Н. Н. Пискунова

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ДЕФЕКТ-СТИМУЛИРОВАННОГО РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр
Уральского отделения Российской академии наук»

Институт геологии имени академика Н. П. Юшкина
Коми научного центра Уральского отделения
Российской академии наук

Н. Н. Пискунова

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ДЕФЕКТ-СТИМУЛИРОВАННОГО РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Сыктывкар, 2026

УДК 548.5:549.08
ББК 22.37
DOI 10.19110/978-5-89606-700-9

П 34 **Пискунова Н. Н.** Атомно-силовая микроскопия дефект-стимулированного роста и растворения кристаллов. — Сыктывкар: ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 2026. — 248 с.: ил. 159, табл. 1. — Библиогр.: с. 225—243 (221 назв.).

Монография посвящена изучению с помощью атомно-силовой микроскопии морфологических и кинетических закономерностей процессов послойного роста и растворения кристаллов в растворе. Установлены механизмы влияния на распространение и скорость поверхностных слоев различных механических факторов — царапин, трещин, сдавливающих напряжений, сколов, внедрения крупных примесных частиц, влияния соседних индивидов и двойников.

Издание адресовано физикам, минералогам и специалистам в области выращивания кристаллов.

Piskunova N. N. Atomic force microscopy of defect-actuated growth and dissolution of crystals. — Syktyvkar: FRC Komi SC UB RAS, 2026. — 248 p.: 159 figs., 1 table. — References: P. 225—243 (221 items).

This book explores the morphological and kinetic lows of step-by-step growth and dissolution of crystals in solution using atomic force microscopy. The mechanisms of influence on the behavior and speed of layers of various mechanical factors — scratches, cracks, cramped conditions, chips, the introduction of large impurity particles, the influence of neighboring individuals and twins — were determined.

The book is intended for physicists, mineralogists, and crystal growth specialists in various industries.

Ответственный редактор:
академик РАН *А. М. Асхабов*

Рецензенты:
доктор геолого-минералогических наук *Ю. Н. Пальянов*
кандидат физико-математических наук *Е. Л. Ким*

ISBN 978-5-89606-700-9

© ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 2026
© Н. Н. Пискунова, 2026

ВВЕДЕНИЕ

Процессы, протекающие на растущей кристаллической поверхности, последовательное нарастание которой полностью определяет внутреннее строение и управляет дефектностью кристалла, давно привлекают внимание специалистов. Самые первые наблюдения процессов кристаллизации в лабораторных условиях, особенно при малых скоростях, а также изучение морфологии природных кристаллов, часто обнаруживали слоистый характер нарастания их поверхности. Вскоре было установлено, что одной из основных причин возникновения слоев на поверхности является существование в структуре кристалла винтовых дислокаций, в точке выхода которых на ростовую поверхность генерируются такие слои (Frank, Read, 1950; Forty, 1954; Леммлейн, Дукова 1956; Frank, 1958). Следующим крупным шагом стало развитие методов, позволяющих детализировать строение слоев, установить механизмы их поведения при росте и растворении на микроуровне (Леммлейн, 1973; Чернов и др., 1980а, 1980б; Чернов и др., 1986). Прорывом в визуализации рельефа растущих граней непосредственно в растворе стало появление атомно-силовой микроскопии (далее — АСМ), которая позволяла получать последовательные изображения в нано- и молекулярном масштабе (Malkin et al., 1996; Pina et al., 1998a, b; Kuznetsov et al., 1999; Land et al., 1999). Применение АСМ дало возможность прямой регистрации теоретически предсказанных составляющих послойного роста. В качестве одного из примеров можно привести первую визуализацию с помощью АСМ-каналов винтовых дислокаций (De Yoreo, 1997a). С помощью данного инструмента было прослежено множество явлений на грани кристалла, протекающих при возникновении и эволюции дислокационных спиральных холмиков, перемещении ступеней наименьшей для конкретного вещества высоты, взаимодействии таких ступеней друг с другом и с примесями, а также образовании и распаде макроступеней (Vekilov, Alexander, 2000; De Yoreo et al., 2001; Гвоздев, 2001; Рашкович и др., 2002; McPherson et al., 2003).

Среди существующих сегодня высокоразрешающих методов прямого наблюдения кристаллизации в растворе (Van Driessche et al., 2008) атомно-силовая микроскопия занимает надежную нишу. В ряду таких методов *фазосдвигающий интерферометр Майкельсона* имеет

самую высокую скорость сбора данных, но при этом самую низкую разрешающую способность, как вертикальную, так и латеральную. АСМ позволяет получить самое высокое разрешение, но характеризуется самой низкой скоростью сбора данных. *Лазерная конфокальная микроскопия* с дифференциально-интерференционной контрастной микроскопией занимает промежуточное положение в ряду данных методов, имея вертикальное разрешение, сравнимое с разрешением АСМ, а латеральное разрешение — соответствующее уровню интерферометрии, и промежуточную скорость сбора данных. Лазерная конфокальная микроскопия с дифференциально-интерференционной контрастной микроскопией является микромасштабным методом наблюдения с наномасштабным вертикальным разрешением, наиболее подходящим для медленных или средних по скорости процессов роста в диапазоне пересыщений от низкого до среднего. Фазосдвигающая интерферометрия наиболее подходит для быстрых процессов роста в диапазоне пересыщений от среднего до высокого и дает пространственное разрешение на уровне единиц микрометров (Van Driessche et al., 2008). АСМ же является единственным методом наблюдения, подходящим для медленного роста при низких значениях пересыщения в микро-, нано- и молекулярном масштабах.

Прямые наблюдения кристаллогенетических процессов в таких масштабах необходимы для дополнения существующих и выработки новых теоретических механизмов различных явлений роста кристаллов, протекающих вблизи равновесия. Метод АСМ является на сегодняшний день единственной возможностью получить такую информацию. Прямое слежение за процессами роста в наномасштабе имеет большое значение для решения задач кристаллогенетического моделирования и промышленного получения на его основе кристаллов для разных отраслей, от энергетики и оптоэлектроники до фармакологической промышленности (Nelea et al., 2021; Pampudi et al., 2021; Shtukenberg et al., 2022; Nakano et al., 2022). Расшифровка механизмов растворения кристаллов на наноуровне под действием различных факторов может помочь решению актуальной задачи нетоксичного растворения минеральных отложений в целях экологичного природопользования (Dong et al., 2020; Geng et al., 2021; Chalina et al., 2022; Miyata et al., 2022; Chasnitsky et al., 2023).

Прямые АСМ-наблюдения роста в наномасштабе актуальны и для генетической интерпретации ростового рельефа поверхности кристаллов минералов, ведь известно, что финальный этап ро-

ста большинства из них протекал при крайне малых пересыщениях. Поверхности природных кристаллов сложны для исследования на тонком уровне, а реконструкция условий их образования затруднена из-за множества факторов, которые необходимо учесть, включая сложный состав среды, механическое воздействие, PT-условия и многое другое. Механическое воздействие является одним из важных факторов, сопровождающих рост кристаллов в природе: при своем формировании кристаллы минералов контактируют друг с другом и с механическими примесями, упираются в стенки полостей, растрескиваются и т. д. И если в оптическом диапазоне живые картины таких процессов хоть в какой-то мере известны исследователям, то в масштабе элементарной ячейки такие исследования малочисленны и разрозненны (Elhadj et al., 2008; Zhong et al., 2018; Zareeipolgardani et al., 2019). Получение корректных АСМ-изображений для процессов роста при механическом воздействии, интерпретация обнаруженных явлений с учетом артефактов и расчет по данным АСМ различных кинетических параметров могли бы способствовать установлению фундаментальных закономерностей роста кристаллов, пополнению научной базы реконструкции подобных процессов при минералообразовании и выработке методов эффективного использования механических факторов для технологии выращивания кристаллов.

Основной целью настоящей работы стало установление кинетических и морфологических закономерностей, инициированных дефектами элементарных процессов роста и растворения кристаллов в растворах методом атомно-силовой микроскопии, в том числе при моделировании влияния на эти процессы различных механических факторов — царапин, трещин, минимальных сдавливающих напряжений, крупных примесных частиц, сколов, влияния соседних индивидов и двойников. В книге показано, что подобные специальные воздействия приводят к появлению новых дефектов, влияющих в дальнейшем на рост и растворение. Этот второй смысл также вложен в название работы, кроме понятных принципов роста на винтовых дислокациях.

В ходе работы зарегистрировано множество наномасштабных явлений роста и растворения и предложены расшифровки их механизмов. Некоторые явления зарегистрированы в наномасштабе впервые. Так, например, поэтапно снят процесс прорастания дислокации сквозь накрывшие ее массивные слои. Впервые проведены прямые АСМ-наблюдения послойных процессов на границе срастания инди-

видов, а также в области трещин и на сжатой с противоположных сторон грани растущего кристалла. Зарегистрировано возникновение разных типов дефектов при различных механических воздействиях, доказано их значительное влияние на морфологию поверхности, динамику и кинетику процессов в микро- и наномасштабе. В практику ростовых экспериментов введен новый модельный объект — диоксидин, доступный и удобный в применении. Для него впервые получены значения растворимости при разных температурах, а также данные о вязкости его насыщенных и ненасыщенных растворов, которые подтвердили, что растворы диоксидина имеют крайне малую вязкость. Поэтому он оказался подходящим для постановки АСМ-эксперимента, в результате которого доказана необратимость медленных элементарных процессов роста и растворения в наномасштабе, по крайней мере для молекулярных кристаллов.

Исследования выполнены в лаборатории экспериментальной минералогии Института геологии им. академика Н. П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН на приборах ЦКП «Геонаука». Автор благодарен директору Института геологии к. г.-м. н. И. Н. Бурцеву и всем подразделениям и службам за создание благоприятных условий для проведения исследований. Огромную признательность автор выражает академику А. М. Асхабову, к. г.-м. н. Т. П. Майоровой, к. х. н. Д. В. Кузьмину и А. А. Кряжеву. Операторы приборов и все, кто предоставил для изучения кристаллы минералов, с благодарностью перечислены в соответствующих разделах работы. За проведение съемок и обучение работе на атомно-силовом микроскопе автор искренне благодарит инженера В. А. Радаева. Глубокая благодарность за конструктивные замечания к рукописи и помощь выражается д. г.-м. н. С. К. Кузнецову, д. г.-м. н. А. Г. Штукенбергу (Университет Нью-Йорка), д. х. н. В. Л. Таусону (Институт геохимии им. А. П. Виноградова, Иркутск), д. г.-м. н. Ю. Н. Пальянову (Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева, Новосибирск), к. ф.-м. н. Е. Л. Ким (ННГУ им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород), к. г.-м. н. С. Н. Бочарову и сотрудникам кафедры кристаллографии и ресурсного центра Санкт-Петербургского государственного университета д. г.-м. н. О. В. Франк-Каменецкой, д. г.-м. н. Е. Н. Котельниковой, к. г.-м. н. О. С. Грунскому, д. г.-м. н. В. В. Гуржию и д. г.-м. н. А. А. Золотареву.

Автор благодарен свой семье и друзьям за поддержку.

Некоторые выводы работы сопровождены видеофильмами, изготовленными на основе полученных АСМ-данных. Эти фильмы

демонстрируют различные кристаллогенетические явления и используются в образовательном процессе при чтении курсов по кристаллографии, минералогии, материаловедению, росту кристаллов и доступны любым заинтересованным пользователям*.

