

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

## СЛОИСТО-СПИРАЛЬНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ

А. А. Чернов

## СОДЕРЖАНИЕ

I. Поверхность кристалла, находящегося в равновесии с окружающей средой.	
Поверхностная энергия кристаллов . . . . .	279
§ 1. Элементарные ступени и изломы на них . . . . .	279
§ 2. Поверхностная энергия кристалла. Формула Херринга . . . . .	280
§ 3. Угловые точки на профиле поверхности кристалла . . . . .	282
§ 4. Условия устойчивости поверхности . . . . .	284
§ 5. Равновесная форма незамкнутой кривой . . . . .	285
II. Рост кристаллов из паров . . . . .	288
§ 6. Частицы, адсорбированные на поверхности . . . . .	288
§ 7. Перемещение изолированной ступени . . . . .	289
§ 8. Эшелон параллельных элементарных ступеней . . . . .	291
§ 9. Нормальная скорость слоисто-спирального роста . . . . .	291
§ 10. Движение макроскопических ступеней . . . . .	294
§ 11. Некоторые экспериментальные данные . . . . .	297
§ 12. Испарение . . . . .	298
III. Рост кристаллов из раствора и расплава . . . . .	300
§ 13. Введение . . . . .	300
§ 14. Перемещение эшелона элементарных ступеней . . . . .	301
§ 15. Нормальная скорость роста . . . . .	302
§ 16. Некоторые экспериментальные данные . . . . .	304
§ 17. Рост из расплава . . . . .	304
§ 18. Диффузионное поле и скорость перемещения макроскопической ступени . . . . .	307
IV. Взаимодействие растущего кристалла с примесями . . . . .	309
§ 19. Влияние примесей на скорость роста . . . . .	309
а) Сильно адсорбирующиеся примеси, захватываемые кристаллом при росте . . . . .	310
б) Примеси, отравляющие изломы . . . . .	310
§ 20. Неравновесный захват примеси при росте кристалла . . . . .	313
§ 21. Образование дислокаций при захвате примесей . . . . .	317
V. Травление . . . . .	317
VI. Коллективные эффекты при движении ступеней . . . . .	320
§ 22. «Ударные волны» плотности ступеней . . . . .	321
§ 23. Кинетическое уравнение для ступеней . . . . .	325
Цитированная литература . . . . .	329

Классические представления о механизме образования кристаллической фазы были заложены Гиббсом<sup>1</sup> и развивались Фольмером<sup>2</sup>, Косселем<sup>3</sup>, Странским<sup>4, 5</sup>, Каишевым<sup>6-9</sup>, Беккером и Дерингом<sup>10</sup> и другими исследователями. Согласно классической теории скорость перемещения идеальной плотноупакованной грани растущего кристалла пропорциональна частоте появления на этой грани зародышей новых атомарных (молеку-

лярных) слоев (называемых двумерными, или плоскими, зародышами). Вероятность образования зародышей, а вместе с нею и скорость роста грани, ничтожны вплоть до пересыщений порядка нескольких десятков процентов. Перемещение краев недоукомплектованных слоев, т. е. с т у п е н е й (рис. 1), происходит достаточно быстро и не лимитирует в рассматриваемом случае скорости кристаллизации. Выводы классической теории подтверждаются специальными опытами <sup>2,11</sup>.

В огромном числе случаев, однако, кристаллы растут даже при пересыщениях, меньших 1 %, как будто для них не существует проблемы образования зародышей. И действительно, на поверхности таких кристаллов морфологическими исследованиями обнаружено большое число ступеней различной высоты — от одного параметра решетки до многих сотен и тысяч таких параметров. Источниками этих ступеней служат места прикрепления кристаллов к держателям, межзеренные границы, постоянные макрочастицы и, наконец, точки выхода на поверхность винтовых дислокаций (гл. II, III). Как впервые указал Франк <sup>12</sup>, винтовая дислокация, пересекающая поверхность кристалла, создает на ней ступень, не исчезающую в процессе роста. В присутствии такой дислокации необходимость образования зародышей отпадает.

Когда скорость роста не лимитируется образованием ступеней, вся кинетика определяется движением уже имеющихся ступеней — их формой, взаимным расположением, высотами, взаимодействием друг с другом, с дислокациями и примесями и т. д. Именно теории вопросов о с л о й н о г о роста кристаллов посвящена предлагаемая статья.

В гл. I исследуется структура поверхности кристалла, находящегося в равновесии с окружающей средой. Рассматривается ряд общих вопросов, касающихся поверхностной энергии кристаллов, а также задача о возникновении и устойчивости макроскопических ступеней на кристаллической поверхности.

Кинетика слоистого роста из газовой фазы, раствора и расплава разбирается в гл. II и III. Здесь существенно использовано представление о дислокациях как источниках ступеней. Влиянию примесей на скорость роста и захвату примесей посвящена гл. IV.

Некоторые основные представления о механизмах избирательного травления излагаются в гл. V.

В гл. VI обсуждается статистический подход к описанию коллективных эффектов перемещения различных ступеней по поверхности кристалла и, в частности, кинетическое уравнение для ступеней.

В обзоре не излагаются результаты упомянутых классических работ по теории роста кристаллов. Читатель может найти их, например, в книгах Фольмера <sup>2</sup> и Бакли <sup>88</sup>, а также в краткой форме — у Шубникова <sup>137-139</sup> и Обреимова <sup>140</sup>.

Среди сводных работ по современной дислокационной теории слоистоспирального роста, дальнейшему развитию которой посвящен предлагаемый обзор, следует указать прежде всего оригинальную статью авторов теории — Бартон, Кабреры и Франка <sup>14</sup>, книги Варма <sup>44</sup>, Амелинкса и Декейзера <sup>37</sup>, Фриделя <sup>144</sup>.

Общие вопросы кинетики фазовых переходов и, в частности, роста кристаллов, разбираются в обзоре Тернбалла <sup>76</sup>.

Интерес представляет сборник трудов конференций по росту кристаллов <sup>141, 142</sup>, а также <sup>143</sup>.

# 1. ПОВЕРХНОСТЬ КРИСТАЛЛА, НАХОДЯЩЕГОСЯ В РАВНОВЕСИИ С ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛОВ

Как уже указывалось во введении, кинетика роста кристаллов зависит от структуры их поверхностей. Понятие структуры поверхности включает в себя ее микроскопическое атомное (молекулярное) строение и ее макроскопический ступенчатый рельеф.

В этой главе обсуждаются вопросы структуры поверхности кристалла, находящегося в равновесии с окружающей его средой. Наиболее важной чертой микроскопической структуры поверхности является существование изломов — входящих трехгранных углов на элементарной ступени, высота которой равна межатомному расстоянию (конфигурация *З*, рис. 1). Изломы в большом количестве возникают флуктуационным<sup>13</sup> путем и играют исключительно важную роль при росте кристаллов, так как именно здесь происходит присоединение к кристаллу новых атомов или молекул. Образованию изломов посвящен § 1.

Кристаллическая поверхность, составленная элементарными ступенями, вообще говоря, не обладает минимальной поверхностной энергией и потому должна менять свою форму. Как показано в § 4, условия минимума поверхностной энергии требуют слияния элементарных и возникновения макроскопических ступеней в том случае, когда равновесная форма ограниченного замкнутого кристалла (по Вульффу) обладает ребрами (т. е. практически всегда при низких температурах). Здесь же указано общее условие, когда поверхностная энергия кристалла способствует устойчивости формы его поверхности, и когда, наоборот, форма оказывается неустойчивой.

## § 1. Элементарные ступени и изломы на них<sup>13,14</sup>

Поверхность кристалла, слегка отклоненная от ориентации, соответствующей какой-либо плотной грани, должна быть ступенчатой (например, поверхность (1,10,0), кубического кристалла, рис. 1). Высоты ступеней могут быть любыми, начиная с одного межатомного расстояния (элементарная ступень). Пусть имеется ступень (0,1) в плоскости плотной упаковки (0,1,0) (рис. 1). При абсолютном нуле температуры ( $T=0$ ) фронт ступени будет атомарно гладким. При  $T>0$  флуктуации приведут к возникновению изломов, т. е. трехгранных углов на ступени (рис. 1, конфигурация *З*).

Для ступени, составляющей с осью  $z$  малый угол  $\theta$ , среднее расстояние между изломами равно

$$\lambda_0 = \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{\lambda_0}{a} \right)^2 \theta^2 \right\}, \quad (1,1)$$

где

$$\lambda_0 = \frac{a}{2} \left\{ e^{\frac{w_1}{kT}} + 2 \right\} \quad (1,2)$$

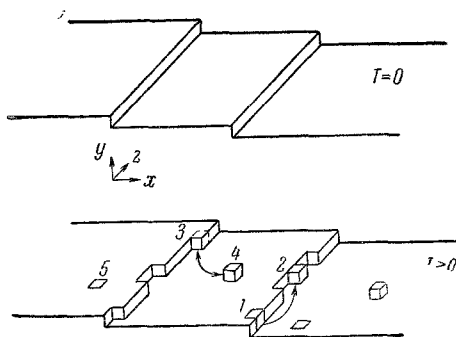


Рис. 1. Ступени на поверхности кристалла при  $T=0$  и  $T>0$ .

Частицы, обозначенные кубиками: 1 — составляющие край недоукомплектованного слоя, т. е. ступень, 2 — адсорбированные на ступени, 3 — образующие излом, 4 — адсорбированные на поверхности, 5 — вакансии в поверхностном атомарном слое. Стрелка 3—4 символизирует обмен между изломами и адсорбционным слоем, а 1—3 — флуктуационное рождение изломов.

— расстояние между изломами для плотноупакованной ступени, параллельной оси  $z$  ( $a$  — межатомное расстояние), а  $\omega_1$  — энергия образования одного излома.

При переходе одного атома (молекулы) из положения в ступени (положение 1, рис. 1) в состояние адсорбции на ступени (положение 2) образуются четыре излома. В случае ступени (11) на грани (111) границентрированной кубической решетки при описанном переходе разрываются две связи между ближайшими соседями, т. е. затрачивается третья часть энергии кристаллизации  $W$ . Поэтому  $\omega_1 = \frac{1}{12}W$ . Когда кристалл окружен паром, то  $W$  — энергия сублимации. Принимая  $W/kT = 24$ , получим из (1,2)

$$\lambda_0 \sim \frac{1}{2} a \exp\left(\frac{\omega_1}{kT}\right) \sim 4a.$$

Для ступени (10) на грани (100) простого кубического кристалла, в котором предполагается взаимодействие только между первыми ближайшими соседями,  $\omega_1 \sim \frac{1}{6}W$ , и расстояние между изломами должно быть  $\sim 30a$ . При учете вторых ближайших соседей это расстояние уменьшается.

Присутствие изломов на ступени изменяет свободную энергию, приходящуюся на единицу длины фронта ступени, а также ее анизотропию, как схематически показано на рис. 2, а пунктиром.

## § 2. Поверхностная энергия кристалла. Формула Херринга

Перейдем теперь к феноменологическому описанию макроскопической структуры поверхности. Обратимся сначала к некоторым общим свойствам поверхностной энергии кристаллов.

Обозначим свободную энергию единичного элемента поверхности через  $\alpha(\mathbf{n})$ , где  $\mathbf{n}$  — нормаль к этому элементу, задающая его ориентацию.

При значениях  $\mathbf{n}$ , отвечающих плотным граням кристалла,  $\alpha(\mathbf{n})$  имеет острый минимум, такой, что производные  $\frac{\partial \alpha}{\partial \varphi}$  и (или)  $\frac{\partial \alpha}{\partial \theta}$  здесь терпят

разрыв ( $\varphi$  и  $\theta$  — углы в сферической системе координат), т. е. на поверхности  $\alpha = \alpha(\varphi, \theta)$  имеются угловые точки и линии<sup>15-17</sup> (рис. 2, б). Флуктуационное размытие острых минимумов удельной поверхностной энергии, аналогичное размытию минимумов удельной линейной энергии ступени (рис. 2, а), возможно лишь для некоторых отдельных граней при температурах, близких к точке плавления (Бартон, Кабрера и Франк<sup>14</sup>) и, как правило, не должно иметь места. Поскольку ребра и вершины макроскопического кристалла в смысле возможности флуктуаций эквивалентны ступеням, эти ребра и вершины в атомарном масштабе должны быть при  $T > 0$  размыты.

Химический потенциал  $\mu_c$  среды, находящейся в равновесии с кристаллом, обладающим г л а д к о й поверхностью, т. е. поверхностью без

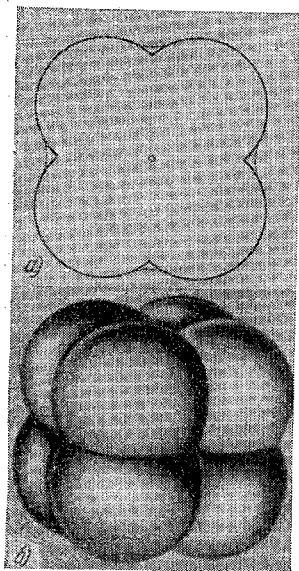


Рис. 2. Полярная диаграмма поверхностной энергии.

а) — в двумерном случае (сплошная линия —  $T=0$ , штриховая линия —  $T>0$ );  
б) — в трехмерном случае.

ма к р о с к о п и ч е с к и х углов и ребер, выражается формулой

$$\mu_c = \mu_{c0} + \Omega k_1 \left( \alpha + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi_1^2} \right) + \Omega k_2 \left( \alpha + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi_2^2} \right), \quad (2,1)$$

где  $\mu_{c0}$  — химический потенциал бесконечного кристалла с плоской поверхностью,  $\Omega$  — его удельный атомарный (молекулярный) объем,  $k_1$  и  $k_2$  — кривизны поверхности кристалла в плоскостях главных сечений, построенных в рассматриваемой точке, а  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — углы, отсчитываемые в этих плоскостях. Формула (2,1) была получена Херрингом<sup>18, 19</sup> и представляет собой обобщение известной формулы Томсона для жидкостей.

Установим<sup>20</sup> теперь связь (2,1) с известной задачей о равновесной форме  $z=z(x,y)$  ограниченного кристалла, имеющего постоянный объем (см., например,<sup>17, 21</sup>):

$$\iint \alpha(n) ds = \min, \quad \iint z(x, y) dx dy = \text{const.} \quad (2,2)$$

Решение ее представляет собой огибающую семейства плоскостей

$$(n, r) = \alpha(n) \Lambda^{-1}, \quad (2,3)$$

где  $r$  — радиус-вектор точки на каждой из плоскостей, а  $n$ , как и раньше, нормаль к поверхности кристалла. Постоянная  $\Lambda$  — множитель Лагранжа вариационной задачи (2,2), возникающий из-за условия постоянства объема.

Уравнение (2,3) выражает известное правило Вульфа: минимуму поверхностной энергии отвечает такая поверхность кристалла, которая представляет собой огибающую плоскостей, перпендикулярных к радиусам-векторам, проведенным в каждую точку полярной диаграммы поверхностной энергии кристалла. Другими словами, расстояние от центра кристалла равновесной формы до его граней пропорционально удельным поверхностным энергиям этих граней.

Убедимся, прежде всего, что произведение  $\Omega\Lambda$  имеет физический смысл добавки к химическому потенциалу кристалла, связанной с поверхностной энергией. В самом деле, потребуем постоянства химического потенциала среды  $\mu_c$  над всей поверхностью кристалла, т. е. равенства  $\mu_c = \mu_{c0} + \Omega\tilde{\Lambda}$ , или

$$k_1(\alpha + \alpha''_{\varphi_1\varphi_1}) + k_2(\alpha + \alpha''_{\varphi_2\varphi_2}) = \tilde{\Lambda}, \quad (2,4)$$

где  $\tilde{\Lambda}$  — некая постоянная. Равенство (2,4) есть дифференциальное уравнение той формы поверхности, которая удовлетворяет поставленному условию постоянства  $\mu_c$ . Но, с другой стороны, по самому способу получения формулы (2,1), уравнение (2,4) есть уравнение Лагранжа вариационной задачи (2,2) с постоянной Лагранжа  $\Lambda$ . Следовательно,  $\tilde{\Lambda} = \Lambda$ , а  $\Omega\Lambda$  — отклонение химического потенциала среды, находящейся в равновесии с рассматриваемым кристаллом, от того значения, которое необходимо для равновесия между средой и кристаллом бесконечных размеров (для которого  $\Lambda = 0$ ). Постоянная  $\Lambda$  и левая часть (2,4) имеют размерность давления.

Как указывалось в начале этого параграфа, анизотропия  $\alpha(n)$  такова, что для ориентаций поверхности, отвечающих плотным граням, первые производные  $\alpha'_{\varphi_1}$  и  $\alpha'_{\varphi_2}$  разрывны, т. е. вторые производные, входящие в (2,4), бесконечны. Поэтому на плотных гранях добавка к химическому потенциалу кристалла будет конечна лишь в том случае, когда кривизны  $k_1$

и  $k_2$  обратятся в нуль, т. е. соответствующие поверхности будут плоскими. Этим и продиктована физическая необходимость существования плоских граней на кристалле равновесной формы.

Когда форма кристалла отличается от равновесной, левая часть (2,4) не постоянна, и химический потенциал среды над различными участками поверхности неодинаков. Если, например, среда представляет собой раствор, то его концентрация меняется вдоль поверхности кристалла. В результате начнется диффузия, которая приведет к растворению одних и росту других участков кристалла. Процесс остановится лишь после того, как

кристалл примет равновесную форму, и концентрация раствора (точнее, химический потенциал) не делается одинаковой над всей его поверхностью.

### § 3. Угловые точки на профиле поверхности кристалла<sup>22</sup>

Решение задачи (2,2) представляет собой огибающую семейства плоскостей (2,3) и ввиду анизотропии  $\alpha$  содержит, вообще говоря, линии самопересечения и возврата (рис. 3). Поскольку такие конфигурации на реальной физической поверхности лишены смысла, нужно специально исследовать вопрос о возможности существования на поверхности кристалла угловых линий, а также их устойчивость.

Исследуем для простоты двумерный случай, т. е. рассмотрим контур  $y=y(x)$  с удельной свободной линейной энергией  $\alpha=\alpha(p)$ , где  $p \equiv \frac{dy}{dx}$ . Контур можно трактовать как сечение плоскостью  $(x, y)$  бесконечной вдоль оси  $z$  цилиндрической поверхности. Поэтому впредь будем говорить не о линейной, а о поверхностной энергии контура, понимая под этим энергию поверхности на единицу длины вдоль оси  $z$ .

Освободимся от использованного в § 2 предположения о гладкости  $y(x)$  и допустим существова-

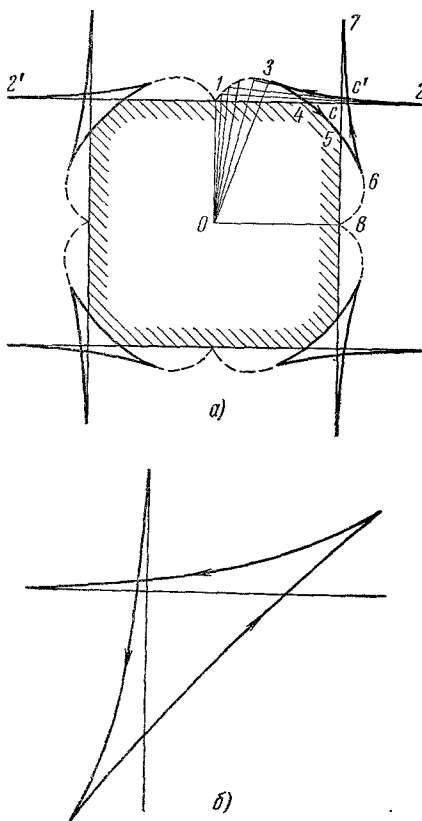


Рис. 3. а) Полярная диаграмма поверхностной энергии (штриховая линия), огибающая, построенная по правилу Вульфа (сплошная линия). Отмеченная штриховкой внутренняя часть огибающей изображает равновесную форму кристалла. б) Левый верхний квадрат огибающей Вульфа для несколько иной, чем в а), анизотропии поверхностной энергии.

ние на  $y(x)$  угловых точек. Над участками двумерного кристалла, ограниченными гладким контуром, химический потенциал среды определяется по-прежнему формулой Херринга (2,1) (для двумерного случая). Найдем добавку к химическому потенциалу кристалла  $\mu_k$ , связанную с угловой точкой  $(x_c, y_c)$ . Переведем в кристалл в окрестности угловой точки  $\delta N$  частиц (рис. 4) и отнесем к  $\delta N$  необходимое для этого изменение

энергии контура  $\delta \int \alpha ds$ , получим

$$\frac{\delta \int \alpha ds}{\delta N} = [F'_p] \frac{\delta x_c}{\delta N} + [pF'_p - F] \frac{\delta y_c}{\delta N}, \quad (3,1)$$

где  $(\delta x_c, \delta y_c)$  — смещение угловой точки при варьировании, а

$$F(p) \equiv \alpha(p) \sqrt{1+p^2}, \quad F'_p \equiv \frac{\partial F}{\partial p}, \quad [A] \equiv A|_{p=p(x_c+0)} - A|_{p=p(x_c-0)}.$$

Искомая добавка получится при  $\delta N \rightarrow 0$ . Но (рис. 4)

$$\delta N \sim \frac{1}{\Omega} (\xi + \eta) \sqrt{(\delta x_c)^2 + (\delta y_c)^2}$$

и, следовательно, при стремящихся к нулю  $\delta x_c, \delta y_c, \xi$  и  $\eta$  правая часть (3,1) будет неограниченно расти во всех случаях, кроме того случая, когда

$$\begin{aligned} F'_p|_{p=p_-} &= F'_p|_{p=p_+}, \\ pF'_p - F|_{p=p_-} &= pF'_p - F|_{p=p_+}, \end{aligned} \quad (3,2)$$

где  $p_- = p(x_c - 0)$  — значение тангенса угла наклона контура слева, а  $p_+ = p(x_c + 0)$  — справа от угловой точки  $(x_c, y_c)$ . Другими словами, добавка к химическому потенциалу кристалла для контура  $y(x)$ , обладающего угловой точкой, бесконечна, если только ориентации профиля поверхности слева и справа от этой угловой точки не удовлетворяют условию (3,2). Когда условия (3,2) выполнены, добавка равна нулю, и химический потенциал среды над поверхностью кристалла выражается формулой Херринга. Кривизна, входящая в эту формулу, относится к гладким участкам контура.

Таким образом, если система уравнений (3,2) относительно двух неизвестных  $p_+$  и  $p_-$  имеет одно или несколько нетривиальных решений\*), т. е. таких, что  $p_+ \neq p_-$ , то на рассматриваемом профиле поверхности кристалла могут существовать угловые точки, в которых ориентация контура терпит скачок, причем ориентации по обе стороны от каждой точки определяются парами корней системы (3,2).

Поскольку добавка (3,1) к химическому потенциалу равна либо нулю, либо бесконечности (при невыполнении (3,2)), то определяемая системой (3,2) конфигурация должна существовать не только при равновесии между кристаллом и средой, но и при небольших отклонениях от равновесия, т. е. при росте и растворении кристалла. Следовательно, форма контура, определяемая условиями (3,2), весьма устойчива\*\*) по отношению к малым отклонениям. При больших отклонениях от равновесия возникает заметная вероятность нарушения формы поверхности не на бесконечно малую, а на конечную величину ( $\delta N$  конечно и не стремится к нулю), т. е. путем образования зародышей, что, как известно, требует преодоления потенциального барьера и потому возможно только при значительных пересыщениях.

Когда система (3,2) не имеет нетривиальных решений в виде пары фактически различных корней, угловые точки на профиле поверхности должны отсутствовать — поверхность будет макроскопически гладкой (округлая форма без вершин).

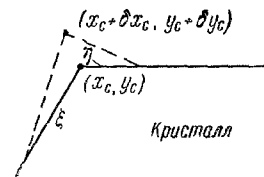


Рис. 4.

\*) Если  $p_+$  и  $p_-$  — суть корни (3,2), то корнями будут также  $p_+^{-1}$  и  $p_-^{-1}$ .

\*\*) При выполнении, кроме того, условия минимальности энергии (формула (4,1)).

Формально условия (3,2) можно было бы получить как уравнения для ориентаций контура в точках самопересечения на кривой  $x=x(p, \Lambda)$ ,  $y=y(p, \Lambda)$ , где  $p=\frac{dy}{dx}$  — параметр:

$$\Lambda x = F'_p(p) + \text{const}, \quad \Lambda y = pF'_p(p) - F(p) + \text{const}. \quad (3,3)$$

Эта кривая получается в результате интегрирования уравнения Лагранжа вариационной задачи о равновесной форме г л а д к о г о контура. Отсюда

следует эквивалентность точек самопересечения и угловых точек, определяемых системой (3,2).

Условия (3,2) имеют простой геометрический смысл: касательные к кривой  $F=F(p)$ , построенные в точках  $p=p_+$  и  $p=p_-$ , должны совпадать (рис. 5, а).

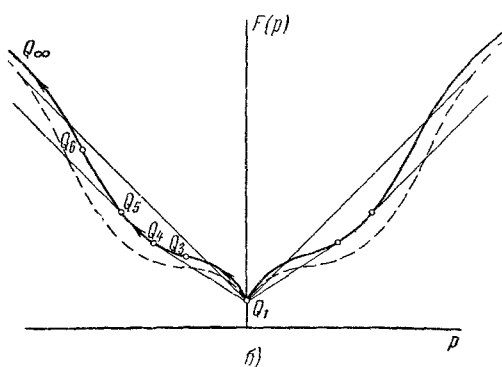
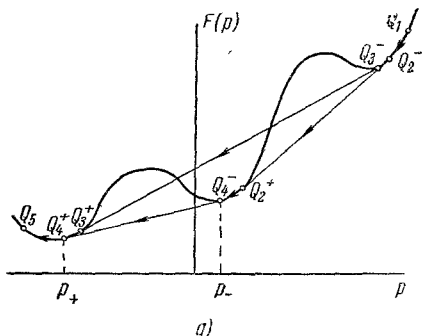


Рис. 5. а) Схематическое изображение функции  $F(p)=\alpha(p)V\sqrt{1+p^2}$ . Значения  $p$ , например,  $p_+$  и  $p_-$ , в которых возможны двойные касательные к  $F(p)$  —  $Q_2^-Q_3^+$ ,  $Q_3^-Q_4^+$ ,  $Q_4^-Q_1^+$ , определяют наклон профиля кристаллической поверхности справа и слева от угловой точки. б) Вид функций  $F(p)$ , которым отвечают огибающие Вульфа на рис. 3, а, б. Сплошная линия соответствует рис. 3, а, штриховая — рис. 3, б.

