

548:53

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ**МАШИННЫЕ МОДЕЛИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ\*)***Дж. Гилмер*

*Динамические модели кристаллических поверхностей дают новое представление о процессе роста кристаллов. Оценивается влияние шероховатости, дислокаций и примесей. Найдено, что некоторые примеси вызывают большее увеличение скорости роста, чем винтовые дислокации.*

В этой статье рассматривается структура и движение поверхности раздела между кристаллом и окружающей жидкостью. Скорость роста кристалла определяется общей скоростью осаждения, скоростью, с которой атомы конденсируются из жидкости на поверхность раздела и встраиваются в упорядоченную решетку кристалла. Беккер и Деринг<sup>1</sup> вычислили скорость роста, предполагая, что новые слои атомов возникают в процессе образования зародышей. Однако в большинстве случаев они предсказывали очень малые скорости роста, которые на много порядков меньше, чем скорости, наблюдаемые на эксперименте. Это большое различие между теорией и экспериментом было, по-видимому, разрешено в 1949 г. Франком<sup>2</sup>. Он указал, что такие дефекты решетки, как винтовые дислокации, создают участки на поверхности, где осуществляется более быстрый рост кристаллов. С тех пор механизм спирального роста был подтвержден на многих примерах<sup>3</sup>. Однако последние эксперименты с кристаллами без дислокаций показали, что спиральный рост не является единственным механизмом, приводящим к высоким скоростям<sup>4</sup>. Существенное влияние могут также оказать другие факторы, такие, как температура поверхности раздела и содержание примесей в жидкости.

В этой статье я опишу простую модель роста кристаллов. Машинные расчеты по этой модели позволяют проверить более ранние теории, а также дают основу для рассмотрения сложных ситуаций, которые характеризуются высокими температурами поверхности и наличием примесей.

Моделирование при помощи вычислительных машин имеет некоторые определенные преимущества над традиционными методами изучения роста кристаллов. При воспроизведении модели можно наблюдать и измерять движение отдельных атомов и кластеров, а также измерять средние скорости роста. Созданный компьютером цветной кинофильм представляет наиболее наглядный метод наблюдения; атомные конфигурации, генерируемые при моделировании, изображаются компьютером графически на цветном телевизионном мониторе и снимаются кинокамерой, управляемой

\*) G i l m e r G. H. Computer Models of Crystal Growth.— Science, 25 April 1980, v. 208, No. 4442, p. 355—363.— Перевод А. П. Спльпа.

Дж. Гилмер работает в «Bell Laboratories», Меррей-Хилл, шт. Нью-Джерси, США.

© Amer. Association  
for the Advancement of Science 1980.

© Перевод на русский язык,  
издательство «Наука». Главная редакция  
физико-математической литературы,  
«Успехи физических наук», 1981.

компьютером<sup>5</sup>. Здесь я проиллюстрирую некоторые типичные конфигурации при помощи микрофильмовых рисунков. Динамические свойства проявляются при измерении средних скоростей роста. Недостатком этого моделирования является необходимость проведения громоздких вычислений для исследования свойств при различных условиях, однако значение этого фактора постепенно уменьшается по мере того, как разрабатываются новые и более мощные вычислительные машины.

В описываемом здесь моделировании всегда используется кинетическая модель Изинга<sup>6</sup>. При помощи этой модели можно воспроизвести ряд явлений, наблюдаемых на эксперименте. Вначале я рассматриваю причины возникновения различных форм роста кристаллов при разных температурах. Этот вопрос связан с переходом с огрублением поверхности, и я рассматриваю влияние этого перехода на скорость роста. Затем оценивается механизм спирального роста кристаллов, и спиральная кинетика сравнивается с кинетикой поверхности совершенного кристалла. В заключение рассматривается влияние различных примесей. Отмечается новый важный механизм роста, когда примеси выделяются на поверхности кристалла. Обсуждается захват примесей в процессе роста кристаллов, а также рост метастабильных сплавов.

#### КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИЗИНГА

Для удобства я использую терминологию, связанную с осаждением из газовой фазы, хотя большинство результатов можно использовать

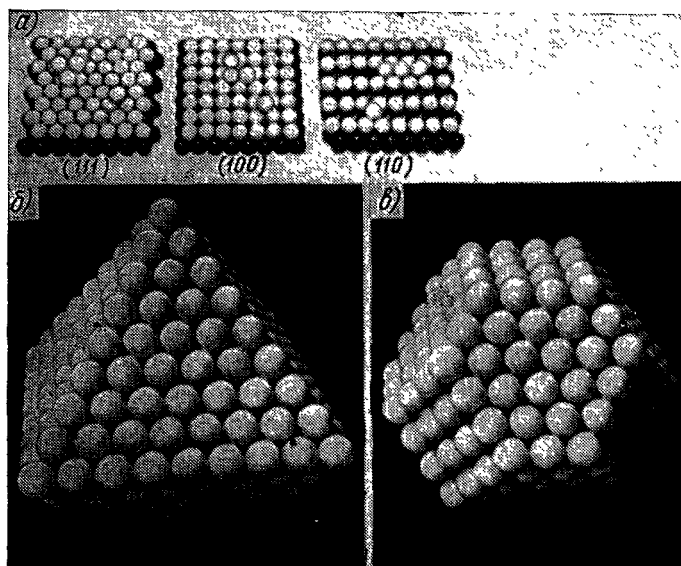


Рис. 1. Модель шаров для ГЦК-кристаллов.

а) Модели рассмотрены для трех ориентаций с малыми индексами, индексы Миллера указаны. Более темные оттенки соответствуют атомам, принадлежащим тем слоям, которые затем удаляются с поверхности, отдельные атомы и те атомы, которые принадлежат к мелким кластерам, светлые. б) Октаэдр, который образуется, если кристалл ограничен восемью гранями (111) и эквивалентными им. в) Усеченный октаэдр с гранями (111) и (100).

и для роста кристаллов из раствора, и даже для отверждения расплава. Расположение атомов на различных поверхностях кристалла показано на рис. 1, а. Показаны три ориентации поверхности с плотно упакованными слоями атомов в гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке.

Модель Изинга для такой поверхности раздела может применяться при следующих допущениях: 1) Атомы могут заполнять только ячейки ГЦК решетки. 2) В одной ячейке может находиться только один атом. 3) Притяжение действует только между атомами — ближайшими соседями, причем полная потенциальная энергия определяется суммой парных энергий взаимодействия ближайших соседей. Данная конфигурация может быть представлена компьютером просто, как таблица всех занятых ячеек, и различные величины, такие, например, как потенциальная энергия могут быть вычислены по этой таблице. Обычно накладываются такие дополнительные ограничения, как требование, чтобы каждый атом был связан с кристаллом по крайней мере одним взаимодействием с ближайшим соседом — «связью». При нормальных условиях роста кристаллов эти ограничения, однако, оказывают слабое влияние на свойства модели. При помощи компьютера моделировалась часть кристалла несколько бóльшая, чем показанная на рис. 1; типичные размеры этой части составляли квадрат со стороной, содержащей 60 атомов. Краевые эффекты исключались при использовании периодических граничных условий, т. е. атомы, находящиеся на границе, взаимодействовали с атомами такой же части кристалла, перенесенной в положение, смежное с этой границей.

Динамика роста кристаллов моделируется двумя основными событиями: падением на поверхность и испарением. Событие и ячейка, в которой оно происходит, выбирается при помощи случайного числа, генерируемого компьютером, в соответствии со стандартной процедурой Монте-Карло<sup>7</sup>. Падение на поверхность состоит в добавлении атома в ячейку поверхности, предполагается, что его вероятность пропорциональна пересыщению пара. Скорость роста выражается через химический потенциал  $\mu$  следующим образом:

$$k^+ = \tilde{\nu} \exp \left( \frac{\mu}{kT} \right), \quad (1)$$

где  $\tilde{\nu}$  — множитель размерности частоты,  $T$  — абсолютная температура,  $k$  — постоянная Больцмана. Здесь я использовал приближение разреженного раствора, когда химический потенциал и концентрация  $C$  в паре связаны соотношением  $\mu - \mu^{(e)} = kT \ln (C/C^{(e)})$ ; здесь значком (e) обозначаются равновесные величины<sup>8</sup>. Скорость падения на поверхность не зависит от локальной структуры поверхности, как и следует ожидать для поверхности кристалла, находящегося в контакте с паром.

