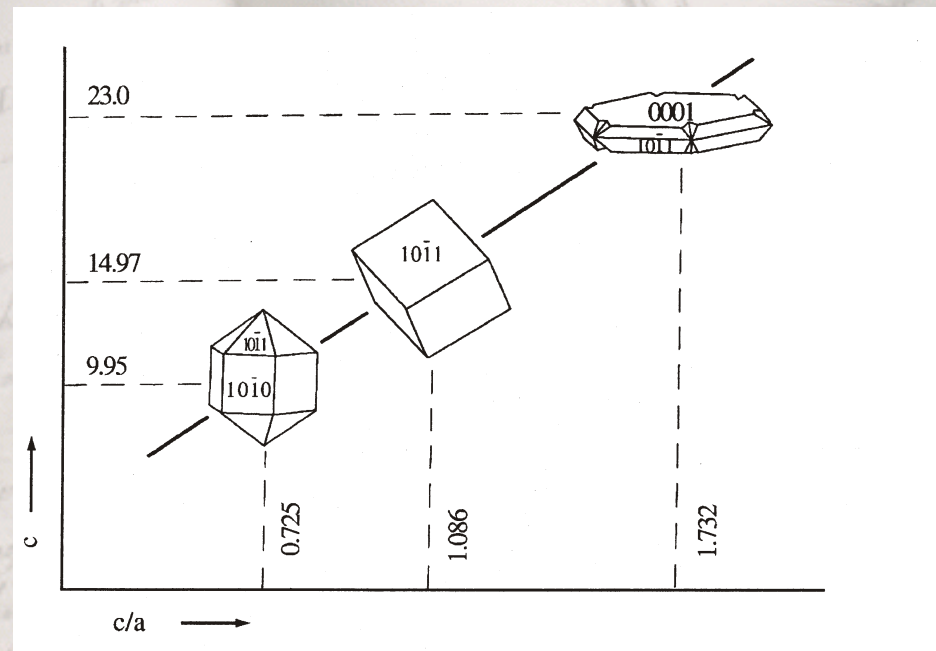


Änderung der Kristallform verschiedener Granate in Abhängigkeit vom Verhältnis zwei- zu dreiwertiger Ionen.



