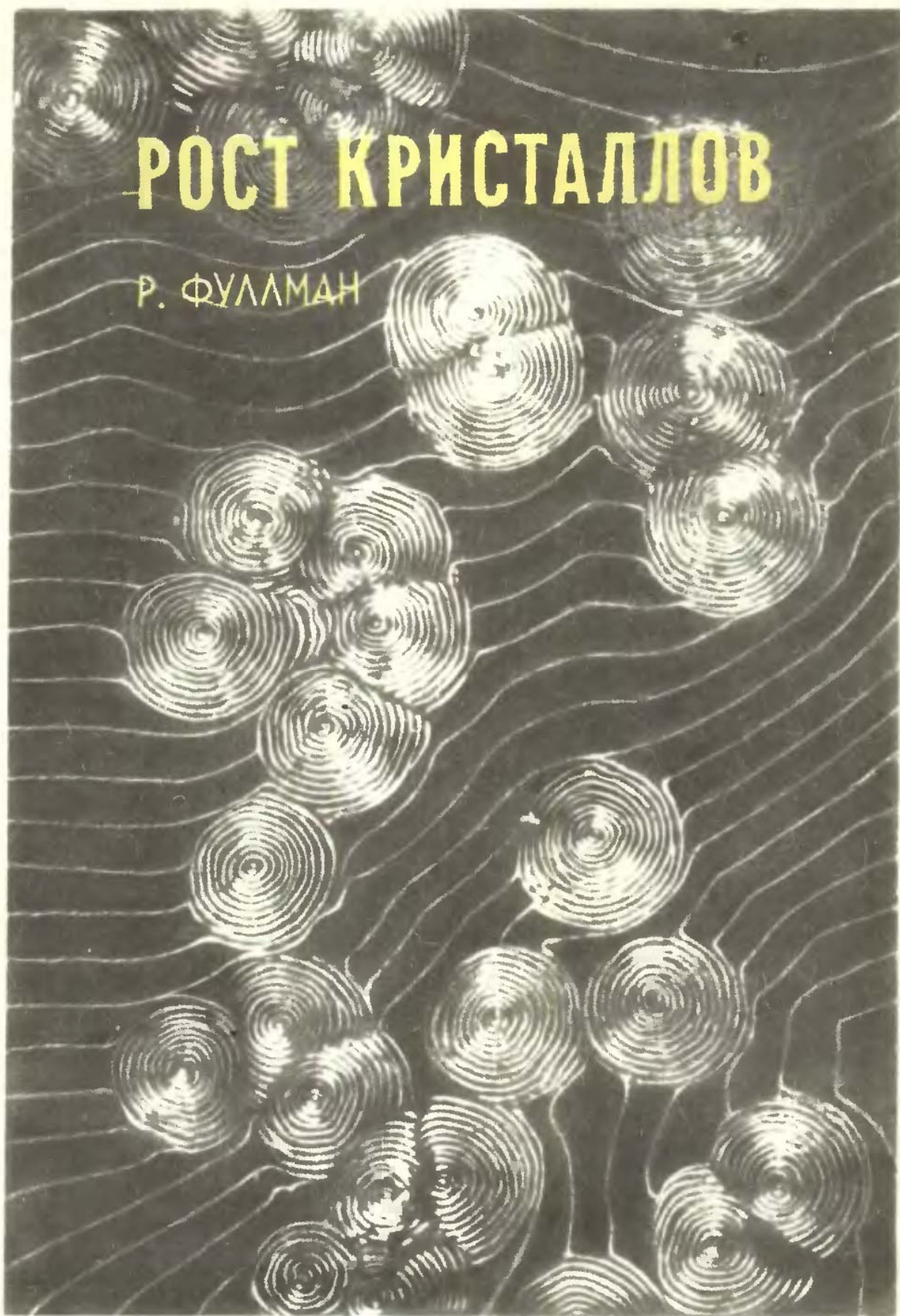


# РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Р. ФУЛЛМАН



Кристаллы, растущие по спирали на поверхности карбида кремния, увеличенные в 250 раз. Источником каждого спирального нароста служит винтовая дислокация.



Известно, что кристаллы можно выращивать. Но как они растут? Что заставляет присоединяться к ним новые частицы? В каком направлении растут кристаллы? Теории роста кристаллов посвящена статья, помещенная ниже. Она была опубликована в журнале «Scientific American». Перевод сделан В. К. Федяниным.