Испарение состоит в удалении атома из поверхностной области, оно происходит с частотой  $k_n^-$ , которая слабо зависит от структуры:

$$k_n^- = \nu \exp \left( - \frac{n\phi}{kT} \right); \quad (2)$$

здесь  $n$  — число связей с другими атомами в кристалле,  $\phi$  — энергия, необходимая для разрыва одной связи. Таким образом, я предполагаю, что испарение является простым активационным процессом. Равновесие наступает тогда, когда средняя скорость падения на поверхность сравнивается со средней скоростью испарения, так что число атомов в кристалле остается по существу постоянным в течение длительных промежутков времени. Химический потенциал, необходимый для равновесия, равен  $\mu^{(e)} = -Z\phi/2$ , где  $Z$  — число ближайших соседей атома в объеме<sup>9</sup> ( $Z = 12$  для ГЦК-решетки.) Соответствующая скорость падения на поверхность равна скорости испарения из ячейки поверхности, у которой имеется ровно половина ближайших соседей, — «узловая ячейка» ранних теорий роста кристаллов<sup>10, 11</sup>. Эта ячейка является единственной, так как целый слой атомов может вырасти, в принципе, при последовательном осаждении только на узловых ячейках. Большинство кристаллов выращивается

при таких условиях, когда потоки падения на поверхность и испарения почти равны друг другу и полная скорость аккумуляции атомов в кристалле относительно мала.

### ФОРМА КРИСТАЛЛОВ

Симметрия кристаллической решетки часто отражается на внешнем облике кристалла, т. е. на его форме. Вообще говоря, скорости роста на различных гранях кристалла могут зависеть от ориентации этих граней относительно решетки кристалла. Характерные формы естественных кристаллов главным образом определяются анизотропией скорости роста. Предположим, например, что небольшой ГЦК-кристалл сферической формы помещен в равномерно пересыщенное окружение. Все возможные ориентации представлены на поверхности этого кристалла, включая те, которые изображены на рис. 1, *а*. Если бы скорость роста была изотропной, кристалл оставался бы в процессе роста идеально сферическим. Анизотропный рост приводит к искажению этой формы и в случае заметной анизотропии быстрое осаждение материала на направлениях с большой скоростью роста приводит к появлению обширных плоских участков (фасеток), параллельных направлениям медленного роста. Первоначальная форма кристалла оказывает слабое влияние на окончательную его форму, если только исходный кристалл достаточно мал. Очень малый рост на грани (111) и эквивалентных ориентациях приводит к кристаллу в форме октаэдра (рис. 1, *б*), кристалл в форме усеченного октаэдра получается, когда скорость роста на грани (100) приблизительно равна скорости роста на грани (111) (рис. 1, *в*).

Гилмер и Джексон имитировали рост кристалла по трем ориентациям, используя модель, описанную выше<sup>12</sup>. Это показано на рис. 1, *а*. Мы вычислили среднюю скорость роста, исходя из общего изменения числа частиц после имитации миллионов событий конденсации и испарения. Эти скорости изображены на рис. 2 как функция движущей силы  $\Delta\mu = \mu - \mu^{(e)}$  при трех различных температурах. Из этих данных, очевидно, следует, что имеется два различных типа кинетики: 1) Непрерывный рост, который обычно происходит при высоких температурах (см. рис. 2, *в*) и характеризуется линейной зависимостью скорости роста от  $\Delta\mu$ . В этом случае даже на плоскости плотной упаковки (111) имеется мало препятствий для конденсации атомов. 2) Кинетика образования центров кристаллизации наблюдается при низких температурах на гранях (111) и (100) (см. рис. 2, *а*), в этом случае скорость роста практически равна нулю для малых положительных значений  $\Delta\mu$ . (На рис. 2 мы рассматриваем большой интервал значений  $\Delta\mu$ , фактически однако большинство кристаллов выращивается при значениях  $\Delta\mu$  меньших, чем  $0,5 kT$ , а при росте кристаллов из раствора значения  $\Delta\mu$  обычно порядка  $0,01 kT$ . Однако очень большие значения  $\Delta\mu$  характерны для систем молекулярно-лучевой эпитаксии.) Большая анизотропия кинетики наблюдается при более низких температурах, когда наличие фасеток указывает на кинетику образования центров кристаллизации, однако рост является практически изотропным при  $kT/\varphi = 1,0$ , когда непрерывный рост наблюдается на всех трех гранях.

Если  $\Delta\mu$  меньше  $2kT$ , грань (111) практически неподвижна при очень низких температурах (см. рис. 2, *а*). Так как другие ориентации имеют значительные скорости роста при значениях  $\Delta\mu > kT$ , то совершенные монокристаллы, выращиваемые в интервале  $kT < \Delta\mu < 2kT$ , будут быстро увеличиваться в объеме, пока они не примут октаэдрическую форму. После этого всякий заметный рост кристалла прекращается. Действительно, октаэдрические кристаллы наблюдались в пересыщенных

парах некоторых ГЦК металлов<sup>13</sup>. Когда  $\Delta\mu > 5kT$ , другие поверхности имеют скорость роста почти в 2 раза большую, чем скорости роста поверхности грани (111), и у кристалла могут появляться фасетки, соответствующие этим направлениям.

Отличия в скоростях роста связаны с различными атомными конфигурациями, которые показаны на рис. 1, а. Атомы на грани (111) имеют меньше связей с ближайшими соседями, чем атомы на гранях (100) или (110). Одиночный атом или адатом на идеальной грани (111) имеет три связи,

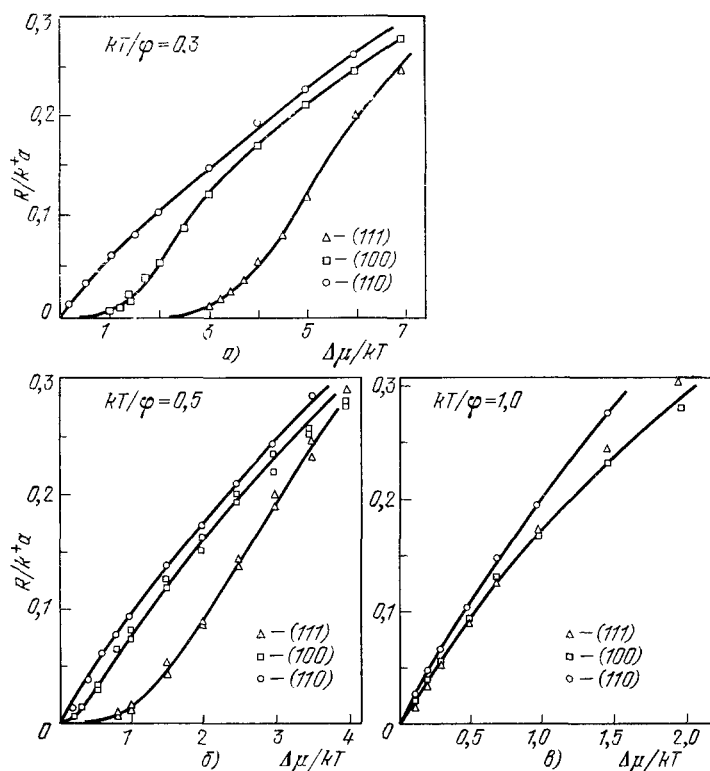


Рис. 2. Скорости роста  $R$ , полученные в результате машинного моделирования, для трех граней, указанных на рис. 1, в зависимости от движущей силы  $\Delta\mu$  для трех температур  $kT/\varphi = 0,3$  (а),  $0,5$  (б) и  $1,0$  (в).

Рассчитанная скорость поверхности разделена на  $k+a$ , где  $a$  — размер единичной ГЦК-ячейки.

на поверхности грани (100) — четыре и на грани (110) — пять (см. рис. 1, а). Таким образом, хотя на каждую поверхность падает одинаковый поток частиц, атомы, которые, например, притягиваются к грани (110), не будут так легко испаряться, как атомы на гранях (100) и (111) (см. рис. 2). Различная способность удерживать падающие на поверхность атомы качественно объясняет результаты, полученные при помощи моделирования; поэтому можно правильно предсказать, у каких граней будут максимальные и минимальные скорости роста.