---

*

https://geo.komisc.ru/divisions/laboratory/experimental-mineralogy-laboratory?view=article&id=759:piskunova&catid=189:experimental-mineralogy-laboratory

Глава 1
ДЕФЕКТ-СТИМУЛИРОВАННЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ И ИСТОРИЯ ЕГО ИЗУЧЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ АСМ

1.1. Дефекты. Послойный рост и растворение в области дефектов

Дефекты кристаллической структуры, связанные с поверхностью кристалла, так же как и внешние условия, определяют, как кристаллическая поверхность будет расти и растворяться. Особенно это касается слабо пересыщенных и слегка недосыщенных растворов, в которых строение и дефектность поверхности значительно управляют процессами роста. При низких пересыщениях кристалл нарастает послойным механизмом. Механизм нормального роста, когда поверхность нарастает в каждой своей точке, характерен для больших значений пересыщения и в настоящей работе не рассматривается. Также не рассматривается двумерное зародышеобразование, которое для диоксидина не наблюдалось при каких-либо условиях, что делает это вещество удобным для установления механизмов чисто послойного роста. Послойный рост представляет собой последовательное отложение элементарных или макрослоев вещества, при котором ростовые ступени распространяются от центров роста (рис. 1.1). В качестве последних могут выступать выходы на поверхность винтовых дислокаций или двумерные зародыши. У многих кристаллов вероятность возникновения двумерных зародышей при невысоких степенях пересыщения мала, и в то же время показано, что данные кристаллы растут с наблюдаемыми скоростями при пересыщениях 1 % и ниже. Это происходит потому, что при низких значениях пересыщения раствора послойный рост имеет исключительно дислокационную природу. В то время как конец ступени в точке выхода дислокации неподвижен (рис. 1.1), сама ступень по мере роста заворачивается вокруг точки выхода и принимает форму спирали. Из центра спирали постоянно испускаются новые витки, формируя холмик. Обнаруженные на грани элементарные (равные размеру мельчайшей для данного вещества строительной единицы, соответствующему ее ориентации для встраивания в конкретную грань) ступени или макроступени всегда предполагают

источник этих ступеней — дислокационный выход. Иногда такой выход находится вне зоны наблюдения или скрыт под наросшими слоями.

Края элементарных ступеней являются местом преимущественного присоединения строительных единиц. Частица будет более крепко держаться, если встраивание произошло в излом на краю ступени. По предположению Гиббса, изломы формируются, когда край ступени колеблется под действием термодинамических флуктуаций, которые существуют в растворе над гранью. Как отмечал Гиббс, механизм генерации изломов особенно чувствителен к низким значениям пересыщения, т. е. количество изломов на ступени определяется спецификой поступления к ней вещества. Количество изломов также зависит от первоначальной энергии ступени, т. е. от энергии дислокации и химического состава вещества. По этой причине чем ближе к равновесию, тем более полигональную форму имеют ступени дислокационных холмиков (Kuwahara, Uehara, 2008). Как следствие, чем более закруглена ступень, тем больше изломов она содержит. При малых пересыщениях строительные единицы не задерживаются на террасах между ступенями, а отрываются или мигрируют, в любом случае встраивание происходит только в края ступеней. Суммарное тангенциальное продвижение краев ступеней обеспечивает общий прирост грани вверх, т. е. в нормальном направлении (рис. 1.1).

Считается, что догадку о том, что рост поверхности должен происходить на ступенях именно винтовых холмиков, первым из экспериментаторов высказал английский кристаллограф Ф. Ч. Франк в 1949 г. Однако Г. Г. Леммлейн еще в 1945 г. в «*Вестнике АН СССР*»

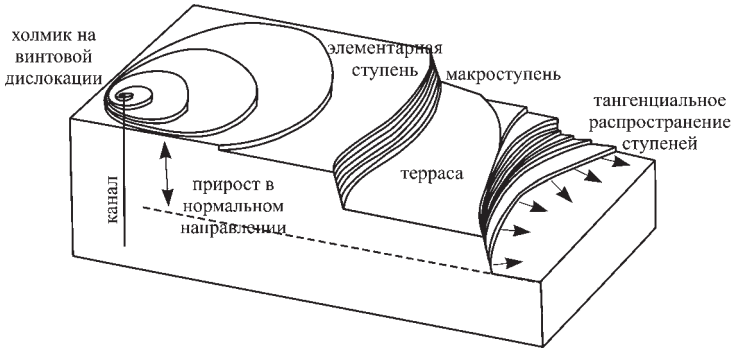


Рисунок 1.1. Тангенциальное распространение ступеней, обеспечивающее нормальный прирост грани на кристаллической поверхности.

(№ 4, с. 119), опираясь на интерферометрические наблюдения, описал обнаруженные «спиральные наслоения» как «первичную форму роста грани». В 1951 г. в журнале «*Philosophical Transactions A*» Бартоном, Кабрерой и Франком была представлена известная дислокационная теория роста.

Винтовые дислокации, так же как и краевые, являются линейными (одномерными) дефектами структуры кристалла. К двумерным дефектам относят границы двойников и блоков, также сама по себе поверхность кристалла является двумерным дефектом. Газовые, газово-жидкие, твердые включения, трещины и т. д. относятся к объемным (трехмерным) дефектам.

Краевая дислокация представляет собой лишнюю полуплоскость, вставленную в структуру, или сдвиг в плоскости решетки, тогда как винтовая дислокация является перпендикулярным сдвигом разреза части решетки (рис. 1.2). За появление краевых и винтовых дислокаций отвечают пластические деформации, в том числе происходящие в результате механических воздействий.

Краевая дислокация, выходящая на поверхность, не генерирует ступени, но вокруг нее создается поле механических напряжений, повышающих свободную энергию данной области кристалла. При малых пересыщениях эти напряженные участки оказываются термодинамически неустойчивыми: на них вместо роста может наблюдаться растворение. Вокруг трехмерных дефектов также существует деформация решетки, которая создает поле напряжений, и если еще во время захвата этих включений напряжения превысят некие критические для определенных условий значения, то на таких включениях могут сформироваться винтовые дислокации. В напряженной области на дефектах и вокруг них химический потенциал для присоединения вещества повышен.

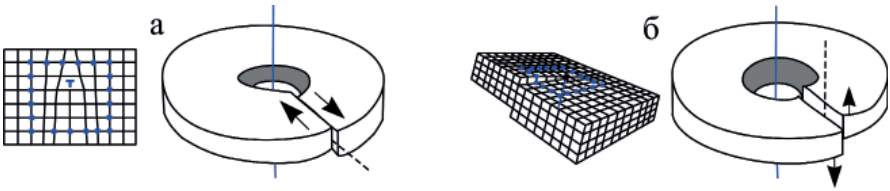


Рисунок 1.2. Краевая (а) и винтовая (б) дислокации как дефекты в структуре кристалла.

Влияние дефектов на присоединение вещества

Химический потенциал определяется как молярная энергия Гиббса (энергия Гиббса на одну частицу или моль) при постоянных давлении и температуре. Это мера самопроизвольности протекания химических реакций (термодинамической выгодности процесса): частицы стремятся переходить из области с высоким химическим потенциалом в область с низким. В области точечного дефекта, краевой дислокации или в точке выхода винтовой дислокации химический потенциал будет выше, чем на ненарушенной поверхности. Связано это с энергией уже находящихся там частиц. Частицы на поверхности имеют повышенную энергию, так как реализуют лишь часть возможных взаимодействий (химических связей) и имеют избыточную потенциальную (свободную) энергию в поле действия несимметричных сил притяжения. Кроме того, свой вклад вносит избыточная кинетическая (тепловая) энергия, вызванная большей подвижностью частиц, расположенных близ поверхности. При появлении дислокации (*D* на рис. 1.3) такую повышенную энергию также приобретают частицы вдоль линии или плоскости сдвига; она даже больше, чем у приповерхностных частиц, так как вдоль линии дислокации напряжения могут распространяться на несколько слоев. Равнодействующая сил, оказывающих влияние на молекулу в поверхностном слое (значок «2» на рис. 1.3) и вдоль дислокации (значок «3» на рис. 1.3), направлена внутрь, тогда как взаимодействие молекул в глубине объема с соседями (значок «1») со всех сторон равнозначно. Но самую большую энергию по тем же причинам имеют частицы, расположенные вдоль линии (или плоскости сдвига) дислокации у самой поверхности (значок «4» на рис. 1.3).

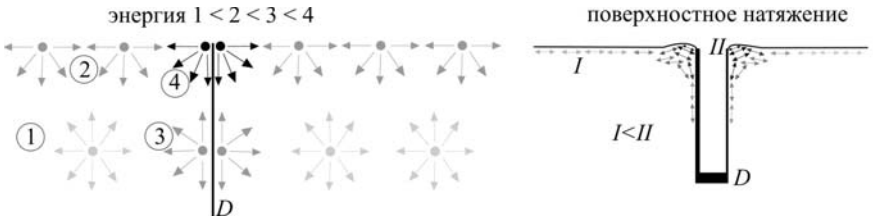


Рисунок 1.3. Повышенная поверхностная энергия частиц (слева) и повышенное поверхностное натяжение (справа) на выходе дислокации (*D*), препятствующие присоединению вещества к точке выхода дислокации во время роста.

Наличие нескомпенсированных сил притяжения на поверхности приводит к появлению (наряду с избыточной поверхностной энергией) силы, направленной тангенциально. Эта сила называется *поверхностным натяжением*, она препятствует увеличению площади межфазной поверхности. Нескомпенсированные связи в области дислокационного канала включают поверхностное натяжение и в нем самом. Поверхность раздела оказывается искривленной на выходе канала дислокации, где действие сил поверхностного натяжения приводит к появлению разницы нормальных давлений в фазах, зависящей от интенсивности поверхностного натяжения и от основных радиусов кривизны поверхности. Поверхностное натяжение в области выхода дислокации (значок «*II*» на рис. 1.3 справа) значительно больше, чем поверхностное натяжение на окружающей поверхности (значок «*I*» на рис. 1.3 справа). Такая избыточная энергия поверхностных частиц в точке выхода дислокации делает присоединение нового вещества в этом месте крайне энергетически затратным.

Таким образом, новое вещество не присоединяется точно к области дефекта при росте, в то время как отрыв вещества при растворении, наоборот, начинается именно с дефектов. Образование ямок травления точно в области дефектов разрушает поле напряжений, высвобождая энергию упругого искажения.

Отрыв вещества в области дефектов

Растворение поверхности кристалла, наоборот, берет свой старт в местах выхода на поверхность структурных дефектов. Работа образования полых зародышей растворения на дислокации ΔG_{real} и работа на идеальной ненарушенной поверхности ΔG_{ideal} связаны следующим выражением (Heiman, 1975):

$$\Delta G_{real} = \Delta G_{ideal}\sqrt{1-\xi}, \tag{1.1}$$

т. е. ΔG_{real} ровно на множитель $\sqrt{1-\xi}$ меньше, чем на совершенной поверхности. Здесь параметр равен:

$$\xi = \frac{G\mathrm{b}^2h^2}{2\pi^2\rho^2\Omega}\Delta g, \tag{1.2}$$

где G — модуль сдвига дислокации, ρ — удельная свободная реберная энергия, h и r — глубина и радиус полого зародыша, b — вектор Бюргерса дислокации, Δg — изменение свободной энтальпии при растворении, равное $kTln(C_0/C)$ добавкой, отвечающей за деформацию

решетки и зависящей от рода дислокации, T — температура, k — универсальная Больцмана, C и C_0 — концентрация раствора возле дефекта и равновесная и Ω — атомный объем.

Для краевой и винтовой дислокаций множитель Δg (изменение свободной энтальпии при растворении) несколько отличается, но общий принцип остается неизменным. При малейшем уменьшении концентрации C растворение на дефектах быстро становится преобладающим и интенсивным, поскольку величина ξ пропорциональна $ln(C_0/C)$. Графически работа, которую необходимо совершить, чтобы создать полый зародыш растворения на идеальной поверхности и на выходе дислокации, отображена на рис. 1.4. Видно, что значительно меньше энергетических затрат требуется для того, чтобы начать растворение поверхности в области выходящих на нее дефектов.