где  $\varphi = \arctg p$ . Следовательно, поверхностная энергия способствует устойчивости только участков с таким профилем, который не содержит ориентаций  $\varphi$ , ведущих к  $\alpha + \alpha'' < 0$ .

Условие (4,1а) означает положительность кривизны кривой  $F(p)$ . Таким образом, термодинамически устойчивые макроскопически гладкие участки поверхности кристалла должны иметь ориентации, соответствующие тем участкам кривой  $F(p)$ , которые обращены выпуклостью вниз. Устойчивость теряется в точках перегиба, где  $\frac{\partial^2 F}{\partial p^2} = 0$ .

#### § 4. Условия устойчивости поверхности<sup>23</sup>

Все полученные до сих пор решения, удовлетворяя требованию постоянства химического потенциала вдоль всей поверхности кристалла, обеспечивают обращение в нуль первой вариации поверхностной энергии  $\delta \int \alpha ds$ , т. е. являются экстремальными. Но мы ищем не просто экстремум, а минимум энергии. Поэтому на искомой поверхности должна быть, кроме того, положительная вторая вариация от  $\int \alpha ds$ , т. е. на гладких участках

$$\delta^2 \int F(p) dx \equiv \frac{1}{2} \int \frac{\partial^2 F}{\partial p^2} (\delta p)^2 dx > 0, \quad (4,1)$$

откуда

$$\frac{\partial^2 F}{\partial p^2} > 0 \quad \text{или} \quad \alpha + \alpha''_{\varphi\varphi} > 0, \quad (4,1a)$$

Среди угловых точек, удовлетворяющих (3,2), также не все дают абсолютный минимум поверхностной энергии и потому не все смогут существовать на реальной поверхности в условиях равновесия. Роль условия (4,1а) для угловых точек играет следующее утверждение: устойчивыми угловыми точками на профиле кристаллической поверхности являются лишь такие, для которых касательная к кривой  $F(p)$ , определяющая скачок угла наклона профиля в угловой точке, занимает наименьшее положение. Например (рис. 5, а), среди всех возможных угловых точек, отвечающих касательным  $Q_2^-Q_2^+$ ,  $Q_3^-Q_4^+$  и  $Q_3^-Q_3^+$ , на реальной поверхности будут устойчивыми лишь те, которые соответствуют  $Q_2^-Q_2^+$  и  $Q_4^-Q_4^+$ . Несложное доказательство сделанного утверждения здесь не приводится.

Резюмируем все сказанное выше, установив соответствие между движением по кривой  $F = F(p)$  и движением по огибающей Вульфа, построенной для функции  $\Lambda^{-1}F(p)$ . Вид  $F(p)$  качественно представлен на рис. 5, б (сплошная кривая), а огибающая Вульфа — на рис. 3, а. Ориентация  $p = 0$  (точка  $Q_1$  на  $F(p)$ ) соответствует плотной грани, и  $\alpha(p)$  имеет здесь острый минимум, где  $\frac{\partial^2 F}{\partial p^2} = \infty$ . На равновесной форме точке  $Q_1$  отвечает прямолинейный участок (плотная грань), соединяющий точки 2' и 2. Длина отрезка 2'2 (а не грани равновесной формы!) составляет  $\Lambda^{-1} \left[ \frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} \right]$ , где  $\left[ \frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} \right]$  — скачок производной  $\frac{\partial \alpha}{\partial \varphi}$  при  $\varphi = 0$ . Участку  $Q_1Q_3$  на  $F(p)$  построение по правилу Вульфа ставит в соответствие огибающую 23. Здесь  $\frac{\partial^2 F}{\partial p^2} < 0$ , а кривизна огибающей — отрицательна (см. (2,4)). В точке перегиба  $Q_3$  производная  $\frac{\partial^2 F}{\partial p^2} = 0$ , а соответствующая кривизна огибающей в точке 3 — бесконечна. Интервал  $Q_3Q_6$  порождает гладкую кривую 3б. Затем вновь идут точки перегиба  $Q_6$  на  $F(p)$  и точка возврата С на огибающей, гладкий кусок 67 и прямая 78, ортогональная радиусу-вектору 08.

Кривизна огибающей в точке с наклоном  $p$  равна  $\Omega \Lambda \left( \frac{\partial^2 F}{\partial p^2} \right)^{-1}$ . Поэтому, если бы  $F(p)$  вместо гладкого минимума между  $Q_3$  и  $Q_6$  имела здесь острый минимум  $\left( \frac{\partial^2 F}{\partial p^2} = \infty \right)$ , то отрезок 3б был бы прямолинейным.

В точке самопересечения огибающей 4 можно сразу перейти с участка 12 на кривую 3б, минуя неустойчивый участок 23. Такому скачку отвечает на  $F(p)$  переход из  $Q_1$  прямо в  $Q_4$ . Аналогично, угловая точка 5 возникает при скачке из  $Q_5$  в бесконечность  $\left( \varphi = \frac{\pi}{2} \right)$ . Принципиально возможен переход с 12 сразу на 78, с образованием угловой точки С. Однако, согласно правилам отбора для угловых точек, контур 1С8 (касательная  $Q_1Q_\infty$ ) не обеспечивает минимума энергии. По той же причине неустойчива угловая точка.

Равновесная форма, один квадрат которой изображен на рис. 3, б, качественно соответствует несколько видоизмененной функции  $\alpha(p)$  (штриховая кривая на рис. 5, б).

## § 5. Равновесная форма незамкнутой кривой

Определим равновесный профиль безграничной во все стороны кристаллической поверхности, средняя ориентация которой не совпадает с какой-либо плотной сеткой и описывается сложными индексами Миллера<sup>22</sup> (например, поверхности на рис. 1).

Рассмотрим сначала равновесную форму контура, заключенного между двумя фиксированными точками  $A(0,0)$  и  $B(l, h)$  (рис. 6). Эта форма должна, кроме (2,2), удовлетворять условиям

$$y(0) = 0, \quad y(l) = h. \quad (5,1)$$

Условие постоянства двумерного объема удобно заменить заданием химического потенциала среды, находящейся в равновесии с кристаллом, т. е. заданием постоянной  $\Lambda = \Omega^{-1}(\mu_c - \mu_{n0})$ . Соотношение между  $V$  и  $\Lambda$  определяется видом функции

$$y(x, \Lambda) \text{ и условием } \int_0^l y(x, \Lambda) dx = V.$$

Пусть сначала  $\Lambda \neq 0$  ( $\Lambda \geq 0$ ).

Функция  $y = y(x, \Lambda)$ , определяющая решение задачи, должна удовлетворять требованиям (2,2) (для двумерного случая). Поэтому для решения надо построить по правилу Вульфа замкнутый контур равновесной формы, отвечающий заданному  $\Lambda$ , и «вставить» этот контур между точками  $A$  и  $B$  таким образом, чтобы кристаллографические ориентации замкнутой равновесной формы и кристаллического вещества, заключенного между  $A$  и  $B$ , совпадали. Функция  $y(x, \Lambda)$  определяется формулами (3,3), и при  $\Lambda \neq 0$  соответствие между  $V$  и  $\Lambda$  будет взаимно однозначным. Контур  $a$  и  $b$  на рис. 6 отвечают  $\Lambda > 0$ , а контуры  $e$  и  $ж$  — случаю  $\Lambda < 0$ .

Пусть теперь  $\Lambda = 0$ , т. е. химический потенциал среды равен химическому потенциалу бесконечного кристалла  $\mu_{n0}$ . В этом случае не существует замкнутой равновесной формы и однозначного соответствия между  $V$  и  $\Lambda$ . Согласно (3,3) гладкие участки искомой функции  $y(x, \Lambda)$  могут быть при  $\Lambda = 0$  только прямолинейными. Поэтому при  $\Lambda = 0$  решением задачи (2,2), (1,11) должна быть ломаная, соединяющая  $A$  и  $B$ . Наклоны отрезков, составляющих ломаную и пересекающихся в угловых точках, должны иметь ориентации, определяемые системой (3,2).

Решение с одной угловой точкой и  $\Lambda = 0$  изображены на рис. 6,  $e$  и  $д$ . Им соответствуют единственные значения объема  $V^*$ ). Решение с двумя угловыми точками имеет вид ступени; рис. 6,  $г$  отвечает целому интервалу значений  $V$  и переходит при уменьшении или увеличении  $V$  в ломаные с одной угловой точкой. Ломаная с большим числом угловых точек дает ступенчатый профиль поверхности.

Необходимо подчеркнуть, что в зависимости от характера анизотропии  $\alpha(p)$  прямолинейные участки, образующие ступенчатый профиль, могут быть как плотноупакованными, так и не плотноупакованными.

Равновесная форма бесконечной кристаллической поверхности подчиняется, кроме (2,2) и (5,1), еще условию периодичности  $y'(0) = y'(l)$ .

\*) Прямая  $AB$  согласно правилам отбора угловых точек не дает минимума энергии и превратится в решение типа рис. 6,  $г$ .

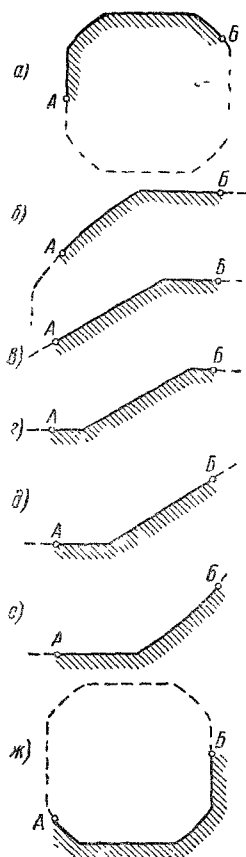


Рис. 6. Равновесная форма профиля кристаллической поверхности, заключенного между точками  $A$  и  $B$ :  $a, б$  — когда химический потенциал окружающей среды больше потенциала неограниченного кристалла, т. е.  $\Lambda > 0$ ,  $в, г, д$ , — когда  $\Lambda = 0$ ,  $ж$ , — когда  $\Lambda < 0$

Единственным из всех описанных решений, которые удовлетворяют этому требованию, являются решения с четным числом угловых точек при  $\Lambda = 0$ . Следовательно, профиль бесконечной поверхности должен состоять из макроскопических ступеней в том случае, когда существуют нетривиальные и удовлетворяющие условиям устойчивости решения системы (3,2), или, что то же самое, когда на равновесной форме ограниченного двумерного кристалла имеются угловые точки\*). Если таковых не имеется, то профиль бесконечной поверхности будет прямолинейным. Химический потенциал среды над ступенчатой поверхностью равен  $\mu_{\text{кв}}$ .

Как можно показать, в общем т р е х м е р н о м случае бесконечная поверхность должна состоять из плоских участков, пересекающихся с образованием таких же ребер и вершин, что и на ограниченном кристалле равновесной формы.

При температурах  $T > 0$  ребра выпуклых двугранных углов размываются флуктуациями, а ребра входящих — нет. Поэтому в микроскопическом масштабе ребро выпуклого двугранного угла ступеней должно быть округленным, а ребро входящего — таким же, как и при  $T = 0$  (то же относится и к вершинам).

В рассмотренной выше модели не принималась во внимание реберная энергия кристалла (собственная энергия угловых точек на профиле поверхности). Поэтому высоты м а к р о с к о п и ч е с к и х ступеней и расстояния между ними не влияют на энергию поверхности и, следовательно, произвольны. Распад макроскопических ступеней на э л е м е н т а р н ы е эквивалентен исчезновению первых, т. е. не выгоден.

Как было показано выше, возникновение макроскопических ступеней на поверхности возможно лишь в том случае, когда  $F(p)$  имеет участки и с положительной, и с отрицательной кривизной. Вид  $F(p)$  определяется энергией взаимодействия между элементарными ступенями на неплотно упакованных границах. Если взаимодействие отсутствует, то энергия представляет собой простую сумму энергий плотных участков и торцов элементарных ступеней, т. е. для простой кубической решетки<sup>15</sup>

$$\alpha(\varphi) = \alpha_0(|\cos \varphi| + |\sin \varphi|), \quad (5,2)$$

или  $F=1+|p|$ , т. е. при  $0 < p < \infty$  будет  $\frac{\partial^2 F}{\partial p^2} = 0$  ( $\alpha + \alpha'' = 0$ ). Функция  $F(p)$  имеет в этом случае вид прямой, и любая пара значений  $p$  удовлетворяет системе (3,2), а форма контура, заключенного между двумя точками  $A$  и  $B$ , произвольна (если только  $p$  не меняет знака). Поэтому возникновение ступенчатой шероховатости кристаллической поверхности связано и с к л ю ч и т е л ь н о с отклонением анизотропии  $\alpha$  от вида (5,2).

Эксперименты по определению поверхностной энергии кристаллов, как известно, требуют большой точности и не всегда могут быть однозначно истолкованы. Литература по этим вопросам частично собрана в монографии Кузнецова<sup>24</sup>. Леммлейн и Клия<sup>25-27</sup> непосредственно наблюдали изменение формы малых кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  под действием поверхностной энергии в изотермических условиях и получили в конце концов весьма округлые кристаллы.

Возникновение макроскопических ступеней в условиях термического травления в вакууме наблюдалось Лукирским<sup>28</sup>, Гегузиным и Овчарен-

\*) За исключением случая, когда  $F=1+|p|$  и поверхность при неизменном знаке  $p$  находится в состоянии безразличного равновесия.

ко <sup>29</sup> (Cu), Муром<sup>30</sup> (Ag), Юнгом и Гватеми<sup>31</sup> (Cu). Условия в этих экспериментах не были, однако, равновесными. Возникновение макроскопической шероховатости в равновесных условиях, при постоянных давлении пара и температуре, наблюдал Гегузин с сотрудниками \*).

## II. РОСТ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ПАРОВ

Начав с краткого описания свойств атомов и молекул, адсорбированных на поверхности <sup>13, 14</sup>, мы рассмотрим в этой главе процесс перемещения ступеней в процессе роста из газовой фазы<sup>14</sup>. Используемое здесь условие обмена частицами между элементарной ступенью и адсорбционным слоем приводит к несколько иным, чем в <sup>14</sup> выражениям для скорости перемещения отдельной ступени, группы параллельных ступеней, а также для нормальной скорости роста, определяемой винтовой дислокацией.

Обсуждается кинетика перемещения макроскопических ступеней при росте из паров и их устойчивость в отношении распада на более низкие ступени.

### § 6. Частицы, адсорбированные на поверхности

Как в условиях равновесия между кристаллом и средой, так и при отсутствии этого равновесия, на поверхности кристалла имеются адсорбированные частицы (атомы, молекулы, группы атомов и т. д.) того вещества, из которого состоит кристалл (положение 4 на рис. 1). Адсорбированные частицы совершают тепловые колебания в трех направлениях—одном перпендикулярном к поверхности и двух параллельных ей. Флуктуации энергии первого колебания ведут к отрыву частицы от поверхности и переходу в пар. Колебания второго типа имеют следствием перескакивание адсорбированных атомов (молекул) в соседние положения плоской сетки, т. е. диффузионную миграцию этих частиц вдоль поверхности.

Обозначим частоту колебаний адсорбированной частицы через  $\nu$ , а энергию связи частицы с поверхностью — через  $W'_s$ . Тогда среднее время жизни атома или молекулы в состоянии адсорбции на поверхности будет

$$\tau_s \sim \frac{1}{\nu_s \nu} \exp \left( \frac{W'_s}{kT} \right), \quad (6,1)$$

где  $\gamma_s < 1$  — коэффициент, связанный с необходимостью преодоления активационного барьера при переходе из адсорбированного слоя в пар и обратно. Плотность адсорбированных частиц можно выразить формулой

$$n_s = n_{s0} \exp \left( - \frac{W_s}{kT} \right), \quad (6,2)$$

где  $W_s$  — энергия, необходимая для перевода частицы из положения 3 в изломе в положение 4 на поверхности (см. рис. 1). Величина  $n_{s0} \sim a^{-2}$  для атомов и простых молекул и отличается от  $a^{-2}$  энтропийным множителем для более сложных частиц (их концентрация должна быть меньше). Формула (6,2) отражает возможность обмена частицами между кристаллом и адсорбционным слоем через изломы на ступени. Значение  $n_s$  может быть получено также и из условия равновесия адсорбционного слоя с окружающей кристалл средой.

Энергии присоединения частиц к различным положениям на кристалле вычислялись в классических работах Косселя<sup>3</sup> и Странского<sup>4</sup>. Ими,

\*) Автор признателен Я. Е. Гегузину за сообщение результатов неопубликованной работы.

в частности, показано, что энергия перевода атома или молекулы из излома в окружающую среду равна теплоте кристаллизации:  $W = W_s + W'_s$ .

Если  $U_s$  и  $a$  — высота и ширина потенциального барьера между соседними положениями адсорбции, то коэффициент диффузии по поверхности

$$D_s \sim a^2 \nu \exp\left(-\frac{U_s}{kT}\right). \quad (6,3)$$

Путь, который в среднем пробегает адсорбированная частица за время жизни на поверхности, составляет

$$\lambda_s \sim (D_s \tau_s)^{\frac{1}{2}} = a \gamma_s^{-\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{W'_s - U_s}{2kT}\right). \quad (6,4)$$

Полагая  $W'_s = W_s = \frac{1}{2} W$ ,  $\gamma_s = 1$ ,  $\frac{W}{kT} = 24$  (это типичное значение в том случае, когда окружающая среда — пар) и считая, согласно Маккензи (см. <sup>14</sup>), что  $U_s \sim \frac{1}{20} W$ , имеем

$$\lambda_s \sim a \exp\left(\frac{W'_s}{2kT}\right) \sim 4 \cdot 10^2 a.$$

Значения  $n_{s0}$ ,  $\tau_s$ ,  $\lambda_s$ ,  $\gamma_s$ ,  $D_s$ ,  $W_s$ ,  $W'_s$  зависят от ориентации той грани, к которой они относятся. Величина же энергии кристаллизации  $W$  должна, разумеется, быть одинаковой для всех граней.

Приведенные соображения относятся как к границе кристалла с паром, так и к границе с раствором.

## § 7. Перемещение изолированной ступени

Пусть кристалл окружен пересыщенным паром, так что его химический потенциал  $\mu_k$  меньше потенциала газа  $\mu_g$ . Благодаря обмену частицами между ступенью (изломами) и адсорбционным слоем, лишние частицы присоединятся к кристаллу в изломах и около ступени установится значение химического потенциала адсорбированных частиц (и пара), близкое к  $\mu_k$ . Поэтому начнется диффузия в паре и адсорбционном слое по направлению к ступени, на которой кристаллизация будет идти непрерывно до тех пор, пока не исчезнет пересыщение.

Количество частиц, попадающих на торец ступени непосредственно из пара, мало, ввиду малой плотности пара и малой поверхности торца. (Это обстоятельство, между прочим, и заставило Фольмера <sup>32</sup> ввести предположение об адсорбционном слое для интерпретации опытов по росту пластинок ртути из паров.) Основной вклад поэтому дает плоский диффузионный поток атомов или молекул, адсорбированных на плотных участках поверхности, где переход частиц в кристаллическую фазу невозможен. Эти участки обладают большой площадью, и количество частиц, оседающих на них в единицу времени и затем диффундирующих к ступени, значительно.

Рассмотрим перемещение элементарной ступени, считая, что вещество поступает к ее торцу только путем плоской диффузии. Имея в виду в дальнейшем исследовать движение макроступени, более удобно пользоваться не плотностью  $n_s$  адсорбированных частиц, а величиной их химического потенциала  $\mu$ , которая в условиях равновесия не зависит от ориентации грани.

Поток адсорбированных частиц по поверхности равен

$$\mathbf{j}_s = D_{\mu s} \nabla \mu, \quad (7,1)$$

где  $D_{\mu s} = \left( \frac{\partial n_s}{\partial \mu} \right)_{T, P} D_s$ , а градиент  $\nabla$  берется вдоль поверхности кристалла. В первом приближении поток из газа на поверхность

$$j_v = \gamma (\mu_r - \mu), \quad (7,2)$$

где

$$\gamma = \frac{1}{\tau_s} \left( \frac{\partial n_s}{\partial \mu} \right)_{T, P}.$$

Ввиду того, что скорость перемещения ступени оказывается значительно меньшей<sup>14</sup>, чем характерная скорость диффузии  $D_s/\lambda_s$ , при решении задачи о диффузии адсорбированных частиц ступень можно считать неподвижной. В этом приближении закон сохранения вещества  $\text{div } \mathbf{j}_s = j_v$  совместно с (6,1), (6,4), (7,2) дает

$$\lambda_s^2 \Delta \mu - (\mu - \mu_r) = 0. \quad (7,3)$$

Если ступень параллельна оси  $z$ , то  $\mu = \mu(x)$ . Ступень можно рассматривать как непрерывный линейный сток для адсорбированных частиц. Мощност этого стока естественно полагать пропорциональной отклонению химического потенциала непосредственно окружающих его частиц от равновесного значения. Поэтому на ступени, т. е. при  $x = 0$

$$D_{\mu s} \left\{ \frac{d\mu}{dx} \Big|_{x=0+0} - \frac{d\mu}{dx} \Big|_{x=0-0} \right\} - \beta_\mu (\mu(0) - \mu_r) = 0, \quad (7,4)$$

где  $\beta_\mu$  — коэффициент, характеризующий скорость обмена частицами между ступенью и адсорбционным слоем. Величина  $\beta_\mu$ , очевидно, характеризует только свойства ступени и не зависит от распределения диффузионных потоков в системе. Значение  $\beta_\mu$  тем меньше, чем меньше плотность изломов на ступени.

Бартоном, Кабрерой и Франком<sup>14</sup> использовано вместо (7,4) несколько другое условие, которое для химического потенциала  $\mu(0)$  частиц, адсорбированных вблизи ступени, записывается в виде

$$\mu(0) - \mu_r = (1 - \beta^*) (\mu_r - \mu_r). \quad (7,5)$$

Здесь безразмерный коэффициент  $\beta^*$ , как и  $\beta_\mu$  в (7,4), отражает необходимость истечения некоторого конечного времени релаксации  $\tau$  для установления равновесия между кристаллом и адсорбционным слоем вблизи ступени. Связывая пересыщение около ступени  $\mu(0) - \mu_r$  с пересыщением  $\mu_r - \mu_r$  в паре вдали от ступени, коэффициент  $\beta^* = \left( 1 + \frac{\lambda_s \tau}{a \tau_s} \right)^{-1}$  должен зависеть от геометрии диффузионного поля. В работе<sup>14</sup> он, однако, считался постоянным.

Решение уравнения (7,3) с краевым условием (7,4) при  $x = 0$  и условием  $\mu = \mu_r$  при  $x = \pm \infty$  имеет вид

$$\mu(x) = \mu_r - (\mu_r - \mu_r) \left( 1 + \frac{2D_{\mu s}}{\lambda_s \beta_\mu} \right)^{-1} \exp \left( \mp \frac{x}{\lambda_s} \right). \quad (7,6)$$

Знак « $-$ » относится к области  $x > 0$ , а знак « $+$ » — к области  $x < 0$ . Отсюда скорость перемещения ступени

$$v = 2a^2 D_{\mu s} \left[ \frac{d\mu}{dx} \right]_{x=0} = \frac{2a^2 D_{\mu s}}{\lambda_s} (\mu_r - \mu_r) \left( 1 + \frac{2D_{\mu s}}{\lambda_s \beta_\mu} \right)^{-1}. \quad (7,7)$$

Если  $P_0$  — равновесное давление пара над рассматриваемым кристаллом, а  $P$  — истинное давление пара, то при малых отклонениях от

равновесия

$$\mu_{\Gamma} - \mu_{\kappa} \cong kT \frac{P - P_0}{P_0} \equiv kT\sigma. \quad (7,8)$$

Используя (6,1)–(6,4) и (7,8), получим из (2,11)

$$v = 2\sigma\gamma_s\lambda_s v \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \left(1 + \frac{2D_s}{\lambda_s\beta}\right)^{-1}. \quad (7,9)$$

Коэффициент  $\beta = \beta_{\mu} \left(\frac{\partial n_s}{\partial \mu}\right)_{T, P}$  можно представить в виде  $a/\tau$ , где  $\tau$  — упоминавшееся выше время релаксации. Тогда играющий здесь роль  $\beta^*$  множитель

$$\left(1 + \frac{2D_s}{\lambda_s\beta}\right)^{-1} = \left(1 + \frac{2\lambda_s\tau}{a\tau_s}\right)^{-1},$$

что с точностью до двойки совпадает с выражением для  $\beta^*$  из <sup>14</sup>. Скорость перемещения изолированной ступени (7,9) не зависит от кристаллографической ориентации ступени, так как определяется изотропным диффузионным потоком. Анизотропия  $v$  может возникать из-за анизотропии коэффициента плоской диффузии  $D_s$  и величины  $\beta$ .

### § 8. Эшелон параллельных элементарных ступеней

Пусть имеется бесконечный эшелон параллельных друг другу элементарных ступеней. Если расстояние между соседними ступенями  $\lambda \leq \lambda_s$ , то их диффузионные поля перекрываются, а скорость должна уменьшаться с уменьшением  $\lambda$ .