Грани (111) и (100) могут находиться в состоянии метастабильного равновесия со слабо пересыщенным паром в течение больших промежутков времени. Плотность адатомов остается низкой на этих гранях из-за относительно большой скорости испарения адатомов. Большинство атомов,

которые падают на поверхность при низких температурах, создает адатомы и, следовательно, приближенное выражение для плотности адатомов может быть получено при приравнении скорости падения на поверхность  $k^+$  и скорости испарения адатомов:

$$\rho_m = \frac{k^+}{k_m}, \quad (3)$$

где  $\rho_m$  — вероятность нахождения адатома в одной из ячеек,  $m$  равно 3 и 4 соответственно для грани (111) и (100). Из уравнений (1), (2) и (3) мы найдем, что  $\rho_3 = 4,54 \cdot 10^{-5}$ ,  $\rho_4 = 1,27 \cdot 10^{-3}$  при  $kT/\varphi = 0,3$  и  $\Delta\mu = 0$ . В равновесии эти грани остаются очень гладкими и плоскими, и даже слабое пересыщение заметно не изменяет их структуру.

На этих гранях могут однако возникать кластеры при ряде случайных падений на соседние ячейки. Очень маленький кластер скорее распадется, чем увеличится, так как атомы на его границе очень слабо связаны с кристаллом. Однако иногда размер кластера может оказаться больше, чем критический размер для образования центра кристаллизации. Такой кластер вероятнее всего будет и далее увеличиваться, так как его стабилизируют связи частиц, его составляющих. Хотя такой кластер может встречаться довольно редко, однако если уж такой кластер образовался, то он может расти, пока не покроет всю грань кристалла.

Размер критического кластера зависит от энергии связи атомов на грани кристалла и от  $\Delta\mu$ . Большая энергия связи замедляет испарение и приводит к малым критическим размерам кластера, следовательно, кинетика грани (100) более быстрая, чем грани (111). Аналогично большее значение  $\Delta\mu$  приводит к увеличению  $k^+$ , кроме того, было найдено, что размер критического кластера обратно пропорционален  $\Delta\mu$ <sup>1</sup>. Результаты моделирования кластерного образования центров кристаллизации находятся в согласии с модифицированной формой ранней теории образования центров кристаллизации<sup>14, 15</sup>. Если  $\Delta\mu$  очень мало, то размер критического кластера велик и вероятность возникновения такого кластера очень мала.

Грань (110) имеет совершенно другие кинетические свойства. Рассмотрим кластер, состоящий из двух атомов, находящихся в соседних ячейках (в том же самом ряду на рис. 1). У каждого атома в этом кластере имеется шесть связей, пять с атомами в нижнем слое и одна с другим атомом кластера, поэтому каждый атом имеет скорость испарения, как у узловой ячейки. Однако скорость падения на две ячейки у концов пары согласно (1) больше на множитель  $\exp(\Delta\mu/kT)$  и, следовательно, пара адатомов является стабильной при любых положительных значениях  $\Delta\mu$ . Таким образом большие кластеры не являются необходимыми, и вероятность образования критического зародыша велика при всех значениях  $\Delta\mu$ . По этой причине заметные скорости роста наблюдались для любых  $\Delta\mu > 0$ . Вообще говоря, эта особенность характерна для всех поверхностей, исключая плотноупакованные ориентации, где атомы соединены двухмерной сетью связей.

Результаты моделирования для граней (111) и (100), по-видимому, означают, что рост на этих гранях происходит при низких температурах согласно механизму образования центров кристаллизации и что имеется переход к непрерывному росту при высоких температурах. Образование центров кристаллизации, видимо, не является необходимым при температурах выше критической, которая зависит от грани кристалла. Возможность такого поверхностного фазового перехода при определенной температуре обсуждалась уже много лет. Бартон и Кабрера<sup>16</sup> и Джексон<sup>17</sup> рассмотрели этот вопрос, исследуя модели структуры поверхности раздела в равновесных условиях. В обоих случаях была использована модель

Изинга только для одного слоя ячеек на поверхности совершенного кристалла. Эти исследователи показали, что этот слой в точности эквивалентен двумерной (2 м) модели.

Используя известные свойства 2 м системы, они сделали вывод, что должна быть определенная температура поверхностной шероховатости, соответствующая фазовому переходу, который осуществляется при критической температуре  $T_c^{(2м)}$ . Существенно ниже этой температуры поверхностный слой содержит только небольшое число адатомов и несколько

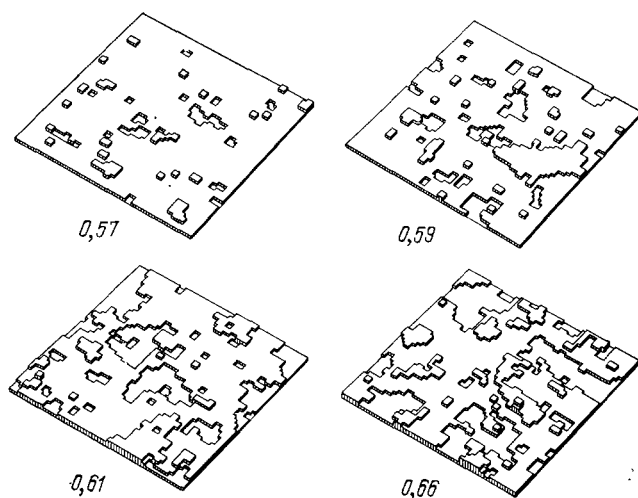


Рис. 3. Типичная конфигурация на ПК-границе (100), генерированная по методу Монте-Карло, для кристалла, находящегося в равновесии с газовой фазой.

Атомы изображены кубиками. Малые кластеры и атомы, которые имеют менее трех связей, а также эквивалентные вакантные конфигурации не изображены. Цифры, находящиеся около рисунков, указывают значение  $kT/\phi$ , используемое при моделировании.

кластеров и рис. 3 является точным. Однако, когда  $T \rightarrow T_c^{(2м)}$ , населенность поверхностного слоя приближается к 50 %. Эти исследователи предположили, что кинетика образования центров кристаллизации будет справедлива только ниже  $T_c^{(2м)}$ , тогда как выше этой точки всегда имеются большие кластеры, как основная часть структуры поверхности раздела.

Хотя 2 м модель Изинга поверхности раздела дает многообещающее доказательство перехода к шероховатости, ограничение одним-единственным слоем накладывает строгие условия на систему. Это ограничение было снято в диффузионной теории поверхностей раздела Кана и Хилларда <sup>18</sup>, в которой плотность в области поверхности раздела была представлена непрерывной функцией вертикальной координаты. Эта теория довольно неожиданно предсказала, что область метастабильного равновесия существует при всех температурах, хотя она ограничена очень малыми значениями  $\Delta\mu$  при высоких температурах. Переход к шероховатости не происходит и сильно анизотропный рост всегда возможен, если движущая сила очень мала. Темкин <sup>19</sup> распространил модель Джексона на многоуровневую поверхность раздела и также нашел, что переход к шероховатости подавляется. Однако в обоих этих подходах использовалось приближение самосогласованного поля (Брега — Вильямса), и в этом методе используется случайное распределение атомов в каждом слое <sup>8</sup>. Выгодность образования кластеров атомов как следствие взаимодействия соседей не была корректно рассмотрена. По этой причине методы среднего поля дают нефизические результаты в ситуациях, когда частицы имеют

тенденцию образовывать компактные кластеры; например, были получены нулевые скорости роста для моделей поверхности раздела в широком интервале движущих сил<sup>19</sup>. Таким образом, эти теории не являются точными.

Позднее многоуровневые модели поверхности раздела были проверены при помощи метода Монте-Карло<sup>20</sup>. Переход от образования центров кристаллизации к непрерывному росту предполагался при вычислении скорости роста на простой кубической (ПК) грани (100)<sup>21</sup>, эти результаты подобны более поздним результатам, которые приведены выше для ГЦК грани (100). Более того, было найдено, что равновесная поверхность раздела делокализуется при высоких температурах<sup>9</sup>. При низких температурах, когда наблюдалась кинетика образования зародышей, равновесная поверхность раздела, по-видимому, закреплена на одной атомной плоскости и средняя высота рельефа поверхности никогда не изменяется более, чем на малую часть расстояния между плотно упакованными слоями. Однако при более высоких температурах поверхность раздела не остается более стационарной и можно наблюдать, что средняя высота изменяется в широких пределах. Некоторые конфигурации, созданные по методу Монте-Карло, показаны на рис. 3, где грань (100) ПК решетки находится в равновесии с паром. (Из-за квадратного расположения атомов в поверхностном слое кинетика и равновесные свойства этой грани почти аналогичны свойствам ГЦК-грани (100), рассмотренной выше.) Ниже температуры перехода к шероховатости  $T_R$  кластеры адатомов и вакансий имеют ограниченный размер, в то время как выше  $T_R$  имеются кластеры, которые занимают большую часть моделированной области. Случайный рост и распад этих кластеров позволяет поверхности раздела двигаться в вертикальном направлении. Более того, эти кластеры, когда находятся в пересыщенном паре, создают зародыши кристаллизации, и по этой причине кристалл может непрерывно расти без образования центров кристаллизации.