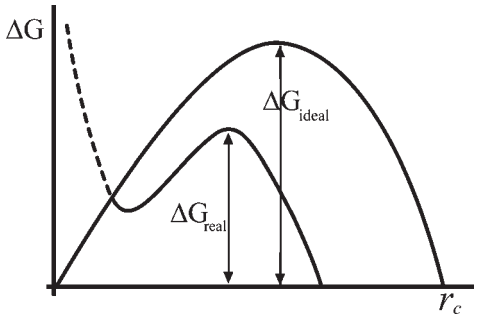


Рисунок 1.4. Работа образования полого зародыша на дислокации меньше такой работы на идеальной ненарушенной поверхности (по Johnston, 1962), что делает преимущественным растворение в области дефектов, выходящих на поверхность.

1.2. Атомно-силовая микроскопия роста кристаллов: новые возможности

До 80-х гг. прошлого века большинство ростовых наблюдений проводилось с помощью оптических методов, при этом наиболее распространено было измерение линейных смещений граней при их наблюдении в профиль. Такие измерения давали точность 100—200 мкм, а при анализе двадцатикратно увеличенных отпечатков профиля с использованием в качестве реперов дефектов кри-

сталла точность составляла примерно 3 мкм. Фурье-спектроскопия в ближней инфракрасной области имела разрешающую способность до 25 мкм (Майар, 1972) и позволяла проводить исследования также в жидкости, где разрешение существенно снижалось. Для прямых наблюдений роста иногда использовались одновременно высокотемпературный оптический микроскоп *u in situ* рентгеновская дифрактометрия (Aswal et al., 1998). В этом случае в плоскости фотографии отчетливо просматривались объекты размером не меньше 10 мкм. Пространственное разрешение методов *in situ* рентгеновской топографии определялось разрешением фотопластинок или систем регистрации изображения и находилось в интервале 1—50 мкм (Chirawa, 1974; Smolski et al., 1979; Чернов и др., 1980а). Для прямых наблюдений с успехом применялись также *in situ* интерференционный микроскоп (Rashkovich, Kronsky, 1997) и метод, объединяющий *in situ* рентгеновскую топографию для исследования дефектной структуры кристаллов и лазерно-интерференционный метод измерения скорости роста грани (Чернов и др., 1986). Предел разрешения в латеральной плоскости в этих методах позволял различать дислокационные источники, однако без какой-либо детализации.

Атомно-силовая микроскопия совершила значительный прорыв в феноменологической регистрации процессов роста кристаллов в микро-, нано- и даже атомном масштабе. В 1993 г. П. Хиллнер с соавторами (Hillner et al., 1993) впервые представили АСМ-результаты в режиме реального времени. Они измерили скорость роста ступеней на кальците и флюорите, смоделировали отравление поверхности примесями и уже тогда впервые получили атомное разрешение для флюорита в растворе. В 1996 г. Д. Джиоконди с соавторами (Giocondi et al., 1996) показали, что рост поверхности кристаллов 6H — SiC из газовой фазы происходит по спиральному механизму.

Де Йорео с соавторами провели АСМ-измерения скоростей на грани (101) дигидрофосфата калия (KDP) в малом интервале пересыщений раствора. Им впервые удалось визуализировать теоретически предсказанные каналы винтовых дислокаций шириной первые десятки и даже единицы нанометров (De Yoreo et al., 1997a). В том же году К. Хонг с соавторами (Hong et al., 1997) в жидкостной ячейке АСМ с известной гидродинамикой и моделируемой конвекцией-диффузией провели эксперименты по растворению. Ими была показана эволюция каждой ямки растворения со временем в потоке раствора. Авторами отмечалось хорошее количественное согласование между данными

теории Бартона — Кабреры — Франка и прямыми измерениями с помощью АСМ. Также в 1997 г. вышла первая публикация Л. Н. Рашковича в соавторстве с Д. Де Йорео (De Yoreo et al., 1997б), после которой АСМ появился в Московском государственном университете.

В начале 1998 г. К. Пина с соавторами исследовали рост грани (001) кристаллов барита (Pina et al., 1998а). Ростовые ступени на барите оказались высотой в половину элементарной ячейки, как и предсказывалось теорией Хартмана о периодических цепочках связей (ПЦС) (Леммлейн, 1973). Пина зарегистрировал с помощью АСМ двумерное зародышеобразование на барите и показал зависимость направления движения ступеней и ориентации двумерных островков от определенного кристаллографического направления. Дальнейшие АСМ-исследования Пина и соавторов (Pina et al., 1998б) демонстрируют некоторые ограничения теории периодических цепочек связи и теории Бартона — Кабреры — Франка.

Тенг с соавторами (Teng et al., 1998) исследовали поверхность растущего кальцита в проточном растворе, установив зависимость скорости ступеней от их длины и зависимость критической длины ступеней от пересыщения. Они выявили влияние добавки аспарагиновой кислоты на морфологию и энергию поверхности. Ими отмечалось, что с добавлением кислоты холмик на грани становился несимметричным, углы ступеней сильно скруглялись, а ширина террас становилась меньше.

В конце 1999 г. с помощью АСМ Т. Лэнд с соавторами продемонстрировали структуру дислокационных холмиков и динамику ступеней в зависимости от пересыщения на гранях KDP, а также влияние примесей на появление и движение ступеней (Land et al., 1999).

В 1998 г. вышла первая публикация на английском языке русских авторов Л. Н. Рашковича, Н. В. Гвоздева и И. В. Яминского по АСМ-росту кристаллов (Rashkovich и др., 1998). В ней описано распространение элементарных слоев на грани (010) ромбического кристалла лизоцима, зарегистрированных с молекулярным разрешением.

В 2000 г. группа П. Векилова (Yau et al., 2000) не только добилась молекулярного разрешения на кристалле апоферритина, но и поэтапно зарегистрировала процесс встраивания молекулы в излом ступени. Специальным манипулятором они внедрили в поверхность инородную молекулу, создав таким образом точечный дефект в решетке апоферритина. По данным АСМ ими были рассчитаны флуктуации скорости (Vekilov, Alexander, 2000). В это же время с помощью АСМ из-

учался рост белковых кристаллов, в частности ферментов (Kuznetsov et al., 1999; Malkin et al., 2001; Astier et al., 2001).

Шиндо с соавторами (Shindo et al., 2000) показали, что на ионных кристаллах хлорида и фторида натрия с помощью АСМ в жидкости также может быть достигнуто молекулярное разрешение. Длительным давлением иглы на поверхность фторида натрия авторы инициировали рост микрокристалла в точке давления. В 2000 г. Л. Н. Рашкович, О. А. Шустин и Т. Г. Черневич в режиме сканирования одной строкой определили временную зависимость флуктуаций скорости ступеней на гранях призмы и бипирамиды кристаллов дигидрофосфата калия (KDP) в растворе. При этом во время эксперимента авторы постоянно сменяли рост растворением, чтобы ступень не вышла из поля зрения. Ими показано, что флуктуации нарастали по закону $t^{1/4}$ (где t — время). Авторами установлено, что на грани призмы флуктуации при растворении больше, чем при росте (Рашкович и др., 2000).

Чуть позже М. Бартельт с соавторами (Bartelt et al., 2001) изучили поверхностную динамику при росте в растворе кристаллов KDP, кальцита, брушита, протеинов и вирусов. В качестве неожиданного результата ими было отмечено восстановление грани в «мертвой зоне» с увеличением пересыщения посредством движения не элементарных ступеней (как предсказано моделями Кабреры — Вермилия), а макроступеней (объединением сотен элементарных ступеней) и суперступеней (объединением тысяч элементарных ступеней).

Для таких кристаллов, как инсулин и канавалин, в растворе также было получено молекулярное разрешение даже в латеральной плоскости, зарегистрировано множество явлений при взаимодействии ступеней, групп дислокаций и двумерных островков (Land, De Yoreo, 2000; Waizumi et al., 2003).

В 2001 г. М. И. Сильникова и Н. В. Гвоздев изучили поверхностную морфологию и кинетику роста кристалла лизоцима. Они продемонстрировали, что принципиальных различий между механизмом роста в растворе кристаллов лизоцима и кристаллов низкомолекулярных соединений нет, показав, что те и другие растут по слоисто-спиральному механизму (Сильникова, Гвоздев, 2001). Многими авторами отмечалось, что кристаллизующиеся из растворов с температурой до 40 °C органические и неорганические вещества с любым типом связей — ионные, ковалентные или молекулярные кристаллы — растут за счет винтовых дислокаций (рис. 1.5), полигонизация ступеней которых зависит от степени пересыщения и сингонии

(De Ng et al., 1997; Yoreo et al., 2001; McPherson et al., 2003; Shöâeè et al., 2008; Karino et al., 2008; Pers et al., 2016; Wenge et al., 2017; Putnis et al., 2021).

В 2002 году Л. Н. Рашковичем, Н. В. Гвоздевым, М. И. Сильниковой и А. А. Черновым изучено формирование дислокационной спирали на грани (101) моноклинной модификации лизоцима и, как ранее для KDP, показано, что лизоцим растет по дислокационному механизму, а флуктуации скорости его ступеней пропорциональны корню четвертой степени от времени (Рашкович и др., 2002).

Прямая визуализация роста макромолекулярных кристаллов с помощью АСМ стала мощным прорывом в определении механизмов и кинетики дислокационного роста, влияния примесей и дефектов на рост и растворение кристаллов белков, нуклеиновых кислот и вирусов (McPherson et al., 2003; Sours et al., 2005; Geng et al., 2005; Rimer et al., 2010; Friddle et al., 2011).

Полученные закономерности подтверждены на неорганических веществах, в частности аналогах природных кристаллов, что

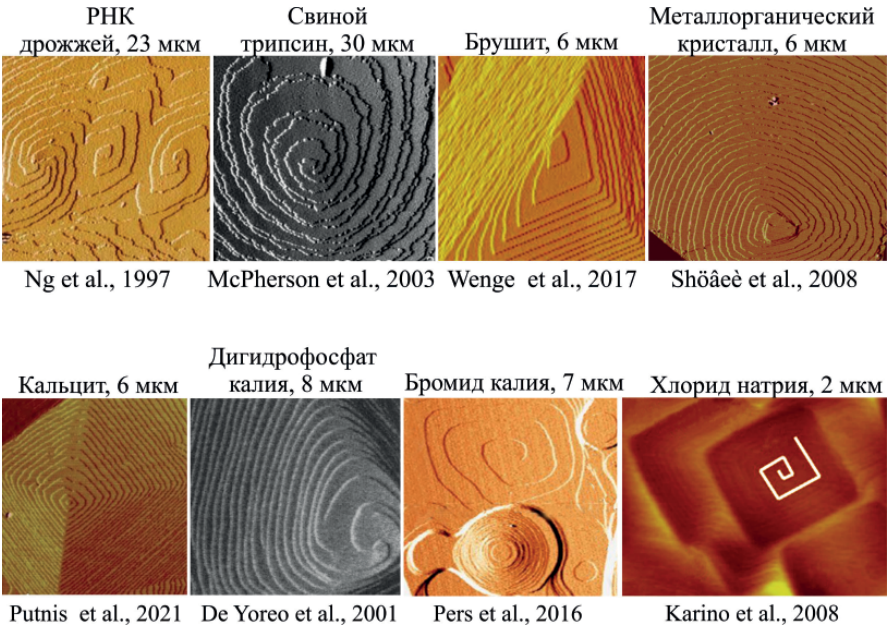


Рисунок 1.5. АСМ-изображения винтовых дислокаций на разных типах кристаллов (литературные данные). Над каждым изображением подписана ширина окна сканирования.