Каким образом атомы или молекулы пара либо раствора образуют строгую архитектуру твердого тела? Много может быть понято, если предположить, что они ведут себя при этом как кирпичи, укладываемые по спиральному скату.

Все металлы и почти все основные твердые материалы, используемые в современной технике, построены из кристаллов. Следовательно, понимание, каким образом строятся кристаллы — как они растут, является существенным аспектом науки о материалах.

Устройство кристалла не так безупречно, как это выглядит на первый взгляд. Двадцать пять лет назад физики думали, что имеют ясные представления о том, как растут кристаллы. Но потом простые опыты посеяли в них сомнения. Это привело к серии

неожиданных открытий и к новой картине устройства кристаллов.

Само построение кристалла ничем не отличается от построения стенки из кирпичей. Из кучи атомов или молекул, собранных совершенно беспорядочно (то есть в виде газа или жидкости), берут один за другим подходящие кирпичи и складывают их в упорядоченную структуру. Если изобразить эти единицы (атомы или молекулы) маленькими кубиками и предположить, что они выстраиваются друг за другом, а затем остаются неподвижными на своих местах, то идеальный кристалл в процессе построения будет выглядеть так, как это изображено на рис. 1, а.

Однако атомы и молекулы при обычных условиях имеют кинетическую энергию и находятся в беспорядочном тепловом движении. Они могут

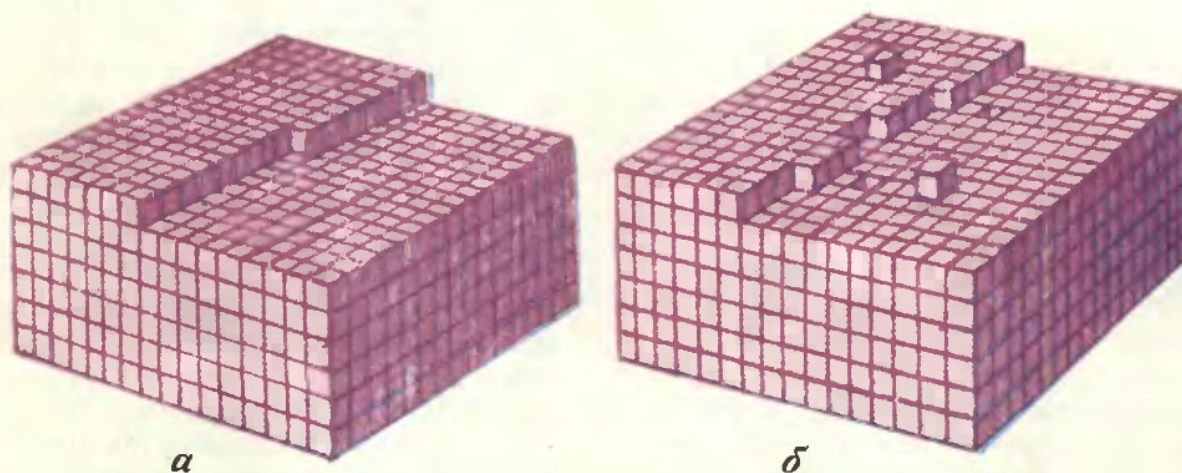


Рис. 1. На левом рисунке изображен растущий идеальный кристалл в некоторый момент времени. Здесь полностью игнорируется тепловое движение его молекул. Правый рисунок дает представление о влиянии такого движения. Каждый кубик на этих весьма схематичных рисунках представляет отдельную молекулу.



прилипнуть к поверхности кристалла и тотчас же вновь ее покинуть. Таким образом, даже в идеализированной картине рост кристаллов происходит совсем не так упорядоченно, как укладка кирпичей. Рост кристаллов должен идти примерно так, как показано на рисунке 1, б. Кубик, опускающийся на поверхность кристалла, связывается с ней прочно только в том случае, когда по меньшей мере три из его шести граней сцепляются с кубиками, уже сидящими на кристалле. Более того, чтобы можно было гарантировать рост какого-либо слоя, он должен состоять из определенного минимального числа кубиков.

В том случае, когда слишком большая часть составляющих его кубиков находится у углов или на краях, они не смогут удерживать новые кубики, опускающиеся на поверхность.