Первый теоретический метод, который находится в согласии с этой картиной, разработали Викс и др.<sup>22</sup>. Они сделали вывод, что профиль плотности на поверхности раздела должен исчезать, когда поверхность становится делокализованной. Было получено низкотемпературное разложение для профиля, и экстраполяция этого разложения показала, что размер профиля расходится при температуре, немного превышающей  $T_c^{(2м)}$ . Этот результат, а также данные, полученные при помощи метода Монте-Карло, дают довольно убедительное доказательство того, что многоуровневая поверхность раздела действительно существует при переходе к шероховатости.

Наиболее определенное теоретическое доказательство этого было получено в работе, связывающей многоуровневую модель поверхности раздела с другими системами, в которых рассматриваются фазовые переходы. Чуи и Викс<sup>23</sup> получили прямую связь с переходом металл-диэлектрик в двумерном кулоновском газе, а ван Бейерен<sup>24</sup> получил связь с фазовым переходом в шести вершинной или  $F$  модели. Эти результаты подтверждают предсказываемую расходимость размера профиля поверхности раздела и показывают, что такие термодинамические величины, как удельная теплоемкость, не имеют аномального поведения вблизи  $T_R$ .

Последние эксперименты ясно указали на практические следствия перехода к шероховатости. Полное уничтожение фасеток в кристаллах, выращенных из пара, наблюдалось при температурах значительно более низких, чем точка плавления. Джексон и Миллер<sup>25</sup> наблюдали значительное изменение морфологии кристаллов гексахлорэтана выше  $100^\circ\text{C}$  и хлорида аммония выше  $160^\circ\text{C}$ . Подобные результаты получены недавно Павловска<sup>26</sup> для кристаллов адамантана.



# ПЕРЕХОДНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Богатую информацию о кинетике поверхности раздела можно получить, изучая отклик поверхности раздела на внезапное приложение движущей силы. Для этого первоначально находящийся в равновесии со своей газовой фазой кристалл быстро помещают в пересыщенную область и наблюдают соответствующее изменение скорости роста. Такие эксперименты были впервые выполнены в электрокристаллизационных системах, где движущая сила может быть приложена при помощи внешнего потенциала

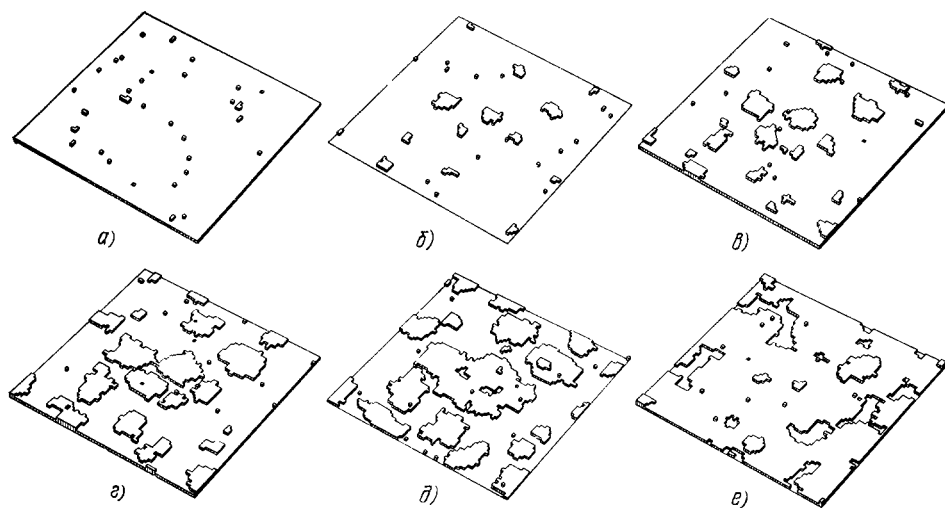


Рис. 4. Конфигурации на ПК-границе (100) во время начального переходного периода роста (см. текст).

Здесь  $kT/\varphi = 0,25$ ,  $\Delta\mu/kT = 2$ .

на электродах, а ток пропорционален скорости кристаллизации<sup>27</sup>. Некоторые конфигурации, наблюдающиеся при моделировании этого процесса методом Монте-Карло, приведены на рис. 4. Поверхность, соответствующая равновесию, является довольно гладкой и имеет только небольшое число адатомов и вакансий. При наличии движущей силы генерируются кластеры в различных местах на поверхности кристалла. Эта серия рисунков показывает, что ряд стабильных кластеров зарождается в каждом слое. (В этом случае критический кластер содержит около пяти атомов.) Слой заполняется, когда кластеры сливаются друг с другом и заполняют все остающиеся дырки.

Средние скорости роста во время переходного периода показаны на рис. 5, где  $t = 0$  соответствует времени приложения движущей силы<sup>28</sup>. Кривая с наиболее низкой указанной температурой ( $kT = 0,25 \varphi$ ) соответствует условиям рис. 4. Начальные скорости малы в этом случае до тех пор, пока не образуется много стабильных кластеров. В это время большинство атомов, падая на поверхность, создают адатомы, которые быстро испаряются. Когда стабильные кластеры возникают и увеличиваются, скорости роста возрастают и достигают максимума, если заполнено около двух третей монослоя.

Последующий минимум осуществляется вскоре после того, как добавляется еще один монослой материала. На этом этапе многие атомы первого

слоя слились, а образование центров кристаллизации во втором слое не развилось еще очень далеко (см. рис. 4). По мере того, как кластеры во втором слое увеличиваются, наблюдается второй максимум, а затухающие осцилляции указывают на рост следующих слоев.

Случайная природа процессов падения на поверхность и образования центров кристаллизации приводит к тому, что разные области поверхности кристалла имеют различные скорости роста. В результате поверхность становится разделенной на множество уровней и локальные области

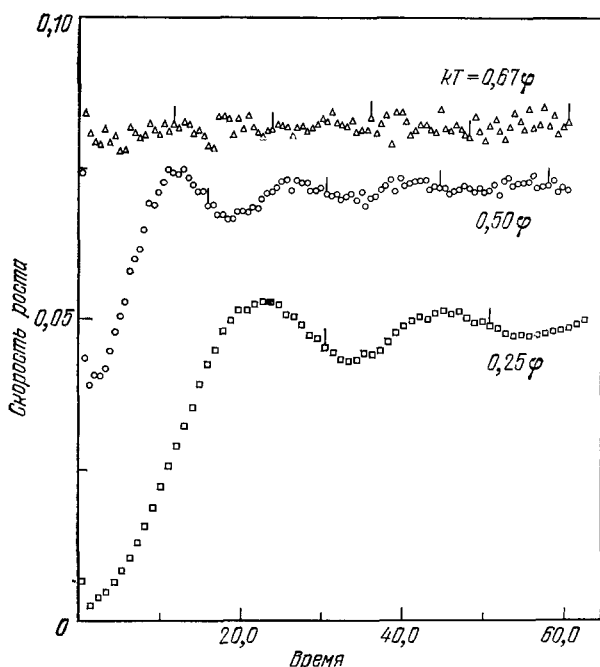


Рис. 5. Переходные скорости роста на ПК-границе (100).

Отложенные точки соответствуют средним скоростям роста за время, прошедшее после приложения движущей силы. Каждая точка соответствует среднему по 50—100 имитаций для сегментов 60 на 60. Вертикальные линии на точках указывают на окончание заполнения нового слоя. Буквы возле данных для  $kT/\phi = 0,25$  означают примерные времена, для которых взяты конфигурации, приведенные на рис. 4. Движущая сила выбрана в каждом случае так, чтобы дать примерно одинаковую асимптотическую скорость роста  $\Delta\mu/kT = 2$  для  $kT/\phi = 0,25$ ,  $\Delta\mu/kT = 0,6$  для  $kT/\phi = 0,50$ ,  $\Delta\mu/kT = 0,5$  для  $kT/\phi = 0,67$ .