Скорость перемещения ступеней в эшелоне, вычисляемая аналогично скорости изолированной ступени (§ 7),

$$v = 2\sigma\gamma_s\lambda_s v \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \left(1 + \frac{2\lambda_s}{\beta\tau_s} \operatorname{th} \frac{\lambda}{2\lambda_s}\right) \operatorname{th} \frac{\lambda}{2\lambda_s}. \quad (8,1)$$

Формулы (7,9) и (8,1) содержат зависимость скорости движения ступеней от их кривизны  $k$ , если радиус кривизны  $1/k \gg \lambda_s$ . В самом деле,  $\mu_{\kappa} = \mu_{\kappa 0} + \Omega a k$  (когда  $\alpha$  изотропно) и

$$\mu_{\Gamma} - \mu_{\kappa} = (\mu_{\Gamma} - \mu_{\kappa 0}) \left(1 - \frac{\Omega a k}{\mu_{\Gamma} - \mu_{\kappa 0}}\right) = kT\sigma(1 - kQ_c),$$

где  $Q_c = \frac{\Omega a}{\mu_{\Gamma} - \mu_{\kappa 0}}$  — критический радиус кривизны плоского зародыша при пересыщении  $\mu_{\Gamma} - \mu_{\kappa 0}$ . Отсюда

$$v = v_0(1 - kQ_c). \quad (8,2)$$

Скорость  $v_0$  для изолированной ступени определяется выражением (7,9), а для ступени в эшелоне — формулой (8,1). Участки ступени с кривизной  $k > 1/Q_c$  будут в условиях пересыщения не расти, а растворяться. При  $k = 1/Q_c$ ,  $v = 0$ .

### § 9. Нормальная скорость слоисто-спирального роста

В § 7 и 8 рассматривалось перемещение ступеней безотносительно к тому, что является их источником. В классической теории <sup>2-10</sup> источником ступеней служат двумерные зародыши, возникающие на плотной грани кристалла. Однако вероятность образования этих зародышей в единицу времени на единице площади поверхности, пропорциональная  $\exp\left(-\frac{\pi\Omega a\alpha^2}{kT(\mu_{\Gamma} - \mu_{\kappa})}\right)$ , достигает заметного значения лишь для пересыще-

ний  $\sim 50\%$ , а при меньших отклонениях от равновесия рост должен практически отсутствовать. В действительности кристаллы растут с легко измеримой скоростью, большей  $10^{-5} - 10^{-4}$  см/сек, уже при пересыщениях  $\sigma \leq 1\%$ . Выход из этого противоречия между экспериментом и теорией был в 1949 г. предложен Франком, указавшим, что пересекающая поверхность винтовая дислокация создает на ней ступень (равную по высоте проекции вектора Бюргерса дислокации на нормаль к поверхности), не исчезающую в процессе роста (рис. 7). Рост на дислокациях может

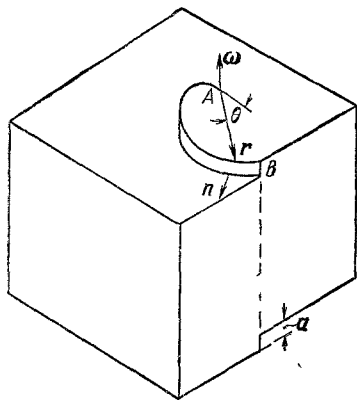


Рис. 7. Винтовая дислокация в кристалле и начало развития спиральной ступени.

$\omega$  — угловая скорость «вращения» спирали, а  $n$  — нормаль к ступени (в плоскости плотной упаковки). Вектор Бюргерса  $a$  совпадает по направлению с  $\omega$  и равен по величине высоте ступени, возникающей при незавершенном сдвиге в кристалле.

идти при любых пересыщениях, в том числе и малых, и, следовательно, лимитирующая скорость роста стадия образования зародышей становится ненужной.

Кристалл, содержащий одну винтовую дислокацию, составлен одним (если решетка простая) атомным слоем, имеющим форму геликоида. Ступень, оканчивающаяся на поверхности кристалла в точке выхода дислокации, приобретает в процессе роста форму спирали с центром в этой точке. Характерный спиральный рельеф наблюдался еще в 1937 г. Хеком на кристаллах парафина<sup>33</sup>, но этим наблюдениям не было придано должного значения. В 1945 г. спиральный рельеф на базисной грани кристаллов карбида кремния (SiC) был вновь открыт Леммлейном<sup>34</sup>. Рентгенографические исследования полиитии, проводившиеся тогда же Ждановым и Минервиной<sup>35</sup>, позволили Леммлейну установить связь между спиральным рельефом грани и геликоидально-политипным строением кристаллов карбида кремния\*). Тогда же Леммлейном

было высказано мнение о центрах спиралей как непрерывных источниках слоев<sup>34</sup>.

Интенсивные поиски спирального рельефа начались, однако, лишь после работы Франка<sup>12</sup>, когда было понято значение дислокаций в процессе роста при малых пересыщениях. Спиральный рельеф был обнаружен на огромном числе кристаллов, выросших из пара<sup>34, 36, 37</sup>, раствора<sup>39</sup>, в значительно меньшем количестве — из расплава<sup>40</sup>, а также в процессе электролиза<sup>41, 43</sup>. Спирали, порожденные дислокациями, наблюдались на кристаллах с различными типами связей, строением решетки и симметрией.

В настоящее время можно быть уверенным, что спиральный рост, если и не является единственным при малых пересыщениях, во всяком случае должен считаться весьма характерным и всеобщим.

Рассмотрим образование спирального рельефа и найдем нормальную скорость роста грани, определяемую винтовой дислокацией.

Пусть на кристалле имеется прямолинейная элементарная ступень  $AB$  (см. рис. 7), где  $A$  — точка выхода винтовой дислокации. При росте все точки, кроме  $A$ , начнут перемещаться по нормали к  $AB$  с одинаковой линейной скоростью  $v$ . Поэтому вся ступень приобретает форму спирали, и на грани кристалла возникает холмик роста.

\*) Вопросы полиитии обсуждаются, в частности, в книгах Варма<sup>44</sup>, Амелинкса и Декейзера<sup>37</sup>, в обзоре Митчелла<sup>45</sup>.

В процессе роста спираль «вращается» вокруг точки  $A$  с угловой скоростью  $\omega \cong \frac{v_0}{2\varrho_c}$ , где  $v_0$  дается формулой (8,1), а расстояние между соседними витками

$$\lambda = 4\pi\varrho_c, \quad (9,1)$$

так как форма спирали в полярных координатах  $(r, \theta)$  описывается уравнением  $r = 2\varrho_c\theta$ . Более точный расчет<sup>46</sup> приводит к некоторому уменьшению  $\omega$  (см. рис. 22) и  $\lambda \cong 19\varrho_c$ .

Выражения, приведенные выше для формы спирали и скорости ее «вращения» на поверхности кристалла, зависят от механизма перемещения ступени только через величину  $v_0$  и в зависимости от конкретного вида  $v_0$  пригодны как для роста из паров, так и для роста из раствора и расплава. Расстояние же  $\lambda$  между соседними витками в принятой модели вообще не зависит от механизма роста и определяется только пересыщением (переохлаждением). Используя (9,1) и (8,1), получим нормальную скорость грани, определяемую дислокацией с винтовой компонентой вектора Бюргерса, равной межатомному расстоянию  $a$ :

$$V = \frac{a}{\lambda} v = \gamma_s a v \sigma_c \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \left\{ \left(1 + \frac{2\lambda_s}{\beta\tau_s} \operatorname{th} \frac{\sigma_c}{\sigma_1}\right)^{-1} \left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)^2 \operatorname{th} \frac{\sigma_c}{\sigma} \right\}, \quad (9,2)$$

где

$$\sigma_c \equiv \frac{2\pi\Omega a}{kT\lambda_s}.$$

При  $\sigma \ll \sigma_c$ , когда расстояния между соседними витками спирали  $\lambda \gg \lambda_s$ , диффузионные поля витков не перекрываются, и  $V \sim \sigma^2$ . Если же  $\sigma \gg \max\left\{\sigma_c, \frac{\lambda_s}{\beta\tau_s}\sigma_c\right\}$ , то  $V \sim \sigma$ . Когда  $\beta$  много меньше характерной скорости поверхностной диффузии  $\lambda_s/\tau_s$ , линейный участок должен начинаться только при весьма больших пересыщениях.

Формула (9,2), имея в основном тот же характер, что и соответствующее выражение<sup>14</sup>, отличается от него, во-первых, присутствием зависящего от пересыщения знаменателя  $\left(1 + \frac{2\lambda_s}{\beta\tau_s} \operatorname{th} \frac{\sigma_c}{\sigma}\right)^{-1}$  и, во-вторых, тем, что при больших пересыщениях роль  $\beta^*$  в<sup>14</sup> здесь выполняет коэффициент  $\gamma_s$ , связанный со временем релаксации, необходимым для установления равновесия между адсорбционным слоем и паром (а не ступенью, как в работе<sup>14</sup>).

Функция  $\frac{V \exp\left(\frac{W}{kT}\right)}{a v \gamma_s \sigma_c}$  построена на

рис. 8 для значений  $\frac{2\lambda_s}{\beta\tau_s} = 0$  и 1,  $\sigma_c = 0,1$ , которые получаются, например, при времени релаксации  $\tau \cong \frac{1}{v} \exp\left(\frac{W}{4kT}\right)$

и следующих числовых значениях:  $kT = 5 \cdot 10^{-14}$  эрг,  $a = 3 \cdot 10^3$  эрг/см<sup>2</sup>,  $\lambda_s = 4 \cdot 10^2 \cdot 3 \cdot 10^{-8}$  см,  $\Omega = 3 \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup>.

7 УФН, т. LXXIII, вып. 2

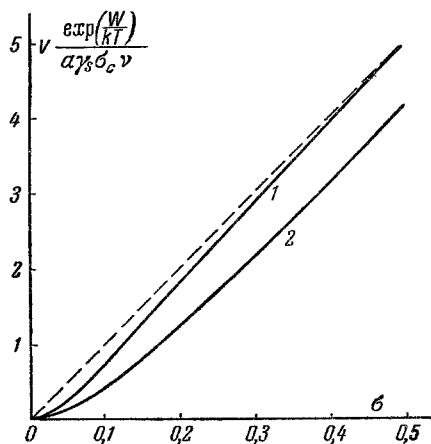


Рис. 8. Нормальная скорость дислокационного роста грани в зависимости от пересыщения (ф-ла (2, 14)).

Кривая 1—при  $\frac{2\lambda_s}{\beta\tau_s} = 0$ , кривая 2—при  $\frac{2\lambda_s}{\beta\tau_s} = 1$ . Кривая 2 для меньшего  $\beta$  может рассматриваться как функция  $V(\sigma)$  в присутствии примесей.

## § 10. Движение макроскопических ступеней

Исследуем теперь движение макроскопических ступеней, форма и само существование которых при равновесии кристалла со средой определяется анизотропией удельной поверхностной энергии (гл. I).

Если торец ступени есть плотная макроскопическая грань, то кристаллизация на ней возможна лишь за счет перемещения ступеней. Когда торец свободен от выходов дислокаций, источником ступеней должны быть зародыши, причем наиболее легким местом их образования является ребро входящего угла  $CC'$  (рис. 9). Если высота макроступени

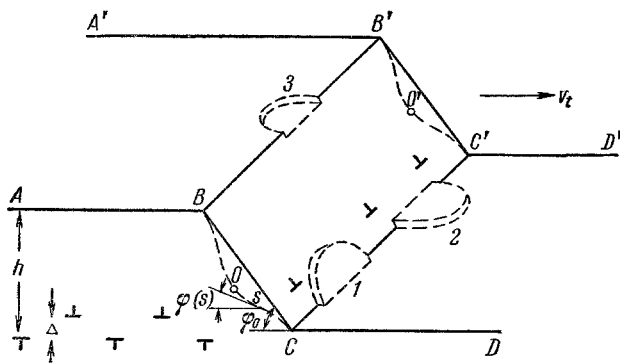


Рис. 9. Макроскопическая ступень при равновесии (сплошная линия): искажение ее торца  $BB'C'C$  при росте (штриховая линия).

Зародыши новых элементарных слоев роста (1 и 2) и испарения (3) Ребро  $BB'$  и часть торца могут в действительности быть размыты флуктуациями

меньше радиуса критического зародыша, то последний на торце макроступени возникнуть не сможет. Поэтому макроступень будет перемещаться только при пересыщениях

$$\sigma > \sigma^* = \frac{\Omega \alpha \sin \varphi_0}{kTh}.$$

При возрастании высоты ступени  $h > \frac{\Omega \alpha \sin \varphi_0}{kT\sigma}$  скорость ее перемещения должна увеличиваться вследствие возрастания вероятности появления зародышей.

Торцовая поверхность ступени не обязательно должна быть плотной (§ 3). Кроме того, если высота ступени составляет величину порядка десятков межатомных расстояний и меньше, торцовая поверхность может оказаться размытой флуктуациями. В этих случаях на торце имеется достаточное количество изломов и стадия образования зародышей не лимитирует скорость процесса. На первый план тогда выступает питание торца кристаллизующимся веществом, которое мы теперь и рассмотрим<sup>22, 23</sup>. Естественно полагать, что адсорбированные частицы мигрируют не только по плотным, но и по неплотным участкам поверхности, хотя и с иным коэффициентом диффузии. Пусть в условиях равновесия торцовая поверхность составляет с ориентацией плотной грани угол  $\varphi_0$  (см. рис. 9), а в процессе роста перемещается со скоростью  $V_t$  и принимает стационарную форму, описываемую функцией  $\varphi = \varphi(s)$ , где  $s$  — отсчитываемая от точки  $O$  длина вдоль профиля поверхности. Условием стационарности профиля торца будет

$$\Omega \beta_\mu [\mu(s) - \mu_K] = V_t \sin \varphi. \quad (10,1)$$

Химический потенциал  $\mu(s)$  адсорбированных частиц подчинен уравнению

$$\frac{d}{ds} \left( D_{\mu s} \frac{d\mu}{ds} \right) - \gamma_{\mu} (\mu - \mu_{\Gamma}) - \beta_{\mu} (\mu - \mu_{\kappa}) = 0. \quad (10,2)$$

Второй член (10,2) описывает поток из газа в адсорбционный слой, а третий — из адсорбционного слоя в кристалл. Коэффициенты  $D_{\mu s}$ ,  $\gamma_{\mu}$  и  $\beta_{\mu}$  зависят, вообще говоря, от угла  $\varphi$ . Согласно (2,4)

$$\mu_{\kappa} = \mu_{\kappa 0} + \Omega (\alpha + \alpha'') \frac{d\varphi}{ds}. \quad (10,3)$$

На плотных гранях  $ABB'A'$  и  $CDD'C'$  (см. рис. 9)  $\alpha + \alpha'' = \infty$  и  $\varphi = \text{const} = 0$ .

Ориентация профиля  $ABCD$  слева и справа от угловых точек  $B$  и  $C$  должна, как и при равновесии, определяться значениями  $\varphi = 0$  и  $\varphi = \varphi_0$ , а поток мигрирующих частиц через  $BB'$  и  $CC'$  должен быть непрерывным. Кроме того,  $\mu(\pm \infty) = \mu_{\Gamma}$ . Эти краевые условия совместно с (10,1), (10,2) и (10,3) определяют неизвестные функции  $\varphi(s)$  и  $\mu(s)$ , а также скорость  $V_t$  изолированной макроскопической ступени.

Решение поставленной задачи в первом приближении по  $\sigma$  имеет вид

$$V_t = f(h) \Omega \beta_{\mu} (\mu_{\Gamma} - \mu_{\kappa 0}) \equiv \equiv \text{cosec } \varphi_0 \left[ 1 + \frac{\beta}{\gamma} + \frac{\beta \lambda_1}{\gamma s_0} \frac{\text{sh } \frac{s_0}{\lambda_1}}{\frac{\lambda_1}{\lambda_0} \text{sh } \frac{s_0}{\lambda_1} + \text{ch } \frac{s_0}{\lambda_1}} \right]^{-1}, \quad (10,4)$$

$$\varphi(s) = \varphi_0 + A \left( \text{sh } \frac{s}{\lambda_1} - \frac{s}{s_0} \text{sh } \frac{s_0}{\lambda_1} \right), \quad (10,5)$$

$$A = \frac{V_t \lambda_1}{\Omega^2 \gamma_{\mu} (\alpha + \alpha'')_0} \left[ \text{ch } \frac{s_0}{\lambda_1} + \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \text{sh } \frac{s_0}{\lambda_1} \right]^{-1}, \quad \lambda_0 = \frac{D_0}{\gamma}, \quad \lambda_1 = \frac{D_1}{\gamma},$$

где  $s_0 \sin \varphi_0 = h/2$  — полувысота ступени,  $D_0$  — коэффициент диффузии по плотным граням, а  $D_1$  — по торцу ступени.

Характер профиля ступени, соответствующий функции (10,5), изображен на рис. 9 штрих-пунктиром: торцовая поверхность в процессе роста «прогибается», причем из-за того, что  $(\varphi(s) - \varphi_0) = -(\varphi(-s) - \varphi_0)$  (рис. 10, кривая 1), точки  $B$  и  $C$  занимают относительно друг друга те же положения, что и в равновесии, т. е. угол наклона прямой по-прежнему равен  $\varphi_0$ . Если  $s_0 \ll \lambda_1$ , то абсолютная величина максимального отклонения угла  $\varphi$  от равновесного значения

$$|\varphi - \varphi_0|_{\max} \sim V_t s_0^3, \quad (10,6)$$

а монотонно убывающая с высотой функция

$$f(h) \cong \text{cosec } \varphi_0 \left( 1 + \frac{\beta h}{2\gamma \lambda_0 \sin \varphi_0} \right)^{-1}. \quad (10,7)$$

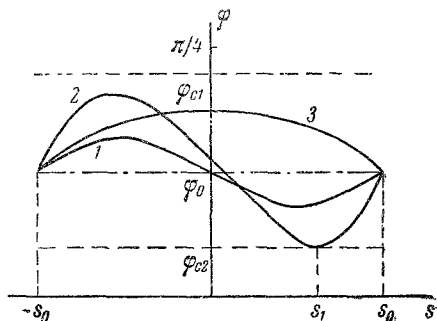


Рис. 10.

«Прогиб» на профиле ступени (см. рис. 9) есть следствие лучшего питания мигрирующими частицами участков вблизи  $B'$  и  $C'$ , чем центральной зоны вблизи точки  $O'$ . Искривление профиля и изменение связанной,

с поверхностной энергией добавки к химическому потенциалу кристалла компенсирует неравномерность питания. При отсутствии поверхностной энергии участок торца вблизи  $C'$  имел бы большую скорость, чем центральный, ступень была бы неустойчивой и «размазалась» бы, превратившись в пологий эшелон элементарных ступеней\*). Как следует из § 4, устойчивость формы ступени должна иметь место лишь в том случае, когда всюду вдоль торца ступени  $\alpha + \alpha'' > 0$ . Если кинетические процессы приведут к возникновению таких ориентаций на торце ступени, для которых  $\alpha + \alpha'' < 0$ , то на этих участках поверхностная энергия не будет способствовать устойчивости, и ступень распадется. Действительно, пусть

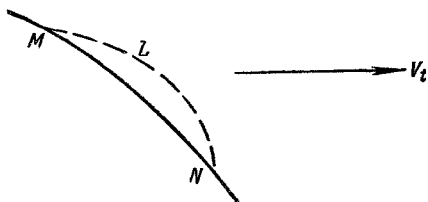


Рис. 11.

на профиле ступени возникло случайное отклонение  $MLN$  (рис. 11, пунктир). Тогда в результате изменения  $\delta \frac{d\varphi}{ds}$  кривизны поверхности и действия поверхностной энергии скорость ступени на участке  $MLN$  изменится в соответствии с (10,1) и (10,3) на величину

$$\sin \varphi_0 \delta V_t = -\Omega \beta (\alpha + \alpha'') \delta \frac{d\varphi}{ds}.$$

(Перераспределение диффузионных потоков, связанное с отклонением  $MLN$ , не учитывается, а величина  $\alpha + \alpha''$  считается постоянной.) При  $\alpha + \alpha'' > 0$  знак  $\delta V_t$  противоположен знаку  $\delta \frac{d\varphi}{ds}$ , т. е. случайно возникшее изменение стационарной формы стремится исчезнуть. Напротив, если  $\alpha + \alpha'' < 0$ , то случайно возникшее отклонение должно увеличиваться таким образом, чтобы участки с  $\alpha + \alpha'' < 0$  исчезали.

Пусть  $\varphi_{c1}$  и  $\varphi_{c2}$  — значения угла  $\varphi$ , при которых  $\alpha + \alpha''$  меняет знак. Согласно вышесказанному, ступень будет устойчивой при таких пересыщениях и высотах макроскопической ступени, когда

$$\min_{-s_0 < s < s_0} \varphi(s) > \varphi_{c2}, \quad \max_{-s_0 < s < s_0} \varphi(s) < \varphi_{c1}, \quad (10,8)$$

т. е. кривая  $\varphi(s)$  (рис. 10) не выходит за пределы полосы, ограниченной прямыми  $\varphi = \varphi_{c1}$  и  $\varphi = \varphi_{c2}$ . С возрастанием пересыщения максимальное отклонение  $\varphi(s)$  от равновесного значения  $\varphi_0$  увеличивается, причем симметрия кривой  $\varphi(s)$ , вообще говоря, должна при этом нарушаться за счет членов высших порядков по пересыщению, а также из-за неравномерного питания торца ступени непосредственно из газовой фазы (см. рис. 10, кривая 2). Поэтому кривая  $\varphi(s)$  может сначала коснуться либо  $\varphi = \varphi_{c2}$ , либо  $\varphi = \varphi_{c1}$ . В первом случае макроступень в точке  $s_1$  разобьется на две ступени с высотами  $(s_0 + s_1) \sin \varphi_0$  и  $(s_0 - s_1) \sin \varphi_0$ . Высота второй из них меньше, чем высота первой. Поэтому скорость второй больше, и она обгонит первую. Таким образом, с возрастанием пересыщения должен происходить распад исходной макроступени до тех пор, пока ее высота не достигнет такой величины, при которой условие (10,8) будет выполнено. Пользуясь для ориентировочной оценки формулой (10,6), получим, что при заданном пересыщении устойчивыми будут лишь ступени с высотой

$$h < h_c \text{const} \cdot \sigma^{-1/3}. \quad (10,9)$$

Необходимо подчеркнуть, что ступени, выделяющиеся в результате описанного выше процесса, являются, как и исходная, макроскопическими.

\*) Большая скорость около  $BB'$  привела бы к образованию нависшего над поверхностью слоя.

Если при повышении пересыщения сначала нарушается второе из условий (10,8), то должен возникнуть макроскопический слой, нависший над поверхностью и, в сущности, представляющий собой дендритный пластинчатый кристалл.

Описанный выше механизм распада макроскопических ступеней имеет место лишь при пересыщениях, больших некоторого критического, отвечающего данной высоте ступени.

Как следует из (10,9), величина  $h_c \sim \sigma^{-\frac{1}{3}}$ , т. е. убывает с ростом пересыщения довольно медленно. При больших пересыщениях вступает в силу другой механизм распада макроскопической ступени—за счет образования зародышей элементарных ступеней во входящем углу  $CC'$  (2, рис. 9). Когда этот процесс начинает идти интенсивно, средняя высота ступеней на поверхности кристалла должна резко упасть до величины порядка нескольких параметров решетки. Макроскопические ступени при таких пересыщениях способны возникать и быть устойчивыми лишь по чисто кинетическим причинам (гл. VI). Например, макроскопическая ступень в виде кольца может возникнуть вокруг винтовой дислокации, если поток элементарных ступеней, отделяемых от макроскопической, меньше потока, испускаемого дислокацией (см. § 11, рис. 13, а).

Представим себе две поверхности с одинаковой ориентацией, но разной средней высотой ступеней  $\bar{h}$ . На той поверхности, где высота ступеней больше, среднее расстояние  $\bar{\lambda}$  между ними больше. Если для крупноступенчатой поверхности  $\lambda \gg \bar{\lambda}_c$ , то распад ступеней на этой поверхности должен при одном и том же пересыщении привести к увеличению нормальной скорости роста. Действительно,  $V \sim (\bar{h}/\bar{\lambda}) f(\bar{h})$  и, если  $\bar{h} \sim \bar{\lambda}$ , то  $V \sim f(h)$ . Мелкоступенчатая поверхность «более эффективно» использует поток, поступающий из газовой фазы.

В рассмотрении, проведенном в этом параграфе, единственной причиной устойчивости макроскопических ступеней была анизотропия поверхностной энергии. Кинетические процессы, напротив, стремились уничтожить макроступени, превратив их в эшелон элементарных ступеней. Возможны, однако, и такие кинетические факторы, которые способствуют относительной устойчивости ступени (см., например, §§ 18, 22).

## § 11. Некоторые экспериментальные данные

Указания на квадратичный характер зависимости  $V(\sigma)$  при  $V \leq 1\%$  имеются в данных Фольмера и Шульце<sup>48</sup> по росту кристаллов иода из паров.

Четко выраженная нелинейная зависимость  $V(\sigma)$  была получена при измерениях нормальной скорости роста отдельного спирального холмика на кристаллах  $\beta$ -метилнафталина и *p*-толуидина (рис. 12), росших из паров при  $5\% \leq \sigma \leq 80\%$ . Нормальная скорость роста оказывается в этом случае связанной с величиной винтовой компоненты вектора Бюргерса дислокации, образующей этот холмик (кривые 1, 2, 3 на рис. 12).