Скорость перехода молекул из твердого тела в окружающий его пар зависит от интенсивности молекулярного движения — то есть от температуры. Скорость возвращения из пара в твердое тело зависит от концентрации молекул в паре, то есть от давления пара. Для каждой температуры имеется некое «давление насыщенного пара», при котором скорости перехода из твердого тела в пар и обратно уравниваются. В этих условиях кристалл не будет расти. Он может расти только в том случае, когда пар перенасыщен.

Далее эта модель роста кристалла предполагает, что после того, как заполнен слой на поверхности, дальнейший рост кристалла затрудняется: нужна более высокая степень перенасыщенности, чтобы начать заполнять новый слой.

Именно в этом пункте и потерпела крах классическая теория роста кристаллов. Расчеты показали, что образование достаточно больших островков центров конденсации, чтобы началось построение новых слоев и кристалл мог продолжать расти, требует давлений, превышающих давление насыщенного пара на величину от 25 до 50 процентов. Однако в 1931 году

физики М. Волмер и В. Шультце сумели вырастить кристаллы при пересыщенности пара всего лишь в один процент. Теория предсказывала, что при такой степени пересыщенности кристалл мог бы расти лишь со скоростью в  $10^{1000}$  раз меньшей той, с которой он рос на самом деле. Это, по-видимому, одно из самых рекордных расхождений между теорией и экспериментом.

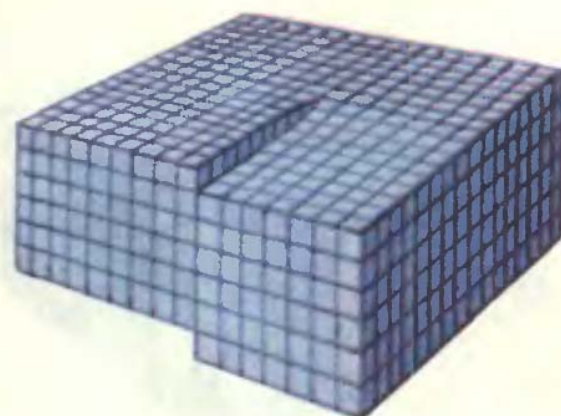
Каким же образом начинается и продолжается такая сравнительно легкая застройка новых кристаллических плоскостей? Физики проделывали расчеты вновь и вновь, но прийти в рамках старой модели к результатам, имеющим какой-то смысл, они, как ясно теперь, и не могли. Это продолжалось до 1949 года, пока английский физик Ф. Франк не предложил новую модель. Франк заметил, что рост кристалла можно довольно просто понять, если предположить, что в процессе застройки его кристаллические плоскости не располагаются независимо одна над другой, а образуют спиральную структуру. Это было бы возможно, если бы кристалл обладал таким отклонением от идеальной структуры, которое называется «винтовой дислокацией».

Представим себе кристаллическую решетку из двух примыкающих секций, в которой по всей глубине кристалла кристаллические слои одной из частей (правой на рис. 2) находятся ниже соответствующих слоев другой части. Почему такое нарушение структуры мы называем винтовой дислокацией? Пусть крошечный наблюдатель обходит внутренний край разреза по поверхности кристалла, начиная свой путь на верхнем его конце. Он закончит его уровнем ниже. И это происходило бы при каждом последующем обходе, перемещающем таким образом нашего наблюдателя по спирали в глубь кристалла. Модель, которую мы описали, называется правой винтовой дислокацией, потому что путь по спирали в глубь кристалла все время заставляет поворачивать вправо.