достигают своих максимальных скоростей роста в различные моменты времени. Это приводит к независимой от времени асимптотической скорости. Амплитуда осцилляций скорости роста является мерой пространственной локализации поверхности раздела.

Переход к шероховатости отражается на переходных процессах при высоких температурах, что показано на рис. 5. При  $kT/\phi = 0,50$  переходный процесс качественно подобен переходному процессу при более низких температурах, хотя амплитуда осцилляций меньше, а первый минимум значительно глубже. Равновесная поверхность при этой температуре имеет очень мало кластеров адатомов и вакансий, и границами этих кластеров являются ячейки, где падающие на поверхность атомы могут прочно присоединяться к кристаллу. Переходный процесс при  $kT/\phi = 0,67$  имеет только короткое начальное уменьшение постоянной равновесной скорости роста. Нет никаких доказательств образования центров кристаллизации, а с другой стороны эти результаты вновь указывают на переход от образования центров кристаллизации к непрерывному росту. Переход осуществляется между  $kT = 0,50 \phi$  и  $kT = 0,67 \phi$ , точно в той же области, в которой наблюдается изменение равновесной структуры (см. рис. 3). Переходные процессы, соответствующие случаю низких температур, были измерены в экспериментах по электролитическому осаждению<sup>27</sup>, однако пока еще не наблюдалось постепенного исчезновения осцилляций при увеличении температуры.

# СПИРАЛЬНЫЙ РОСТ

До сих пор я рассматривал только рост совершенных кристаллов. Мы уже видели, что тепловая шероховатость поверхности может привести к созданию больших кластеров, которые приводят к заметному росту плоскостей с низкими индексами. Этим эффектом объясняется, например, быстрый рост бездислокационного кремния<sup>4</sup>. Однако кристалл может расти при низких температурах и малых  $\Delta\mu$  только, если имеется некоторое количество дефектов. Теперь я рассмотрю механизмы, учитывающие наличие дислокаций и примесей.

Винтовая дислокация вызывает спиральную структуру слоев атомов кристаллической решетки<sup>2</sup>. Когда дислокация пересекает поверхность, в точке пересечения возникает одна или несколько ступеней (рис. 6, а).

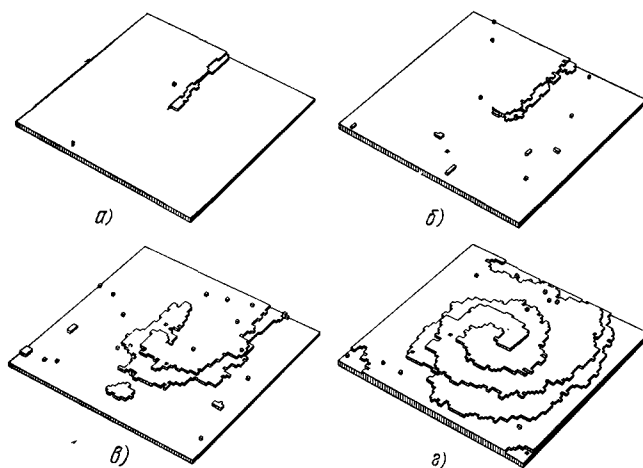


Рис. 6. Образование структуры спиральной ступени на ПК-границе (100).

Одиночная винтовая дислокация расположена в центре сегмента поверхности. В этой точке возникают две ступени. В равновесии эти две ступени в основном находятся на прямой линии, однако если приложена действующая сила, они продвигаются вперед и в конце концов могут создать пещеру часто расположенных краевых ячеек на макроскопической поверхности грани кристалла.

Ступени соответствуют границам незаполненных слоев, т. е. создают ячейки с высоким координационным числом, которые могут служить ячейками роста. Из-за топологии нарушенной решетки слои не могут заполняться даже, когда кристалл растет, т. е. ступенька всегда остается. Спиральный механизм показан на рис. 6. Дислокация с удвоенным вектором Бюргера заключается в центре, и во время роста две объединенные ступени скручиваются в двойную спираль, которая распространяется, покрывая поверхность.

Моделированные скорости роста на плоскости, пересекаемой такой дислокацией, изображены на рис. 7, для сравнения приведены также скорости роста совершенного кристалла<sup>29</sup>. При более низких температурах ( $kT/\varphi = 0,25$ ) наличие винтовых дислокаций действительно значительно увеличивает скорость роста, особенно при малых  $\Delta\mu$ . Заметный рост был получен при существенно меньших значениях  $\Delta\mu$ . Упрощенное теоретическое рассмотрение спирального роста<sup>30</sup> предсказывает, что скорость роста  $R$  пропорциональна  $(\Delta\mu)^2$ , однако результаты, приведенные на рис. 7, описываются более сложным соотношением  $R \sim (\Delta\mu)^{2,2}$ . Это различие вызвано добавочным вкладом, обусловленным образованием центров кристаллизации при больших значениях  $\Delta\mu$ <sup>31</sup>. Скорости роста кристаллов

часто хорошо характеризуются показателем степени  $n$  в соотношении  $R \sim (\Delta\mu)^n$ . Экспериментальное изучение редко дает целые значения,

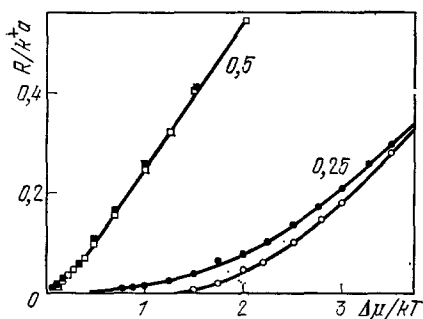


Рис. 7. Равновесные скорости роста поверхностей, пересекаемых винтовой дислокацией (темные значки), сравниваются со скоростью роста совершенных кристаллических плоскостей (светлые значки).

Числа около кривых указывают величину  $kT/\phi$ . Данные для низкой температуры получены для винтовой дислокации, которая имеет две объединенные ступени, как показано на рис. 6, в то время как данные для высоких температур вычислены для дислокации, имеющей четыре ступени.

которые предсказываются в большинстве теорий. Эти результаты подтверждают то, что нецелые значения  $n$  соответствуют данным, взятым в таком интервале  $\Delta\mu$ , в котором действуют несколько механизмов.

#### ПРИМЕСИ

Рост кристаллов на гранях с плотной упаковкой также может ускоряться при наличии примесей. Нам удобно определить примесь как атом любого другого элемента кроме основного компонента в кристалле. Примеси имеют множество практических применений; например, водород и хлор обычно используются для того, чтобы способствовать росту кремния при температурах много ниже точки плавления<sup>32</sup>. Даже минимальные количества некоторых веществ могут оказать значительное влияние на кинетику роста кристаллов<sup>33</sup>. Из-за трудности контролирования количества примесей и определения их локализации действие примесей остается пока еще не понятным. Однако машинное моделирование идеально подходит для изучения примесей. Все параметры, которые определяют систему, известны, включая точную локализацию каждого примесного атома.

Вообще говоря, примеси будут увеличивать подвижность поверхности раздела, если они увеличивают энергию связи основного атома к поверхности. Значительное влияние энергии связи очевидно при сравнении приведенной на рис. 2а кинетики ГЦК поверхностей (111) и (100). Примеси могут увеличивать эту энергию одним из двух путей: 1) Примесь, которая образует сильную связь с основным атомом, будет прилипать к поверхности кристалла и создавать более благоприятные ячейки для поглощения основных атомов в окрестности примеси. 2) Летучая примесь, которая образует монослой на поверхности, может стабилизировать основные атомы, просто обеспечивая большое количество примесей с основными атомами.

Кинетика ПК-поверхности (100) с первым типом примесей показана на рис. 8 (треугольниками)<sup>31</sup>. В этом случае  $\phi_{AB} = 2\phi_{AA}$  и  $\phi_{AA} = \phi_{BB}$ ;  $\phi_{AB}$ ,  $\phi_{AA}$ ,  $\phi_{BB}$  — энергии связей между атомами, обозначенными индексами. Здесь А соответствует основному атому, а В — примеси. В этом случае поток атомов В из пара был равен  $k_B^* = 2,5 \cdot 10^{-3} k_A^*$ , что довольно мало. Эти примеси стремятся окружать себя в кристалле атомами А из-за большой энергии связи АВ и образуют упорядоченный сплав, когда имеются в большом количестве.

