

А. А. Чернов. Элементарные процессы роста кристаллов из растворов. 1. *Послойная кристаллизация и ее параметры.* Кристаллы в растворах обычно огранены и растут отложением атомных слоев ^{1,2}. Торцы слоев — ступени — обладают удельной свободной энергией α и кинетическим коэффициентом β . Последний представляет собой коэффициент пропорциональности между скоростью ступени и пересыщением раствора над нею и характеризует скорость процессов встраивания ионов (молекул) в решетку. Несмотря на фундаментальное значение параметров α и β , они до последнего времени прямо не измерялись (единственное исключение — электрокристаллизация Ag^3). Оставалась не ясной роль поверхностной диффузии в растворах, активность дислокаций и вообще прямая количественная проверка теории слоисто-спирального роста в растворах.

Опыты основывались на одновременном измерении при различных относительных пересыщениях σ скоростей v (σ) ступеней и наклонов p (σ) спирально-ступенчатых холмиков роста ⁴ (рис. 1, а), образующихся на растущей грани вокруг точек выхода дислокаций, с помощью *in situ* лазерной интерферометрии (рис. 1, б) и рентгенотопографической визуализации дислокаций и других дефектов (рис. 1, в) ⁵. Исследовались кристаллы ADP, KDP, DKDP, растущие из сильно перемешивавшихся водных растворов ^{2,6}.

Оказалось, что скорости ступеней увеличиваются с пересыщением σ (при $\sigma < 3\%$) линейно (рис. 2, а), хотя наклоны холмиков, т. е. плотности ступеней, менялись от $\sim 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}$. Таким образом, конкуренции за питание между ступенями в этих пределах нет, и как поверхностная, так и объемная диффузии несущественны — все решают процессы на ступенях. Кинетические коэффициенты β для ступеней на гранях дипирамиды (110)

ADP оказались на 1,5–2 порядка выше, чем на гранях призмы (001) ($\beta_{(110)} \approx \approx 0,4 - 0,7$ см/с против $\beta_{(001)} \approx (3-6) \cdot 10^{-3}$ см/с — для разных ориентаций ступеней). В то же время эффективные поверхностные энергии α торцов

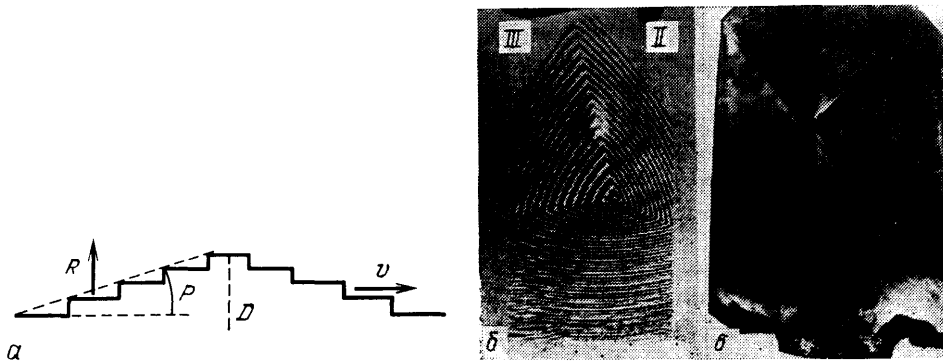


Рис. 1. *a* — Профиль вицинального ступенчатого холмика роста, образующегося на растущей поверхности кристалла вокруг точки выхода на нее дислокации *D*. *б* — Лазерно-интерферометрическое изображение холмика роста на грани дипирамиды кристалла $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP). *в* — Снятая в профиль рентгеновская топограмма пучка дислокаций, порождающего такой же холмик роста и возникающего на включении в кристалле

оказались близкими ($\alpha_{(110)} \approx \alpha_{(001)} \approx 20$ эрг/см²). Таким образом, различие в скоростях граней определяется кинетикой продвижения ступеней, т. е. процессами десольватации поверхности и отдельных ионов.