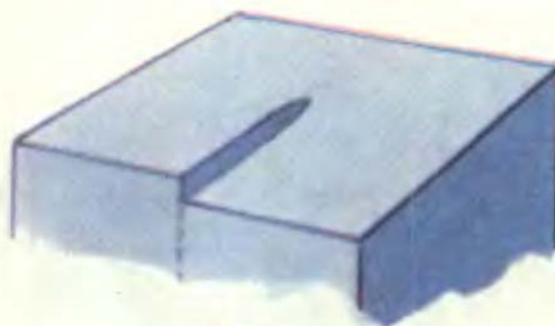


Как только Франк уяснил себе картину кристалла с дислокацией, он сразу же понял, что наличие дислокации постоянно создает на поверхности открытую ступеньку. Атомы и молекулы всегда могут с легкостью пристроиться к ней и продолжать строить кристалл, никогда не начиная нового ряда. Эта ступенька, по мере прибавления новых строительных единиц, распространяется по поверхности кристалла. Однако при этом она загибается (рис. 2). Чтобы понять причину этого, рассмотрим цепочку конькобежцев, которая поворачивается вокруг одного из своих концов. Если они хотят сохранить строй, то тем конькобежцам, которые находятся ближе ко второму концу цепочки, придется бежать быстрее, чем тем, которые находятся ближе к центру вращения. Ведь они должны бежать по кругу большего радиуса. В нашем случае со ступенькой на поверхности кристалла существенно то, что ее внешний край застраивается не быстрее области в центре. Кирпичи укладываются с более или менее постоянной скоростью вдоль всей длины ступеньки. В этом случае по мере застройки вращения внешней части ступеньки вокруг центра происходит недостаточно быстро и ступенька изгибается, образуя спираль.

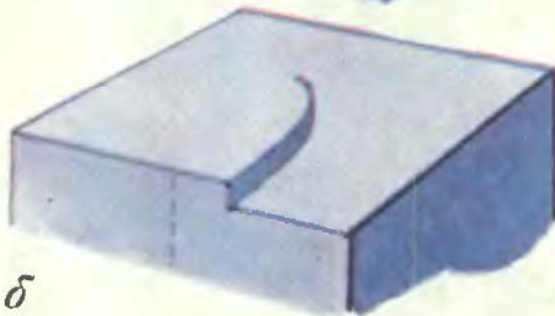
Была ли правильной новая картина роста кристаллов? Подтверждение не заставило себя долго ждать. На одной из конференций, где обсуждались вопросы этой теории, были продемонстрированы микрофотографии поверхности кристалла, на которых обнаруживались предсказанные картины спиральных ступенек. Это вполне отвечало на вопрос. Последовавшие затем интенсивные обследования кристаллов под микроскопом обнаружили разнообразные картины роста, которые могли быть объяснены лишь



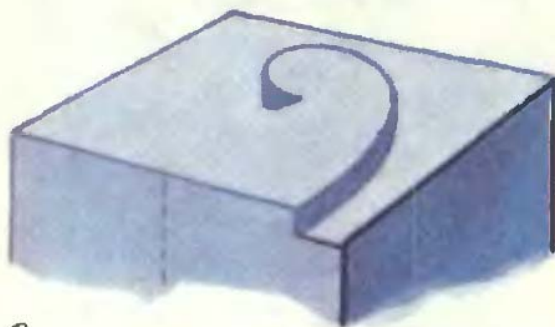
*a*



*б*



*в*

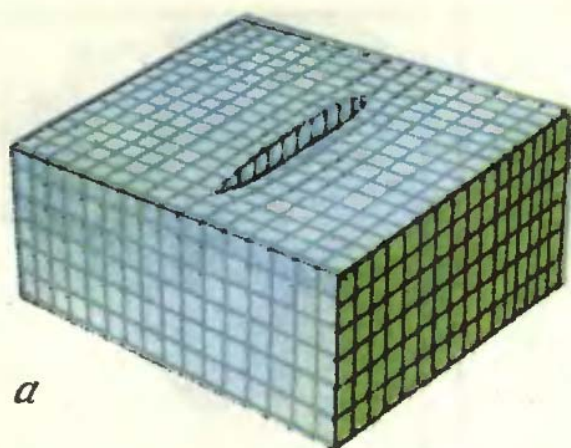


*г*

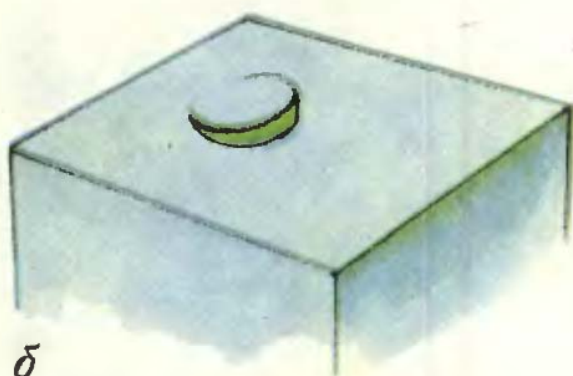


Рис. 2. На рисунке *a* показано возникновение винтовой дислокации, которая приводит к спиралевидному росту кристалла, проиллюстрированному на последующих рисунках *б*, *в*, *г*.