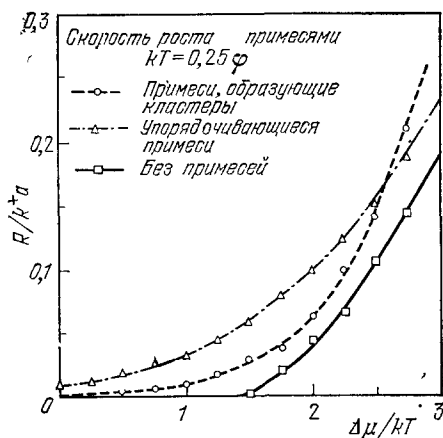
Как можно было ожидать, эти примеси наиболее эффективны при малых значениях  $\Delta\mu$ . При этом малая скорость образования центров

кристаллизации подавляет рост чистого кристалла, и даже очень малый поток примесей будет вызывать большое увеличение числа критических зародышей. При больших значениях  $\Delta\mu$ , когда скорость образования центров кристаллизации превышает  $k_B^+$ , а этот эффект незначителен.

Конечная скорость роста наблюдалась даже в том случае, когда  $\Delta\mu \rightarrow 0$ . Это возможно потому, что примеси иногда падают на вакантные

Рис. 8. Рост кристаллов при наличии примесей сравнивается с ростом чистого кристалла.

Дислокации отсутствуют в обоих случаях. Химический потенциал упорядочивающихся примесей поддерживался равным  $\mu_B = \mu_A - 6kT$ , в то время как для примесей, образующих кластеры, он был равен  $\mu_B = \mu_B^{(e)} - 0,5kT$ , где  $\mu_B^{(e)}$  — значение, необходимое для равновесия с кристаллом, состоящим из атомов В. Здесь  $\Delta\mu = \Delta\mu_A = \mu_A - \mu_A^{(e)}$ .



ячейки в наружном плотно-упакованном слое атомов. Когда концентрация примесей в этом слое возрастает, возрастает и стабильность кластеров на поверхности. Таким образом постепенное преобразование поверхностных слоев делает возможным медленный рост даже в таких условиях, когда чистый кристалл находится в равновесии. Величина  $\Delta\mu$ , рассматриваемая здесь, является разностью между  $\mu_A$  и равновесным значением для чистого кристалла, поскольку присутствие атомов В фактически делает кристалл более стабильным при меньшем давлении пара. Таким образом  $\Delta\mu$ , необходимое для равновесия, становится несколько более отрицательным, когда имеются эти примеси.

Совершенно другие формы роста кристаллов могут наблюдаться, когда примеси образуют кластеры, т. е. когда  $\phi_{AB} < (\phi_{AA} + \phi_{BB})/2$ . Слабая связь АВ благоприятствует образованию комплексов одинаковых атомов. В кристаллах, состоящих из примерно равного количества атомов А и В, обычно осуществляется фазовое разделение ниже критической температуры смешивания  $T_m$ . Образуются макроскопические области, обогащенные или компонентом А, или компонентом В.

Примеси, образующие кластеры, могут выделяться на поверхности кристалла, когда компонент В более летучий, т. е. когда  $\phi_{BB} < \phi_{AA}$ . Оптимум связывания получается, когда атомы А занимают внутренние ячейки, где все их связи насыщены, а атомы В — ячейки на поверхности. Относительный размер атомов А и В может также воздействовать на разделение компонент в некоторых системах, но в модели Изинга различие в размерах атомов не принимается во внимание <sup>34</sup>.

Слой примесей может прилипать к поверхности, даже когда концентрация в газовой фазе ниже, чем концентрация примесей, выделившихся в объеме, т. е.  $\mu_B < \mu_B^{(e)}$ . Это очевидно по крайней мере при низких температурах по следующим соображениям кинетики. Монослой примесей может вырасти в принципе при добавлении атомов к узловой ячейке. Узловая ячейка монослоя имеет  $m$  соседей в нижнем слое атомов А и  $(Z/2 - m)$  соседей в примесном слое. Скорость испарения из узловой

ячейки равна  $v \exp [m\phi_{AB}/kT - (Z/2 - m)\phi_{BV}/kT]$ , для устойчивости она должна быть равной  $k_B^\pm = v e^{\mu_B/kT}$ . Приравнивая эти скорости, мы получим

$$\mu_B = \mu_B^{(e)} - m(\phi_{AB} - \phi_{BV}), \quad (4)$$

где  $\mu_B^{(e)} = -3\phi_{BV}$ . Таким образом, когда  $\phi_{AB} > \phi_{BV}$ , химический потенциал  $\mu_B$ , необходимый для устойчивости слоя примесей меньше, чем химический потенциал, соответствующий объемному выделению. Слой примесей конечной толщины также имеются при больших значениях  $\mu_B$ , которые меньше, чем  $\mu_B^{(e)}$ .

Этот довод справедлив при низких температурах, когда объем кристалла содержит мало атомов В, а монослой содержит мало атомов А. Более полный анализ<sup>35</sup> указывает на резкое изменение при возрастании  $\mu_B$  поверхностного состава между слоем, богатым атомами А и слоем, богатым атомами В. Это изменение не является непрерывным, если температура ниже критической, которая приблизительно равна температуре критического  $2m$  АВ-смешивания  $T_m^{(2m)}$ .

Кинетика ПК-границы (100) со слоем примесей, образующих кластеры, также изображена на рис. 8. Здесь  $\phi_{AB} = 0,533 \phi_{AA}$ ,  $\phi_{BV} = 0,4 \phi_{AB}$ . Примеси и в этом случае увеличивают скорость роста особенно при малых значениях  $\Delta\mu$ . Отметим очевидную линейную зависимость  $R$  от  $\Delta\mu$  при малых значениях  $\Delta\mu$ . Это означает, что образование центров кристаллизации не является необходимым, когда поверхность покрыта примесями, образующими кластеры. К тому же очевидно, что примесные механизмы преобладают над другими способами роста при малых значениях  $\Delta\mu$ . Таким образом спиральная кинетика не является наиболее быстрым способом роста кристаллов для малых  $\Delta\mu$ , ввиду того, что квадратичная зависимость от  $\Delta\mu$  приводит к очень малой скорости роста в этой области.

Кинетика поверхности с выделившимися примесями подобна кинетике тепловых шероховатых поверхностей. Скорость роста является много меньшей, однако этого следовало ожидать ввиду того, что имеется только небольшое количество ячеек, в которых атомы А имеют большую энергию связи с кристаллом. Большинство ячеек поверхностного слоя заняты примесями и слабые связи  $\phi_{AB}$  не могут дать большую энергию связи. Только те атомы, которые падают на вакантные ячейки в поверхностном слое, имеют большую вероятность быть захваченными растущим кристаллом.

Хотя результаты, приведенные на рис. 8, согласуются с тем представлением, что слой примесей вызывает шероховатость поверхности кристалла, результаты переходных процессов, приведенные на рис. 9, не совместимы с этим представлением. Эти результаты соответствуют средней скорости роста, который наблюдается при приложении движущей силы  $\Delta\mu = 2kT$ . Первоначально кристалл находился в равновесии с газовой фазой, содержащей примеси. Наличие осцилляций означает, что поверхность раздела сильно локализована в равновесных условиях. Фактически амплитуда осцилляции при любой температуре больше, чем наблюдаемая в чистом кристалле (рис. 5). Это подтверждает то, что поверхность с выделившимися примесями остается локализованной в течение более долгого промежутка времени, чем поверхность чистого кристалла.

Слой летучих примесей оказывает воздействие, аналогичное тонкому слою жидкости, находящемуся на поверхности кристалла. В равновесии концентрация атомов А в слое мала, но когда прикладывается  $\Delta\mu$  ( $\mu_A > \mu_A^{(e)}$ ), концентрация постепенно возрастает. Атомы А или замещают примеси, или отодвигают их в следующий слой. В конечном счете атомы А

становятся преобладающими в слое. Новый слой примесей конденсируется и процесс повторяется. Поверхность остается относительно плоской из-за того, что образование кластеров атомов А менее ярко выражено при наличии примесей.