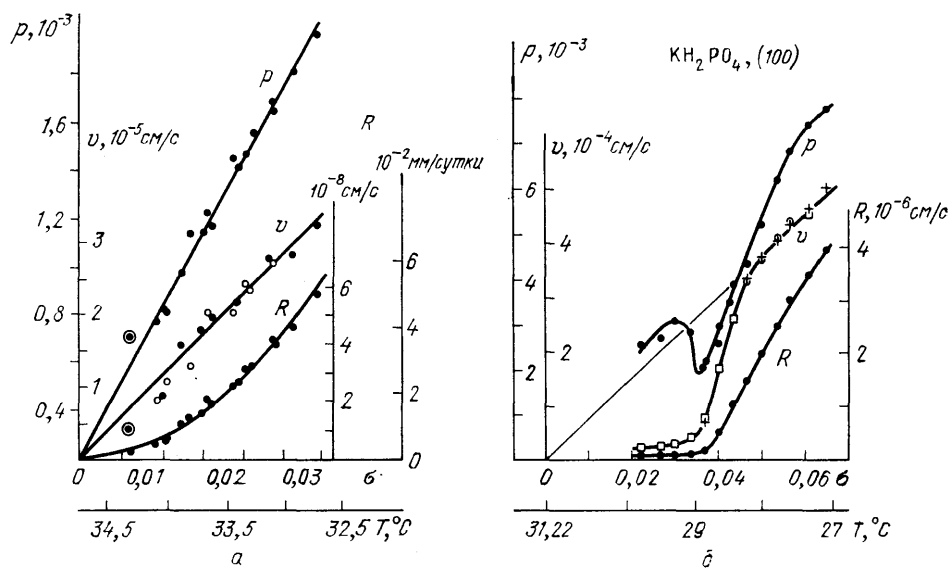


Рис. 2. Зависимости от относительного пересыщения σ нормальной скорости R роста грани, определяемой дислокационным холмиком роста с наклоном p , и эффективной скорости движения ступеней (см. вставку к рис. *a*) вдоль граней призмы кристаллов ADP (*a*) и KDP KH_2PO_4 (*б*)

Скорость роста одной и той же макроскопической грани в одном и том же растворе и при одном и том же пересыщении оказалась отличной в несколько раз — в зависимости от суммарной нормальной к грани компоненты вектора Бюргерса (до 12 параметров решетки) и протяженности ($\sim 0,3 - 1$ мкм) области, в пределах которой выходят на поверхность дислокации, образующие сложный источник. Типичны именно сложные источники и,

значит, скорости роста кристаллов могут отличаться в несколько раз из-за разной внутренней структуры (в масштабах $\lesssim 1$ мкм) источников слоев роста на их гранях.

2. *Нелинейная кинетика ступеней*, т. е. отклонение $v(\sigma)$ от линейной, была обнаружена (рис. 2, б) для граней призмы кристаллов ADP — KDP, известных своей чувствительностью к примесям (особенно Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+}). Согласно рис. 2, б $v(\sigma)$ имеет два линейных участка — при $\sigma < \sigma_*$ и $\sigma > \sigma_*$ ($\sigma_* \sim 4\%$), на втором из которых кинетический коэффициент в ~ 7 раз выше. Аналогичные данные получены и для (001) ADP. По-видимому, примеси (с конечным временем жизни на грани) адсорбируются на медленно движущихся ступенях и перед ними при низких пересыщениях, но не успевают этого сделать (а также более эффективно захватываются кристаллом) при высоких ($\sigma > \sigma_*$).

В области пересыщений $\sigma \approx \sigma_*$, где скорость ступеней резко увеличивается, обнаружен минимум наклона вицинального холмика роста — вместо предсказываемого обычной линейной теорией линейного (см. рис. 2) возраст-

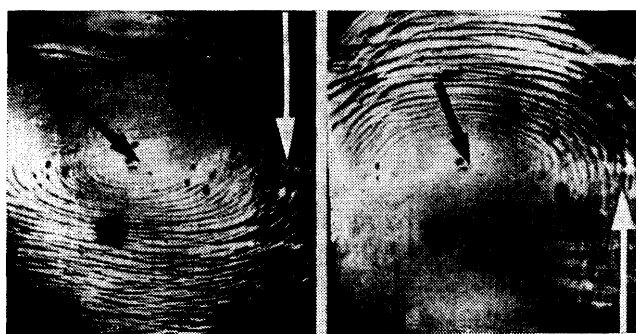


Рис. 3. Диссипативные структуры — макроступени — на склонах вицинального холмика роста, возникшего вокруг дислокационного источника, указанного черной стрелкой. Направление течения раствора вдоль грани указано белой стрелкой

тания наклона холмика с пересыщением. Причина в том, что в непосредственной окрестности дислокационного источника (в радиусе порядка радиуса критического двумерного зародыша, ~ 200 Å от вершины холмика роста) движение ступени из-за эффекта Гиббса — Томсона замедлено, и потому она здесь гораздо сильнее отравлена примесями, чем вдали от точки выхода дислокации. Предложенная новая нелинейная теория описывает наблюдаемую монотонность $p(\sigma)$ и типичное резкое ускорение роста грани, начиная с некоторого пересыщения $\sigma \approx \sigma_*$, имеющего, следовательно, смысл порогового пересыщения по отношению к действию примесей.