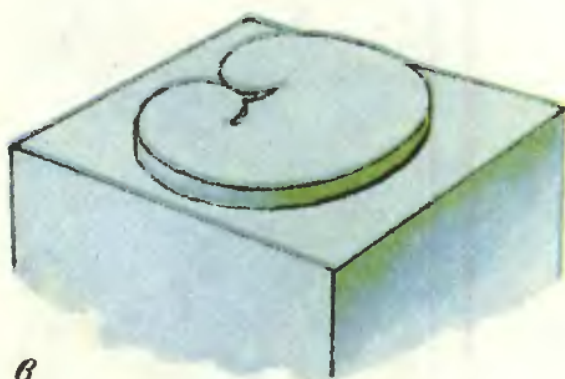




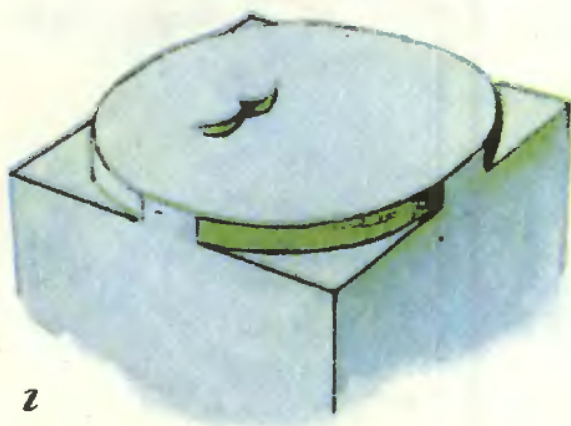
*a*



*б*



*в*



*г*

теорией винтовых дислокаций и были до этого ею предсказаны.

В природе редко возникают идеально правильные кристаллы. Они содержат обычно по меньшей мере одну дислокацию. Это необходимое условие роста при небольшом пересыщении. В общем же случае кристалл имеет много дислокаций. Присутствие различных дислокаций усложняет картину роста. Так, например, две близко расположенные дислокации, одна из которых правая, а другая левая, могут привести к ступеньке, закрепленной на обоих своих концах (рис. 3, *a*). По мере того, как на такую ступеньку садятся новые кирпичи, она приобретает полукруглую форму (рис. 3, *б*). В итоге мы приходим к кольцеобразной ступеньке (рис. 3, *в*). Это и есть полностью застроенная кристаллическая поверхность на таком кристалле. Однако тем временем на вершущке исходной ступеньки образуется новая ступенька, которая служит ядром для застройки нового ряда (рис. 3, *г*). По мере того, как этот процесс повторяется, кристалл разрастается в набор плотноупакованных кругов, а не спиралей, как это было при наличии одной винтовой дислокации. Фотографию такого кристалла вы видите на рисунке 4. Ступеньками здесь являются прямоугольники, а не круги, по той причине, что условия роста этого кристалла на периферии и в центре слегка различны.

Рис. 3. Замкнутые петли могут возникнуть из таких ступенек, которые начинаются и кончаются на поверхности кристалла (рисунок *a*) и которые обусловлены соседством двух дислокаций: правой и левой. Такая ступенька закреплена на обоих своих концах и может расти только разбухая. Рисунок *б* показывает начинающуюся выворачивающуюся разбухающую ступеньку. На следующем рисунке показан тот момент роста, когда левая и правая выступающие части сомкнулись. На последнем рисунке видно, как внутренние части отделились от заполненного слоя. Видна вмятина в этой ступеньке, которая будет заполнена, как только начнет заполняться молекулами площадка, образовавшаяся на верху выросшей из первоначальной площадки петли.