Ход кривой  $V(\sigma)$  обнаруживает корреляцию со ступенчатой структурой поверхности. Именно, переход с нелинейного на линейный участок  $V(\sigma)$  характеризуется пересыщением, при котором происходит непосредственно наблюдавшийся в микроскоп интенсивный распад высоких ступеней. Последовательные стадии распада спиральной ступени с ростом пересыщения представлены на рис. 13, а—г. На первых двух фотографиях виден распад спиральной макроступени с образованием макроскопических, видимых в микроскоп ступеней. При пересыщении  $\sigma \sim 40\%$  начинается интенсивный распад спирального слоя, по-видимому, с выделением

низких, не различимых в микроскоп ступеней. Видимая спираль исчезает, а вокруг ее бывшего центра возникает высокая ступень в форме окружности (рис. 13  $\partial$ —з). Значение  $\sigma \sim 50\%$  соответствует началу линейного участка кривой  $V(\sigma)$ . Если теперь снизить пересыщение, то спираль роста снова проявляется на прежнем месте. Одной из причин наблюдавшейся нелинейной зависимости  $V(\sigma)$  может быть обсуждавшийся в § 10 распад ступеней и увеличение их средней плотности с ростом пересыщения.

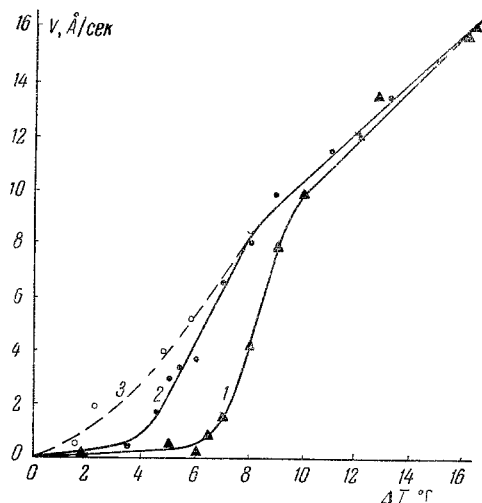


Рис. 12. Зависимость нормальной скорости роста спирального холмика на грани (001) кристаллов  $\beta$ -метилнафталина при росте из паров.

Вектор Бюргерса для 1 составляет 4с, для 2—40с, для 3—60с (параметр решетки вдоль оси с равен 23,5 Å)

Распад макроскопической ступени с выделением другой макроступени меньшей высоты представлен на рис. 13,  $\partial$ —з последовательными кадрами из кинофильма<sup>49</sup>. Этот процесс снят при постоянном пересыщении.

Уменьшение скорости перемещения ступени с увеличением ее высоты отмечалось качественно многими авторами, в частности в работах Банна<sup>50</sup> (для роста из раствора). Количественные измерения зависимости  $f(h)$  при росте из паров выполнены Леммлейном и Дуковой<sup>51</sup> и Козловским<sup>52</sup> на кристаллах *p*-толуидина и  $\beta$ -метилнафталина. Их данные удовлетворительно согласуются с характером  $f(h)$  из (10,7), когда  $h < \lambda_1$  — длины пробега адсорбированной частицы на торце ступени<sup>53</sup>. При  $h \gg 0,1 \text{ мк}$  измеренная скорость торца ступени асимптотически приближается к постоянному значению, близкому к скорости соответствующей макроскопической грани.

## § 12. И с п а р е н и е \*)

Изложенные молекулярно-кинетические представления о перемещении элементарных ступеней допускают, очевидно, их полное обращение на случай испарения, т. е. отрицательных значений  $\sigma$ . В процессе испарения ступени движутся в обратную сторону, а на дислокациях вместо холмиков образуются углубления. Оставаясь в рамках развитых представлений о роли поверхностной энергии в жизни макроступеней, скорость их

\*) См. также гл. V «Травление».

движения и форму можно получить из (10,4) и (10,5) заменой  $\sigma \rightarrow -\sigma$ . Если, однако, ребро  $BB'$  выпуклого двугранного угла ступени сильно размыто флуктуациями, то отщепление от него элементарных ступеней может не требовать образования зародышей и будет происходить интенсивнее и при меньших  $\sigma$ , чем при росте. Аналогичным образом, источником ступеней при испарении должны служить края кристалла. Экспериментальные доводы в пользу этой гипотезы Хирса и Паунда<sup>54</sup> привел Сирс<sup>55</sup>. Обдувая

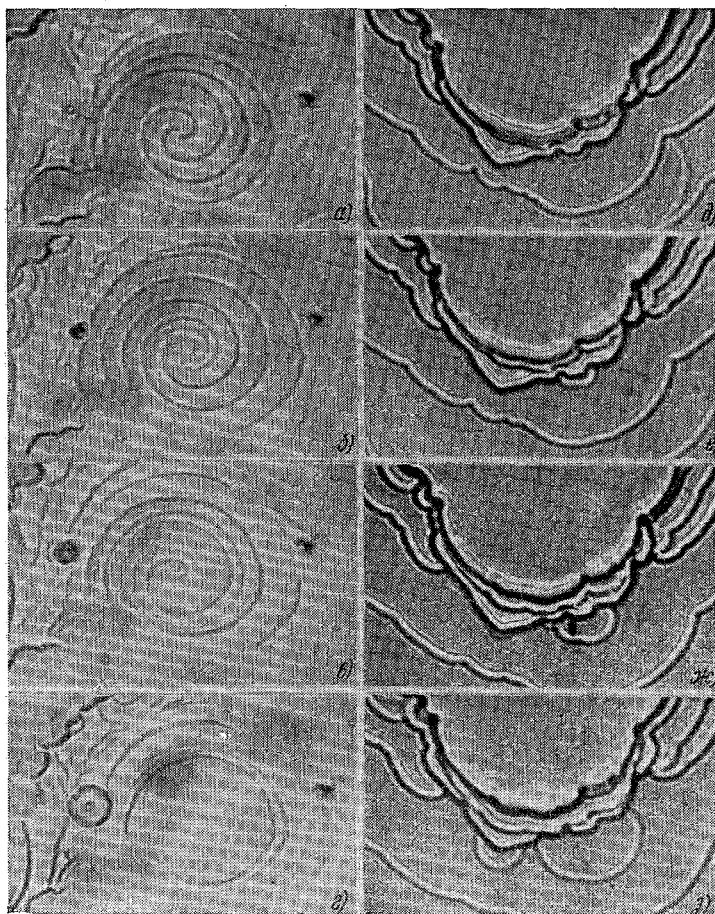


Рис. 13. а)—г) Распад спиральной ступени при возрастании пересыщения. д)—г) Распад слоя с выделением макроскопической ступени (указано стрелками).

край пластинки кристалла пара-толуидина тонкой ( $\sim 1$  мк) струей недосыщенного пара, Сирс<sup>55</sup> констатировал отщепление слоев от этого края, в то время как струя, направленная на центральную часть совершенного кристалла, к его испарению не приводила.

Расстояние между элементарными ступенями на большом удалении от испустившего их края составляет, согласно<sup>54</sup>, величину  $\sim 6\lambda_s$ . Повторить вычисления<sup>54</sup>, касающиеся распределения ступеней вблизи края кристалла, к сожалению, не удалось. Феноменологическую теорию профиля поверхности вблизи ребра при испарении дал без учета поверхностной энергии Франк<sup>56</sup> (см. § 22).

## III. РОСТ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРА И РАСПЛАВА

## § 13. Введение

На практике кристаллы обычно выращиваются из жидкой фазы — раствора или расплава. Кристаллизации в этих условиях посвящено большое количество специальных исследований. Тем не менее, механизм роста из конденсированной фазы, в особенности из расплава, сейчас значительно менее ясен, чем механизм роста из паров.

Скорость роста кристаллов из газовой фазы не лимитируется процессом переноса массы в паре, так как этот перенос происходит достаточно быстро (по крайней мере, в случае чистого пара без примеси постороннего газа). Если питание растущего кристалла затруднено присутствием постороннего газа или растворителя (при росте раствора), то перенос массы в объеме может протекать медленнее, чем диффузия адсорбированных частиц по поверхности кристалла, и его необходимо принимать во внимание. При росте из расплава (а в некоторых случаях и при росте из раствора) нужно рассматривать процессы теплопроводности.

Начнем с рассмотрения роста из раствора. Если весь раствор неподвижен и имеет достаточно большой объем, то лимитировать скорость роста будет диффузионное сопротивление раствора, прямо пропорциональное линейным размерам объема, занятого раствором, и обратно пропорциональное коэффициенту диффузии. Если раствор перемешивается, то чисто диффузионный перенос (без гидродинамического), строго говоря, нигде не имеет места. Однако приближенно можно считать, что тонкий слой жидкости, расположенный на границе с кристаллом, неподвижен, и перенос растворенного вещества через него происходит диффузионным путем.

В первоначальном варианте диффузионной теории роста<sup>57, 58</sup> концентрация раствора непосредственно у поверхности кристалла принималась равной ее равновесному значению для данной температуры. Исходя из такой простейшей изотропной модели, нельзя, однако, объяснить разницу в скоростях роста разных граней. Поэтому в дальнейшем было предположено<sup>59</sup>, что концентрация раствора в пограничном слое вблизи кристалла отлична от равновесного значения, меняется от грани к грани и связана со свойствами этой грани. Еще Бравэ<sup>60</sup> и через пятьдесят лет Ниггли<sup>61</sup> развивали мысль о связи между скоростью роста грани и ее ретикулярной плотностью. Эти взгляды на роль ретикулярной плотности были существенно развиты работами Косселя<sup>3</sup> и Странского<sup>4</sup>, которые проанализировали активность различных атомарных положений на ряде граней кристалла и указали, в частности, на необходимость существования ступеней и изломов для роста кристаллов. Источником ступеней при росте из раствора и расплава, как и при росте из паров, служат либо двумерные зародыши, либо дислокации. Дислокационная модель в случае роста из раствора и использование ее для анализа роста из расплава, обсуждавшиеся Хиллигом и Тернбаллом<sup>62</sup>, приводит, как и для роста из паров, к квадратичной зависимости нормальной скорости роста грани  $V$  от пересыщения или переохлаждения  $\sigma$  при малых значениях этих величин. Такой вывод можно сделать, не рассматривая детально механизм и скорость перемещения каждой ступени (§ 9). Для более последовательного анализа необходимы расчеты температуры и концентрации вблизи ступенчатой поверхности кристалла, которые проводятся в этом параграфе<sup>63</sup>. Учет этих эффектов приводит к такой зависимости  $V(\sigma)$ , которая в довольно широком интервале  $\sigma$  хорошо аппроксимируется функцией  $M\sigma^m$ , где  $m \sim 1,6 \div 1,8$ , а при

больших  $\sigma$  становится линейной, причем соответствующая прямая в плоскости  $(V, \sigma)$  не проходит через начало координат. Расчет диффузионного поля, скорости перемещения, формы торцевой поверхности и устойчивости макроскопических ступеней имеется в § 15.

Развиваемые здесь соображения о росте относятся и к случаю растворения и травления, хотя при этих процессах и возникают некоторые новые эффекты: более интенсивный распад макроскопических ступеней (см. § 12, а также гл. VII), образование зародышей в местах с повышенной энергией.

#### § 14. Перемещение эшелона элементарных ступеней

Рассмотрим перемещение параллельных друг другу элементарных ступеней. Предположим, как и в § 2, что переход вещества в кристаллическую фазу осуществляется только на их торцах, а перенос вещества к сту-

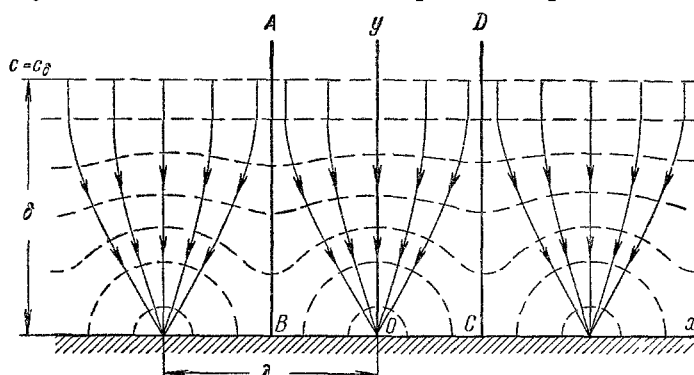


Рис. 14. Диффузионное поле вблизи ступенчатой поверхности растущего кристалла.

Ступени перпендикулярны к плоскости чертежа и пересекают ее в точках  $x=0, \pm\lambda, \pm 2\lambda, \dots, y=0$

пением происходит только путем диффузии в объеме прилегающего к кристаллу неподвижного пограничного слоя толщиной  $\delta$ , т. е. что потоком адсорбированных на кристалле частиц по направлению к ступеням можно пренебречь по сравнению с потоком, идущим непосредственно из раствора. Оценки относительной роли этих потоков<sup>14</sup> не дают, к сожалению, однозначного ответа на вопрос об условиях применимости сделанного предположения. Будем полагать, наконец, скорость перемещения ступеней значительно меньшей характерной скорости диффузии в растворе, т. е.  $D/\delta$ . При коэффициенте диффузии  $D \sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$  и  $\delta \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ см}$  указанное неравенство должно хорошо выполняться.

Обозначим концентрацию раствора на кромке пограничного слоя через  $c_s$ , высоту каждой из ступеней через  $a$ , а расстояние между ними — через  $\lambda$  (рис. 14). Совместим ось  $z$  прямоугольной системы координат с какой-либо из ступеней и ориентируем плоскость  $(x, y)$  так, чтобы она пересекала поверхность кристалла в среднем по оси  $x$ . Так как при решении диффузионной задачи движением ступени можно пренебречь, концентрация раствора  $c(x, y)$  подчиняется уравнению Лапласа  $\Delta c = 0$  всюду в пограничном слое, а на ступени, которой мы припишем форму полуцилиндра радиуса  $a$ , удовлетворяет условию

$$D \frac{\partial c}{\partial r} = \beta (c - c_s) \quad \text{при} \quad r = a \quad (r = \sqrt{x^2 + y^2}). \quad (14,1)$$

Здесь  $\beta$  характеризует скорость обмена частицами между ступенью и раствором. С уменьшением количества изломов на ступени  $\beta$  падает.

На условной границе пограничного слоя, при  $y = \delta$ ,  $c(0, \delta) = c_\delta$ . Поток через контур  $ABOCD$  отсутствует, т. е. на этом контуре  $\frac{\partial c}{\partial n} = 0$  ( $\frac{\partial}{\partial n}$  — производная по нормали к контуру).

Пользуясь конформным отображением полуполосы  $-\lambda/2 \leq x \leq \lambda/2, y > 0$  на верхнюю полуплоскость, получим следующее распределение концентрации раствора при  $-\lambda/2 \leq x \leq \lambda/2$ :

$$c(x, y) = A \ln \sqrt{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} x + \operatorname{sh}^2 \frac{\pi}{\lambda} y} + B, \quad (14,2)$$

где

$$A = \frac{\beta a (c_\delta - c_e)}{D + \beta a \ln \frac{\lambda}{\pi a} \operatorname{sh} \frac{\pi}{\lambda} \delta}, \quad \beta = c_\delta - A \ln \operatorname{sh} \frac{\pi}{\lambda} \delta.$$

Отсюда скорость перемещения элементарных ступеней в эшелоне равна

$$v = \pi \Omega \beta (c - c_e) = \frac{\pi \Omega \beta c_e \sigma}{1 + \frac{\beta a}{D} \ln \frac{\lambda}{\pi a} \operatorname{sh} \frac{\pi}{\lambda} \delta}, \quad (14,3)$$

где пересыщение  $\sigma = \frac{c_\delta - c_e}{c_e}$ , а  $\Omega$  — удельный объем молекулы (атома) в кристалле.

При получении формул (14,2) и, следовательно (14,3), было использовано краевое условие  $c(0, \delta) = c_\delta$ , хотя в действительности нужно было бы ставить краевое условие не только в точке  $(0, \delta)$  плоскости  $(x, y)$ , а на всей прямой  $y = \delta$ . Если, однако,  $\pi \delta \gg \lambda$ , то  $c(x, y)$  при больших  $y$  практически не зависит от  $y$  и использованное условие в точке  $(0, \delta)$  эквивалентно условию на прямой  $y = \delta$ . Если же  $\pi \delta \ll \lambda$ , то, строго говоря, нужно пользоваться конформным отображением не полуполосы, а прямоугольника  $ABCD$  на верхнюю полуплоскость, даваемым интегралом Шварца — Кристоффеля. Однако при  $\pi \delta \ll \lambda$  фактически имеются изолированные друг от друга ступени. Поэтому распределение концентрации вблизи каждой такой ступени можно приближенно описывать формулой

$$c(r) = A \ln r + B,$$

где  $A$  и  $B$  находятся из условий  $c(\delta) = c_\delta$  и (14,1). Тогда  $B = c_\delta - A \ln \delta$ , а значения  $A$  и  $v$  совпадают с выражениями, получающимися из (14,2) и (14,3) при  $\delta/\lambda \rightarrow 0$ .

Изложенные соображения позволяют надеяться, что использование (14,3) при  $\pi \delta \ll \lambda$  вряд ли ведет к большей погрешности, чем физические предположения, сделанные вначале.

## § 15. Нормальная скорость роста

Расстояние  $\lambda$  между ступенями определяется мощностью источника этих ступеней. Если источником служит винтовая дислокация, то ступени будут спиральными. Вдали от центра спирали, когда радиус кривизны ступеней значительно превосходит расстояние между ними, скорость перемещения, как и в случае прямолинейных ступеней, дается формулой (14,3). Вблизи от центра спирали скорость ступеней должна

быть несколько меньше, т. е. уравнение спирали должно учитывать зависимость скорости ступени от расстояния до центра. Однако для выяснения основных особенностей процесса достаточно положить

$$\lambda = 4\pi\sigma_c.$$

Тогда нормальная скорость роста грани, определяемая единичной винтовой дислокацией, равна

$$V = \frac{a}{\lambda} v = \frac{\beta a k T c_e}{4a} \frac{\sigma^2}{1 + \frac{\beta a}{D} \ln \frac{\delta \sigma_c}{a \sigma} \operatorname{sh} \frac{\sigma}{\sigma_c}}, \quad (15,1)$$

где  $\sigma_c = 4\Omega a (kT\delta)^{-1}$ . Произведение  $\beta a$  представляет собой коэффициент «диффузии» частиц вещества кристалла через фазовую границу кристалл—раствор. В качестве грубого приближения можно принять  $\beta a \sim D$ . (В действительности эта величина может быть меньше из-за энтропийных факторов и большей энергии активации для диффузии в частично упорядоченном слое жидкости, непосредственно прилегающем к кристаллу.)

Полагая для качественной оценки  $\Omega = 3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ ,  $a = 3 \cdot 10^2 \text{ эрг/см}^2$ ,  $kT = 5 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}$ ,  $\delta = 7 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ ,  $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ ,  $c_e = 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , получим  $\sigma_c = 10^{-2}$ ,  $\frac{\beta a k T c_e}{4a} = 0,4 \text{ см/сек}$ . График

функции  $\frac{4aV(\sigma)}{\beta a k T c_e}$  для  $\delta = 7 \cdot 10^{-5} \text{ см}$  ( $\sigma_c = 10^{-2}$ ) и  $\delta = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$  ( $\sigma_c = 2 \cdot 10^{-2}$ ) изображен на рис. 15. При весьма малых пересыщениях  $\sigma \ll \sigma_c$ ,  $V \sim \sigma^2$ . В этом

случае образующие спираль ступени далеки друг от друга, их концентрационные поля не перекрываются ( $\pi\delta \ll \lambda$ ), и они не мешают питанию друг друга. С увеличением  $\sigma$  и сближением витков спирали становится почти линейной

$$V = \frac{D\Omega c_e}{\delta} \sigma - \left( 1 + \frac{\beta a}{D} \ln \frac{\sigma_c \delta}{2\sigma a} \right) \frac{D^2 \Omega c_e \sigma_c}{\beta a \delta}. \quad (15,2)$$

Эта прямая не проходит через начало координат, а смещена вниз и пересекает ось  $\sigma$  при  $\sigma = \left( \frac{D}{\beta a} + \ln \frac{\delta \sigma_c}{2a\sigma} \right) \sigma_c$ . Функция  $V(\sigma)$  для  $\sigma_c = 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $\delta = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ , т. е. кривая 1 (рис. 15) с точностью  $\sim 3\%$  на интервале  $0,01 < \sigma < 0,2$  аппроксимируется выражением

$$V(\sigma) = \frac{\beta a k T c_e}{4a} M \sigma^m,$$

где  $M = 400$ ,  $m = 1,65$ . Для других численных значений  $\sigma_c$  и  $\delta$  возможно аналогичное приближение с несколько другими коэффициентами  $M$  и  $m$ .\*).

\*) Условием для определения  $M$  и  $m$  для интервала  $\sigma_1 < \sigma < \sigma_2$  может быть, например, требование наименьшего квадратичного отклонения:

$$\int_{\sigma_1}^{\sigma_2} [V(\sigma) - M\sigma^m]^2 d\sigma = \min.$$

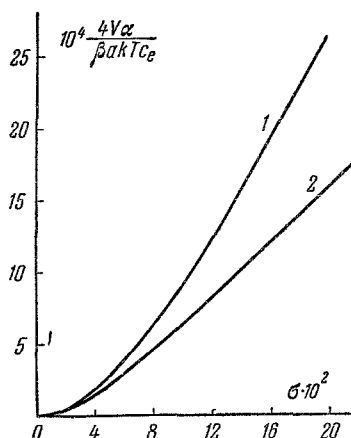


Рис. 15. Зависимость нормальной скорости дислокационного роста из раствора от пересыщения (вектор Бюргерса — единичный, ступень с ростом пересыщения не распадается).

Кривая 1 —  $\delta = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ , кривая 2 —  $\delta = 7 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ .

Показатель  $m$  растет с увеличением  $\sigma_c$  и уменьшением  $\delta$ : чем интенсивнее перемешивание раствора, тем больше область квадратичной зависимости  $V(\sigma)$ .

В принятой модели наклон  $\frac{dV}{d\sigma}$  зависит от ориентации грани только на нелинейном участке. В области же линейной зависимости наклоны прямых  $V(\delta)$  для разных граней должны совпадать (при одинаковых  $\delta$ ). Такая ситуация не должна иметь места, если в процессе роста существенную роль играют частицы, адсорбированные на гранях (гл. II). Поэтому экспериментальные данные по анизотропии скоростей дислокационного роста при различных пересыщениях могли бы оказаться важными для исследования влияния самоадсорбции и поверхностной диффузии на кинетику роста из растворов.

## § 16. Некоторые экспериментальные данные

Имеющиеся эксперименты по определению зависимости скорости роста монокристаллов из раствора подтверждают в ряде случаев существование нелинейного участка в этой зависимости при малых пересыщениях. Об этом говорят, в частности, старые данные Марка<sup>64</sup> и Венка<sup>65</sup>, интерпретировавшиеся авторами, правда, на основании представлений о бимолекулярной реакции. О том же свидетельствует влияние пересыщения на габитус кристалла.

Козловский<sup>66</sup> непосредственно измерял угловую скорость «вращения» спиральной ступени на кристаллах  $\beta$ -метилнафталина, росших из протекавшего над ними спиртового раствора. Пересчет данных Козловского для получения нормальной скорости роста спирального холмика дает  $V \sim \sigma^{1,83}$ . Это хорошо согласуется с характером зависимости, найденной выше.

Несколько иной характер нелинейной зависимости  $V(\sigma)$  получили Даннинг и Олбон<sup>67</sup> для сахарозы и Фоллениус<sup>68</sup> для  $\text{NaClO}_3$ . В работе<sup>67</sup> зависимость  $V(\sigma)$  выражается прямой, которая не проходит через начало координат. При пересыщениях, меньших некоторого критического, рост полностью отсутствует. Аналогичное критическое пересыщение описывает Фоллениус, но согласно<sup>68</sup> дальнейшее возрастание скорости роста от пересыщения идет несколько быстрее, чем линейное.

## § 17. Рост из расплава

Сейчас трудно однозначно ответить на вопрос о строении границы раздела между кристаллом и расплавом. Это строение, во-первых, может быть ступенчатым, вполне аналогичным строению рассмотренной вначале границы кристалл — пар. С другой стороны, для иных кристаллов, ориентаций грани и температур термические флуктуации способны<sup>14, 69, 70</sup>, по-видимому, разрушать плотные грани, делая их шероховатыми в атомном масштабе. Ступеней на этих гранях не будет. Вернее (см.<sup>142</sup>, стр. 304), они будут повсюду, т. е. изломы распределятся равномерно вдоль всей поверхности. Рост таких граней не требует образования зародышей, дислокаций и т. д. и лимитируется только процессами теплопроводности и временами релаксации для усвоения отдельных частиц решеткой кристалла.

Возникновение в процессе роста округлых поверхностей, совпадающих с изотермами, говорит в пользу равномерного распределения изломов по поверхности. В то же время слоистый (спиральный) рост из расплава непосредственно экспериментально наблюдался на кристаллах  $\beta$ -метилнафталина<sup>66</sup> и салола<sup>71</sup>. Ступени на поверхности кристалла после стряхивания расплава наблюдались Графом<sup>72</sup>, Элбаумом и Чалмерсом<sup>73</sup>,

Тиллером<sup>74</sup> (Zn, Cd, Au, Pb, Sn, NaCl). Кроме того, наблюдаемая в ряде экспериментов (см. таблицу на стр. 306) нелинейная зависимость нормальной скорости роста от переохлаждения также свидетельствует о возможности слоистого роста на дислокациях.