# Kristallformen

## Einfluss struktureller Anisometrie auf die Kristallform verschiedener Zeolithe

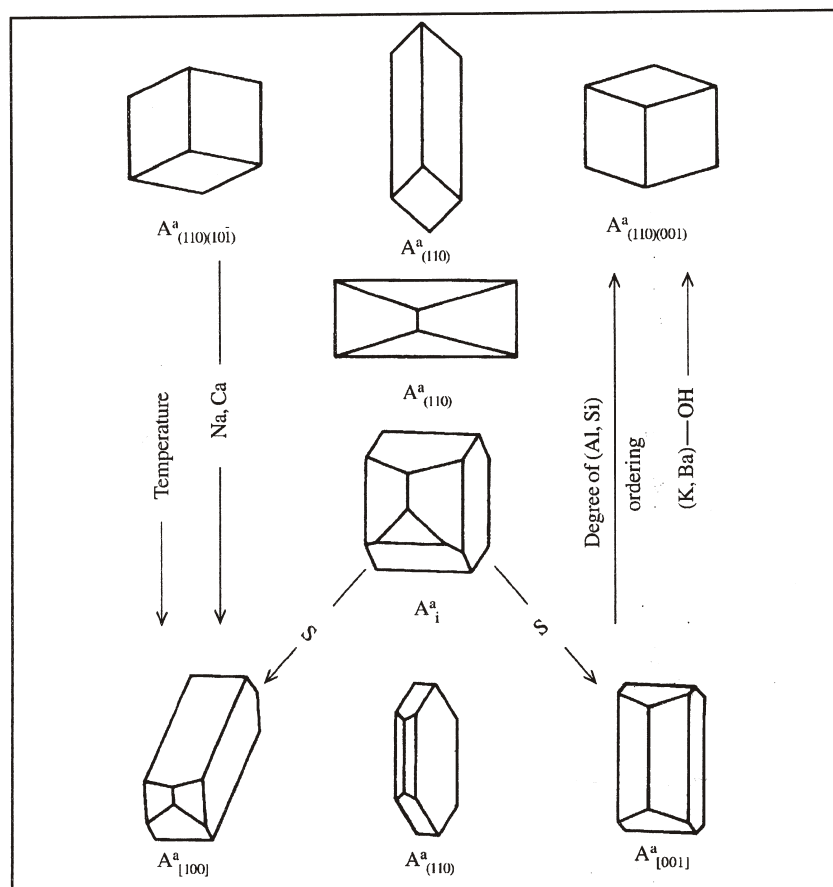


Einfluss der strukturelle Anisometrie, ausgedrückt durch das Verhältnis der kristallographischen c- und a-Achsen der Zeolithe Gmelinit (links), Chabasit (Mitte) und Levyn (rechts).



# Kristallformen

## Kaliumfeldspäte

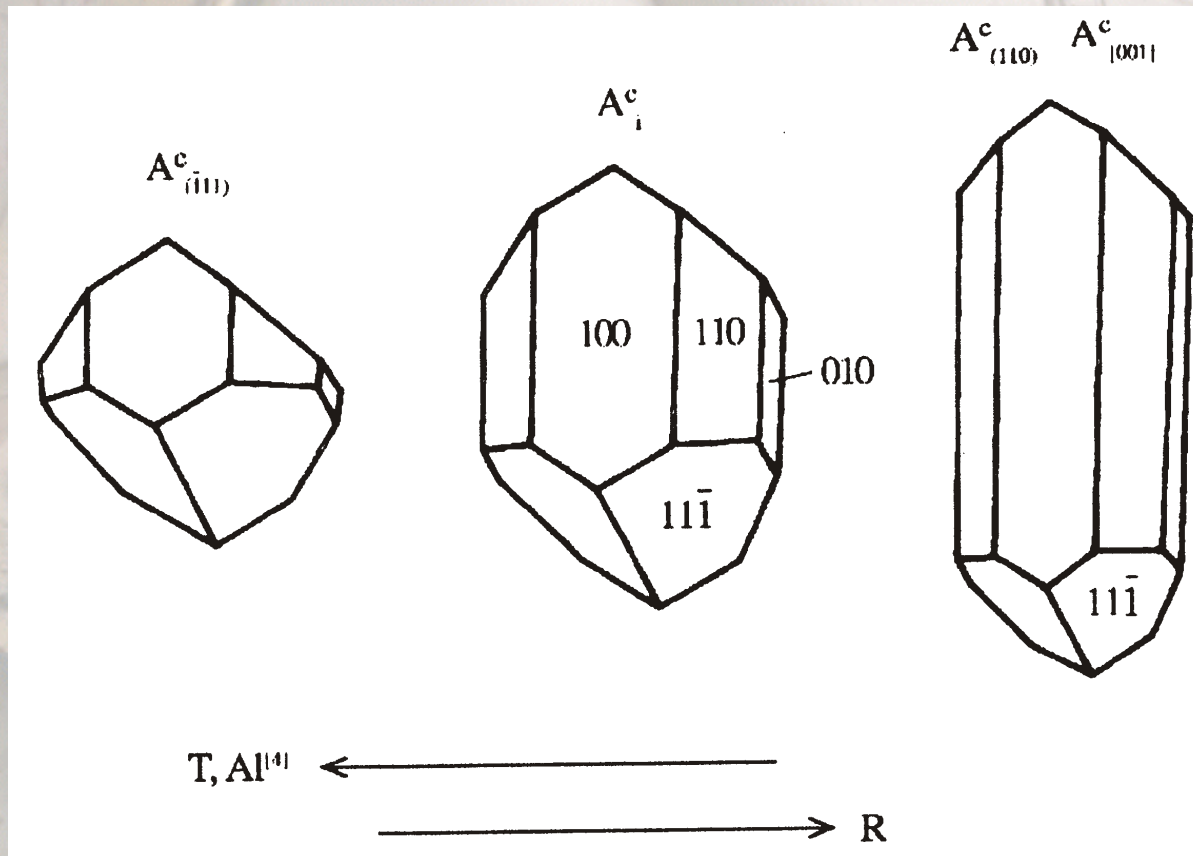


Einfluss verschiedener Faktoren auf die Kristallformen von Kalifeldspäten.