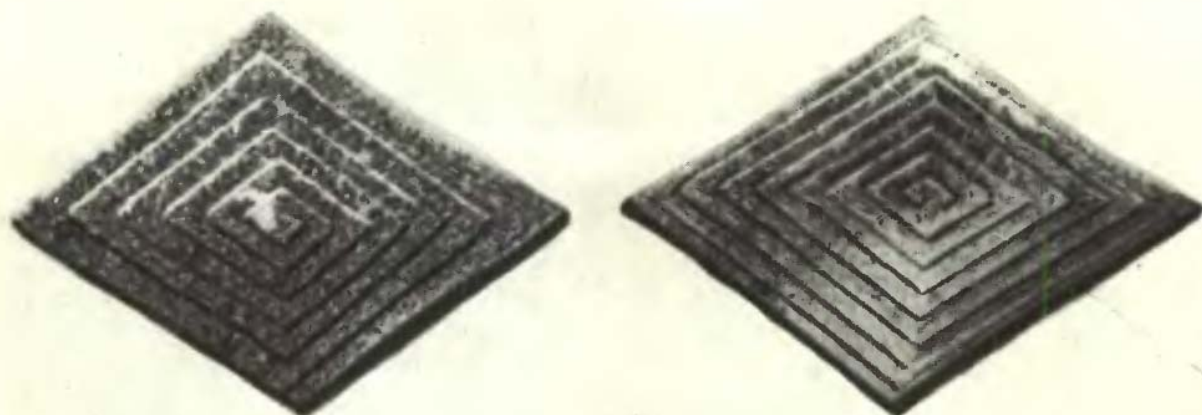


Рис. 4. Четырехрядная ступенька, образовавшаяся из-за присутствия четырех очень близко располагающихся друг к другу дислокаций одного и того же типа. Серия из большего числа дислокаций дает многослойные ступеньки.

Высоту кристаллической ступеньки можно измерить. Оказалось, что некоторые кристаллы имеют ступеньки высотой во много рядов атомов (рис. 5). Теория объясняет появление таких многорядных ступенек наличием группы близко расположенных дислокаций, которые к тому же либо все правые, либо левые. От каждой дислокации ступенька получает по одному ряду атомов. На рисунке 6 показан кристалл иодистого кадмия со ступенькой высотой во много рядов. Ко-

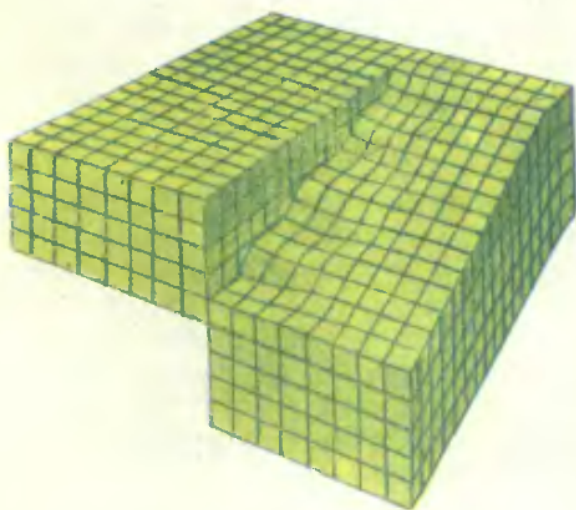


Рис. 5. Микрофотографии позволяют выявить ступеньки роста на поверхности кристалла парафина.

роткая прямая линия у центра спирали — это совокупность винтовых дислокаций.

Теория помогла разобраться и в других особенностях кристаллической структуры, которые долго мистифицировали кристаллографов. Речь идет об упаковке кристаллических плоскостей кристалла. Чтобы разобраться в этом, нужно несколько уточнить форму строительных единиц кристалла, которые до сих пор мы полагали просто кирпичиками. Эти стро-

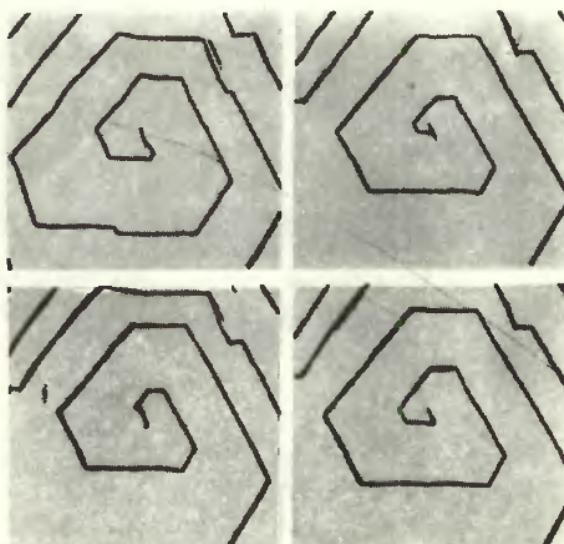


Рис. 6. Раскручивающаяся спираль в четырех последовательных положениях на поверхности кристалла иодистого кадмия. Такая ступенька, высота которой составляет много слоев, порождена большой группой плотноупакованных дислокаций.