способствовало реконструкции условий роста кристаллов минералов. Большого разброса по значениям давлений и температур в АСМ достичь невозможно, но рост и растворение наиболее «поддающихся» минералов, таких как кальцит, брушит, арагонит, барит и т. д., широко изучались с помощью АСМ (Stipp et al.,1994; Vavouraki et al., 2010; Wang, et al., 2011; Araki et al., 2012; Klasa et al., 2013; Kuwahara et al., 2016). П. Дав стала одним из пионеров этого направления (Dove, Platt, 1996). Большой обзор по теме АСМ-сканирования минеральных поверхностей сделан в работе (Jupille, 2014).

В России ростовые эксперименты с помощью атомно-силовой микроскопии в растворе на постоянной основе проводились в МГУ (Москва), СПбГУ (Санкт-Петербург), Институте геологии (Сыктывкар). Как показано выше, самые значимые публикации принадлежат группе Л. Н. Рашковича из МГУ, в их активе сотрудничество с мировыми лидерами в этой области — Дж. Де Йорео, А. А. Черновым, П. Векиловым, К. Орм, Н. Зайцевой, Т. А. Лэндом (Chernov et al., 2005; Chernov et al., 2007; Rashkovich et al., 2006). Под руководством Л. Н. Рашковича и при содействии И. Яминского (Yaminsky et al., 2002; Яминский, 2004) защищены кандидатские диссертации по АСМ-росту кристаллов (Гвоздев, 2001; Петрова, 2004).

В СПбГУ под руководством А. Э. Гликина с помощью АСМ велась регистрация сложных для наблюдения процессов метасоматического замещения и смешанной кристаллизации (Glikin, 2007; Гликин и др., 2010), в том числе совместно с сотрудниками Института кристаллографии (Voloshin et al., 2003) и зарубежными исследователями (Woensdregt, Glikin, 2005).

1.3. Атомно-силовая микроскопия роста кристаллов в первой половине 2020-х годов

АСМ-эксперименты кристаллизации из раствора начала 2020-х гг. проводятся с кристаллами полимеров, а также органическими кристаллами для расширения возможностей их использования как органических полупроводников, солнечных элементов, полевых транзисторов и др. (Chakrabarti, 2021; Zhang et al., 2020; Nelea, 2021; Chi, 2021). Проводятся исследования роста металлоорганических кристаллов для медицинского применения (Pambudi, 2021). Появились АСМ-данные о влиянии на рост кристаллов льда блокирующих бел-

ков, что частично объяснило механизм выживания организмов во льдах (Chasnitsky, 2023). В области минералогии продолжаются эксперименты по растворению (Liu, 2023), в том числе кальцита, для объяснения этого одного из самых важных процессов пострстового преобразования минералов (Gershonowitz, 2019; Miyata et al., 2022). В АСМ успешно смоделировано удаление хрома из окружающей среды посредством захвата в растущий кальцит (Gurena, 2020), исследовано растворение кальцита в морской воде, для выяснения механизма этой природной реакции, помогающей регулировать атмосферный CO_2 (Dong, 2020). Проблемы вредных минеральных отложений стимулировали АСМ-исследования растворения в присутствии как едких, так и экологичных ингибиторов вроде альгината (Chaliha, 2022; Geng, 2021). Появляются публикации по автоматизации процесса снятия данных с изображений АСМ (Söngen et al., 2017; Corrias et al., 2023). Продолжаются АСМ-исследования кристаллизации, носящие фундаментальный характер (Choudhary, 2020; Darkins, 2022; Zaitseva et al., 2022; Van Driessche, 2023; Cho, 2021, 2023). В 2024 г. группа П. Векилова (Chakrabarti et al., 2024), сочетая АСМ с рентгеновскими, оптическими методами и моделированием молекулярной динамики, показала, что молекулы растворенного этиопорфирина достигают ступеней непосредственно из раствора, возле ступеней они теряют часть своей гидратной оболочки и прикрепляются к молекулам изломов с помощью связей, отличных от тех, которые характерны для их состояния в кристалле. На втором этапе эти первоначальные связи разрываются, и вещество окончательно встраивается в излом. Авторы указывают, что стабильность промежуточного состояния можно контролировать растворителями и добавками, что может подавлять нежелательную или ускорять благоприятную кристаллизацию в промышленности. Среди АСМ-исследований кристаллизации особенно выделяются те, которые имеют прямые выводы для разработки методов лечения и предотвращения нежелательной кристаллизации в организме человека. Так, в работе (Shtukenberg et al., 2022) раскрыты важнейшие механизмы роста кристаллов L-цистина и влияния ингибиторов на их послойный рост. Авторы работы (Su et al., 2024) показали, как тартроновая кислота выступает эффективным ингибитором кристаллизации моногидрата оксалата кальция, что очень важно для лечения мочекаменной болезни. В этой же связи другая группа исследователей (Kim et al., 2025), наблюдавшая в проточной камере АСМ рост оксалата кальция, продемонстрировала, как

полифосфаты и фосфонаты подавляют его зарождение. Этот же объект использовала команда Д. Римера (Chauhan, Rimer, 2025) и в том числе с помощью АСМ показала влияние на зарождение и рост кристаллов различных органических и неорганических модификаторов. Моногидрат оксалата кальция, помимо участия в патологической кристаллизации, также является компонентом накипи в промышленных процессах. Группа П. Векилова, а также П. Векилов совместно с группой Д. Римера в 2025 г. опубликовали исследования, где АСМ использован как инструмент изучения ингибирования кристаллизации β-гематина (Ma et al., 2025; Lee et al., 2025). Исследования такого рода важны, так как подавление зародышеобразования кристаллов гематина в настоящее время является наиболее продуктивной стратегией лечения малярии.

1.4. История изучения с помощью АСМ влияния механического воздействия на рост кристаллов и проблемы обратимости процессов роста-растворения

Примеров *in situ* АСМ-наблюдений роста или растворения на границе двойников роста и на границе между индивидами не найдено. В литературе отмечается важность информации о процессах, протекающих на границе зерен и двойников, для понимания природных процессов и для промышленности, особенно сплавов, но приводятся только результаты *ex situ* АСМ-сканирования (Pramanick et al., 2009).

Влияние пластических деформаций, вытягивающих или сдавливающих напряжений, вибраций различного рода и залечивание разломов и трещин на рост и растворение кристаллов изучалось различными методами, но данных по *in situ* наблюдениям в молекулярном масштабе в растворе найдено не было. Литературные ссылки по истории изучения влияния этих факторов другими методами приведены в соответствующих разделах настоящей работы. Ниже дается литературный обзор по имеющимся АСМ-публикациям в области тех экспериментальных задач, которые рассмотрены в настоящей работе.

Влияние царапин

Впервые воздействие иглой АСМ на поверхность растущего кристалла провели А. Шлугер с соавторами (Shluger et al., 1994),

причем удалось сделать это на щелочно-галоидных кристаллах с тончайшими моноатомными ступенями. Затем влияние царапин изучалось еще в трех работах (Elhadj et al., 2008; Yanagiya, Goto 2012; Zareeipolgardani et al., 2019). В исследовании (Elhadj et al., 2008) напряжение, приложенное зондом АСМ к поверхностям биотического и абиотического кальцита, одновременно подавляло рост и «модифицировало кристаллическую фазу материала». Авторы работы (Zareeipolgardani et al., 2019) наблюдали, как при царапании поверхности лизоцима небольшие ступеньки генерировались от краев царапины и объединялись в макроступени, а впоследствии поверхность выравнивалась.

В работе (Yanagiya, Goto, 2012) изучались процессы заживления бороздок и растворение бугорков, возникших после процарапывания иглой АСМ граней (100) KDP. Выравнивание канавок и бугров авторы объяснили минимизацией свободной энергии поверхности.

Влияние примесных частиц

А. Макферсоном и Ю. Кузнецовым показано влияние ионов примесей на рост лизоцима, канавалина и других кристаллов (McPherson, Kuznetsov, 2014). Вообще, существует достаточно примеров АСМ-изучения добавки примесного раствора в основной раствор (Land et al., 1999; Nakada et al., 1999; Pastero et al., 2004; Kamiya et al., 2004; Klapper et al., 2010; Lee-Thorp et al., 2017). Все авторы отмечали остановку ступеней при малых пересыщениях, кинетическую анизотропию и нелинейную кинетику ступеней, что согласуется с теоретическими представлениями (Lee-Thorp et al., 2017). Известны также эксперименты по добавлению в раствор органических молекул (Nakada et al., 1999; Hendley et al., 2018).

Группа П. Векилова в 2000 г. (Yau et al., 2000) с помощью манипулятора внедрила такую молекулу в решетку апоферритина, создав таким образом точечный дефект и проследив его зарастание.

Когда примесные частицы не зафиксированы на грани, игла АСМ их не отрисовывает, эта же игла незаметно для исследователя перемещает частицы и даже уносит их из зоны сканирования. Чтобы гарантировано зарегистрировать внедрение, частица должна быть полувросшей в поверхность. Если частица внедрена, но над гранью уже не возвышается, то факт ее вхождения в кристалл все же можно идентифицировать по долго не зарастающему отверстию над ней, как это наблюдали авторы работы (Poornachary et al., 2008).

Некоторые исследователи использовали долговременное влияние элементарных органических и неорганических частиц, добавляемых в раствор, как фактор контроля габитуса кристаллов (Abbona et al., 2010; Bisker-Leib, Doherty, 2003; Capellades et al., 2022). Наиболее полный анализ и обзор литературы по влиянию примесных растворов представлен в работе (Lucre`ce et al., 2019).

В это же время примеров изучения с помощью АСМ внедрения крупных механических частиц очень мало. Авторы работы (McPherson, Kuznetsov, 2014) показали внедрение аффинных кристаллов, которые благодаря своему сродству врастали в кристалл, не образуя дефектов. Сам А. Макферсон еще в 1995 г. провел 7-минутное наблюдение за большой инородной частицей, которая препятствовала ступеням и врастала, захватывая маточный раствор. Этот эксперимент подробно описан в той же работе (McPherson, Kuznetsov, 2014).

Наконец, в 2017 г. была опубликована статья о внедрении кристаллов гематита в поверхность L-цистина {0001} (Zhong et al., 2018). Частицы в данном эксперименте были адгезивны к материалу нарастающих слоев и внедрялись без образования пустот между ними и кристаллом-хозяином, т. е. без захвата раствора. Авторы работы (Zhong et al., 2018) были первыми, кому удалось поэтапно зарегистрировать с помощью АСМ возникновение винтовой дислокации над примесной частицей.

Обратимость и симметричность процессов роста и растворения

Идея о симметричности и обратимости процессов роста и растворения вытекает из общности физических закономерностей, лежащих в основе этих двух аспектов кристаллизации. В техническом смысле рост и растворение имеют одинаковые механизмы, включающие две основные стадии: 1) массоперенос из/в раствор через диффузионный слой; 2) поверхностную реакцию и прикрепление/отрыв вещества от кристалла. Исходя из этого, рост и растворение могут быть обратимыми. Однако по своей сути рост и растворение являются неравновесными процессами, а значит, формально необратимыми. Поэтому обратимость этих двух процессов понимается как процесс перехода термодинамической системы из одного состояния в другое, *допускающий возможность* возвращения ее в первоначальное состояние через ту же последовательность промежуточных состояний, но проходимых в обратном порядке. Кинетически это должно выра-

жаться в первую очередь в симметричном характере графиков скоростей роста и растворения.

