

Курс лекций

«Рост кристаллов»

**Механизм и кинетика
кристаллизации**

4 курс
Лекция 6

Москва, 2011



Скорость ступеней

Характер движения ступени зависит от плотности изломов ρ (см⁻¹)

Если изломов много, ступень атомно-шероховата и растет по нормальному механизму:

$$v_{ст} = \beta s$$

σ - пересыщение раствора,
 β - кинетический коэффициент

Скорость ступеней

В равновесии

$$a\rho_0 = 2\exp(-w/kT),$$

индекс 0 относится к равновесию,
 $a\rho$ - вероятность найти излом в данном месте ступени,
 $w = \varepsilon/2$ - энергия образования излома (для образования 2 изломов надо разорвать 1 связь)

Плотность изломов слабо зависит от пересыщения:

$$\rho = \rho_0(1+s)^{1/2}$$

Если изломов мало, ступень застраивается порядно. Приход излома в данную точку ступени означает ее продвижение вперед на размер строительной единицы:

$$v_{\text{ст}} = a\rho v_{\text{из}}$$

где $v_{\text{из}}$ - скорость излома.

Частоты присоединения и отрыва

Пусть ω^+ и ω^- - частоты присоединения строительных единиц к излому и отрыва от него

В равновесии $\omega^+ = \omega^-$

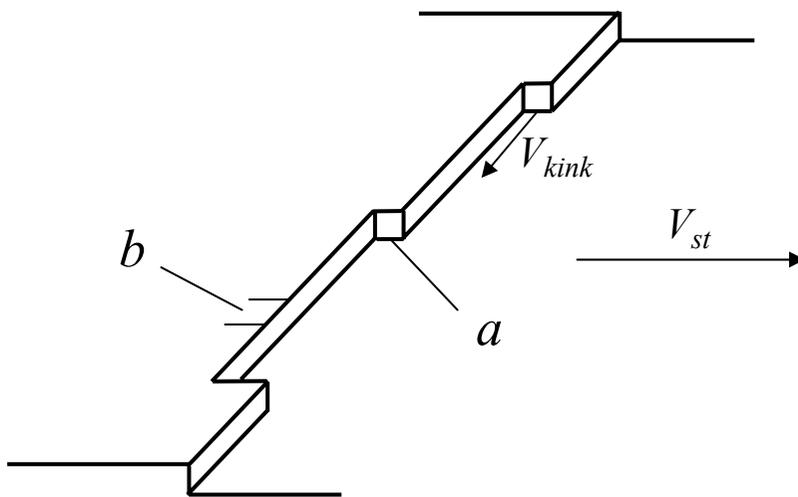
$$\omega^+ / \omega^- = C/C_0 = 1 + \sigma$$

Скорость излома:

$$V_{из} = a\omega^+ - a\omega^- = a\omega^-s$$

$$V_{ст} = a^2\rho\omega^-s = \beta s$$

$$\beta = a^2\rho\omega^-$$





Одномерные зародыши

Характер движения изломов зависит от пересыщения

Коэффициент диффузии излома

$$D = \omega a^2$$

За время t излом продвигается вперед на расстояние $v_{\text{из}} t$
и может отступить назад на $2(Dt)^{1/2}$

Это отступление $\Delta = 2(Dt)^{1/2} - v_{\text{из}} t$ достигает максимума
при $t_{\text{макс}} = D/v_{\text{из}}^2$ и равно

$$D/v_{\text{из}} = a/s$$



Одномерные зародыши

Если a/s больше расстояния между изломами ($1/\rho$), то есть $s < a\rho$, данный излом может отступить до соседнего излома, и, если тот противоположного знака, аннигилировать с ним. В результате уже отложенная часть ряда может раствориться.

При $s > a\rho$ возможное отступление меньше среднего расстояния между изломами и хаотичным движением изломов можно пренебречь. “Одномерные зародыши”, длина которых превышает флуктуационную длину $a/s = \ell_0$ будут целенаправленно разрастаться с постоянной скоростью.

Влияние примесей

Концентрация примеси на поверхности может быть много большей, чем в объеме раствора

Пусть θ - степень покрытия поверхности примесными частицами, C_i – концентрация примеси в растворе.