Остановимся на кинетике роста поверхностей, не разрушенных тепловыми флуктуациями. Найдем, прежде всего, скорость перемещения эшелона элементарных ступеней. На торцах ступеней, где происходит кристаллизация, должно выполняться условие, сходное с (14,1):

$$\kappa \frac{\partial T}{\partial r} = q\beta_T (T_0 - T), \quad r = a, \quad (17,1)$$

где  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности,  $q$  — скрытая теплота кристаллизации,  $T_0$  — температура плавления. На ступени, граничащей с расплавом, имеется достаточно большая плотность изломов (большая, по крайней мере, чем на ступени, граничащей с паром). Поэтому коэффициент  $\beta_T$ , играющий ту же роль, что и  $\beta$  в гл. II и характеризующий скорость кристаллизации на ступени, в простейшем случае получается из общей теории движения фазовой границы, обладающей достаточным числом активных мест:

$$\beta_T = \frac{Dq}{\Omega l k T_0^4}, \quad (17,2)$$

где  $D \sim \nu l \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right)$  — коэффициент диффузии через потенциальный барьер вблизи торца ступени, имеющий ширину  $l$  см и высоту  $\Delta U$  эрг. Заметим, что аналогичным образом можно получить выражение для коэффициента  $\beta$ , использованного в § 15. Пусть наиболее интенсивный отвод теплоты кристаллизации совершается через кристалл. Это наиболее типично, так как теплопроводность кристаллов, как правило, больше чем на порядок превосходит теплопроводность жидкостей\*). Пусть, далее, градиент температуры в кристалле определяется характерным расстоянием  $\delta$  и  $T(0, \delta) = T_\delta$  (система координат та же, что и в § 14; в случае роста, например, кристаллической пластинки, лежащей на холодильнике, роль  $\delta$  играет толщина пластинки). Вместо введения  $\delta$  при строгом решении задачи, тонкую структуру температурного поля вблизи ступенчатой поверхности нужно рассматривать совместно с макроскопическим распределением температуры во всем кристалле.

Распределение температуры определяется уравнениями того же типа, что и распределение концентрации, исследованное в § 14. Поэтому можно сразу на основании формул (14,3) и (15,1) написать для скорости перемещения эшелона элементарных ступеней и для нормальной скорости роста спирального холмика следующие выражения:

$$v = \pi \Omega \beta_T (T_0 - T) = \frac{\pi \Omega \beta_T (T_0 - T_\delta)}{1 + \frac{\beta_T q a}{\kappa} \ln \frac{\lambda}{\pi a} \operatorname{sh} \frac{\pi}{\lambda} \delta},$$

$$V = \frac{a \beta_T q T_0}{4a} \frac{\sigma^2}{1 + \frac{\beta_T q a}{\kappa} \ln \frac{\delta \sigma_c}{a \sigma} \operatorname{sh} \frac{\sigma}{\sigma_c}}, \quad (17,3)$$

где  $\sigma = \frac{T_0 - T_\delta}{T_0}$ , а  $\sigma_c = 4 \Omega a (q \delta)^{-1}$ . При  $\sigma \gg \sigma_c$  выражение (3,8) можно

\*) Случай отвода теплоты кристаллизации через перемешиваемый расплав (изолированный кристалл в расплаве) вполне аналогичен случаю роста из раствора.

представить в виде

$$V = \frac{a\beta_{Tq}T_0}{4\alpha} \frac{\sigma^2}{1 + \frac{a\beta_{Tq}}{\kappa\sigma_c}\sigma}. \quad (17,3a)$$

Формула Хиллига и Терибалла <sup>62</sup>, полученная в предположении  $\kappa = \infty$ , вытекает из (17,3) с точностью до множителя порядка единицы при  $\frac{a\beta_{Tq}}{\kappa} \rightarrow 0$ . При этом  $V \sim \sigma^2$ . Наоборот, большие значения параметра  $\frac{a\beta_{Tq}}{\kappa}$  ведут к линейной зависимости  $V(\sigma)$ . Поэтому для наблюдения квадратичной зависимости  $V(\sigma)$  нужны, в частности, большие значения теплопроводности вещества  $\kappa$  и малость характерного размера  $\delta$ .

Оценим порядок величины коэффициентов, входящих в (17,2) и (17,3). Полагая, например, для воды  $l \sim a = 3 \cdot 10^{-8}$  см,  $\Omega = 3 \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup>,  $\alpha = 5$  эрг·см<sup>-2</sup>,  $q = 1,4$  ккал·моль<sup>-1</sup>,  $T_0 = 3 \cdot 10^2$  град,  $\kappa = 5 \cdot 10^{-2}$  кал·см<sup>-1</sup>×сек<sup>-1</sup>град<sup>-1</sup>,  $D = 0,5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>сек, получим  $\beta_T = 3 \cdot 10^{22}$  см<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>·град<sup>-1</sup>,  $\frac{a\beta_{Tq}}{\kappa} = 4 \cdot 10^{-5}$ ,  $\frac{a\beta_{Tq}T_0}{4\alpha} = 1,4 \cdot 10^3$  см·сек<sup>-1</sup>,  $\sigma_c = 6 \cdot 10^{-9}$  δ<sup>-1</sup>. Значения того же порядка получаются и для кристаллов с более высокими температурами плавления (например, для олова).

Как и при росте из растворов, функцию  $\frac{4\alpha V(\sigma)}{a\beta_{Tq}T_0}$  можно аппроксимировать выражением  $M\sigma^m$ . Величины  $M$  и  $m$  определяются значениями параметров, содержащихся в (17,3); например, с точностью  $\sim 2-3\%$  в интервале  $10^{-3} < \sigma < 16 \cdot 10^{-3}$   $\frac{4\alpha V(\sigma)}{a\beta_{Tq}T_0} = 0,275\sigma^{1,85}$  при  $\frac{a\beta_{Tq}}{\kappa\sigma_c} = 3 \cdot 10^2$  (для принятых выше числовых значений это отвечает  $\delta \cong 5 \cdot 10^{-2}$  см) и равна  $0,085\sigma^{1,71}$  и  $0,0275\sigma^{1,6}$  для  $\frac{a\beta_{Tq}}{\kappa\sigma_c} = 6 \cdot 10^2$  ( $\delta \cong 10^{-1}$  см) и  $\frac{a\beta_{Tq}}{\kappa\sigma_c} = 12 \cdot 10^2$  ( $\delta \cong 2 \cdot 10^{-1}$  см) соответственно. Из приведенных оценок видно сравнительно слабое влияние величины параметра  $\frac{a\beta_{Tq}}{\kappa\sigma_c} = \frac{a\beta_{Tq}^2\delta}{4\Omega\alpha\kappa}$  на показатель степени  $m$  и его сильная связь с коэффициентом  $M$ .

Полученный характер зависимости скорости роста от переохлаждения удовлетворительно согласуется с рядом данных, сведенных в таблице. Расхождение для воды и салолла ( $m > 2$ ) допустимо связать с большими переохлаждениями, к которым относятся эти экспериментальные данные, и ростом за счет образования зародышей. Уместно, далее, напомнить, что показатель степени при  $\sigma$ , больший 2, наблюдался (§ 11) и при дислокационном росте из п а р о в <sup>23</sup>. Появление такого показателя при росте из р а с п л а в а может иметь те же причины.

В проведенных выше расчетах полностью игнорируется вероятность возникновения плоских зародышей на поверхности кристалла. Между

Т а б л и ц а

Вещество	Эксп зависимость $V(\Delta T)$	
Вода <sup>62</sup> . . . . .	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$\Delta T^{1,7}$
Вода <sup>78</sup> от $-2^\circ$ до $-3,4^\circ$ С	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$\Delta T^{2,9}$
от $-3^\circ$ до $-6,5^\circ$ С	$7,55 \cdot 10^{-2}$	$\Delta T^{2,32}$
Глицерин <sup>79</sup> . . . . .	$8 \cdot 10^{-6}$	$\Delta T^{1,7}$
Салол <sup>80</sup> ( $\Delta T \leq 6^\circ$ ) . . .	$4 \cdot 10^{-4}$	$\Delta T^{1,7}$
Салол <sup>80</sup> ( $\Delta T \geq 6^\circ$ ) . . .	$1,56 \cdot 10^{-5}$	$\Delta T^{2,3}$
Олово <sup>81</sup> . . . . .	$7 \cdot 10^{-1}$	$\Delta T^{1,8}$
Фосфор <sup>82,83</sup> . . . . .	1.0	$\Delta T^{1,7}$

тем эта вероятность может оказаться значительной ввиду малости поверхностной энергии на границе кристалла и расплава. В частности, Хиллиг<sup>77</sup> экспериментально получил зависимость скорости роста льда от переохлаждения, вытекающую из механизма образования плоских зародышей.

Коэффициент  $M$ , совпадающий по порядку величины с экспериментально определенными, получен для глицерина и салолла. Величина  $D$  (17,2) коэффициента диффузии через потенциальный барьер у границы полагалась равной коэффициенту самодиффузии в расплаве и находилась из данных о вязкости. Указанное предположение, по мнению авторов, могло быть причиной заниженных (на 1—3 порядка) значений вычисленных величин  $M$  для воды, олова и фосфора по сравнению с экспериментальными. Более важной причиной является, по-видимому, несовершенство поверхности быстрорастущих Pb, Sn, H<sub>2</sub>O.

#### § 18. Диффузионное поле и скорость перемещения макроскопической ступени

Чтобы определить скорость перемещения и форму макроскопической ступени при росте из раствора, нужно прежде всего определить распределение концентрации раствора над ступенью. Решение этой задачи в стационарном приближении с точностью до аддитивной и мультипликативной постоянных было получено Зегером<sup>84</sup>. Согласно<sup>84</sup> концентрация  $c(x, y)$  удовлетворяет уравнению Лапласа  $\Delta c = 0$ , а макроскопическая ступень имеет профиль, изображенный на рис. 16. Торце  $BC$  представляет собой сток для растворенных частиц и на нем поток  $D \frac{\partial c}{\partial y} = j = \text{const.}$

На других поверхностях  $\frac{\partial c}{\partial n} = 0$ . Отображая конформно верхнюю левую часть комплексной плоскости  $z = x + iy$  на верхнюю половину плоскости  $\xi = \xi + i\eta$  с помощью интеграла Шварца — Кристоффеля

$$z = \frac{h}{2\varphi_0} \int_0^{\xi} \left( \frac{1+t}{1-t} \right)^{\varphi_0/\pi} dt,$$

можно получить:

$$c(\xi, \eta) = \frac{jh}{2\pi\varphi_0 D} \int_{-1}^{+1} \left( \frac{1+u}{1-u} \right)^{\varphi_0/\pi} \ln \sqrt{(\xi-u)^2 + \eta^2} du + R. \quad (18,1)$$

Не известные пока постоянные  $R$  и  $j$ , последняя из которых пропорциональна скорости перемещения ступени, легко найти для эшелона параллельных макроскопических ступеней, отстоящих друг от друга на расстоянии  $\lambda \gg 2s_0 = 2h \sin \varphi_0$ . При  $\delta > \sqrt{x^2 + y^2} > s_0$  диффузионное поле каждой ступени совпадает с полем линейного источника мощности  $2js_0$ , а  $c(0, \delta) = c_\delta$ . Такое же распределение концентрации дает формула (18,1). Приравнявая коэффициенты получающихся выражений, имеем

$$R = c_\delta - \frac{2js_0}{\pi D} \ln \frac{2\varphi_0 \lambda}{\pi h} \operatorname{sh} \frac{\pi}{\lambda} \delta. \quad (18,2)$$

При стационарном перемещении ступени в условиях малого пересыщения

$$j = \beta (c(x, 0) - c_e) = \frac{V}{\Omega} \sin \varphi_0. \quad (18,3)$$

Равновесная концентрация раствора (см. § 2)

$$c_e = c_{e0} + \frac{c_{e0}\Omega}{kT} \frac{\partial^2 F}{\partial p^2} \Big|_{p=p_0=\operatorname{tg} \varphi_0} \frac{dp}{dx} \equiv c_{e0} + E \frac{d\xi}{dx} \frac{dp}{d\xi}. \quad (18,4)$$

Равенства (18,3), (18,4) и (18,1) определяют дифференциальное уравнение первого порядка для  $p(\xi)$ . Два крайних условия  $p(\pm 1) = p_0$  позволяют найти его постоянную интегрирования и величину  $V_t$ . Вычисляемое таким путем отклонение профиля торца  $BC$  от прямолинейного (пунктир на рис. 16) пропорционально пересыщению  $\sigma$ . Учет соответствующего искажения диффузионного поля\*) ступени вносит, следовательно, малую поправку  $\sim \sigma^2$ . Итак,

$$p(\xi) = p_0 + \frac{ih^2}{4\pi\Phi_0^2 DE} \int_{-1}^{\xi} \int_{-1}^{+1} \left(\frac{1+w}{1-w}\right)^{\frac{\Phi_0}{\pi}} \left(\frac{1+u}{1-u}\right)^{\frac{\Phi_0}{\pi}} \ln|w-u| du dw + \\ + \frac{h}{2\Phi_0 E} \left[ (c_\delta - c_e) - \frac{i}{\beta} - \frac{2js_0}{\pi D} \ln \frac{2\Phi_0 \lambda}{\pi h} \operatorname{sh} \frac{\pi}{\lambda} \delta \right] \int_{-1}^{\xi} \left(\frac{1+u}{1-u}\right)^{\frac{\Phi_0}{\pi}} du. \quad (18,5)$$

Скорость перемещения ступени (в эшелоне)

$$V_t = f(h, \delta, \lambda) \Omega \beta (c_\delta - c_e),$$

где

$$f(h, \delta, \lambda) = \frac{\sec \Phi_0}{1 + \frac{\beta h}{\pi D \sin \Phi_0} \ln \frac{2\Phi_0 \lambda}{\pi h} \operatorname{sh} \frac{\pi}{\lambda} \delta + \frac{\beta h \sin \Phi_0}{4\pi\Phi_0^2 D} K(\Phi_0)}, \quad (18,6)$$

$$K(\Phi_0) = \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \left(\frac{1+w}{1-w}\right)^{\frac{\Phi_0}{\pi}} \left(\frac{1+u}{1-u}\right)^{\frac{\Phi_0}{\pi}} \ln|w-u| du dw.$$

Поверхностная энергия входит в выражение для  $V_t$  не иначе, как через угол  $\Phi_0$ , и потому от ее абсолютной величины скорость  $V_t$  не зависит.

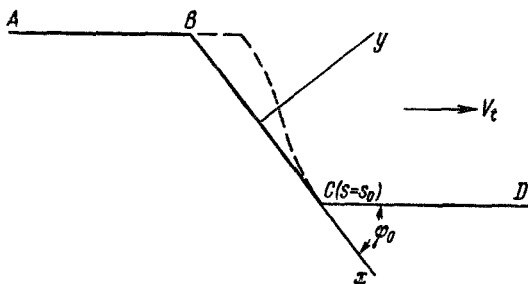


Рис. 16. Профиль макроскопической ступени. Штриховая линия показывает характер изменения профиля неплотнотупакованного торца при росте из раствора.

Если  $\beta a \sim D$ , то второй, третий и четвертый члены в знаменателе  $f$ , как правило, значительно больше единицы. Поэтому согласно (3,14) скорость перемещения ступени убывает с ее высотой  $\sim 1/h$ .

Форма неплотнотупакованного торца описывается довольно сложной функцией (18,5). Упрощая задачу и принимая линейное возрастание концентрации раствора от  $B$  к  $C$ , получим таким же путем, как (18,5) и (18,6),

что при небольших пересыщениях функция  $\phi(s)$  имеет вид параболы  $\beta$  на рис. 10.

Соответствующий профиль ступени схематически изображен пунктиром на рис. 16. Если критерий устойчивости макроступени (10,8), связанный с поверхностной энергией, нарушается при  $p = p_0 + p_c$ , то все ступени, для которых

$$h > \text{const} + [(p_c - p_0) \sigma]^{-1/2},$$

должны распадаться.

Распад, как ясно из рис. 16, должен происходить с образованием нависшего над поверхностью слоя, а не с выделением более низкой макро-

\*) Влияние перераспределения температуры при случайном нарушении формы плоской поверхности на ее устойчивость рассматривалось Темкиным<sup>99</sup> и др.

скопической ступени, как при росте из паров (§ 10). Этот вывод есть прямое следствие пренебрежения потоком адсорбированных на поверхности частиц и питания торца ступени только через диффузию в объеме, которая, очевидно, обеспечивает более высокую концентрацию раствора вблизи выпуклого угла  $B$ , чем вблизи входящего угла  $C$  (рис. 16). Такое распределение не только не вызывает выделения макроступеней, но и способствует устойчивости исходной ступени, правда, по отношению к не слишком большим вариациям ее формы, сохраняющим основной характер кривой  $\phi(s)$ . В принятой модели распад с выделением более низких ступеней может иметь место, но это будет результат либо образования зародышей во входящем углу  $C$  (§ 10), либо каких-нибудь других кинетических причин.

#### IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСТУЩЕГО КРИСТАЛЛА С ПРИМЕСЯМИ

Взаимодействие растущих кристаллов с примесями приводит, как известно, к целому ряду явлений: изменению скорости роста, захвату примесей, образованию дефектов в кристаллах (внутренних напряжений, дислокаций, микро- и макровключений и т. д.). Некоторые из них обсуждаются в настоящем параграфе. Все рассмотрение, как и раньше, проводится на основе представлений о послойном росте кристаллов, осуществляющемся за счет движений ступеней.

В начале обсуждаются два из возможных механизма роста кристалла примесями при слоистом росте из различных фаз. Далее исследуются условия равновесного и неравновесного захвата примесей и вычисляется коэффициент неравновесного захвата примесей, зависящий как от скорости роста и ориентации растущей грани (секториальное строение кристаллов<sup>85</sup>), так и от высоты ступеней, за счет перемещения которых осуществляется рост кристалла. Чем больше средняя высота ступеней, перемещающихся по грани, тем при той же скорости роста сильнее отличается коэффициент захвата от равновесного значения.

#### § 19. Влияние примесей на скорость роста

Примесь, как правило, снижает скорость роста. Наиболее сильное воздействие оказывают органические вещества, обладающие большими молекулами<sup>86, 87</sup>. Существенное снижение скорости роста наблюдается уже при наличии одной такой молекулы на  $10^4$ — $10^6$  молекул раствора. Важная особенность примесей этого типа состоит в их неспособности (по крайней мере в малых концентрациях) заметно влиять на скорость растворения кристаллов. Другим сортом примесей, также действующих в весьма малых количествах, являются некоторые неорганические ионы. Например, ион  $\text{Fe}^{3+}$  при молярной концентрации  $\sim 10^{-6}$  снижает примерно на порядок как скорость роста, так и скорость растворения кристаллов<sup>88</sup>  $\text{LiF}$ . Известно, далее, что добавление в раствор  $\sim 0,02\%$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  снижает вчетверо скорость роста октаэдрической грани кристаллов  $\text{NaClO}_3$  и вдвое — скорость роста грани куба<sup>89</sup>.

Немногочисленные опыты по увеличению скорости роста<sup>90, 91</sup> объясняются либо каталитическим действием примеси<sup>90, 91</sup>, либо снижением поверхностной энергии, уменьшением размеров критического зародыша и повышением вероятности образования зародышей<sup>92—94</sup>.

Действие примесей, снижающих скорость роста, вызывается прежде всего их адсорбцией на поверхности и в активных местах роста. Теория адсорбции частиц примеси в кристаллографически различных положениях на поверхности, влияния адсорбции на поверхностную энергию и вероятности образования зародышей развивалась и развивается школой

Странского — Каишева<sup>4-9, 92, 93, 95, 96</sup>. Не останавливаясь подробно на энергетической стороне дела, мы остановимся на основных кинетических эффектах.

а) *Сильно адсорбирующиеся примеси, захватываемые кристаллом при росте*<sup>87</sup>. Пусть на поверхности кристалла имеются прочно адсорбированные большие (органические) молекулы. Ступени в процессе роста задерживаются в точках соприкосновения с этими молекулами и вынуждены, следовательно, «просачиваться» через образуемый примесью «частокол» на поверхности. Все частицы примеси захватываются кристаллом при движении ступеней, а на смену этим частицам на поверхность только что отложившихся слоев поступают из материнской среды новые молекулы примеси. Если  $\varrho_c$  — радиус кривизны критического зародыша,  $a$  — высота ступеней, а  $J_i$  — поток примеси на растущую поверхность, то рост в присутствии примесей идет только при таких пересыщениях, когда нормальная скорость роста без примесей

$$V > 14a\varrho_c^2 J_i.$$

Иначе говоря, если  $\varrho_c \sim \sigma^{-1}$ ,  $V \sim \sigma^m$ , то рост в присутствии примесей происходит лишь при пересыщениях

$$\sigma > \sigma^* = \text{const} \cdot J_i^{\frac{1}{2+m}}. \quad (19,1)$$

Критическое пересыщение (19,1) таково, что диаметр соответствующего ему критического зародыша больше или равен среднему расстоянию между адсорбированными частицами, сквозь которые в этом случае ступень «просочиться» не может.

Обсуждаемая модель Кабреры и Вермили<sup>87</sup> должна давать правильные результаты также для скорости роста кристаллов в пористой среде (например, в геле), когда характерный размер пор сравним с диаметром критического зародыша.

Примесь тормозит движение элементарных ступеней, высота которых сравнима с высотами адсорбированных молекул этой примеси. Чем выше ступень, тем меньшее влияние окажут на нее эти молекулы. Поэтому влияние примесей на нормальную скорость роста должно зависеть, в частности, от средней высоты ступеней.

Выражение (19,1) справедливо, когда время релаксации  $\tau$ , необходимое для установления на поверхности равновесной концентрации примеси, мало по сравнению со временем  $h/V$ , проходящим между отложением последующих слоев. Следовательно, если  $V \sim 10^{-3} - 10^{-4}$  см/сек,  $h \sim 10^{-7}$  см, то при  $\tau \geq 10^{-3} - 10^{-4}$  сек нужно учитывать зависимость  $J_i$  от скорости роста грани (ср. <sup>56</sup>).

б) *Примеси, отравляющие изломы*. Когда адсорбированные частицы примеси имеют малое время жизни на поверхности, рассмотренный выше механизм не должен быть существенным. В этом случае большую роль должно играть отравление примесями активных мест роста (изломов). Схематически адсорбция частиц примеси на поверхности, ступени и в изломах изображена на рис. 17 (положения 5, 2 и 3). Если примесь плохо захватывается кристаллом при росте, то присоединение новых частиц к кристаллу в отравленных изломах следует считать практически невозможным. Полагая изломы равномерно распределенными по поверхности и полагая нормальную скорость роста  $V$  пропорциональной числу свободных от примеси активных мест, Близнаков<sup>96</sup> получил зависимость  $V$  от концентрации примеси  $c_i$  в виде

$$V(c_i) = V(0) - [V(0) - V(\infty)] \frac{c_i}{c_i + 1} \quad (19,2)$$

где множитель  $\frac{c_i}{c_i+B}$  есть часть активных мест, занятая примесью (изотерма адсорбции Лэнгмюра).

В действительности изломы распределены по поверхности не равномерно, а сосредоточены на ступенях. С точки зрения диффузии кристаллизующегося вещества, истинное распределение изломов качественно эквивалентно равномерному, только если расстояние между ступенями  $\lambda$  много меньше характерных диффузионных параметров ( $\lambda_s$  в гл. II,  $\delta$  в гл. III) или если расстояние между свободными от примесей изломами  $\lambda_0(c_i) > \lambda$ . Первое из упомянутых условий выполняется для роста на дислокациях лишь при больших пересыщениях и линейной зависимости  $V(\sigma)$ , а второе — при очень больших концентрациях примеси. Ниже мы будем пользоваться распределением изломов на ступенях<sup>97</sup>.

Плотность незанятых примесью изломов  $\lambda_0^{-1}$  легко получить тем же путем, что и плотность изломов на чистой ступени (гл. II, § 6). Для кристалла, граничащего с идеальным газом примеси:

$$\begin{aligned} \lambda_0(P_i) = \frac{a}{2} \left\{ 2 + \exp\left(\frac{\omega_1}{kT}\right) + \right. \\ \left. + \frac{P_i (kT)^{1/2}}{(2\pi m)^{3/2} v^3} \left( \exp \frac{\omega_r + \omega_1 - \omega_3}{kT} + \right. \right. \\ \left. \left. + \exp \frac{\omega_r + \omega_1 - \omega_r}{kT} \right) \right\} \equiv \\ \equiv \lambda_0(0) + \xi_r P_i, \quad (19,3) \end{aligned}$$

где  $P_i$  — парциальное давление газа примеси,  $m$  — масса частицы примеси,  $v$  ( $\sim 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ ) — частота ее колебаний в состоянии адсорбции,  $\omega_r$  — энергия частицы в газовой фазе,  $\omega_2$  — ее энергия в положении адсорбции на ступени (положение 2, рис. 17),  $\omega_1$  — энергия свободного излома,  $\omega_3$  — энергия излома, занятого примесью. Если энергия адсорбции в изломе, равная  $\omega_r + \omega_1 - \omega_3 = 0,5 \text{ эв}$  ( $\sim 12 \text{ ккал/моль}$ ),  $T = 300^\circ \text{ К}$ ,  $m = 50 \cdot 1,6 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ , то  $\xi_r = 10^{-2} \cdot a \text{ бар}^{-1}$ . Следовательно, при давлениях примеси порядка  $\text{мм рт. ст.}$  большинство изломов должно быть отравлено.

Аналогичным образом, в случае окружающего кристалл идеального раствора примеси с концентрацией  $c_i$ , получим:

$$\lambda_0(c_i) = \lambda_0(0) + \xi_r c_i. \quad (19,4)$$

Здесь коэффициент  $\xi_r = \frac{a}{2\Omega v^3} \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{3/2} \exp \frac{\omega_r + \omega_1 - \omega_3}{kT}$ ,  $\Omega$  — молекулярный объем раствора,  $\omega_r$  — энергия частицы примеси в растворе, а  $v$  — частота ее колебаний в состоянии адсорбции. Приняв для оценки  $\omega_r + \omega_1 - \omega_3 \sim 0,4 \text{ эв}$  ( $\sim 10 \text{ ккал/моль}$ ),  $v \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ , получим  $\xi_r \sim 10^4 a$ , т. е. концентрации примеси  $\sim 10^{-3}$  достаточно для сильного увеличения расстояний между соседними свободными изломами. Приведенные выражения для постоянных  $\xi_r$  и  $\xi_p$  являются приближенными, а их величины очень сильно зависят от энергии адсорбции, температуры, частоты колебаний и массы частицы примеси. Поэтому приведенные выше оценки носят ориентировочный характер и указывают лишь на принципиальную возможность эффекта отравления ступеней.