В работах по экспериментальному моделированию, начиная с Ф. Франка (Frank, 1958), постулируется обратимость роста и растворения. Считается, что им присущи эквивалентные, но обратные механизмы (Madras, McCoy, 2004; Elts et al., 2017; Tilbury, 2017; Shen et al., 2018; Hill et al., 2021). В прямых наблюдениях с помощью конфокального сканирующего лазерного микроскопа К. Накано с соавторами (Nakano et al., 2022) показал, что добавление хрома в раствор значительно увеличивает кинетическую обратимость роста и растворения кристалла кремния. А. Ривзи в своих экспериментах (Rivzi, 2020) доказывает, что поведение растворения парацетамола механистически соответствует поведению роста, проведенный им анализ скоростей указывает на идентичность механизмов.

Некоторые исследователи относятся с осторожностью к идее обратимости. Снайдер с соавторами (Snyder et al., 2007) показал, что эти два процесса обратимы, но при условии, что все их относительные скорости равны и ни одна из граней роста не исчезает с кристалла на стадии растворения. Авторы исследования (Shekunov et al., 1997) показали, что обратимость наблюдается для одних граней парацетамола и отсутствует для других.

У тех, кто выступает против какой-либо обратимости роста и растворения, также весомые аргументы. Теории управления конечной формой кристаллов посредством циклов роста-растворения основаны исключительно на анизотропии скоростей роста и растворения (Lovette et al., 2012; Neugebauer et al., 2018). А. Стэк с соавторами (Stack et al., 2012) доказывает необратимость с помощью теорий редких событий в процессе моделирования роста-растворения барита. Е. Хаджиттофис с соавторами в своем обзоре (Hadjittofis et al., 2018) называет рост и растворение кристаллов двумя процессами, которые не являются ни обратимыми, ни противоположными.

Результаты экспериментов по доказательству обратимости, очевидно, должны зависеть от типа вещества, вязкости его растворов, и того, имеются ли в них кластеры, участвующие в росте. Так, для дигидрофосфата аммония обратимость наблюдалась (Chernov, Malkin, 1988; Vekilov et al., 1990). Также она доказана для барита (Risthauset et al., 2001), и, как уже упоминалось, для парацетамола обратимость доказана для одних граней и отсутствует для других (Shekunov et al., 1997). Для кристаллов $NaNO_3$ и $NaClO_3$ в целом обратимость есть

(Ristic et al., 1997). Брушит растет и растворяется не вполне обратимо, особенно в присутствии примеси (Zhai et al., 2019). Для кристаллов цистина (Shtukenberg et al., 2015; Adobes-Vidal et al., 2017) и у бихромата калия (Derksen et al., 1994) обратимость отсутствует.

Выводы об обратимости роста-растворения также должны зависеть от масштаба наблюдений. На макроскопическом уровне формы роста и растворения сильно различаются. В процессе роста кристалла более выражены грани высокой ретикулярной плотности, тогда как при растворении, наоборот, хорошо развиты только быстрорастворимые грани. Вершины и ребра первыми подвергаются растворению, что часто приводит к закругленным и криволинейным формам растворения. Иногда это делает невозможным восстановление первоначального вида полурастворенного кристалла при регенерации, даже в отсутствие примесей.

Вместе с масштабом важен также метод изучения. Так, Д. Кларк с коллегами (Clark et al., 2015) с помощью когерентной брэгговской дифракции изучили электронную плотность кальцита до его роста, после периода роста и после периода растворения и показали, что дефекты, возникающие в процессе роста, вызывают образование ямок при растворении на них в течение следующего периода времени. Так же К. Божилов с соавторами использовали растворение на кристаллах цеолита в качестве метода *ex situ* для выявления деталей роста, недоступных другим методам (Bozhilov et al., 2021). В обеих работах изначально постулировалась полная эквивалентность процессов роста и растворения, хотя если за растворением вновь последовал бы рост, то в самый центр ямки на дефекте осаждение вещества не происходило бы. Косвенные свидетельства этого можно обнаружить в разных масштабах методами *ex situ,* но прямые высокоразрешающие наблюдения, конечно, были бы нагляднее.

На уровне нескольких микрометров процессы роста и растворения часто не эквивалентны. Это уровень, на котором хорошо разрешаются дефекты структуры, выходящие на поверхность. Поэтому работающая на данном размерном уровне атомно-силовая микроскопия (АСМ) в области выходов винтовых дислокаций должна фиксировать свидетельства необратимости роста-растворения. В 2000 г. Л. Н. Рашкович с соавторами с помощью атомно-силовой микроскопии показали, что при переходе «рост-растворение» на грани призмы KDP флуктуации при растворении были больше, чем при росте. Также с помощью АСМ А. Г. Штукенберг с соавторами и М. Адобс-Видал с со-

авторами показали необратимость процессов роста и растворения для L-цистина (Shtukenberg et al., 2015; Adobes-Vidal et al., 2017).

Есть авторы АСМ-публикаций, которые, наоборот, настаивают на идее обратимости роста и растворения. Например, К. Пина (Pina, 2009) сравнил кинетику ступеней в растворе вблизи точки насыщения ангидрита и установил идентичность механизмов его ступенчатого растворения и роста. Самое большое внимание вопросу обратимости уделила П. Дав с соавторами, настаивая на том, что скорость растворения, как и скорость роста, определяется преодолением соответствующих энергетических барьеров, только при растворении образуются полые зародыши на дислокационных дефектах или двумерные вакансионные островки на примесях. В ее работах (Dove et al., 2005; Dove, Han, 2007) по растворению кварца и кальцита результаты сопоставляются с опубликованными данными по росту и растворению полевого шпата и каолинита. По мнению Дав, рост и растворение являются аналогичными, но обратными процессами и в зависимости от факторов, контролирующих их механизмы, свидетельства роста в наномасштабе демонстрируют идентичные растворению, но обратные элементы поверхностной морфологии (рис. 1.6).

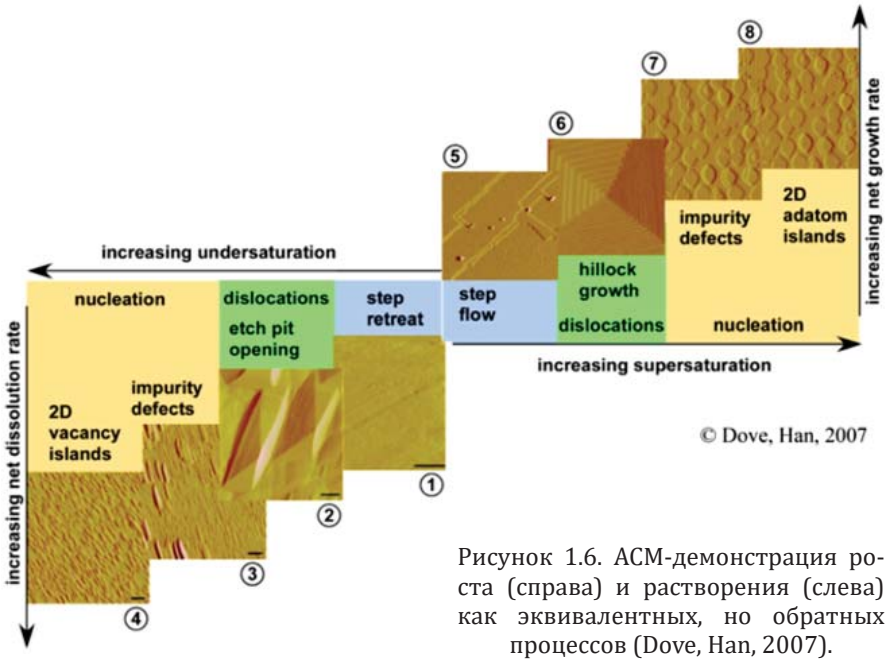


Рисунок 1.6. АСМ-демонстрация роста (справа) и растворения (слева) как эквивалентных, но обратных процессов (Dove, Han, 2007).

Таким образом, в микро- и наноразмерном масштабе для реального кристалла с дефектами рост и растворение в целом являются невзаимнообратными процессами: веществу, единица которого к тому же для роста и растворения может иметь разный размер, запрещено присоединяться к ядру дефекта при росте, хотя растворение, наоборот, начинается с дефекта. Сам факт существования зональности в кристаллах, когда в ее слоях заметны следы растворения (Klepikov et al., 2020), свидетельствует о том, что последующий рост не нивелирует их, будучи, таким образом, процессом, не полностью обратным растворению при конкретных условиях. Актуальным остается вопрос, будут ли рост и растворение обратимыми на микро- и наноуровнях, вне дефектов, например на локальном участке ступени? Будут ли эти два процесса обратимыми для определенных веществ, растворы которых имеют очень малую вязкость, а значит, явления диффузии для них не имеют управляющего влияния, т. е. не формируют заведомо несимметричный характер роста и растворения? Если рост происходит кластерами, а растворение более мелкими единицами, то, конечно, рост и растворение для таких условий не будут взаимообратными процессами. Но будут ли рост и растворение идентичными, если два этих процесса осуществляются одинаковыми единицами и протекают с очень малыми скоростями? Попытка ответить на эти вопросы об обратимости элементарных процессов роста и растворения предпринята в главе 3 (3.1) настоящей работы.

Глава 2
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

2.1. Приборы

В работе применялся атомно-силовой микроскоп Ntegra Prima (НТ-МДТ, Россия). Использовались стандартные кремниевые кантилеверы NanoProbe (Великобритания), Veeco (США) и НТ-МДТ (Россия). Характеристики кантилеверов: радиус наконечника 1.5, 2.5 и 5 нм, длина 405—495 нм, ширина 45—55 нм, резонансная частота 10—16 кГц, жесткость 0.2 Н/м. Калибровка пьезосканеров осуществлялась на оптических дифракционных решетках с шагом 16 и 1.2 мкм.

Атомно-силовая микроскопия — основной метод настоящей работы, в качестве вспомогательных использованы следующие приборы:

— дифрактометр Shimadzu XRD-6000, излучение — *CuKα*, внутренний стандарт — *Si.* Оператор Ю. С. Симакова;

— масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7700x (США), оператор Г. В. Игнатьев. Концентрации рассчитывались по калибровочным кривым, построенным с помощью стандартных растворов High Purity Standards с концентрацией 10 мг/л;

— спектрометр комбинационного рассеяния света (модификация спектрометра ДФС-24, Ломо, Россия), оператор А. А. Кряжев. Полуширина аппаратной функции не более 1 $см^{-1}$, лазер — DPSS 532 нм, термостабилизированный, выходная мощность до 10 Вт, расходимость пучка, полный угол < 0.5 мрад, низкий уровень амплитудных шумов < 0.1 %, ширина спектральной линии < 0.00001 нм, кювета из кварцевого стекла, прокачиваемая;

— оптический микроскоп Nikon Eclipse E400 с флуоресценцией;

— сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega 3 (Чехия). Элементный анализ производился энергодисперсионным детектором X-Max (площадь 50 $мм^2$) (Oxford Diffraction). Оператор А. А. Кряжев;

— сканирующий электронный микроскоп Axia ChemiSEM (ThermoFisher Scientific, США). Оператор В. А. Радаев;

— весы аналитические SHINKO VIBRA HT-224RCE (Япония), точность 0.0001 г, размер платформы 80 мм, встроенная калибровка. Вакуумный сушильный шкаф JAVOS VS-10.