Поток частиц примеси на поверхность (поток адсорбции) $n_+ = k_1 C_i (1-\theta)$.

Поток десорбции $n_- = k_2 \theta \exp(-E/kT)$, где E – энергия десорбции.

В равновесии эти потоки равны.

Так получается изотерма Ленгмюра:

$$\theta = \frac{C_i}{\frac{k_2}{k_1} \exp(-E/kT) + C_i}$$

При малых C_i θ пропорционально C_i , однако при больших E (трудной десорбции) $\theta \rightarrow 1$.

Отравление примесью изломов ведет к уменьшению β при сохранении линейности $v_{ст}(\sigma)$.



Модель Близнакова

$$R = R_0(1 - \theta) + R_1\theta$$

Здесь R_0 и R_1 - скорость роста чистой и полностью отравленной поверхности.

Это выражение преобразуется к виду:

$$R_0 - R = \theta(R_0 - R_1);$$

$$1/(R_0 - R) = (1/\theta)/(R_0 - R_1) = 1/(R_0 - R_1) + A/(R_0 - R_1)C_i,$$

где $A = (k_2/k_1) \exp(-E/kT)$.

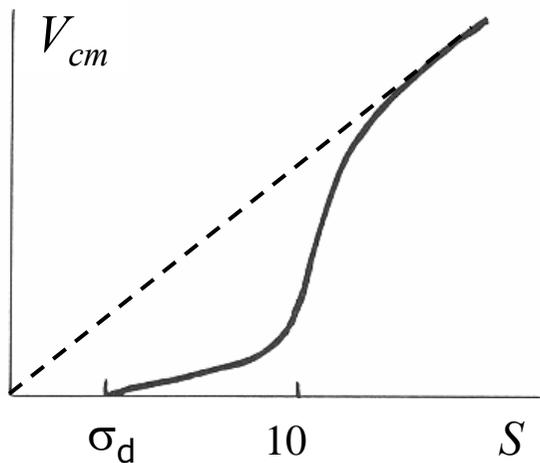
Построив прямую в координатах $[1/(R_0 - R), 1/C_i]$ можно найти R_1 и A , если известно R_0 .

Частокол Кабрера-Вермили

Если на поверхности прочно адсорбированы достаточно крупные частицы (крупнее строительных единиц) с концентрацией c (шт/см²) и средним расстоянием между частицами $c^{-1/2}$, то при

$$2r_c > c^{-1/2}$$

ступень не может пройти через такой частокол.



Подойдя к паре стопоров участок ступени между ними изгибается и, достигнув критической кривизны, останавливается.

В интервале пересыщений $0 < \sigma < \sigma_d$ ("мертвая зона") кристалл не растет.

$$\sigma_d = (2\Omega\alpha/kT)c^{1/2}.$$

При $\sigma > \sigma_d$ критический диаметр становится меньше расстояния между стопорами, ступень проходит через частокол и захватывает примесь.

Движение эшелона ступеней

Если перекрываются диффузионные поля, обусловленные диффузией строительных единиц к ступени из объема раствора или за счет их диффузии по поверхности, ступеням не хватает питания.

Так получается, когда толщина диффузионного слоя (δ) или удвоенная длина свободного пробега частиц по поверхности (λs) сравнивается с расстоянием между ступенями.

Если диффузия в объеме не лимитирует рост (R не зависит от скорости потока раствора), убедиться в отсутствии лимитирующей роли поверхностной диффузии можно по независимости скорости ступеней от наклона дислокационных холмиков.

Когда строительные единицы поступают в ступень с террас между ступенями (их поверхность много больше поверхности торцов ступеней), скорость движения эквидистантного эшелона пропорциональна **$\text{th}(\lambda/2\lambda s)$** .



Литература

- Современная кристаллография. Под ред. Б.К. Вайнштейна. Т.3. 1980. Наука, 408 с.
- Chernov A.A., Rashkovich L.N., Yaminski I.V. and Gvozdev N.V. J.Phys: Condens. Matter, 1999, vol. 11, 9969-9984.