# Kristallformen

## Pyroxene

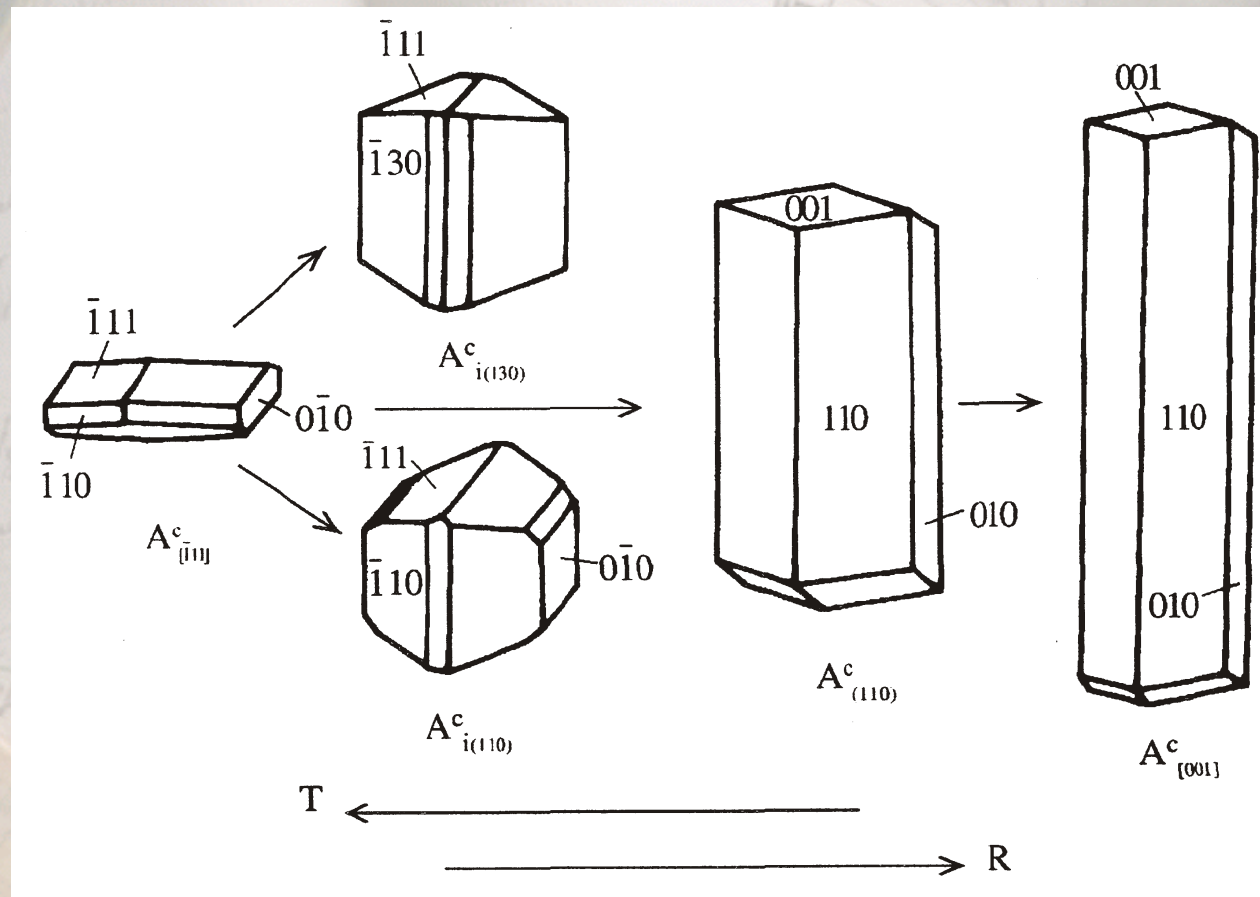


Verschiedene  
Ausbildungsformen von  
Augiten in Abhängigkeit von  
Temperatur,  $Al^{IV}$  und  
Kristallisationsgeschwindigkeit.



# Kristallformen

## Amphibole



Ausbildung verschiedener Kristallformen von Amphibol in Abhängigkeit von Temperatur und Kristallisationsgeschwindigkeit