Принцип работы АСМ

Атомно-силовой микроскоп, входящий в группу сканирующей зондовой микроскопии, в настоящее время является единственным методом, позволяющим *in situ* наблюдать в растворе эволюцию кристаллической поверхности на уровне отдельных молекул. Поверхность кристалла в АСМ зондируется острой иглой, кончик которой подводится к поверхности на расстояние действия межатомных потенциалов (рис. 2.1). Основной принцип работы АСМ заключается в воздействии сил со стороны поверхности образца на острие зонда. В ходе сканирования поверхности игла смещается вверх-вниз, для регистрации ее ангстремного смещения используется оптическая система, состоящая из полупроводникового лазера, сфокусированного на кончике держателя иглы, луч которого отражается в центр четырехсекционного диодного фотодетектора, включенного по дифференциальной схеме. Отклонения иглы регистрируются в виде разностного сигнала рассогласования от окон фотодиода. Его выходные сигналы подаются на контролирующее устройство обратной связи, оно, в свою очередь, для поддержания постоянной силы взаимодей-

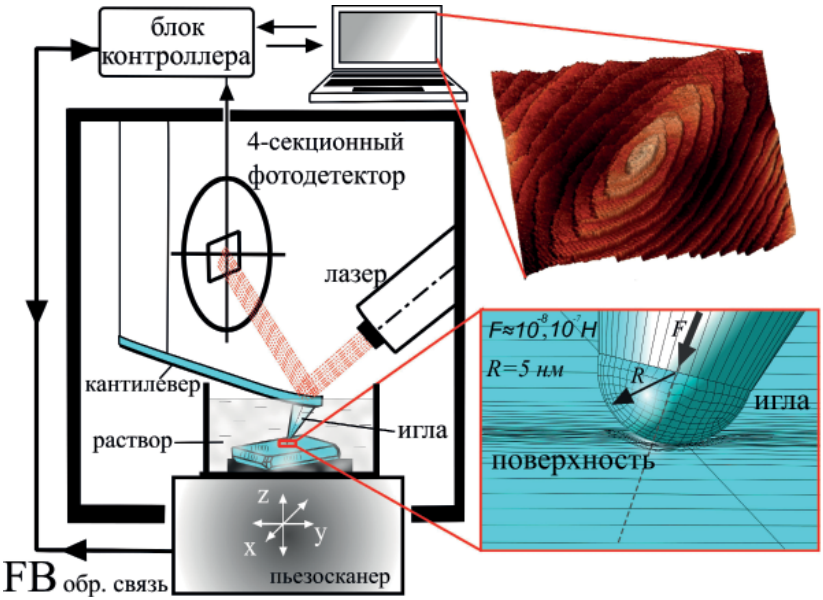
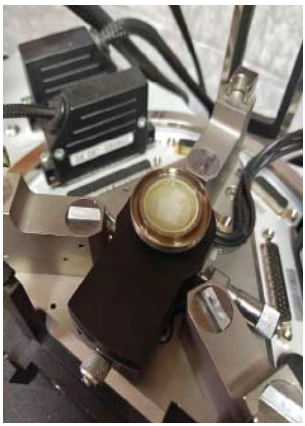


Рисунок 2.1. Принцип атомно-силовой микроскопии.

ствия подает пьезосканеру сигнал, к примеру, приподнять иглу, наткнувшуюся на возвышение. При отталкивании (в контактном режиме), если расстояние от поверхности изменяется кратно величине *x*, то соответствующая сила изменяется не обратно пропорционально *x, a* обратно пропорционально *x* в степени *n*, где *n* больше двух, что и дает АСМ такую высокую чувствительность в нормальном направлении. Поэтому если реальная разрешающая способность АСМ в растворе в латеральной плоскости — первые единицы нанометров, то по нормали с помощью АСМ можно надежно регистрировать высоту небольших молекул.



Сканирование в АСМ осуществляется образцом под иглой, но визуально это все же выглядит как перемещение иглы строчка за строчкой по квадратной площадке. Игла регистрирует силу взаимодействия в соответствии с настройками, например, в 256 точках в каждой из 256 строчек. Затем самому низкому положению иглы присваивается самый темный цвет, самому высокому — самый светлый, и таким образом в АСМ формируется изображение рельефа поверхности, схожее с оптическим.

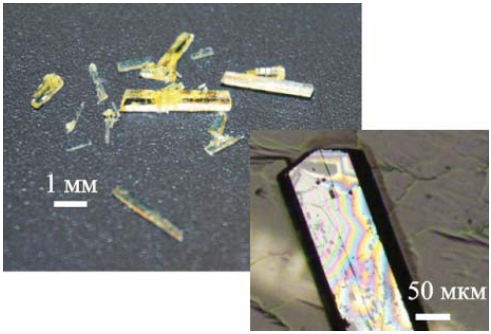
В *контактном* режиме, известном как режим отталкивания, острие сканирующей иглы АСМ приходит в мягкий физический контакт с образцом, и его отклонение вызвано взаимным отталкиванием атомов острия иглы и поверхности в результате перекрывания их электронных оболочек и кулоновского отталкивания ядер. Все снимки в настоящей работе для раствора были получены в контактном режиме.

2.2. Материалы

Все *in situ* эксперименты в работе проведены на растворах и кристаллах нового модельного вещества — противомикробного препарата диоксидина (гидроксиметилхиноксилиндиоксида, $C_{10}H_{10}N_2O_4$) (Пискунова, 2011).

Другие объекты, которые были изучены с помощью *ex situ* АСМ, представлены кристаллами хлорида натрия, выращенными методом испарения раствора, натисита (синтезированы И. А. Перовским), холе-

стерина из желчных камней, удаленных хирургическим путем (образец Т. П. Марковой), эталонными кристаллами аспирина для калибровки рамановских спектрометров, монокристаллами алмаза (шлифпорошок АС-32, ГОСТ 920680), метакристаллами уральского пирита и пирита месторождения Навахун (Испания), кристаллами алабандина м. Высокогорное (Якутия), горного хрусталя м. Желанное (Приполярный Урал), мелкими кристаллами кварца рудопроявления Синильга (Приполярный Урал), топазом (Шерловая гора, Забайкалье), датолитом (Дальнегорское боросиликатное месторождение, Приморье), фенакитом (Уральские изумрудные копи) и цирконом (массив Маньхамбо, Приполярный Урал). С помощью электронной микроскопии изучалась топография поверхности золотины Кыввожского золотороссыпного поля (Вольско-Вымская гряда, Средний Тиман).



2.2.1. Структура и свойства модельного кристалла

Диоксидин — один из двух противомикробных препаратов, производных ди-N-окиси хиноксилина, синтезированных в результате фундаментальных поисковых исследований в период с 1960 по 1980 г. во Всесоюзном научно-исследовательском химико-фармацевтическом институте (Dvoryantseva et al., 1990). Диоксидин кристаллизуется, образуя таблитчатые кристаллы, в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/n$, параметры элементарной ячейки: a = 8.795, b = 15.745, c = 7.994 Å, β = 102.29º, V = 1081.58 Å^3 (по нашим данным). Его кристаллическая структура (рис. 2.2) включена коллективом Г. Г. Дворянцевой в Кембриджскую структурную базу данных SOKGAA. Молекула диоксидина (1,4-ди-N-окись 2,3-бис (оксиметил) хиноксалин) представляет собой син-изомер (рис. 2.2, а). В структуре диоксидина-моногидрата наблюдается система внутри- и межмолекулярных водородных связей, включающая водородные связи с молекулами воды, в которых молекула диоксидина выступает как в качестве акцептора, так и в качестве донора активных атомов водорода. Две внутримолекулярные Н-связи образуются за счет подвижных ги-

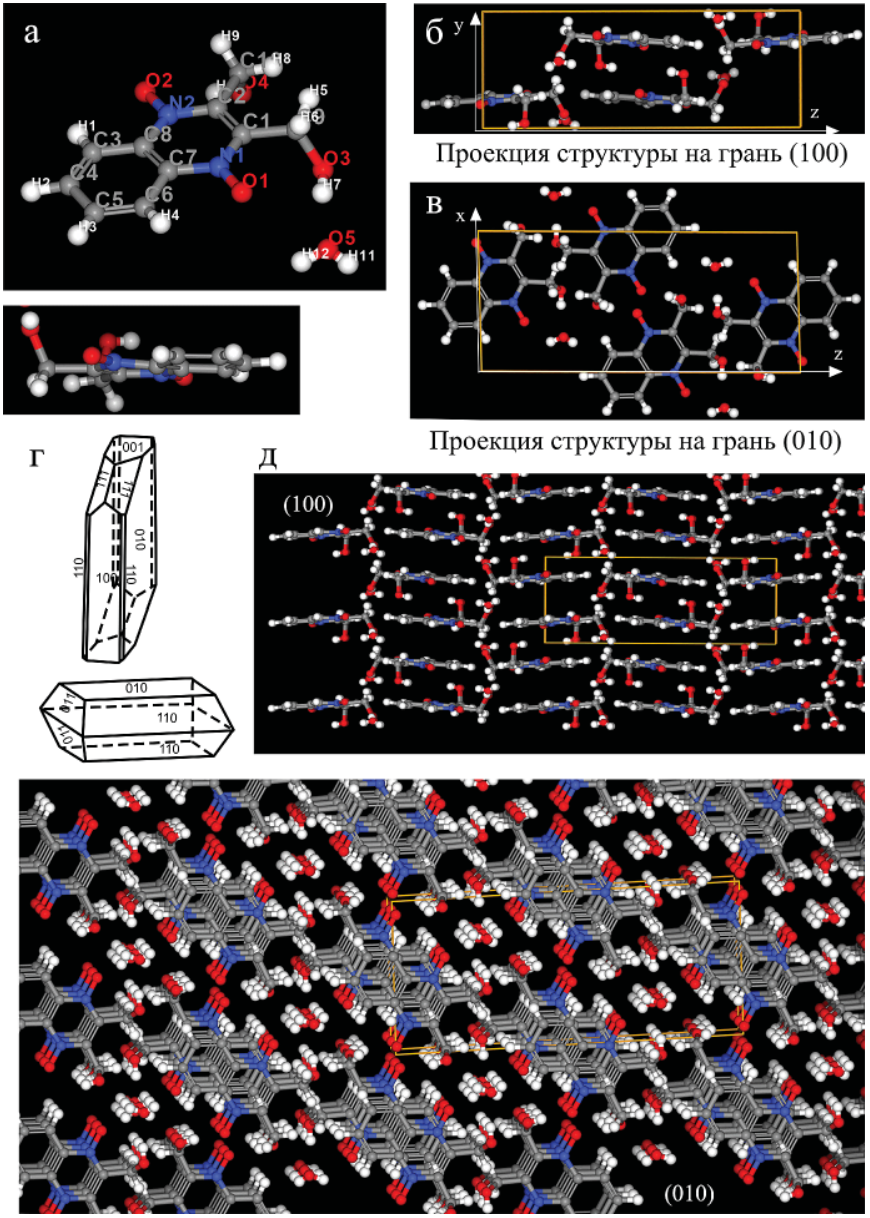


Рисунок 2.2. Структура кристалла и молекулы (а) диоксидина (1,4-ди-N-окись 2,3-бис (оксиметил) хиноксалина) $C_{10}H_{10}N_2O_4$, изображения принадлежат Cambridge Crystallographic Data Centre, г — габитус кристаллов диоксидина.

дроксильных атомов водорода оксиметильных групп и атомов кислорода N-окисных функций: O(3)H–O(1) и O(4)H–O(2) — с замыканием двух шестичленных циклов (рис. 2.2, а), при этом связь O(3)H–O(1) существенно ослаблена по сравнению со второй из-за конкуренции с молекулой воды. Молекула воды выступает в качестве акцептора гидроксильного атома водорода HO(3) и в качестве донора атома водорода в H-связи с атомом кислорода группы N(1)–O(1). Таким образом, гидроксильный атом водорода оксиметильной группы при C(1) участвует в образовании несимметричной вилочной H-связи. В ней участвует и гидроксильный атом водорода оксиметильной группы при C(2), образующий кроме указанной внутримолекулярной H-связи еще межмолекулярную H-связь O(4)H с атомом кислорода O(2) другой молекулы (нижнее изображение рис. 2.2).

Молекула кристаллизационной воды также участвует в образовании водородных связей с молекулами диоксидина: один ее атом водорода, связанный с атомом кислорода группы N(1)–O(1) одной молекулы, одновременно связан с атомом кислорода O(4) оксиметильной группы другой молекулы. Второй атом водорода молекулы воды образует H-связь с O(1) другой молекулы.