Действие механизма поверхностного выделения довольно чувствительно к деталям взаимодействия между основными и примесными атомами. В описанной выше ситуации в равновесной ситуации слой с выделившимися примесями содержит приблизительно 20 процентов атомов А,

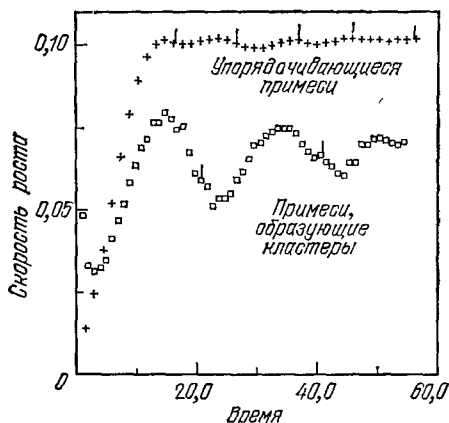


Рис. 9. Переходные скорости роста кристаллов при наличии упорядочивающихся примесей (крестики) и примесей, образующих кластеры (квадратики).

В обоих случаях  $\Delta\mu_A = 2\kappa T$ , но  $\mu_B = \mu_A - 6\kappa T$  и  $\mu_B = \mu_B^{(e)} - 0,5\kappa T$ , соответственно, для упорядочивающихся примесей и примесей, образующих кластеры.

75 процентов атомов В и 5 процентов вакантных ячеек. Скорость роста главным образом зависит от скорости, с которой атомы А падают на вакантные ячейки, и поэтому более эффективны относительно более летучие примеси. Другим фактором, влияние которого следует учесть, является величина  $T_m^{(2m)}$  для слоя с выделившимися примесями. Процессы, происходящие ниже этой точки, вызывают кинетикой образования центров кристаллизации, так как тогда должны зарождаться кластеры, богатые атомами А.

На рис. 9 также приведены переходные скорости роста кристаллов с упорядочивающимися примесями. В этом случае в начале газовая фаза не содержит примесей, при  $t = 0$  давление пара компонента А увеличивается, что дает  $\Delta\mu_A = 2\kappa T$  и примеси будут вводиться в газовую фазу.

Малые начальные скорости показывают, что сначала прилипает мало атомов. Фактически первоначальное увеличение скорости роста почти аналогично изображенному на рис. 5 ( $\kappa T/\phi = 0,25$ ), и этот результат не является неожиданным, так как начальные состояния обоих кристаллов аналогичны. Однако последующие колебания почти полностью отсутствуют в том случае, когда имеются упорядочивающиеся примеси. Это указывает на то, что поверхность раздела быстро принимает многоуровневую структуру, и увеличение образования кластеров вокруг примесей, конечно, должно способствовать зарастанию поверхности. Примесные атомы могут попадать на вершины малых кластеров, находящихся в первом слое и, таким образом, инициировать кластеры во втором слое, прежде чем первый слой приблизится к заполнению. К тому же очевидно, что упорядочивающаяся примесь, в отличие от выделяющихся примесей, ускоряет рост при помощи совершенно других механизмов.

Рост кристаллов с примесями может существенно отличаться от значений, соответствующих равновесной фазовой диаграмме. При больших значениях  $\Delta\mu$  более летучий компонент захватывается свыше равновесной

концентрации. Это происходит из-за того, что этот компонент падает на поверхность раздела с относительно большей скоростью в результате того, что давление его пара выше, однако быстрое движение поверхности раздела не дает достаточно времени для испарения атомов и большое их количество захватывается кристаллом. Этот эффект увеличивается, когда слой летучей компоненты выделяется на поверхности, и при быстром росте в кристалле может захватываться часть этого слоя.

Результаты моделирования для числа введенных примесей приведены на рис. 10. Резкий начальный рост концентрации атомов В (примеси, образующие кластеры) при увеличении  $\Delta\mu$ , по-видимому, является результатом относительно стабильного монослоя атомов В на этой поверхности.

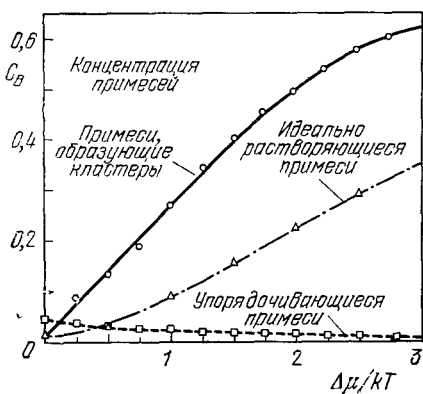


Рис. 10. Концентрация примесей, захваченных кристаллом.

Квадратики и кружочки соответствуют упорядочивающимся примесям и примесям, образующим кластеры, при таких же условиях, какие указаны на рис. 8.

также приведены результаты для идеально растворяющейся примеси, когда  $\phi_{AB} = (\phi_{AA} + \phi_{BB})/2$ , с тем же значением  $\phi_{AB}$  и примерно с той же равновесной концентрацией. Начальный рост является существенно более плавным в том случае, когда выделения не происходит.

Концентрация захваченных кристаллом примесей, образующих кластеры, может превышать максимальную растворимость атомов В в области богатой атомами А. Результаты, приведенные на рис. 10, показывают, что  $C_B = 0,13$  при  $\Delta\mu/kT = 0,5$ , в то время как максимальная равновесная концентрация при этой температуре  $C_B^e \approx 0,02$ . Когда имеется большое число примесей, система в конце концов будет осажждать фазу, богатую атомами В. Таким образом, кинетика процесса роста приводит к образованию метастабильного сплава. Так как фаза, богатая атомами В, может создаваться только в процессе образования центров кристаллизации, метастабильная система может неопределенно долго оставаться в условиях пересыщения. Малый коэффициент диффузии в твердом теле также замедляет процесс осаждения. В современных методах выращивания кристаллов, в которых создаются очень большие величины  $\Delta\mu$ , образуются метастабильные системы с концентрацией примесей, на несколько порядков превышающей равновесное значение<sup>37</sup>. При помощи таких методов можно получить целый новый класс материалов с новыми, и может быть полезными, свойствами.

Увеличение скорости захвата примесей при наличии слоя с выделившимися примесями можно объяснить изменениями захвата примесей на различные плотно упакованные грани монокристалла. Некоторые минералы и искусственно выращенные кристаллы имеют области высокой концентрации примесей, которые соответствуют областям кристалла, выросшим на определенных гранях с малыми индексами<sup>38</sup>. Ввиду того, что поверхностные слои вдоль различных ориентаций с малыми индексами



имеют различные энергии связи для примесей, очевидно, что действующая сила для выделения примесей может зависеть от направления. Таким образом одни ориентации могут содержать монослои, богатые атомами В, а другие нет. Результаты, приведенные на рис. 10, подтверждают, что захват примесей значительно больший на поверхностях, содержащих слои, богатые атомами В.

При малых значениях  $\Delta\mu$  упорядочивающиеся примеси объединяются в большие группы. Эти примеси легче, чем основные атомы, особенно при малых значениях  $\Delta\mu$ , когда вероятность прилипания атома очень мала. При возрастании  $\Delta\mu$  мало примесных атомов падает на данный слой кристалла и концентрация уменьшается. Вообще говоря, увеличение  $\Delta\mu$  вызывает увеличение концентрации примесей, когда  $\phi_{AB} < \phi_{AA}$ , и уменьшение концентрации примесей, когда  $\phi_{AB} > \phi_{AA}$ .

### ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Машинное моделирование кинетической модели Изинга показывает, что множество факторов влияет на движение поверхности раздела. Важными факторами являются расположение атомов на поверхности, температура поверхности, наличие винтовых дислокаций и примесей. Кроме того, хотя это не обсуждалось выше, моделирование показало, что на скорости роста влияет движение атомов параллельно поверхности раздела<sup>39</sup>. В настоящее время моделирование является наиболее эффективным методом рассмотрения динамических систем такого рода, когда сложные фазовые переходы играют важную роль.

Лучшее понимание кинетики поверхности раздела приводит к непосредственным практическим результатам. Например, тонкие поликристаллические металлические пленки применяются в многочисленных приборах для того, чтобы предотвратить коррозию и создать пути тока. Гладкие пленки одинаковой толщины желательны для многих целей. Однако ввиду того, что кинетика выращивания кристаллов обычно анизотропна, различные кристаллиты в пленке будут осаждаться с различными скоростями и создавать грубую и нерегулярную структуру.