Проведенная работа сделала возможным расчет максимальной теоретически возможной скорости роста. Для $\sigma \approx 10\%$ для (100) KDP она составляет ~ 5 — 10 мм/сутки (в зависимости от мощности источника), а при $\sigma \approx 50\%$ достигает 10 см/сутки. Оказывается далее, что при пересыщениях $\sigma > 50\%$, если такие будут достигнуты, возможно выращивание абсолютно бездислокационных кристаллов с еще большими скоростями. Современные промышленные скорости $\sim 0,5$ — 1 мм/сутки.

3. *Неустойчивость поверхности ведет к появлению диссипативных структур*: исходная вицинальная поверхность, представляющая собой «лестницу» из эквидистантных элементарных ступеней, спонтанно «сморщивается» и разбивается на сгустки элементарных ступеней — макроступени (рис. 3). Неустойчивость развивается постепенно и потому становится заметной лишь на некотором расстоянии от вершины вицинального холмика роста, испускающей ступени (указана черной стрелкой на рис. 3). Оказалось

далее, что сгустки ступеней возникают только на тех склонах холмика, где направление их движения совпадает с направлением течения раствора, указанного белой стрелкой на рис. 3⁷. При этом скорость роста грани не зависит от скорости раствора, т. е. режим роста остается кинетическим. Причина эффекта поясняется рис. 4, где кривая *a* дает профиль холмика роста со случайно возникшим сгустком и разрежением элементарных ступеней. На рис. 4, *б* схематически показано пересыщение над этой поверхностью в стоячем растворе: там, где плотность ступеней и, значит, поглощение ими кристаллизующего вещества меньше, раствор обогащен им относительно среднего, а там, где плотность ступеней выше, — обеднен. На рис. 4, *в* дано распределение рис. 4, *б*, снесенное течением раствора вправо. При этом во впадину 1 поступает относительно богатый раствор (максимум пересыщения), и она должна залечиваться. Напротив, во впадину 2 поступает раствор, прошедший над сгустком ступеней и потому уже обедненный, — впадина будет углубляться, т. е. правый склон неустойчив.

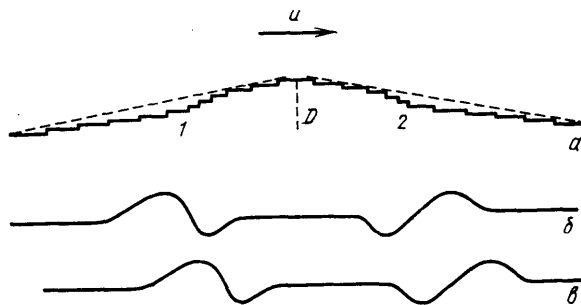


Рис. 4. Схема возникновения неустойчивости вициальной грани.

a — Профиль грани около дислокационного источника D_0 .
б — Распределение пересыщения над поверхностью в неподвижном растворе. *в* — То же распределение в растворе, движущемся вправо

Макроступени ведут к образованию включений и других дефектов кристалла, снижающих, в частности, лазерную прочность, вызывающих рассеяние и аномальное дв у преломление. Поэтому, периодически меняя направление течения раствора, можно избежать их появления даже при больших (~1 см/сутки) скоростях роста^{8,9}.

Рентгенотопографическое исследование кристаллов обнаружило зависимость параметра решетки кристалла от ориентации и скорости движения ступеней по одной и той же грани⁵.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернов А. А. Процессы кристаллизации. — М.: Наука. 1980. — (Современная кристаллография. Т. 3); // УФН. 1961. Т. 73. С. 277.
2. Chernov A. A., Rashkovich L. N., Mkrtchyan A. A. // J. Cryst. Growth. 1986. V. 74, P. 101.
3. Budevskii E., Bostonov V., Staikov G. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1980. V. 10. P. 85.
4. Чернов А. А., Дукова Е. Д. // Кристаллография, 1969. Т. 14. С. 169.
5. Чернов А. А., Рашкович Л. Н., Смольский И. Л. и др. // Рост кристаллов. — М.: Наука, 1986. — Т. 15. С. 43.
6. Чернов А. А., Рашкович Л. Н. // Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 737.
7. Чернов А. А., Кузнецов Ю. Г., Смольский И. Л., Рожанский В. Н. // Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 1193.
8. Беспалов В. И., Бредихин В. И., Ершов В. П. и др. // КЭ. 1982. Т. 9. С. 2343.
9. Рашкович Л. Н. // Вестн. АН СССР. 1984. № 9. С. 15.