За счет рассмотренных водородных связей (кроме последней из перечисленных) молекулы диоксидина и воды объединяются в сдвоенные цепи вдоль кристаллографического направления $[20\bar{1}]$, а эти цепи — в слои, параллельные (010).

В цепях кроме H-связывания через молекулы воды между молекулами диоксидина осуществляется стэкинг-взаимодействие с расстояниями 3.3 и 3.7 Å между плоскостями расположенных антипараллельно хиноксалиновых ядер (рис. 2.2, д), для которых характерны ван–дер–ваальсовы связи. Молекулы диоксидина и кристаллизационной воды, относящиеся к различным слоям (010), образуют в кристалле трехмерный каркас.

С помощью АСМ на диоксидине наблюдались интересные явления, создаваемые посредством передвижения наименьших (элементарных) слоев. Например, на грани (010) измеренная высота слоев составила 3.5 Å (рис. 2.3).

Измерение такой малой высоты из-за артефактов изображения имеет невысокую точность, составляющую 0.5 Å. Значение высоты ступени на грани (010), равное 3.5±0.5 Å, а также равное одному из размеров молекулы диоксидина, в дальнейшем позволяет называть эти ступени *мономолекулярными*.

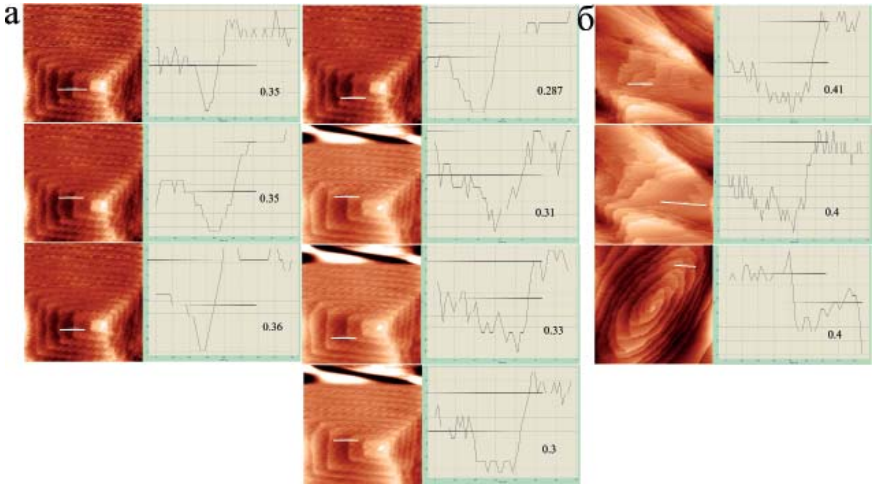


Рисунок 2.3. Замеры высоты в нанометрах элементарных ступеней на грани (010): а — на одной ступени в разное время одного эксперимента, б — в двух других экспериментах.

2.2.2. Растворы для экспериментов

Выбор диоксидина в качестве модельного объекта для атомно-силовой микроскопии процессов роста обусловлен особенностями его роста и растворения при комнатной температуре, а также прозрачностью его растворов, которая важна для беспрепятственного прохождения лазерного луча. Численные данные о растворимости диоксидина до сих пор были недоступны, однако в медицинской литературе и в патентах повсеместно отмечалось, что диоксидин является малорастворимым веществом. Возможно, единственным источником данных по растворимости можно считать работу (Kustov, Smirnova, 2017). В ней приведено значение растворимости 0.74 г / 100 г. H_2O для температуры 15.15 °C, определенное методом высушивания до постоянного веса.

Растворимость

Для определения растворимости диоксидина в воде при температуре 35°, 24° и 18.6 °C, т. е. в температурном диапазоне проводимых АСМ-экспериментов, был применен метод высушивания до постоянного веса. Растворы с выпавшими кристаллами выдерживались

12 часов при трех указанных температурах, насыщенный раствор для каждой температуры отбирался, взвешивался и далее выдерживался в вакуумном сушильном шкафу. Высушивание проводилось при 75 °C в течение 12 часов, затем для извлечения капиллярной воды температура повышалась еще в течение 4 часов. Вес определялся с точностью до 4-го знака. Определенная таким образом растворимость диоксидина для 35 °C составила 1.69 г на 100 г воды, для 24 °C — 1.13 г/100 г H_2O, а для температуры 18.6 °C — 0.87 г/100 г H_2O (рис. 2.4). Для сравнения, растворимость кристаллов KDP имеет при таких температурах в 22 раза, а NaCl и KCl — почти в 30 раз большие значения.

Если концентрация аптечных растворов составляет 10 мг/мл, то ниже 20 °C в ампулах должны выпадать кристаллы. Этого не происходит, потому что старт зародышеобразования кристаллогидра-

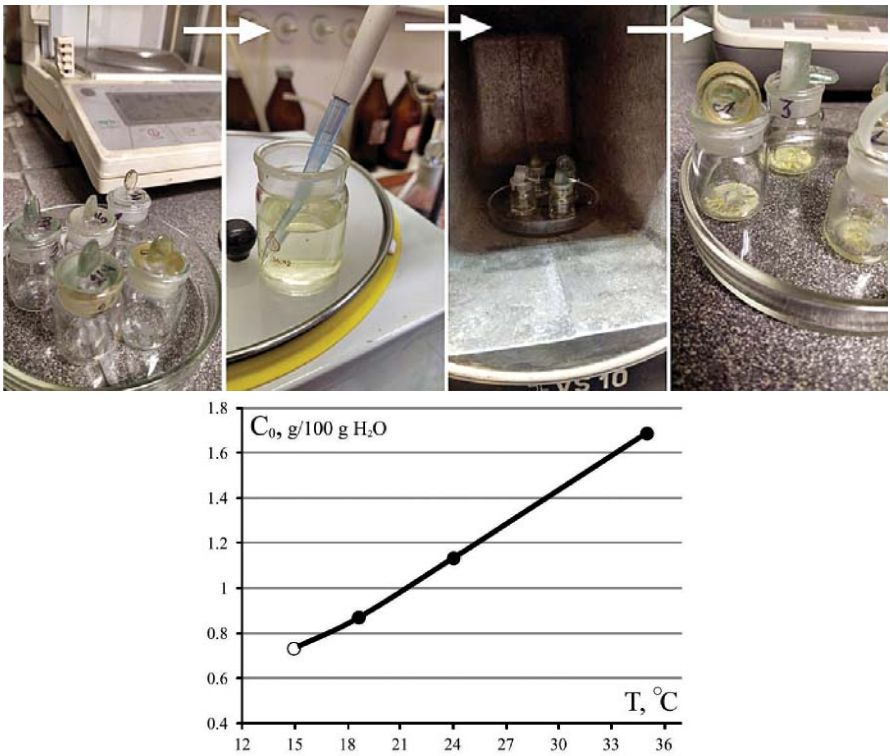


Рисунок 2.4. Кривая растворимости диоксидина $C_{10}H_{10}N_2O_4$ в воде по данным высушивания до постоянного веса в течение 16 часов. Точка «15.15 °C» соответствует значению из работы (Александров и др., 2015).

тов затруднен по сравнению с некристаллогидратами (Александров и др., 2015). Кроме этого, концентрация раствора, определенная методом высушивания до постоянного веса для четырех разных ампул из одной пачки диоксидина с маркировкой «10 мг/мл», оказалась разной — 0.55, 0.87, 0.89 и 0.82 г/100 г H_2O соответственно. Сухие кристаллы диоксидина, выдержанные в сушильном шкафу, в течение 12 часов из 40 г своего веса потеряли еще 0.42 г, что тоже связано со структурной водой. Таким образом, диоксидин действительно является малорастворимым веществом.

Малые скорости роста диоксидина, составляющие доли нанометров в секунду, по сравнению со скоростями, которые были измерены для NaCl и KCl (Пискунова, 2007), которые составляли десятки нанометров в секунду, позволяют эффективнее и дольше наблюдать с помощью диоксидина различные явления роста кристаллов в наномасштабе.

Для корректного АСМ-изображения важно, чтобы процессы не были слишком быстрыми, а все флуктуации в окне сканирования реализовались и частицы встали на свои места, потому что незакрепленную частицу игла АСМ не отрисовывает. По этой причине АСМ хорошо снимает медленный рост и медленное растворение — около 1—2 % для диоксидина по обе стороны от точки насыщения. Ростовые поверхности большинства природных кристаллов несут в себе информацию именно о таком этапе близравновесного роста. Поэтому в экспериментах выбиралось наименьшее возможное стартовое пересыщение для роста и наименьшее недосыщение для растворения.

Так как сколь-нибудь стандартизированных методик не существует, то параметры растворов подбирались в методических экспериментах:

— выпариванием аптечного раствора приготавливали насыщенный для определенной температуры раствор, очень важным условием было выпадение лишнего вещества в кристаллы;

— раствор над кристаллами отбирали, в него добавляли определенное количество сухого вещества или несколько капель воды, вычисляли стартовое пересыщение/недосыщение, затем раствор заливали в ячейку АСМ сверху на закрепленный кристалл;

— «шагом» недосыщения считалась одна капля (0.005 мл) дважды деионизированной воды из инсулинового шприца, добавляемая в 1 мл раствора. Когда получалась удачная съемка поверхности,

данное пересыщение/недосыщение считалось с этого момента рабочим в остальных однотипных экспериментах.

Вязкость

Вязкость растворов диоксидина определялась по ГОСТу 10028-81 с помощью вискозиметра ВПЖ 2 (диаметр капилляра 0.56 мм, точность измерения времени электронным секундомером 0.01 сек.). Вязкость вычислялась по формуле, в которую входит вязкость и плотность воды, а также скорость ее истечения в том же капилляре. Вязкость определена в том числе для минимальной температуры проведенных экспериментов (18.6 °C), при этом в капиллярах прогонялся насыщенный раствор. Тем не менее полученное значение вязкости диоксидина сравнимо со значением вязкости воды. Вязкость слегка недосыщенного раствора диоксидина оказалась близка к вязкости воды (рис. 2.5). Для сравнения, вязкость недосыщенного раствора NaCl при температуре 20 °C в два раза больше. То есть наибольшее значение для увеличения вязкости используемых растворов диоксидина играет не концентрация раствора, а температура.

Эксперимент по сравнению процессов роста и растворения вблизи точки насыщения, описанный в разделе 3.1.2 главы 3 (рис. 3.5) проведен при температуре 25 °C. Для данного эксперимента важно было показать, что вязкость слегка недосыщенного раствора не от-

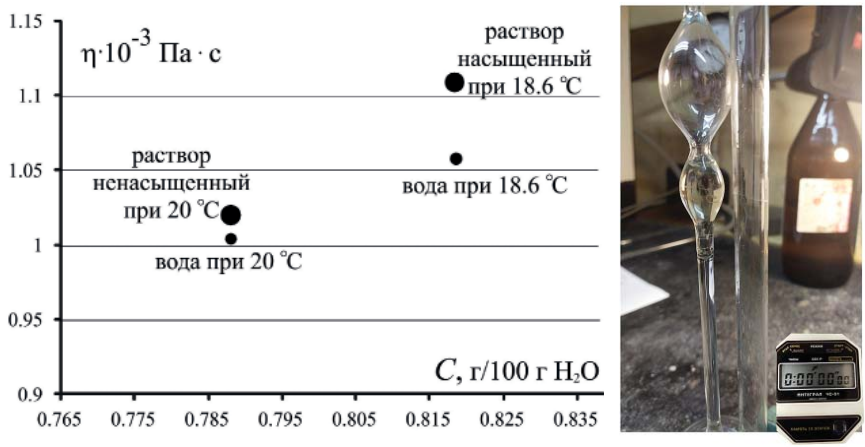


Рисунок 2.5. Динамическая вязкость растворов диоксидина по сравнению с вязкостью воды.