Из рассмотренного выше следует, что анизотропию кинетики можно уменьшить, изменяя различными способами условия роста: 1) Можно увеличить температуру выше точки перехода к шероховатости для всех граней. 2) Можно увеличить движущую силу. 3) Можно добавить в систему примесей, для того чтобы ускорить образование центров кристаллизации на плотно упакованных гранях. Практически примеси часто используют для этой цели, однако лучшее понимание истинного влияния примеси поможет облегчить поиск наиболее эффективных веществ.

Модель Изинга довольно удобна для изучения кинетики поверхности раздела. Она является, по-видимому, наиболее простой моделью, которая может обладать основными характеристиками, описывающими шероховатость поверхности. Модель Изинга эквивалентна модели Косселя, которая рассматривалась Вольмером<sup>10</sup> и Странски<sup>11</sup> много лет назад. Однако совсем недавно была разработана компьютерная технология, которая сделала возможным подробное вычисление свойств модели Изинга. Необходимо улучшение модели, для того чтобы рассмотреть другие аспекты роста кристаллов. Модели, которые позволяют рассматривать непрерывное изменение координат атомов, могут указать на образование решеточных дефектов во время роста кристаллов. Точный расчет кинетики раздела кристалл — расплав также требует более детально разработанной модели. Таким образом, хотя и достигнут значительный прогресс, остается нерешенным еще множество интересных задач.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА И ПРИМЕЧАНИЯ

1. Becker R., Döring W.—Ann. d. Phys. (Lpz.), 1935, Bd. 24, S. 719.
2. Frank F. C.—Disc. Farad. Soc., 1949, v. 5, p. 48, 67.
3. Bethge H., Keller K. W., Ziegler E.—J. Cryst. Growth, 1968, v. 3/4, p. 184.  
Kimura C., Yanaki T., Hoshino H.—Ibid., 1972, v. 38, p. 233.  
Sato K., Okada M.—Ibid., 1977, v. 42, p. 264.
4. Кремний без дислокаций, например, выращивается из расплава только при малом переохлаждении ниже точки плавления (см.: Cizek T. F.—J. Cryst. Growth, 1971, v. 10, p. 263).
5. Снят цветной кинофильм о численном моделировании роста кристаллов (Gilmer G. H., Knowlton K. C., Leamy H. J., Jackson K. A., Computer Simulation of Crystal Growth), который содержит моделирование образования центров кристаллизации при помощи модели Изинга, непрерывный спиральный рост и два примесных механизма роста. Рост кристалла при осаждении на подложку частиц, взаимодействующих по закону Леннарда-Джонса, изображен в кинофильме: Gilmer G. H., Knowlton K. C., Shugard M., Tully J. C. Nucleation on a Crystal Surface. Оба кинофильма доступны для временного пользования, требования следует отсылать непосредственно в Film Library, Bell Laboratories, Murray Hill, N.J., 07974.
6. Модель Изинга и ее применение для описания систем кристалл—пар рассмотрен в книге: Huang K. Statistical Mechanics.—N.Y.; Wiley 1963 (перевод: Хуанг К. Статистическая механика.—М.: Мир, 1966).
7. Hammersley J. M., Handscomb D. C. Monte Carlo Methods.—Lnd: Methuen, 1964.
8. Hill T. L. An Introduction to Statistical Thermodynamics.—Reading, Mass, Addison-Wesley, 1960.
9. Leamy H. J., Gilmer G. H., Jackson K. A.—In: Surface Physics of Materials/Ed. J. B. Blakeley—N.Y.: Academic Press, 1975.—V. 1, p. 121.
10. Volmer M. Die Kinetik der Phasenbildung.—Dresden: Steinkopf, 1939.
11. Stranski I. N.—Zs. Phys. Chem., 1928, Bd. 136, S. 259.
12. Gilmer G. H., Jackson K. A.—In: Crystal Growth and Materials/Ed. E. Kaldis, H. J. Schael—Amsterdam: North-Holland, 1977—P. 80.  
Дополнительные скорости для ГЦК граней приведены в работе: Bertocci U.—J. Cryst. Growth, 1974, v. 26, p. 219.
13. Uyeda R.—Ibid., 1974, v. 24/25, p. 69.  
Подобные формы кристаллов возникают также при росте из газовой фазы на подложку; см.: Heinemann K., Yasaman M. J., Yang C. Y., Dorra H.—Ibid., 1979, v. 47, p. 177.
14. Подробное сравнение скорости образования центров кристаллизации и теории для ПК-грани (100) приведено в работе: Weeks J. D., Gilmer G. H.—Adv. Chem. Phys., 1979, v. 40, p. 157.
15. Michaels A. I., Pound G. M., Abraham F. F.—J. Appl. Phys., 1974, v. 45, p. 9.
16. Burton W. K., Cabrera N.—Disc. Farad. Soc., 1949, v. 5, p. 33.
17. Jackson K. A.—In: Liquid Metals and Solidification.—Metals Park, Ohio. American Society for Metals, 1958.—P. 174.
18. Cahn J. W., Hilliard J. E.—J. Chem. Phys., 1958, v. 28, p. 258.  
Cahn J. W.—Ibid., 1959, v. 30, p. 1121.
19. Темкин Д. Е.—Кристаллография, 1969, т. 14, с. 407.
20. Abraham F. F., White G. H.—J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 1841.  
Соловьев В. В., Борисов В. Т.—ДАН СССР, 1972, т. 202, с. 329.
21. Gilmer G. H., Bennema P.—J. Appl. Phys., 1972, v. 43, p. 1347.  
De Haan S. W. H., Meeussen V. J. A., Veltman B. P., Bennema P., von Leeuwen C., Gilmer G. H.—J. Cryst. Growth, 1974, v. 24/25, p. 491.
22. Weeks H. D., Gilmer G. H., Leamy H. J.—Phys. Rev. Lett., 1973, v. 31, p. 549.
23. Chui S. T., Weeks J. D.—Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 14, p. 4978.
24. Van Beijeron H.—Phys. Rev. Lett., 1977, v. 38, p. 993.  
Knops H. J. F.—Ibid., 1977, v. 39, p. 766.
25. Jackson K. A., Miller C. E.—J. Cryst. Growth., 1977, v. 40, p. 169.
26. Pavlovskaya A.—Ibid., 1979, v. 46, p. 551.
27. Bewick A., Fleischmann M., Thirsk H. R.—Trans. Farad. Soc., 1962, v. 58, p. 2200.  
Кристаллы, которые, по-видимому, без винтовых дислокаций, исследовались в работе: Bostanov V., Roussinova R., Budevski E.—J. Electrochem. Soc., 1972, v. 119, p. 1346.

28. Gilmer G. H.— J. Cryst. Growth (в печати).
29. Gilmer G. H.— Ibid., 1976, v. 35, p. 15.  
Swendsen R. H., Kortman P. J., Landau D. P., Müller-Krum-  
bhaar H.— Ibid., p. 73.
30. Cabrera N., Levine M. M.— Phil. Mag., 1956, v. 1, p. 450.
31. Gilmer G. H.— J. Cryst. Growth, 1977, v. 42, p. 3.
32. Chernov A. A.— Ibid., p. 65.
33. Davey R. J., Mullin J. W.— Ibid., 1974, v. 26, p. 45.
34. Abraham F. F., Tsai N.-H., Pound G. M.— Surf. Sci., 1979, v. 83,  
p. 406.
35. Helms C. R.— Ibid., 1977, v. 69, p. 689.
36. Чернов А. А.— УФН, 1970, т. 100, с. 277.
37. Leamy H. J., Bear J. C., Poate J. M., Celler G. K.— J. Cryst.  
Growth, 1980, v. 48, p. 379.
38. Hollister L. S.— Am. Mineral, 1970, v. 55, p. 742.
39. См. работы <sup>21,29</sup>, в которых рассмотрено моделирование, учитывающее поверх-  
ностную диффузию. Общий обзор теории роста кристаллов см. <sup>14</sup> и Müller H.,  
Krumbhaar H.— In: Current Topics in Materials Science.— Amsterdam:  
North-Holland, 1978.— v. 1, p. 1, v. 2, p. 115.  
Обзор по моделированию при помощи метода Монте-Карло см. <sup>12</sup>; van der  
Eerden J. P., Bennema P., Черепанова Т. А.— In: Progress in  
Crystal Growth and Characterization/Ed. B. R. Pamplin, Oxford: Pergamon Press,  
1979— V. 3, p. 219.
40. Я благодарен Дж. Д. Виксу, К. А. Джексону и Х. Дж. Лими за сотрудничество  
в большинстве рассмотренных здесь работ.