Выясним теперь характер зависимости тангенциальной и нормальной скорости роста из паров от концентрации примесей. Эта зависимость

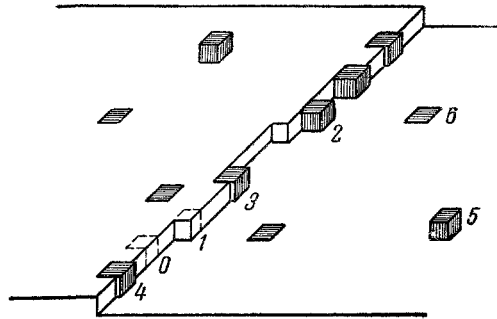


Рис. 17. Частицы примеси (темные кубики) на поверхности кристалла:

2 — адсорбированные на ступени, 3 — в изломе, 5 — на поверхности, 4 — частица в ступени, 6 — в поверхностном слое, 0 и 1 — частицы кристалла.

входят, очевидно, через коэффициент  $\beta$ . В случае малой плотности изломов можно принять \*)

$$\beta = \frac{\beta_1}{\lambda_0}. \quad (19,5)$$

Подставляя в таком виде  $\beta$  в (7,9) и (9,2) и пользуясь для  $\lambda_0$  формулой (19,3), получим тангенциальную и нормальную скорости роста как функции парциального давления газа примеси. Последняя зависимость построена на рис. 18 для  $\frac{2\lambda_s}{\beta\tau_s} = \frac{2\lambda_s\lambda_0(0)}{a^2\tau_s} = 1$ , т. е.  $\lambda_0(0) = 4a$ ,  $\frac{W}{kT} = 24$ ,  $\nu\tau = 50$  ( $\tau$  — время релаксации, см. § 7),  $\xi_r = 10^{-2} \cdot a \text{ бар}^{-1}$ . Если допустить возможность роста даже полностью отравленной ступени<sup>96, 94</sup>, то при  $P_i \rightarrow \infty$  скорость  $V$  должна стремиться к конечному пределу, как и в (19,2) при  $c_i \rightarrow \infty$ . Зависимость (19,2), к которой близка изображенная

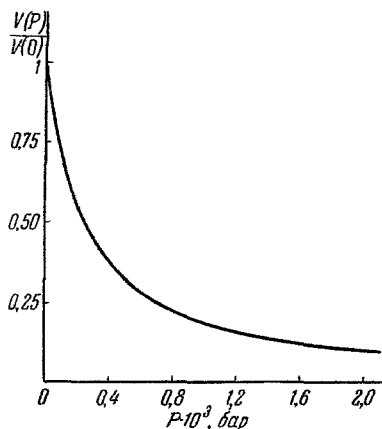


Рис. 18. Зависимость нормальной скорости дислокационного роста от давления газа примеси.

на рис. 18, наблюдалась Близнаковым<sup>96</sup> для роста из раствора. Уменьшая величину  $\beta$ , примесь должна не только снижать нормальную скорость роста  $V$ , но и расширять нелинейный участок на кривой  $V(\sigma)$ . Этот эффект иллюстрируется рис. 8. Кривая 2, построенная для меньшего значения  $\beta$ , может рассматриваться как зависимость  $V(\sigma)$  в присутствии примесей.

Энергия адсорбции примеси на ступенях, вообще говоря, зависит от их ориентации. Поэтому вместе с анизотропией  $\lambda_0(P_i)$ , в присутствии примеси следует ожидать появления анизотропии скорости перемещения ступени, проявляющейся в отклонении формы ступени от круговой и, в частности, в полигонизации ступеней. Эффективность действия примесей должна сильно зависеть от температуры (см. (19,3)).

Адсорбция примеси на ступени снижает поверхностную энергию  $\alpha$  ее торца и потому согласно (9,2), (15,1) и (17,3) должна действовать в сторону увеличения скорости роста на дислокации<sup>94, 96</sup>. Падение  $\alpha$  повышает вероятность возникновения зародышей и скорость роста совершенной грани. Последний эффект экспериментально наблюдался Сирсом<sup>94</sup>.

Адсорбируясь на изломах ступени, находящейся в контакте с раствором, примесь снижает величину  $\beta$  согласно формулам (19,5) и (19,4). Поэтому характер зависимости нормальной скорости роста из раствора от концентрации примесей и влияние примеси на вид функции  $V(\sigma)$  будут такими же, как и при росте из газовой фазы. Ступень при своем движении отталивает примесь и становится линейным источником ее. Когда кристалл растет очень медленно, концентрацию примеси  $c_i$  вблизи ступени допустимо отождествлять с ее средней концентрацией в растворе. Если же скорость роста превосходит скорость диффузии примеси в растворе, то ее концентрация вблизи ступеней станет больше значения в объеме. Расчет диффузионного поля примесей над эшелонами элементарных и макро-

\*) Подробные расчеты зависимости  $v(\lambda_0)$  выполнены в<sup>14</sup>. Однако ввиду некорректности использованного там краевого условия на ступени (7,5) результаты<sup>14</sup> могут быть правильными только качественно.

скопических ступеней можно в простейших случаях выполнить так же, как и в § 14—15.

Отравление примесями изломов на ступени происходит как на растущем, так и на испаряющемся (растворяющемся) кристалле. Поэтому влияние примеси рассмотренного типа на скорость испарения должно описываться теми же формулами, что и при росте.

При стационарном движении макроскопической ступени концентрация отталкиваемой кристаллом примеси вблизи входящего угла  $CC'$  (см. рис. 9) больше, чем вблизи  $BB'$ . Если примесь тормозит рост, то такое ее распределение должно, очевидно, способствовать устойчивости макроступени. В случае роста из расплава распределенная указанным образом примесь сильнее снижает температуру плавления в лучше охлаждаемой области около  $CC'$  и слабее — в более нагретой части вблизи  $BB'$ , т. е. также препятствует распаду макроступени<sup>75</sup>. Отсутствие в настоящее время решения задачи о совместном распределении примеси и температуры вблизи макроступени может быть выполнено с помощью использованного выше метода конформного отображения.

## § 20. Неравновесный захват примеси при росте кристалла

Пусть в системе кристалл — среда имеется некоторое количество примеси. Концентрации этой примеси в кристалле  $c_k$  и среде  $c_L$  в условиях равновесия связаны диаграммой состояния. Отношение  $c_k/c_L = k_0$  называется (равновесным) коэффициентом распределения (захвата). Если кристалл растет достаточно медленно, то концентрация примеси в нем определяется равновесным коэффициентом захвата и тем значением  $c_L^*$ , которое установится в среде на границе раздела. При  $k_0 < 1$  (кристалл отталкивает примесь) величина  $c_L^*$  будет тем больше, чем больше скорость роста. Поэтому эффективно коэффициент равновесного захвата увеличивается со скоростью роста. Строгие расчеты распределения примеси в среде, макроскопического распределения температуры и связанных с ними явлений проведены для различных случаев в работах Любова и его сотрудников<sup>98,99</sup>, Иванцова<sup>100,101</sup>, Тиллера, Чалмерса<sup>102, 103, 104</sup> и др. Не останавливаясь на результатах этого важного феноменологического направления, сосредоточим внимание на элементарных процессах неравновесного захвата примесей\*)<sup>105</sup>.

Упомянутая выше равновесная концентрация примеси не постоянна вдоль кристалла, так как ее величина вблизи поверхности отлична от значения в объеме. Приближенно равновесную концентрацию можно характеризовать тремя величинами: концентрацией в объеме кристалла  $c_v$ , концентрацией в его поверхностном слое (положение 6, рис. 17)  $c_s$  и концентрацией в ступенях  $c_E$  (положение 4, рис. 17). Эти величины, определяемые теплотами и энтропиями трех-, двух- и одномерных твердых растворов, могут существенно (в несколько раз) отличаться друг от друга<sup>105</sup>. Концентрации  $c_s$  и  $c_E$  зависят от кристаллографической ориентации поверхности и ступени.

Времена релаксации, необходимые для установления равновесия в трех рассматриваемых «фазах» (трехмерной, двумерной и одномерной) тоже различны. Самым большим временем релаксации обладает

\*) «Элементарными процессами» мы называем микроявления, протекающие в окружающем границу раздела макроскопическом слое толщиной порядка характерных размеров неоднородности поверхности (например, расстояния между ступенями, их высоты и т. д.).

трехмерный объем, а самым малым — одномерный (релаксация совершается путем диффузии в кристалле).

Если кристалл растет очень медленно, то концентрации примеси во всех трех «фазах» равновесны. При больших скоростях роста равновесие в объеме не устанавливается, но имеет место в поверхностном слое и ступенях или только в ступенях. Однако каждый поверхностный слой вскоре становится объемным, а потому концентрация содержащейся в нем примеси перестает быть равновесной. То же самое справедливо и в отношении цепочки или полосы атомов, образующих торец ступени. При еще больших скоростях не достигается ни одна из трех указанных выше равновесных концентраций ( $c_V$ ,  $c_S$  и  $c_E$ ). Поэтому при отложении на поверхности кристалла новых слоев вещества (например, за счет движения ступеней) концентрация примеси в этих слоях, вообще говоря, не будет равновесной, и начнется диффузия примеси из кристалла (или в кристалл). Если обозначить толщину нового отложившегося слоя через  $h$ , а коэффициент диффузии примеси в кристалле через  $D_i$ , то скорость диффузии имеет порядок  $D_i/h$ . Когда  $D_i/h$  значительно превышает нормальную скорость роста кристалла  $V$ , захват примеси может остаться равновесным. Если же  $D_i/h \lesssim V$ , то содержание примеси в кристалле будет отлично от равновесного.

Для германия при температурах  $\sim 900^\circ \text{C}$  коэффициент диффузии примесей элементов III и V групп составляет  $10^{-9} - 10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Следовательно, при  $h \sim 10^{-7} - 10^{-6} \text{ см}$  отношение  $D_i/h \sim 10^{-2} - 10^{-6} \text{ см/сек}$ , т. е. даже при таких сравнительно высоких температурах захват примеси не может считаться равновесным уже для скоростей  $V \gtrsim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ см/сек}$ . Коэффициент диффузии экспоненциально падает с температурой. Поэтому захват примеси при более низких температурах и обычных скоростях выращивания (например, из раствора при  $V \sim 10^{-5} - 10^{-6} \text{ см/сек}$ ) заведомо не является равновесным. В качестве примера неравновесного захвата примеси нужно, конечно, указать давно и хорошо известное секториальное строение кристаллов (фигуры «песочных часов») <sup>85, 139</sup>. Неравновесный захват примеси кристаллами германия и кремния, росших из расплава, был, по-видимому, обнаружен в 1953 г. Холлом <sup>106</sup>. Он установил зависимость коэффициента захвата от скорости роста и от индексов граней. Последняя из этих зависимостей вряд ли может быть истолкована, если ограничиться рассмотрением диффузии в жидкой фазе.

Найдем коэффициент неравновесного захвата в том случае, когда диффузия в твердой фазе существенна ( $D_i/h \sim V$ ). Будем полагать, что кристалл растет за счет последовательного отложения на его поверхности через равные промежутки времени слоев одинаковой толщины, а скорость перемещения ступеней, которыми оканчиваются эти слои, бесконечно велика (по сравнению со скоростью диффузии). Коэффициент захвата примесей ступенями считаем заданным. Пусть  $c(x, t)$  — концентрация примеси в кристалле,  $c_0(x)$  — ее равновесное значение,  $c_1$  — начальная концентрация в новом слое,  $u(x, t) \equiv c(x, t) - c_0(x)$ . Тогда в течение промежутка времени между отложениями последующих слоев, т. е. при  $0 < t < \tau_h = h/V$ , распределение примеси в кристалле описывается решением следующей краевой задачи:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (20,1)$$

$$b \frac{\partial u}{\partial x} = u,$$

$$u(x, 0) = \begin{cases} c_1 - c_0(x), & 0 < x < h, \\ u(x - h, \tau_h) + c_0(x - h) - c_0(x), & x > h \end{cases}$$

Если  $D_i^*$  — коэффициент диффузии примеси через фазовую границу шириной  $\sim a$ , то длина  $b \sim \frac{D_i}{D_i^*} a < a$ , так как диффузия через поверхность раздела идет легче диффузии в объеме твердой фазы и  $D_i^* > D_i$ .

В качестве приближения к истинному равновесному распределению примеси в кристалле примем следующую функцию:

$$c_0(x) = \begin{cases} c_S & 0 < x < l, \\ c_V & x > l, \end{cases}$$

где  $l$  — толщина приповерхностного слоя, в котором равновесная концентрация примеси  $c_S$  отличается от равновесной концентрации  $c_V$  в объеме ( $l$  имеет порядок величины межатомного расстояния). Положим, далее, что к моменту отложения каждого нового слоя в кристалле устанавливается постоянное значение  $u(x, \tau) = u_K$ . Тогда (рис. 19):

$$u(x, 0) = \begin{cases} c_1 - c_S & 0 < x < l, \\ c_1 - c_V & l < x < h, \\ u_K + c_S - c_V & h < x < h + l, \\ u_K & x > h + l. \end{cases} \quad (20,2)$$

Для определения неизвестной постоянной  $u_K$  воспользуемся следующим рассуждением. При отложении нового слоя толщиной  $h$  в кристалл попадает примесь в количестве  $c_1 h$ . За время  $\tau_h$  из кристалла выходит примесь в количестве

$$- D_i \int_0^{\tau_h} \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x=0} dt. \text{ С другой стороны, согласно определению } u_K, \text{ изменение количества примеси в кристалле за время от } t=0 \text{ до } t=\tau_h \text{ равно}$$

$$\int_0^{\infty} [u_K + c_0(x)] dx - \int_h^{\infty} [u_K + c_0(x-h)] dx = (u_K + c_V) h.$$

Следовательно,

$$c_1 h - D_i \int_0^{\tau_h} \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x=0} dt = (u_K + c_V) h.$$

Подставляя в это выражение функцию  $u(x, t)$ , являющуюся решением задачи (20,1) — (20,2), можно получить выражение  $u_K$ . Коэффициент захвата примеси  $k$  определится после этого, как отношение средней концентрации примеси в кристалле  $u_K + c_V$  к концентрации примеси  $c_L$  в жидкой фазе на границе раздела. Вводя обозначения:  $k_S = \frac{c_S}{c_L}$ ,  $k_1 = \frac{c_1}{c_L}$ , получим следующее выражение для коэффициента захвата:

$$k = \frac{g(l) + g(h) - g(h+l)}{h + g(h)} k_0 + \frac{g(0) + g(h+l) - g(l)}{h + g(h)} k_S + \frac{h - g(0) - g(h)}{h + g(h)} k_1, \quad (20,3)$$

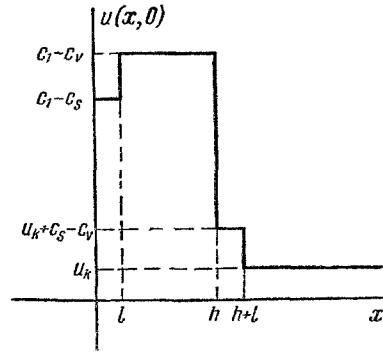


Рис. 19. Распределение примеси вблизи поверхности кристалла тотчас после отложения на ней нового слоя толщиной  $h$ .

Величина  $l$  — толщина приповерхностного слоя, где равновесная концентрация примеси отлична от значения в объеме.

где

$$g(\Delta) = b \exp\left(-\frac{\Delta^2}{4D_i\tau_h}\right) \exp\left(\frac{\Delta}{2\sqrt{D_i\tau_h}} + b^{-1}\sqrt{D_i\tau_h}\right) \times \\ \times \operatorname{erfc}\left(\frac{\Delta}{\sqrt{2D_i\tau_h}} - b\sqrt{D_i\tau_h}\right) - (\Delta + b) \operatorname{erfc}\left(\frac{\Delta}{2\sqrt{D_i\tau_h}}\right) + \\ + 2\sqrt{\frac{D_i\tau_h}{\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta^2}{4D_i\tau_h}\right)$$

Формулу (20,3) можно упростить в двух предельных случаях большой и малой нормальной скорости роста  $V = h/\tau_h$ . Именно,

$$\left. \begin{aligned} k &= k_0 + (k_s - k_0) \frac{hV}{4D_i} + (k_1 - k_0)(h + 2b) \frac{V}{4D_i} \\ &\text{при } V \ll \frac{D_i}{h}, \\ k &= k_1 + k_0 \frac{l}{h} - (k_1 - k_s) \frac{D_i}{bV} \\ &\text{при } V \gg \frac{D_i}{h}. \end{aligned} \right\} \quad (20,3a)$$

Использование формул (20,3) имеет смысл лишь до таких переохлаждений и высот ступеней, когда тангенциальная скорость ступеней  $V_t \gg D_i/h$ . Поскольку  $V_t \gg V$ , область применимости (20,3) достаточно велика.

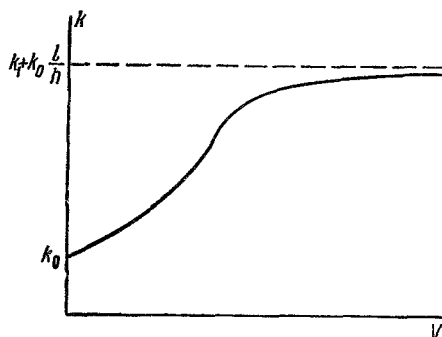


Рис. 20. Характер зависимости коэффициента неравновесного захвата примесей от нормальной скорости слоистого роста.

Коэффициент  $k_1$ , входящий в (20,3), не постоянен, а в свою очередь может зависеть от скорости роста по закону (20,3). Действительно, если высокая ступень может быть представлена как скопление параллельных друг другу элементарных монокристаллических ступеней, то вычисление  $k_1$  сводится к решению только что рассмотренной задачи с заменой  $h$  на высоту элементарной ступени  $a$ , а  $k_1$  — на коэффициент захвата примеси этой ступенью. Поэтому при малых скоростях роста третий член в (20,3) в действительности квадратичен по  $V$ , а вся кривая зависимость будет иметь характер, изображенный на рис. 20.

Зависимость коэффициента захвата от кристаллографической ориентации грани входит прежде всего через величины  $k_1$  и  $k_s$ . От индексов растущей поверхности зависят также входящие в (4,12) значения параметра  $b$  и коэффициента диффузии  $D_i$ .

Формулы (20,3) свидетельствуют о зависимости коэффициента захвата примеси от ступенчатой структуры поверхности (величины  $h$ ). Следова-

тельно, факторы, влияющие на эту структуру (поверхностная энергия, пересыщение или переохлаждение, температура, примеси и т. д.), могут изменить коэффициент захвата. До сих пор мы считали, что поверхность образована одинаковыми равноотстоящими ступенями. В действительности структура грани, конечно, сложнее, и описывается функцией распределения  $\varrho(h, \lambda)$  ( $\lambda$  — расстояние между ступенями (гл. 5)). Если функция  $\varrho(h, \lambda)$  найдена, то истинный коэффициент захвата выразится интегралом вида  $\int \int k(h, \lambda) \varrho(h, \lambda) dh d\lambda$ . Более последовательное рассмотрение должно учитывать еще и неравномерное распределение примеси вдоль фронтов высоких ступеней (§ 18), конечную скорость их перемещения и ряд других моментов.

## § 21. Образование дислокаций при захвате примесей

Размеры атомов (молекул) примеси, захватываемых кристаллом в процессе роста, не совпадают с размерами его собственных частиц и поэтому вызывают в решетке упругие напряжения. Когда примесь распределена неравномерно по кристаллу, его напряженное состояние неоднородно. Если напряжения велики, то они могут разрешаться за счет возникновения дислокаций. Один из конкретных механизмов предложен Тиллером<sup>75</sup>. Пусть кристалл растет (из расплава) за счет отложения на его поверхности слоев макроскопической толщины. Ввиду неоднородности в распределении примеси по торцу ступени (от  $BB'$  к  $CC'$ ), концентрация примеси в тонком кристаллическом слое, который остается за ребром  $CC'$  и имеет толщину  $\Delta$ , будет больше, чем в других частях слоя, отложившегося при движении ступени. Если радиус атомов примеси  $r_s$  больше размеров частиц кристалла на величину  $\Delta r$ , то слой  $\Delta$  вызовет растягивающие напряжения в остальном кристалле, которые могут разрешиться сеткой дислокаций, изображенной на рис. 9. Если изотерма кристаллизации параллельна средней поверхности кристалла, отклоненной от ориентации плотной грани на угол  $\theta$ , и если деформация решетки пропорциональна концентрации примеси, то плотность дислокаций

$$\rho_g(\theta) = - \frac{4k |\nabla T \Delta r| \cos \theta}{m r_s^2},$$

где  $m = \left( \frac{\partial T_{пл}}{\partial c_i} \right)_P$  — понижение точки плавления кристалла примесью с концентрацией  $c_i$ . Эксперимент не противоречит изложенным соображениям.

Образование дислокаций при зарастании области с большим локальным содержанием примеси обсуждали Кабрера и Вермили<sup>87</sup>.

Возникновение винтовых дислокаций при обрастании тонкими пластинчатыми кристаллами  $\beta$ -метилнафталина макроскопических (1—10  $\mu$ к) частиц графита описан Козловским<sup>107</sup>. Механизм этого явления близок к механизму появления дислокаций во входящем углу дендритного кристалла (без примесей), наблюдавшемуся Леммлейном и Дуковой<sup>108</sup> и Козловским<sup>107</sup>. Образованию дислокаций в чистых кристаллах посвящены также работы<sup>109–116</sup>

## V ТРАВЛЕНИЕ

Травление, как известно, представляет собой либо простое растворение или испарение кристалла (например, термическое травление в вакууме), либо его растворение в процессе химической реакции. В обоих случаях элементарные процессы травления, как и вообще декристаллизации,

должны протекать обратнo процессам (слоистого) роста кристаллов (ср. § 12). К одной из важных особенностей травления следует отнести то, что этот процесс часто протекает в условиях весьма больших недосыщений, в то время как излагавшаяся выше теория роста и декристаллизации относится к малым отклонениям от равновесия. Тем не менее, качественное распространение теории возможно и на этот случай.

Обзор работ по травлению дислокаций с прекрасной библиографией (264 названия) и таблицей травителей для различных кристаллов составлен Регелем, Урусовской и Коломийчук<sup>117</sup>. Здесь мы лишь кратко обсудим основные представления об элементарных процессах избирательного травления.

Рассмотрим плотную грань кристалла, находящуюся в контакте с травителем. Химический потенциал вещества кристалла в травителе  $\mu$  меньше химического потенциала кристалла  $\mu_k$ , и потому начнется растворение кристалла. Это растворение будет происходить за счет перемещения ступеней в направлении, обратном направлению роста. Источником ступеней будут снова винтовые дислокации, плоские зародыши растворения (представляющие собой углубления монокристаллической толщины в поверхностном слое решетки), границы блоков, а также края кристалла. Вероятность образования зародышей больше на тех участках поверхности, где плотность энергии решетки и химический потенциал больше. Такими выделенными областями являются окрестности точек выхода дислокаций и прежде всего краевых дислокаций, а также места точечных дефектов. Поэтому на дислокациях зародыши возникают чаще, чем на остальной поверхности, и в этих местах образуются пирамиды травления<sup>88</sup>. Форма пирамиды зависит от отношения нормальной скорости растворения  $V$ , определяемой частотой появления зародышей и тангенциальной скоростью перемещения возникающих при этом ступеней  $V_t$ . При малых  $V/V_t$  ямки пологие. Чем больше отношение  $V/V_t$ , тем глубже ямка и тем она лучше наблюдается. Поэтому добавление примеси, тормозящей перемещение ступеней, но относительно слабо влияющей на вероятность образования зародыша, улучшает качество ямок. Аналогичным должно быть действие примесей, увеличивающих  $V$ . Если дислокация уходит со своего места, то  $V=0$ , ямка становится плоскодонной, а затем исчезает совсем, так же как при травлении точечных дефектов.

Величина  $V \sim \exp\left(-\frac{\Delta\Phi_c}{kT}\right)$ , где  $\Delta\Phi_c$  — изменение термодинамического потенциала системы, необходимое для возникновения одного зародыша критической величиной  $q_c$ . При появлении зародыша растворения радиуса  $r$  термодинамический потенциал меняется на

$$\Delta\Phi(r) = -\frac{\pi r^2 a (\mu_k - \mu)}{\Omega} + \pi r a a - \frac{a}{2} \int_0^r \frac{Gb^2}{r} dr,$$

где  $G$  — модуль сдвига, а  $\frac{Gb^2}{4\pi r^2}$  — плотность упругой энергии вблизи дислокации. График  $\Delta\Phi(r)$  для разных значений  $\Delta\mu \equiv \mu_k - \mu$  изображен качественно на рис. 21. При  $\Delta\mu < \Delta\mu_c = \frac{\pi a^2 \Omega}{Gb^2}$  на  $\Delta\Phi(r)$  существуют минимум и максимум. Первый из них при  $r=r_c$  отвечает образованию вдоль всей линии дислокации полого цилиндрического канала радиуса  $r_c$ : проигрыш в поверхностной энергии при образовании стенок канала меньше выигрыша при удалении из кристалла напряженной области вокруг линии дислокации (при большом векторе Бюргерса). Максимум  $\Delta\Phi(r)$  при  $r=q_c$  определяет энергетический барьер для образования критических зародышей. С увеличением  $\Delta\mu$  величины  $q_c$  и  $r_c$  сближаются, барьер

пропадает, и канал травления вблизи дислокации образуется без преодоления потенциального барьера<sup>46, 118, 119</sup>: при  $\Delta\mu > \Delta\mu_c$  дислокация «раскрывается».