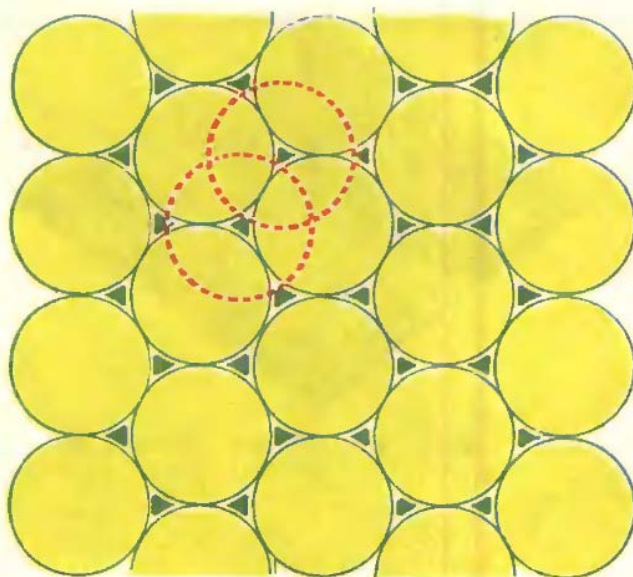


Рис. 7. На диаграмме плотноупакованные молекулы представлены кругами. Треугольники указывают две возможные позиции для молекул следующего слоя.

ительные блоки кристалла — атомные или молекулярные ячейки — не кирпичики, а скорее похожи на шарики. Определенные кристаллы обладают плотноупакованной структурой, что означает, что эти сферические блоки располагаются не непосредственно один над другим, а наподобие пушечных ядер (или бильiardных шаров) в пирамиде, в которой каждый шар попадает в углубление между ближайшими соседями. Ясно, что каждый последующий слой в такой пирамиде может плотно подгоняться к предыдущему при двух возможных положениях шаров. На рисунке 7 эти позиции шаров верхнего слоя указаны символами  $\blacktriangle$  и  $\blacktriangledown$ . Когда один слой кладется на другой, условия плотной упаковки требуют, чтобы все шарики этого слоя располагались либо в положениях, помеченных индексом  $\blacktriangle$ , либо в положениях, помеченных индексом  $\blacktriangledown$ . Следующий за ним слой опять может подгоняться так, что его шары располагаются либо в одной, либо в другой позиции. Пусть слои уложены так, что их шарики располагаются последовательно, то в одном, то в другом положениях. Такая последовательность слоев обозначается

символически  $\blacktriangle\blacktriangledown$ . Однако кристаллы зачастую упаковываются намного более сложным образом. Так, например, одна из разновидностей кристалла карбида кремния характеризуется следующим расположением:  $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangledown\blacktriangledown\blacktriangledown\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangledown\blacktriangledown\blacktriangledown$  и так далее. Здесь повторяется группа, состоящая из пяти слоев. В некоторых типах кристаллов карбида кремния повторяется группа, состоящая из 29 слоев.

Каким образом можно передать информацию о нужном расположении шариков в слое на такое большое расстояние? Каким образом каждый шарик в тридцатом слое попадает в то же самое положение, что и соответствующий шарик первого слоя? Классическая кристаллография не могла предложить какое-либо объяснение и постулировала наличие неких неизвестных дальнедействующих сил между молекулами. Теория роста кристаллов, использующая теорию дислокаций, предложила простой, хотя и неполный ответ. Наличие серии винтовых дислокаций может привести к появлению ступеньки высотой во много слоев. Эта ступенька и становится той единицей повторения в структуре кристалла, которая все время воспроизводится по мере его роста. Теория не объясняет лишь одного существенного аспекта реальной ситуации: в случае карбида кремния найдено всего лишь 14 вариаций картины кристаллической структуры, тогда как теория приводит к возможности возникновения почти неограниченного числа таких структур.

Каким образом возникает начальная винтовая дислокация? Ответ на этот вопрос пока еще весьма не однозначен. Почти все кристаллы начинают вырастать из малого инородного ядра. Некоторые из этих ядер могут иметь поверхностные неоднородности, на которых возникает винтовая дислокация, распространяющаяся на весь растущий кристалл. Другие кристаллы могут приобрести дислокации по мере своего роста. Дислокации могут возникнуть и на захваченных частичках грязи.