Упругие напряжения вокруг дислокации, приводящие к рассмотренному эффекту, ускоряют также растворение (испарение) кристалла, обусловленное винтовой дислокацией. Они приводят к увеличению угловой скорости «вращения» спиральной ступени<sup>46</sup> (рис. 22).

Диффузионная кинетика возникновения ямки травления на дислокации феноменологически рассмотрена Орловым и Фишман<sup>120</sup>, исходя из предположения о том, что макроскопическая скорость растворения в каждой точке поверхности  $\sim \mu_K - \mu$  ( $\mu_K = \mu_{K0} + \frac{Gb^2}{4\pi r^2}$ ) и не

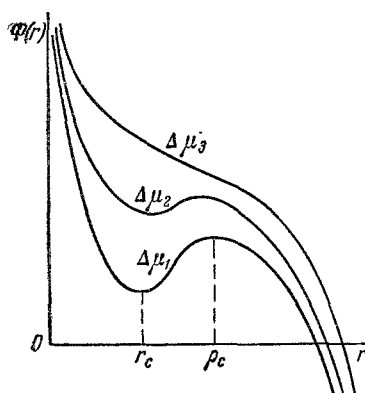


Рис. 21. Работа образования зародыша травления радиуса  $r$ .  
 $\Delta\mu_1 < \Delta\mu_2 < \Delta\mu_3$ .

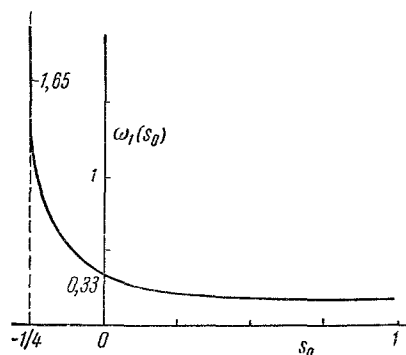


Рис. 22. Зависимость угловой скорости вращения спирали  $\omega$  (в единицах  $v_0/Q_0$ ) от параметра  $s_0 = \frac{Gb^2\Delta\mu}{8\pi a^2\Omega}$ .

зависит от ориентации поверхности, т. е. плотности ступеней. Согласно<sup>120</sup> глубина ямки в точке выхода дислокации  $\sim \sqrt{t}$ , где  $t$  — время травления. Роль поверхностной энергии в работе<sup>120</sup> не учтена.

Ямки травления на дислокациях могут возникать, очевидно, только когда дислокации представляют собой самый мощный источник ступеней на поверхности. Если, например, плотность ступеней, испускаемых краем кристалла, больше, чем плотность, которую может при данных условиях обеспечить дислокация, то нормальная скорость растворения всей поверхности будет примерно одинакова, и ямки травления не возникнут.

Кинематическая схема образования макроскопических спиральных слоев в процессе испарения на геликоидальной дислокации предложена Амелинском, Бонтинком и Декейзером<sup>122</sup>. Линия геликоидальной дислокации в кристалле завита в гелиоид, а потому точка ее пересечения с поверхностью, т. е. центр спиральной ступени в процессе травления, движется по кругу. Макроскопическая спираль возникает как результат связанных с этим «биений» (рис. 23). Высота макроступени равна, следовательно, шагу винта геликоидальной дислокации. Идея «биений» была несколько раньше высказана Лэнгом<sup>123</sup> для случая, когда источником ступеней являются такие зародыши роста или растворения, центры которых расположены на окружности. Зависимость скорости перемещения ступеней от их плотности в работах<sup>122, 123</sup> не учитывается.

Химический потенциал кристалла вблизи точки выхода дислокации существенно зависит от сегрегации примесей на дислокациях<sup>124,125</sup>

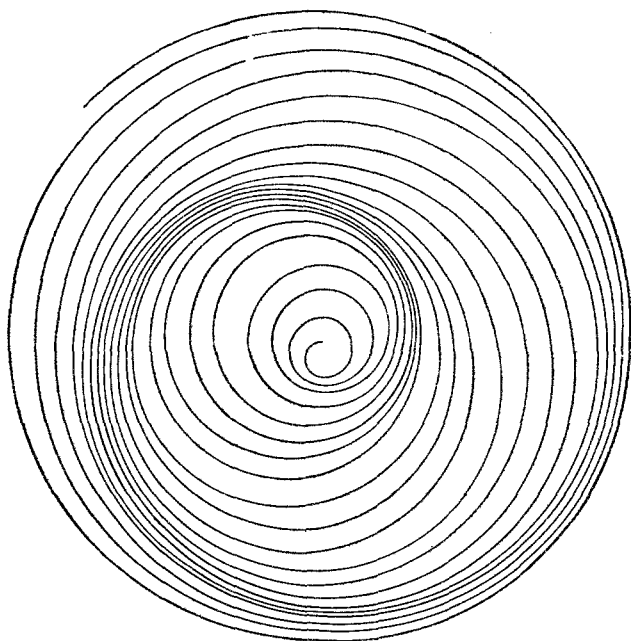


Рис. 23. Движение центра спиральной ступени по кругу ведет к такому сгущению ступеней, которое в свою очередь образует спираль с гораздо большим расстоянием между витками.

Особенно важную роль это явление играет в металлах, где ямки травления при отсутствии примеси в кристалле, как правило, не образуются<sup>125</sup>.

#### VI. КОЛЛЕКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ДВИЖЕНИИ СТУПЕНЕЙ

Соображения и экспериментальные данные, приведенные в предыдущих параграфах, указывают на зависимость ступенчатой структуры поверхности кристалла от условий роста — пересыщения, температуры, присутствия примесей. С другой стороны, рост происходит за счет движения ступеней, и потому структура поверхности влияет на скорость роста и свойства получающегося кристалла. Примерами могут служить зависимость коэффициента неравномерного захвата примесей от высот ступеней и расстояний между ними (§ 20), неодинаковое влияние некоторых примесей на скорость ступеней разной высоты (§ 19), влияние количества заходов спирали на нормальную скорость роста (§ 10) и т. д. Таким образом, структура поверхности, по крайней мере в некоторых случаях, оказывается связующим звеном между условиями роста кристалла и его свойствами.

В этом разделе рассматриваются некоторые процессы формирования ступенчатого рельефа. Внимание здесь будет сосредоточено не на свойствах отдельных ступеней (их форме, устойчивости, скорости), а на коллективных эффектах, сопровождающих их движение. Исследуется возникновение, движение и исчезновение кинематических («ударных») волн плотности одинаковых ступеней. Второй параграф посвящен кинетическому

уравнению для ступеней разной высоты: приводятся некоторые решения кинетического уравнения. Для одного из частных случаев определен временной ход возрастания средней высоты ступеней, происходящего в результате слияния ступеней.

## § 22. «Ударные волны» плотности ступеней

Как было показано в гл. II и III, скорость перемещения эшелона элементарных ступеней зависит от расстояния между ними, т. е. от количества ступеней, пересекающих единичный отрезок, параллельный оси  $x$  и перпендикулярный к фронтам ступеней. Это количество естественно назвать плотностью ступеней, которая, вообще говоря, зависит от координаты  $x$  и времени  $t$ . Обозначим плотность ступеней через  $\rho(x, t)$ . Если  $a$  — высота каждой из ступеней, то  $a\rho$  есть тангенс угла наклона макроскопической грани, образованной ступенями. Скорость ступеней  $v = v(|\rho|)^*$ .

Поскольку имеет место сохранение числа ступеней, плотность  $\rho(x, t)$  должна удовлетворять уравнению\*\*)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v) = 0. \quad (22,1)$$

Поток ступеней  $J \equiv \rho v$ , умноженный на высоту ступени, представляет собой нормальную скорость роста (растворения, плавления) той грани, ступени на которой рассматриваются. Чем больше плотность  $\rho$  ступеней в эшелоне, тем меньше скорость их движения и  $\frac{\partial^2 J}{\partial \rho^2} < 0$ . Функция  $\rho(x, t)$  постоянна при таких значениях  $x$  и  $t$ , которые лежат на характеристиках уравнения (22,1), т. е. удовлетворяют условию  $\frac{dx}{dt} = \frac{\partial J(\rho)}{\partial \rho}$  для соответствующих величин  $\rho$ .

Пусть в начальный момент времени  $t=0$  распределение плотности ступеней  $\rho_0(x)$  имеет характер, изображенный на рис. 24, б. Построив из каждой точки оси  $x$  характеристики с наклонами  $\left. \frac{\partial J}{\partial \rho} \right|_{\rho_0(x)}$ , получим что в моменты времени  $\tau_+$  (рис. 24, а) возникнет разрыв плотности ступеней, т. е. на профиле поверхности кристалла появится угловая точка А (рис. 24, в). Скорость  $V_t$  перемещения возникшего таким образом разрыва плотности элементарных ступеней (т. е. кинематической, или «ударной» волны ступеней) определится из условия сохранения числа

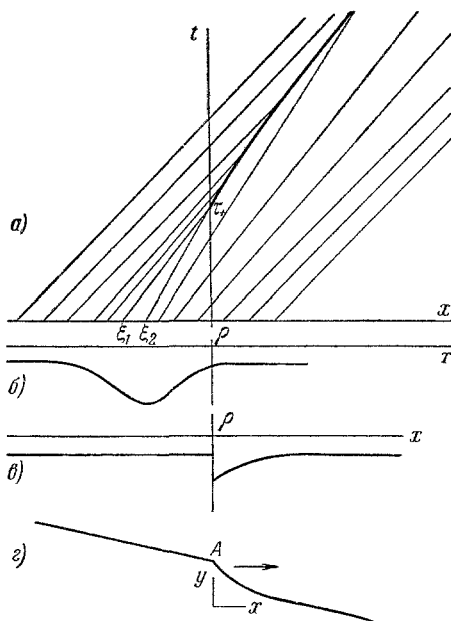


Рис. 24. Возникновение (а) разрыва плотности ступеней ( $x=0$ , рис. 24, в) из начального возмущения  $\rho_0(x)$  (б). в — профиль поверхности.

\*) Плотность  $\rho$  может считаться положительной или отрицательной в зависимости от знака угла наклона вицинальной грани, образуемой рассматриваемыми ступенями.

\*\*) Это уравнение представляет собой частный случай сформулированного автором в 1957 г. общего кинетического уравнения для ступеней, рассматриваемого в § 23

ступеней в точке разрыва плотности, которая движется вдоль оси  $x$  по закону  $x = X(t)$ :

$$\varrho_1(v_1 - X'_t) = \varrho_2(v_2 - X'_t),$$

т. е.

$$V_t = X'_t = \frac{J_2 - J_1}{\varrho_2 - \varrho_1}, \quad (22,2)$$

где  $J_1 = J(\varrho_1)$ ,  $J_2 = J(\varrho_2)$ , а  $\varrho_1$  и  $\varrho_2$  — значения плотности ступеней по обе стороны от разрыва, т. е. разделенный на высоту ступеней скачок тангенса угла наклона поверхности кристалла в угловой точке  $A$  (рис. 24, *в*). Образование «ударных волн» ступеней впервые исследовалось Франком<sup>56</sup>, а также Кабрерой и Вермили<sup>87</sup>, использовавшими результаты общего анализа кинематических волн, проведенного Лайтхиллом и Уитхэмом<sup>126</sup>. Качественно образование пакетов элементарных ступеней при росте из расплава было ранее исследовано Эльбаумом и Чалмерсом<sup>73</sup>. Объединение ступеней обсуждалось еще ранее Фольмером<sup>32, 127</sup>.

Исследуем более подробно, аналогично общей теории<sup>126</sup>, возникновение разрыва плотности и эволюцию его величины со временем<sup>128</sup>. Для определенности рассмотрим случай роста:  $v > 0$ ,  $q < 0$ . Начальную форму возмущения плотности зададим в виде функции  $\varrho_0(x)$  такой, что  $\varrho_0(\pm \infty) = \varrho_\infty = \text{const}$  (рис. 24, *б*). Такое возмущение вызывается, например, кратковременным возрастанием мощности винтовой дислокации, являющейся источником рассматриваемого эшелона ступеней. Возрастание мощности может быть следствием случайного увеличения пересыщения или распада спиральной ступени (§ 10). Возмущения другого типа будут рассмотрены ниже.

Поскольку значение плотности ступеней постоянно вдоль каждой характеристики  $x = \xi + \frac{\partial J}{\partial \varrho} \Big|_{\varrho_0(\xi)} t$  ( $\xi$  есть значение  $x$  при  $t = 0$  и  $\varrho = \varrho_0$ ), разрыв возникает через время  $\tau_+$ , определяемое условием

$$\tau_+ = - \frac{\xi_2 - \xi_1}{J'(\varrho_0(\xi_2)) - J'(\varrho_0(\xi_1))} \sim - \frac{1}{J''(\varrho_\infty) \frac{d\varrho_0}{dx}},$$

где

$$J' = \frac{\partial J}{\partial \varrho}, \quad J'' = \frac{\partial^2 J}{\partial \varrho^2},$$

а  $\xi_1$  и  $\xi_2$  — некоторые зависящие от формы начального возмущения значения  $x$ , разность между которыми по порядку величины равна полуширине возмущенной области. Чем больше пересыщение, чем резче начальное возмущение, и чем больше анизотропия нормальной скорости роста, тем быстрее возникают разрывы плотностей. Оценивая величину  $\tau_+$ , положим  $-aJ \sim a^{-1}J'' \sim 10^{-5}$  см/сек,  $\frac{d\varrho_0}{dx} \sim -10^{10}$  см<sup>-2</sup>. Последнее значение получается, например, при  $-q \sim 10^6$  см<sup>-1</sup> (соответствует наклону грани  $\sim 2^\circ$ ),  $\varrho_2 - \varrho_1 \sim 10^6$  см<sup>-1</sup>, а  $\xi_2 - \xi_1 \sim 10^{-4}$  см. (Эта величина отвечает тангенциальной скорости  $v = J/q = 3 \cdot 10^{-4}$  см/сек, если время, в течение которого происходит возмущение, составляет  $\sim 0,3$  сек.) Тогда  $\tau_+ \sim 3 \cdot 10^2$  сек. Уточнение выбранных выше численных значений может, по нашему мнению, привести лишь к увеличению  $\tau_+$ . Поэтому описанный процесс возникновения разрыва плотности можно было бы наблюдать экспериментально.

Выясним теперь закон движения разрыва плотности и изменение величины разрыва со временем. Поскольку нас интересует поведение уже возникшего разрыва плотности, его можно полагать имеющим вид, изображенный на рис. 24, *в*: при  $x < 0$   $\varrho_0(x) = \varrho_\infty$ , и считать в (6,2)  $\varrho_1 = \varrho_\infty$ .

Используем вместо  $t$  переменную  $\xi$ , представляющую собой  $x$ -координату того значения плотности ступеней при  $t=0$ , которое в момент  $t$  определяет разрыв плотности в ударной волне, т. е.

$$X(\xi) = \xi + J'(\rho_0(\xi))t. \quad (22,3)$$

Получая с помощью выражений (22,2) и (22,3) дифференциальное уравнение для  $X(\xi)$  и решая его при начальном условии  $X(0)=0$ , найдем

$$X(\xi) = \xi + \exp\left(\int \Phi(\xi) d\xi\right) \int_0^\xi F(\xi) \exp\left(-\int \Phi d\xi\right) d\xi, \quad (22,4)$$

где

$$\Phi(\xi) = \frac{J_0 - J_\infty}{\rho_0 - \rho_\infty} \frac{J''\rho'_0}{J'} \left[ \frac{J_0 - J_\infty}{\rho_0 - \rho_\infty} - J'_0 \right]^{-1},$$

$$F(\xi) = J'_0 \left[ \frac{J_0 - J_\infty}{\rho_0 - \rho_\infty} - J'_0 \right]^{-1}.$$

Выражения (22,3) и (22,4) определяют  $t(\xi)$  и  $X(\xi)$ , т. е. в параметрическом виде точное решение поставленной задачи. Если величина  $\rho_0(\xi) - \rho_\infty$  мала, то с точностью до членов порядка  $\rho_0(\xi) - \rho_\infty$

$$X(\xi) = \xi - \frac{2J'_\infty}{J''_\infty(\rho_0 - \rho_\infty)^2} \int_0^\xi (\rho_0 - \rho_\infty) d\xi. \quad (22,5)$$

При  $t \rightarrow \infty$  будет  $\rho_0 \rightarrow \rho_\infty$ , а  $X'_t \rightarrow J'_\infty$ , т. е. ударная волна стремится сгладиться и перейти в однородный эшелон ступеней.

Когда  $t$  и  $\xi$  велики, интегрирование в (22,5) можно распространить до бесконечности и с помощью (22,3) получить асимптотическую формулу

$$\rho_0 - \rho_\infty \sim \frac{1}{\sqrt{t}} \left( -\frac{2}{J''_\infty} \int_0^\infty (\rho_0 - \rho_\infty) d\xi \right)^{1/2}, \quad (22,6)$$

из которой следует, что величина разрыва плотности падает со временем  $\sim t^{-1/2}$ . Кинематическая волна элементарных ступеней должна визуально восприниматься как размытая макроскопическая ступень.

Полная высота этой ступени составляет  $-a \int_0^\infty (\rho(x) - \rho_\infty) dx$ . Как следует из (22,5), такая макроступень все больше и больше размывается, что на опыте может выглядеть как уменьшение высоты ступени, хотя в действительности полная высота остается постоянной. Время  $\tau_-$  «исчезновения» кинематической волны естественно определить как время, необходимое для уменьшения разрыва плотности  $\rho_0 - \rho_\infty$  до некоторой величины, зависящей от условий наблюдения. Величина  $\tau_-$  обратно пропорциональна пересыщению (см. (22,6)), а путь, проходимый разрывом плотности за это время, от пересыщения практически не зависит<sup>128</sup>.

Итак, возмущение плотности элементарных ступеней приводит к возникновению «ударной волны» и уже после этого расслаивается. Соответствующие времена релаксации  $\tau_+$  и  $\tau_-$ , а также путь, проходимый возмущением до его исчезновения, оказываются достаточными для наблюдения рассмотренных явлений.

До сих пор исследовались возмущения плотности, имеющие характер, изображенный на рис. 24, г. Однако они — не единственно возможные.

Разрыв плотности возникает при самых разнообразных возмущениях, лишь бы в результате этих возмущений на поверхности возникали участки, где плотность ступеней по абсолютной величине возрастает (см. формулу для  $\tau_+$ ). Некоторые допустимые конфигурации профиля поверхности изображены на рис. 25.

В кинематической волне имеется скачок плотности элементарных ступеней, т. е. (макроскопически) имеется угловая точка на профиле поверхности, причем наклоны слева и справа от нее меняются во времени и отнюдь не совпадают с теми, которые диктуются анизотропией поверхностной энергии (гл. I). Противоречие не получится, если в выражении для  $J$  учесть поверхностную энергию:

$$J = J(\varrho, \varrho'_x) = \varrho v(|\varrho|) \left[ 1 + \frac{\Omega}{a(\mu_c - \mu_{k0})} \frac{\partial^2 F}{\partial \varrho^2} \frac{\partial \varrho}{\partial x} \right],$$

где  $\mu_c$  и  $\mu_{k0}$  — химические потенциалы среды и кристалла. При малой плотности  $\varrho$  элементарных ступеней энергетическое взаимодействие между ступенями практически отсутствует,  $\frac{\partial^2 F}{\partial \varrho^2}$  мало и роль

поверхностной энергии не существенна (см. § 5). Поэтому при достаточно слабых отклонениях поверхности кристалла от ориентации плотной упаковки энергетическими эффектами можно пренебречь и рассматривать лишь кинематические явления, как это и было сделано в настоящем параграфе. Все результаты этого параграфа, очевидно, переносятся на случай растворения (испарения и т. д.) кристаллов.

Итак, на поверхности кристаллов возможно существование макроскопических ступеней двух типов. Это, во-первых, «истинные» ступени, устойчивость которых определяется анизотропией поверхностной энергии и которые обладают

стационарной формой и постоянной во времени скоростью; во-вторых, — макроступени, представляющие собой слабые кинематические волны плотности элементарных ступеней. Кинематические волны с большими значениями плотности должны переходить в ступени первого типа. В этом может состоять один из механизмов формирования «истинных» ступеней.

Какого сорта ступени имеются на реальной поверхности, сказать пока трудно ввиду отсутствия непосредственных исследований профиля ступеней. Имеющиеся наблюдения над ступенями роста<sup>129</sup> свидетельствуют об их сравнительной устойчивости (при малых пересыщениях) и постоянстве скорости перемещения во времени. Скорость движения этих ступеней убывает с высотой примерно как  $1/h$  и не зависит от расстояния до соседней ступени вплоть до их почти полного сближения. Такие ступени, по-видимому, относятся к первому типу. Известны, однако, ступени роста с чрезвычайно малым (1 : 200) отклонением их торца от плотной грани<sup>130</sup>. Иногда наблюдается постепенное исчезновение макроступеней, сопровождающееся ускорением их движения<sup>49</sup>. Подобные ступени можно трактовать как кинематические волны. Некоторые макроступени растворения также напоминают кинематические волны<sup>66</sup>.

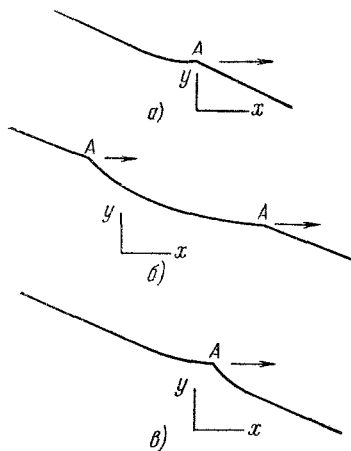


Рис. 25. Некоторые возможные профили поверхности, мыслимые при возникновении ударных волн.

## § 23. Кинетическое уравнение для ступеней

Всюду до сих пор рассматривалось коллективное движение ступеней, одинаковых по высоте. На реальной кристаллической поверхности в действительности существует множество макро- и микроступеней, которые имеют различные высоты и скорости и могут потому сливаться друг с другом. Возможны также процессы распада ступеней. Ввиду большого количества ступеней на поверхности описание ее ступенчатой структуры должно быть статистическим.

Рассмотрим случай «истинных» ступеней и будем полагать, что скорость каждой из них остается постоянной вплоть до момента слияния с другой ступенью. Введем функцию распределения (плотность) ступеней  $q(m, \mathbf{r}, t)$ , где  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор точки на поверхности кристалла, а  $m$  — высота ступени, выраженная числом межатомных расстояний. Величина  $q$  есть количество ступеней, пересекающих единичный отрезок, перпендикулярный к фронтам ступеней и проходящий через точку  $\mathbf{r}$ . Относительная скорость перемещения двух ступеней с высотами  $m$  и  $m'$  равна  $v(m) - v(m') \equiv |\sigma| f(m, m')$ . Обозначим, наконец, через  $\omega(\mu, \nu)$  отнесенную к единице времени вероятность отщепления от ступени высотой  $\mu$  ступени высотой  $\nu$ . Функция  $q$  подчиняется следующему кинетическому уравнению<sup>131</sup>:

$$\begin{aligned} \frac{\partial q}{\partial \tau} + \operatorname{div} q \mathbf{v} \mathbf{n} = & \int_0^{\frac{m}{2}} q(\nu, \mathbf{r}, t) f(\nu, m - \nu) q(m - \nu, \mathbf{r}, t) d\nu - \\ & - q(m, \mathbf{r}, t) \left[ \int_0^m q(\nu, \mathbf{r}, t) f(\nu, m) d\nu + \int_m^\infty q(\nu, \mathbf{r}, t) f(m, \nu) \right] d\nu + \\ & + \int_m^{2m} q(\nu, \mathbf{r}, t) \omega(\nu, \nu - m) d\nu + \int_{2m}^\infty q(\nu, \mathbf{r}, t) \omega(\nu, m) d\nu - \\ & - q(m, \mathbf{r}, t) \int_0^{\frac{m}{2}} \omega(m, \nu) d\nu, \quad (23,1) \end{aligned}$$

где  $\tau = |\sigma| t$ , вектор  $\mathbf{n}$  — нормаль к фронту ступени, лежащая в плоскости плотной грани (см. рис. 7), а  $v = v(\mathbf{n})$ . Уравнение (23,1) описывает процессы как при росте, так и при растворении, что отражает знак модуля у пересыщения. Обсудим некоторые следствия (22,1).

1. Кинематические волны. Если все ступени одинаковы по своей высоте, т. е.  $q \sim \delta(m - m_0)$ , и не могут распадаться, то слияние ступеней отсутствует, правая часть (23,1) исчезает и оно превращается в уже исследованное в § 22 простое уравнение (22,1), стационарным решением которого является  $q = \text{const}$ , а нестационарное представляет собой кинематическую волну плотности. Если же в начальный момент  $q \sim \delta(m - m_0)$ , но  $\omega \neq 0$ , то правая часть уже отлична от нуля, и  $q$  как функция  $m$  со временем «размоется», т. е. возникнут ступени с высотами как большими, так и меньшими  $m_0$ .

2. Уравнение спирали. При  $q(m, \mathbf{r}, t) = \delta(m - m_0) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}(\theta, t))$  и  $\omega = 0$ , правая часть (6,7) исчезнет, а левая после умножения на  $\mathbf{n}$  даст уравнение движения ступени:

$$\left( \mathbf{n} \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \right) - v = 0. \quad (23,2)$$

В том стационарном случае, когда  $\mathbf{r}(\theta, t) = \mathbf{r}_0(\theta) + [\omega \mathbf{r}_0]t$ , (23,2) имеет спиральное решение, описанное в § 9 ( $\omega \perp \mathbf{r}, \mathbf{n}$  (рис. 7)).

3. Формы роста и растворения. Уравнение (23,2) допускает такой контур ступени  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0(\theta)$ , который меняется со временем подобно себе. Именно, если  $\mathbf{r}(\theta, t) = \mathbf{r}_0(\theta) \frac{t}{t_0}$ , то для  $\mathbf{r}_0(\theta)$  получим условие

$$(\mathbf{n} \mathbf{r}_0) = v(\mathbf{n}) t_0, \quad (23,3)$$

где  $t_0$  — постоянная. С точностью до замены  $v(\mathbf{n})t_0$  на  $\alpha(\mathbf{n})\Lambda^{-1}$  условие (23,3) совпадает с уравнением (2,3) семейства прямых, огибающая которых дает равновесную форму кристалла (§ 2). Следовательно, построение стационарной формы роста, которая представляет собой огибающую

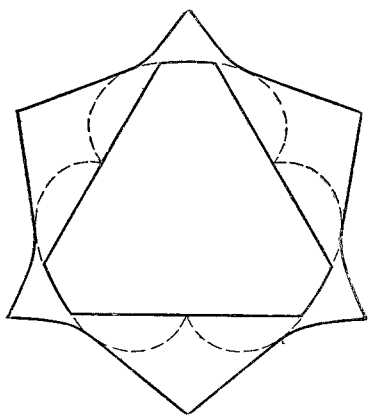


Рис. 26. Штриховая линия — полярная диаграмма скоростей роста. Замкнутые сплошные линии — огибающие, построенные для  $v(\mathbf{n})$  по правилу Вульфа. Внутренняя линия дает стационарную форму роста, а внешняя — растворения.

семейства (23,3), проводится по полярной диаграмме  $v(\mathbf{n})$  по правилу Вульфа. В геометрической форме это правило для построения форм роста и растворения кристаллов было еще в 1918 г. предложено Гроссом<sup>132</sup> (см. также<sup>133</sup>). Этими авторами была также исследована геометрия ямок травления. Равенство (23,3) можно по аналогии с (2,2) — (2,3) рассматривать как решение вариационной задачи  $\int v(\mathbf{n}) ds = \min$ . Условием подобного во времени устойчивого преобразования формы (23,3) в процессе роста является  $v + v''_{\theta\theta} > 0$ , а в случае растворения:  $v + v''_{\theta\theta} < 0$ . В соответствии с этим стационарной формой роста должна быть «внутренняя» огибающая семейства (23,3), а стационарной формой растворения — внешняя (рис. 26). Вдоль всей поверхности стационарной формы должно быть  $v + v''_{\theta\theta} = \text{const}$ . Понимая под  $\mathbf{r}_0$  и  $\mathbf{n}$  трехмерные векторы, можно с помощью (23,3) получить форму роста трехмерного кристалла, а не только ступени. Кинематическая теория нестационарных форм развивалась Франком<sup>56</sup>. Согласно<sup>56</sup>

изменения формы происходят таким образом, что участки поверхности с заданной ориентацией перемещаются по прямолинейным траекториям, которые имеют направления нормалей к полярной диаграмме обратных скоростей  $v^{-1}(\mathbf{n})$ .

Скорость  $v(\mathbf{n})$  обладает, как и  $\alpha(\mathbf{n})$ , острыми минимумами для ориентаций  $\mathbf{n}$ , отвечающих плотным граням. Поэтому такие грани могут присутствовать и на равновесной форме, и на форме роста, хотя это соответствие и не обязательно для всех граней, не говоря уже об их размерах. Как формы роста, так и формы равновесия существенно зависят от структуры, но совершенно не связаны между собой непосредственно, так как первая из них определяется кинетикой, а вторая — термодинамикой.

Выше мы полагали нормальную скорость роста зависящей только от ориентации грани. На самом же деле скорость определяется также и макроскопическим диффузионным и тепловым полем около кристалла. Это может привести как к изменению стационарных форм роста (и растворения), так и к появлению неустойчивости формы (возникновение дендритов, ячеистой структуры и т. д.).

4. Развитие ступенчатой шероховатости<sup>131</sup>. Рассмотрим теперь случай, когда в начальный момент времени на поверхности есть ступени различных высот, их распределение однородно вдоль поверхности ( $q=q(m, \tau)$ ), и распадаться они не могут. Низкие ступени, имеющие большую скорость, догоняют высокие и, сливаясь с ними, образуют еще более высокие ступени. Интерес представляет закон изменения со временем средней высоты ступеней

$$\bar{m}(\tau) = \frac{\int_0^{\infty} m q(m, \tau) dm}{\int_0^{\infty} q(m, \tau) dm}. \quad (23,4)$$

Как следует из (23,4) и ясно непосредственно,

$$\int_0^{\infty} m q(m, \tau) dm = \int_0^{\infty} m q(m, 0) dm = \frac{\bar{p}}{a} = \text{const}, \quad (23,5)$$

где  $\bar{p}$  — тангенс среднего угла наклона рассматриваемой ступенчатой поверхности. Величина  $\int_0^{\infty} q dm$  легко определяется для того случая, когда  $f(m, m')$  — однородная функция порядка  $-k$ , т. е.  $f(\lambda m, \lambda m') = \lambda^{-k} f(m, m')$ , а решение (23,4) можно представить в виде

$$p(m, \tau) = (\tau + \tau_0)^{-s} \varphi(m(\tau + \tau_0)^{-q}),$$

где  $\tau_0$ ,  $s$  и  $q$  — постоянные. Их значения должны быть таковы, чтобы  $\int_0^{\infty} m q dm$  не зависел от времени, а уравнение (23,4) удовлетворялось функцией  $\varphi$ , зависящей от одной переменной. Это возможно, когда

$$s = 2q, \quad q = \frac{1}{(k+1)}.$$

Отсюда вытекает следующий закон возрастания средней высоты ступеней со временем:

$$\bar{m} = C \bar{p} (\tau + \tau_0)^{\frac{1}{k+1}}, \quad C^{-1} \int_0^{\infty} \varphi(\xi) d\xi. \quad (23,6)$$

При  $k=1$  формула (6,12) дает  $\bar{m} \sim \bar{p} \sqrt{\sigma t}$ , а средняя плотность ступеней падает как  $(\sigma t)^{-1/2}$ .

Полученные результаты, описывающие становление макроскопической шероховатости поверхности, имеют, однако, ограниченную применимость: как указали Мартынов и Баканов<sup>134 \*</sup>), асимптотическое поведение уравнения коагуляции золь, сходного с (23,4) и исследованного ранее Годесом<sup>135</sup>, зависит от начального распределения и, следовательно, функция  $\varphi$  не имеет универсального характера для любого начального распределения. Поэтому закон (23,6), строго говоря, справедлив только тогда, когда начальное распределение совпадает с функцией  $\varphi$ . Ввиду указанного обстоятельства выражение (23,6) дает лишь качественную оценку хода коагуляции.

\*) Автор признателен Г. А. Мартынову и С. П. Баканову, сообщившим результаты своей работы до ее опубликования.

Если процессы коагуляции ступеней компенсируются процессами распада, то возникает стационарное распределение ступеней по высотам. Описывающая его функция распределения определяется видом  $\omega(\mu, \nu)$ . В частности, ступени малой высоты распределены по высотам так:  $q(m) = \omega(m) v(m)$ , если  $\omega(\mu, \nu) = \omega(\mu)$ , т. е. частота испускания ступеней высотой не зависит от высоты  $\mu$  распадающейся ступени. Приведенное соотношение

выражает кинематическую устойчивость макроступени: поток  $qv$  присоединяющихся к ней низких ступеней должен быть равен потоку  $\omega$  испускаемых ею ступеней.

Полная стационарная функция распределения  $q(m)$ , так же как и общие асимптотические закономерности нестационарных процессов коагуляции ступеней, пока не известны.

Экспериментальное исследование изменения ступенчатой шероховатости поверхности со временем в духе изложенных выше соображений было недавно предпринято Хоусом<sup>136</sup>. Им исследовался процесс электроосаждения меди на поверхности с ориентацией, слегка отклоненной от (100). Хоус получил функции распределения ступеней по высотам для последовательных моментов времени (через 15 мин) (рис. 27). К сожалению,

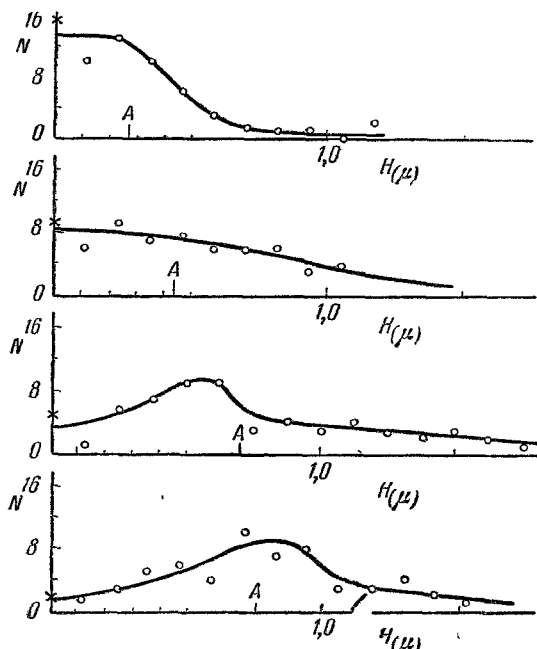


Рис. 27. Плотность ступеней различной высоты  $N$  в последовательные промежутки времени (через 15 минут).

его техника позволяла фиксировать только макроступени высотой больше  $\sim 0,1 \mu\text{к}$ . На кривых рис. 27 ясно видно уменьшение плотности низких

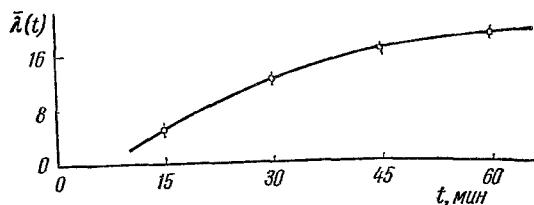


Рис. 28. Возрастание среднего расстояния между ступенями со временем  $t$ .

ступеней, которые коагулируют с высокими, возникновение максимума у функции распределения, а также смещение этого максимума в сторону больших высот. Среднее расстояние между ступенями  $\bar{\lambda}$  возрастает со временем по закону  $\bar{\lambda} = c_1 \sqrt{t} + c_2$ , где  $c_1$  и  $c_2$  — постоянные (рис. 28). Данные<sup>136</sup>, таким образом, качественно согласуются с развиваемой статистической теорией. Весьма желательными представляются дальнейшие опыты

с учетом более низких ступеней (вплоть до элементарных), осуществленные для различных средних ориентаций ступенчатой поверхности, эксперименты по определению функции распада  $\psi$ , исследование влияния примесей и пересыщения на стационарную и нестационарную функции распределения  $q$  как при росте кристаллов из различных сред, так и в процессах декристаллизации.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, III. О равновесии гетерогенных веществ, М., Гостехиздат, 1950, стр. 328, 409.
2. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Steinkopf Verlag, Dresden und Leipzig, 1939.
3. W. Kossel, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Physik. Kl., H. 2, 135 (1927).
4. I. N. Stranski, Z. phys. Chem. 136, 259 (1928).
5. I. N. Stranski, Z. phys. Chem. B11, H. 4, 342 (1931).
6. I. N. Stranski und R. Kaischew, Z. Kristallogr. 78, H. 5/6, 373 (1931).
7. I. N. Stranski und R. Kaischew, Z. phys. Chem. B26, 317 (1934).
8. I. N. Stranski und R. Kaischew, Phys. Z. 36, H. 11, 393 (1935).
9. И. Н. Странский и Р. Каишев, УФН 21, 408 (1939).
10. R. Becher, W. Döring, Ann. der Phys. 24, 749 (1935).
11. J. Sears, J. Chem. Phys. 24, 868 (1956).
12. F. C. Frank, Disc. Farad. Soc. 5, 48 (1949).
13. Я. И. Френкель, ЖЭТФ 16, 39 (1946).
14. W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank, Philos. Trans., Ser. A., № 866, 243, 299 (1951); см. перевод в <sup>143</sup>.
15. P. Ehrenfest, Ann. Phys. 48, 360 (1915).
16. M. Yamada, Phys. Z. 24, 364 (1923); 25, 52, 289 (1924).
17. Л. Д. Ландау, в сборнике, посвященном 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, М., изд. АН СССР, 1950, стр. 44.
18. C. Herring, Surface Tension as a Motion for Sintering, Physics of Powder Metallurgy, N. Y., 1951, стр. 143.
19. C. Herring, The Use of Classical Macroscopic Concept in Surface Tension Problems, Structure and Properties of Solid Surfaces, N. Y., 1953, стр. 5.
20. А. А. Чернов, Кристаллография 3, № 2, 227 (1958).
21. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, Гостехиздат, М., 1951, стр. 455.
22. И. М. Лифшиц и А. А. Чернов, Кристаллография 4, № 5, 788 (1959).
23. А. А. Чернов и Е. Д. Дукова, Кристаллография 5, № 3, 655 (1960).
24. В. Д. Кузнецов, Поверхностная энергия твердых тел., М., Гостехиздат, 1954.
25. Г. Г. Леммлейн, ДАН СССР 78, № 4, 685 (1951).
26. М. О. Клия, Диссертация, Институт кристаллографии АН СССР, 1952.
27. М. О. Клия, Кристаллография 1, 5, 576 (1956).
28. П. И. Лукирский, ДАН СССР 46, 300 (1945).
29. Я. Е. Гегузин и Н. Н. Овчаренко, ДАН СССР 99, 3, 389 (1954); Изв. АН СССР, сер. тех., 1, 108 (1956).
30. A. J. W. Moor, Acta Met. 6, 4, 293 (1958).
31. D. A. Young and A. T. Gwatemu, J. Appl. Phys. 31, № 2, 225 (1960).
32. M. Volmer, Z. phys. Chem. 102, 267 (1922).
33. С. М. Неск, Phys. Rev. 51, 686 (1937).
34. Сообщение о докладе Г. Г. Леммлейна на сессии отделения физико-математических наук АН СССР, Вестник АН СССР, № 4, 119 (1945).
35. Г. С. Жданов, ДАН СССР 48, 40 (1945); Г. С. Жданов и Минервина, ДАН СССР 48, 192 (1945); ЖЭТФ, 15, 655 (1945), 17, 3 (1947).
36. M. Brandstetter, Z. Electrochem. 56, N 6, 168 (1952); 57, N 6, 438 (1953).
37. S. Amelinckx et W. Dekeyser, Les dislocation et la croissance des cristaux, Paris, 1956.
38. S. Amelinckx, Naturwiss. 39, N 23, 547 (1952).
39. А. Форти, Непосредственное наблюдение дислокаций в кристаллах, М., Металлургиздат, 1956; Advances Phys. 31, N 9, 1 (1954).
40. G. W. Sears, J. Chem. Phys. 23, N 9, 1630 (1955).
41. К. М. Горбунова, Сб. «Рост кристаллов», т. 1, М., 1957, стр. 48.
42. Т. В. Ивановская, О некоторых закономерностях роста кристаллов при электролизе, определяющих блеск металлических покрытий, Диссертация, М., 1955.

43. R. Kaischew, E. Budewski und J. Malinowski, Z. phys. Chem. 204, N 5—6, 348 (1955).
44. А. Р. Варма, Рост кристаллов и дислокации, М., ИЛ, 1959.
45. R. S. Mitchell, Philos. Mag. 46, № 381, 1141 (1955).
46. N. Cabrera and M. M. Levine, Philos. Mag. 1, № 5, 450 (1956).
47. N. Cabrera, J. Chem. Phys. 21, N 6, 1111 (1953); см. перевод в <sup>143</sup>.
48. M. Volmer, W. Schultze, Z. phys. Chem. A156, 1 (1931).
49. Г. Г. Леммлейн и Е. Д. Дукова, Слоисто-спиральный рост кристаллов р-толуидина. Кинофильм, Институт кристаллографии АН СССР, 1956.
50. C. W. Bunn and H. Emmett, Disc. Farad. Soc., № 5, 119 (1949).
51. Г. Г. Леммлейн и Е. Д. Дукова, Кристаллография 1, № 1, 112 (1956).
52. М. И. Козловский и Г. Г. Леммлейн, Кристаллография 3, № 3, 351 (1958).
53. А. А. Чернов, Кристаллография 1, № 1, 119 (1956).
54. J. Hirth and G. Round, J. Chem. Phys. 26, 1216 (1957); см. перевод в <sup>143</sup>.
55. G. W. Sears, J. Chem. Phys. 27, 1308 (1957); см. перевод в <sup>143</sup>.
56. F. C. Frank, Growth and Perfection of Crystals, N. Y., 1958, стр. 411.
57. A. A. Noyes, W. R. Whitney, Z. phys. Chem. 23, 689 (1897).
58. W. Nernst, Z. phys. Chem. 47, 52 (1904).
59. A. Berthoud, J. de chim. phys. 10, 624 (1912).
60. A. Bravais, Etude cristallographique, Paris, 1866.
61. P. Niggli, Z. anorg. Chem. 110, 55 (1920).
62. W. Hillig and D. Turnbull, J. Chem. Phys. 24, № 4, 914 (1956), см. перевод в <sup>143</sup>.
63. А. А. Чернов, ДАН СССР 133, № 6, 1323 (1960).
64. R. Marc, Z. phys. Chem. 61, 385 (1908).
65. W. Wenk, Z. Krist. 47, 124 (1910).
66. М. И. Козловский, Экспериментальное исследование роста кристаллов из растворов в свете теории дислокаций, Диссертация, МГУ, 1958.
67. W. J. Dunning and N. Albion, Growth and Perfection of Crystals, N. Y., 1958, стр. 446.
68. M. Follenius, Bull. soc. franc. min. crist. 82, № 10—12, 343 (1959).
69. K. A. Jackson, Growth and Perfection of Crystals, N. Y., 1958, стр. 319.
70. B. Chalmers, Growth and Perfection of Crystals, N. Y., 1958, стр. 291.
71. В. И. Малкин, Механизм роста кристаллов и формирование структуры при кристаллизации из расплава, Диссертация, ЦНИИЧМ, 1952.
72. K. Graf, Z. Metall. 42, H. 11, 336 (1951).
73. C. Elbaum and B. Chalmers, Canad. J. Phys. 33, № 5, 196 (1955).
74. W. A. Tiller, J. Metals, 9, 847 (1957).
75. W. A. Tiller, J. Appl. Phys. 29, 611 (1958); см. перевод в <sup>143</sup>.
76. D. Turnbull, Phase Changes, Solid State Physics. 3, 225 (1956).
77. W. Hillig, Growth and Perfection of Crystals, N. Y., 1958, стр. 350.
78. Lindenmeyer and Chalmers, Growth and Perfection of Crystals, N. Y., 1958, стр. 308.
79. M. Volmer, M. Mardner, Z. phys. Chem. A154, 97 (1931).
80. H. Pollatschek, Z. phys. Chem. 142, 289 (1929).
81. A. Rosenberg and W. C. Winegrad, Acta Met. 2, 342 (1954).
82. D. Gernez, Compt. rend. 95, 1278 (1882).
83. R. E. Powell, T. S. Gilman and T. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2525 (1951).
84. A. Seeger, Philos. Mag. 44, № 348, 1 (1953).
85. Г. Г. Леммлейн, Секториальное строение кристаллов, М., Изд. АН СССР, 1948.
86. Г. Бакли, Рост кристаллов, М., ИЛ, 1954.
87. N. Cabrera and D. A. Vermilyea, Growth and Perfection of Crystals, N. Y., 1958, стр. 393.
88. J. J. Gilman, W. Johnston and G. Sears, J. Appl. Phys. 29, № 5, 747 (1958); см. перевод в <sup>143</sup>.
89. G. Bliznakow und E. Kirkowa, Z. phys. Chem. 206, H. 3/4, 271 (1947).
90. H. Fischer, Electrolytische Abscheidung und Elektrokristallization von Metallen, Springer Verlag, Berlin, 1954.
91. I. E. B. Randles, K. W. Somerton, Trans. Farad. Soc. 52, 951 (1948).
92. I. N. Stranski, Z. Electrochem. 35, 393 (1929).
93. R. Lackman and I. N. Stranski, Growth and Perfection of Crystals, N. Y., 1958, стр. 427.
94. G. W. Sears, Growth and Perfection of Crystals, N. Y., 1958, стр. 41; J. Chem. Phys. 29, N 5, 1045 (1958).
95. I. N. Stranski, Bull. soc. franc. min. crist. 79, 360 (1956).
96. G. Bliznakow, Fortschr. Min. 36, № 2, 149 (1958).

97. А. А. Чернов, Сб. «Рост кристаллов», т. III, М., изд. АН СССР (в печати).
98. Б. Я. Любков, ДАН СССР 68, 847 (1949).
99. Б. Я. Любков, Сб. «Рост кристаллов», т. III (в печати); В. Т. Борисов, Б. Я. Любков, Д. Е. Темкин, ДАН СССР 104, № 2, 223 (1955); Д. Е. Темкин, Труды ЦНИИЧМ, № 4, 63 (1960).
100. Г. П. Иванцов, ДАН СССР 81, 2, 179 (1954).
101. Г. П. Иванцов, Сб. «Рост кристаллов», т. I, М., ИЛ, 1957, стр. 98.
102. W. A. Tiller, K. A., Jackson, Acta Met., 1, 4, 428 (1953).
103. V. G. Smith, W. A. Tiller, J. W. Ruttles, Canad. J. Phys. 33, 12, 723 (1955).
104. C. Wagner, J. Metals 6, 154 (1954).
105. А. А. Чернов, ДАН СССР 132, 818 (1960); сб. «Рост кристаллов», т. III (в печати).
106. R. N. Hall, J. Phys. Chem. 57, № 8, 836 (1953).
107. М. И. Розловский, Кристаллография 3, № 2, 209 (1958); 3, № 2, 236 (1958).
108. Г. Г. Леммлейн и Е. Д. Дукова, Кристаллография 1, № 3, 351 (1956).
109. A. Korndorfer, H. Ranbek und F. S. Sultan. Philos. Mag. 43, N 347, 1301 (1952).
110. A. P. Williams, Philos. Mag. 2, № 4, 635 (1957), см. перевод в <sup>143</sup>.
111. F. C. Frank, Verformung und Fließen des Festkörpers, IVTAM Colloq. (Madrid, 1955), Berlin, Springer Verlag, 1956, стр. 73.
112. E. Billig, Proc. Roy. Soc. A235, № 1200, 37 (1956).
113. В. Л. Инденбом, Кристаллография 2, № 5, 594 (1957).
114. T. C. Fischer, R. C. Fullman and G. W. Sears, Acta Met. 2, № 2, 344 (1954).
115. A. J. Forty and T. G. Gibson, Acta Met. 6, № 2, 137 (1958).
116. R. S. Wagner, J. Appl. Phys. 29, № 12, 1679 (1958).
117. В. Р. Регель, А. А. Урусовская и В. Н. Коломийчук, Кристаллография 4, № 6, 937 (1959).
118. N. Cabrera, M. Levine and J. S. Plaskett, Phys. Rev. 96, № 4, 1153 (1954).
119. N. Cabrera, J. chim. Phys. et phys. chim. biol. 53, N 7—8, 675 (1956), см. перевод в <sup>143</sup>.
120. А. Н. Орлов и С. Н. Фишман, ЖФХ (в печати).
121. I. P. Hirth and G. M. Pound, Acta Met. 5, 649 (1957).
122. S. Amelinckx, N. Bontinck and W. Dekeyser, Philos. Mag. 2, 1264 (1957); см. перевод в <sup>143</sup>.
123. A. R. Lang, J. Appl. Phys. 28, № 4, 497 (1957); см. перевод в <sup>143</sup>.
124. N. Cabrera, в сб. Semiconductor Surface Physics, Philadelphia, 1957.
125. D. A. Vermilyea, Acta Met. 6, № 5, 1413 (1958).
126. M. J. Lighthill and G. B. Whitham, Proc. Roy. Soc. A229, 281, 317 (1953).
127. M. Volmer und T. Erdey-Gruz, Z. phys. Chem. A157, 165 (1932).
128. А. А. Чернов, Кристаллография 5, № 3, 446 (1960).
129. Г. Г. Леммлейн, Е. Д. Дукова и А. А. Чернов, Кристаллография 2, № 3, 428 (1957).
130. Н. В. Глики и В. А. Тимофеева, Кристаллография 4, № 6, 908 (1959).
131. А. А. Чернов, ДАН СССР 117, № 6, 983 (1957).
132. R. Gross, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. Phys., Kl., 35, № 1—4, 137 (1918).
133. G. Fiedel, Leçon de Cristallographie, Berger—Levrault, Paris, 1926.
134. Г. А. Мартынов и С. П. Баканов, в книге: Исследования в области поверхностных сил. Сб. трудов конференции по поверхностным явлениям. Под ред. Б. В. Дерягина, М., Изд. АН СССР, 1960.
135. О. М. Тодес, Проблемы кинетики и катализа 7, 137 (1949).
136. W. K. Howes, Proc. Phys. Soc. 74, N 5, 616 (1959).
137. А. В. Шубников, Как растут кристаллы, М., изд. АН СССР, 1935.
138. А. В. Шубников, Образование кристаллов, М., изд. АН СССР, 1947.
139. А. В. Шубников, Е. Е. Флинт и Г. Б. Бокки, Основы кристаллографии, М.—Л., изд. АН СССР, 1940.
140. И. В. Обреимов, Физика кристаллов, БСЭ, изд. 2-е, т. 45, стр. 16.
141. Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии. Сб. под ред. Г. Б. Бокки, Сб. 1—2, Рост кристаллов, 1950.
142. Growth and Perfection of Crystals, Reports of International Conference on Crystal Growth, N. Y., 1958.
143. Элементарные процессы роста кристаллов, Сб. статей под ред. Г. Г. Леммлейна и А. А. Чернова, М., ИЛ, 1959.
144. J. Friedel, Les dislocations, Paris, Gauthier — Willars, 1956.