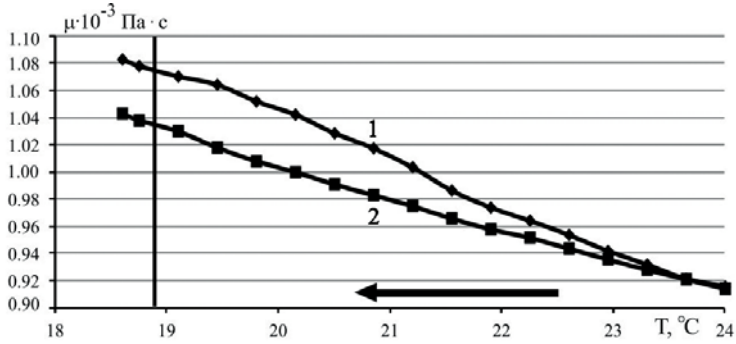


Рисунок 2.6. Динамическая вязкость раствора диоксидина (1) при переходе от 24 °C (недосыщенный раствор) к температуре 18.6 °C (пересыщенный). Для сравнения приведена соответствующая кривая для воды (2). Вертикальная линия — насыщение.

личается от вязкости слегка пересыщенного раствора при одной и той же температуре. Однако выпадение кристаллов из пересыщенного раствора сделало бы некорректными замеры времени истечения раствора, поэтому был проведен эксперимент по изменению времени истечения диоксидина при понижении температуры от 24° до 18.6 °C. Температура контролировалась погружением вискозиметра в термостат. Начальный раствор имел концентрацию чуть выше равновесной для 18.6 °C, т. е. сначала при 24 °C он был недосыщенный, а в конце при 18.6 °C стал слегка пересыщенным. Результаты сравнения с соответствующими данными для воды показаны на рис. 2.6. Если вычесть температурный наклон из кривой вязкости, то видно, что при переходе от растворения к росту вязкость практически не меняется.

Чистота растворов

В работе изучено влияние различных механических факторов на рост и растворение кристаллов в нано- и микромасштабе. Часто такое влияние выражается в потере морфологической устойчивости и перестройке поверхности. Поскольку потеря морфологической устойчивости поверхности может наблюдаться в случае неоднородного захвата примесей (Nakada et al., 1999; Klapper H., Rudolph, 2015; Lee-Thorp et al., 2017), в работе уделено особое внимание доказательству чистоты растворов. Диоксидин действительно производится достаточно чистым, это доказано тестированием его растворов с помощью масс-спектрометра с индуктивно–связанной плазмой. Иссле-

дованы три типа растворов: аптечный раствор из ампулы, дважды деионизированная вода с растворенным в ней кристаллом и обедненный аптечный раствор, оставшийся после извлечения выросшего кристалла. ICP измеряет концентрации технически наиболее подходящего изотопа элемента, а общая концентрация элемента затем вычисляется путем нормализации отношения избытка этого изотопа по калибровочным кривым, построенным с помощью стандартных растворов High Purity Standards с концентрацией 10 мг/л. Результаты показали, что все растворы диоксидина содержат следовые концентрации примесей, которые при кристаллизации не входят в кристалл (табл. 1).

Так как кластеры также могут выступать в качестве примесей, блокируя изломы на ступенях, необходимо было установить, свойственна ли растворам диоксидина различной концентрации кластеризация. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света было установлено, что кластеры в растворах диоксидина не образуются. Рамановская спектроскопия позволяет с высокой точностью зарегистрировать сдвиг по оси частот колебаний, а склейка молекул даже в димеры уменьшает частоту колебаний, что закономерно должно сдвигать пик влево. Данный метод был разработан давно (Rusli et al., 1989), подход предполагает получение спектров растворов различной концентрации при разных температурах с интервалом 0.5 °C. Полученные пики разлагаются на три гауссовые компоненты, отвечающие за свободные, гидратированные и объединенные в кластеры ионы.

В Институте геологии Коми НЦ УрО РАН данным методом получены сравнительные спектры многочисленных неорганических соединений, четырех спиртов и диоксидина. При съемке соблюдались одни и те же приборные условия, положение кюветы не менялось, растворы менялись прокачиванием. Диоксидин оказался одним из немногих изученных веществ, у которого не было обнаружено какого-либо частотного сдвига (рис. 2.7), что доказывает отсутствие кластеризации. К примеру, KNO_3 имеет кластеры даже в недосыщенных растворах (первый график рис. 2.7). Пик -NO для диоксидина был выбран в качестве иллюстрации из-за его наиболее контрастного поведения. В структуре диоксидина ожидаемое изменение частоты колебаний связи -NO должно характеризоваться наибольшим сдвигом, поскольку кислороды O(1) и O(2) (рис. 2.2, а) первыми связываются с соседними молекулами.

Концентрация примесей в растворе диоксидина

Элементы с концентрацией выше нулевой, изотоп	Концентрация (мг/л)		
	Дважды деионизированная вода с растворенным в ней кристаллом	Раствор после извлечения выращенного кристалла	Аптечный раствор, новая ампула
7 Li	0.000	0.000	0.007
9 Be	0.001	0.000	0.000
11 B	нпо1	0.108	0.091
24 Mg	нпо	0.001	0.001
27 Al	нпо	0.072	0.070
28 Si	0.118	0.209	0.168
39 K	нпо	0.113	нпо
44 Ca	0.080	0.236	0.218
45 Se	0.001	0.000	0.001
51 V	0.006	0.004	0.007
52 Cr	0.019	0.014	0.023
60 Ni	0.007	0.007	0.00
63 Cu	нпо	0.007	нпо
66 Zn	0.045	0.057	0.034
75 As	нпо	0.001	нпо
78 Se	нпо	0.001	нпо
88 Sr	нпо	0.004	0.002
137 Ba	0.002	0.025	0.016
209 Bi	0.000	0.167	0.000

Примечание: нпо — ниже предела обнаружения.

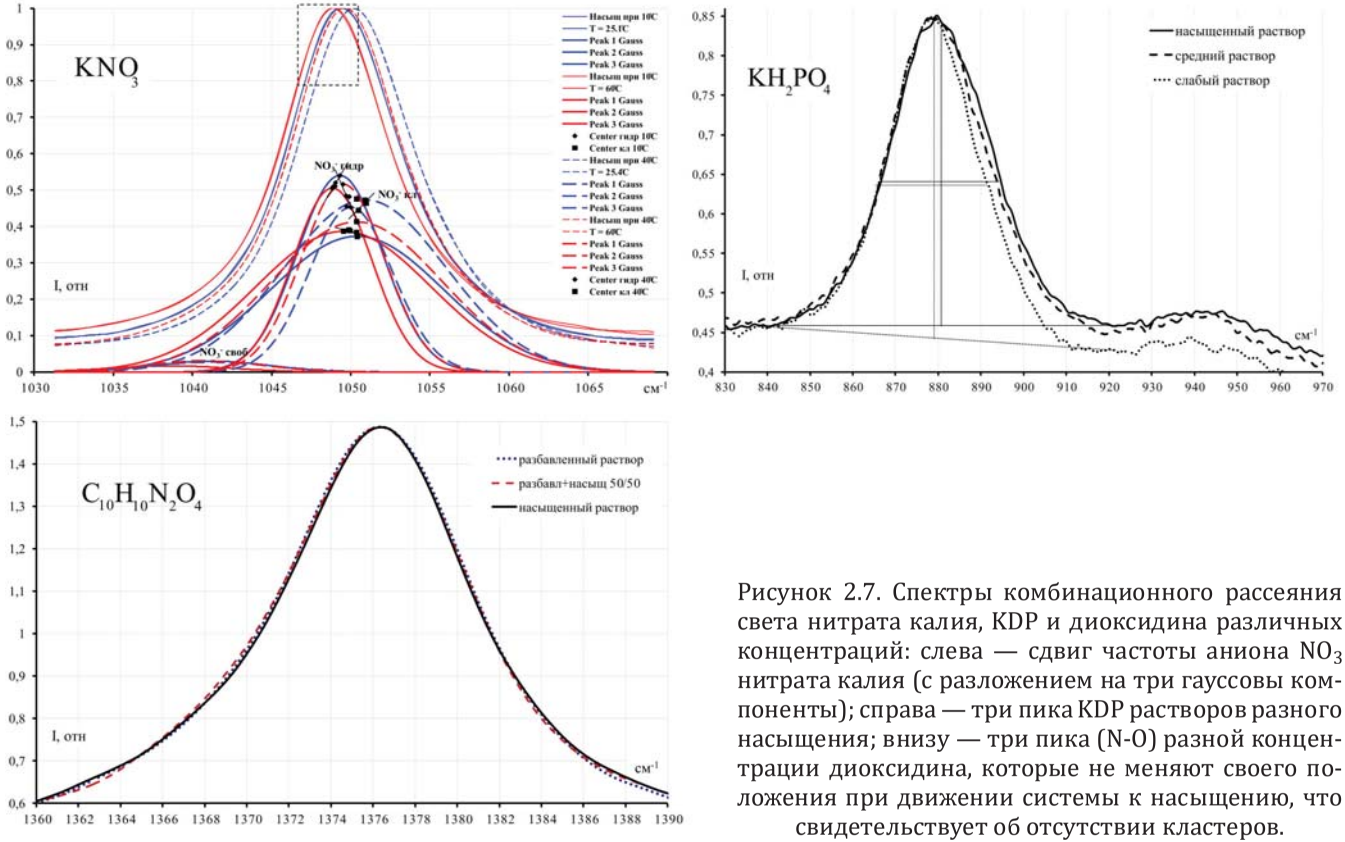


Рисунок 2.7. Спектры комбинационного рассеяния света нитрата калия, KDP и диоксидина различных концентраций: слева — сдвиг частоты аниона NO_3 нитрата калия (с разложением на три гауссовы компоненты); справа — три пика KDP растворов разного насыщения; внизу — три пика (N-O) разной концентрации диоксидина, которые не меняют своего положения при движении системы к насыщению, что свидетельствует об отсутствии кластеров.

При использовании данной методики важно одновременно наблюдать пик -OH: для KNO_3 расширение этого пика в какой-то момент свидетельствовало о высвобождении OH-групп вследствие объединения вещества в кластеры. Диоксидин этого не продемонстрировал, как не показал и малейшего сдвига частоты ни для одного из своих пиков. Способность чистых растворов диоксидина оставаться несвязанными в кластеры является одним из объяснений его высокого антимикробного потенциала. Это также является причиной его легкого освобождения от полимерной основы при адресной доставке лекарственных средств.

2.3. Прямые наблюдения роста и растворения кристаллов с помощью АСМ

2.3.1. Условия экспериментов

Исследования проводились при комнатной температуре. Температура и влажность в непосредственной близости от ячейки снимались с соответствующих дисплеев АСМ (точность — два знака после запятой). Температура и влажность поддерживались постоянными для каждого эксперимента с точностью до первого знака после запятой климат–системой, дополнительно — увлажнителем испарительного типа, прикрепленным к комнатному радиатору. При необходимости использовался защитный колпак на сканирующую систему.

Некоторые приведенные в работе эксперименты не требуют отдельного методического раздела, как, например, эксперименты, в которых наблюдался рост на дефектах. Съемка в этих случаях проводилась на подклеенном кристалле с залитым сверху раствором или на кристалле, выращенном непосредственно в ячейке АСМ. Если необходимо было зарегистрировать непрерывный переход от растворения к росту через точку насыщения, то раствор готовился слегка недосыщенным или насыщенным для данной температуры. Описание методики других экспериментов, в которых требовалось создать специальные условия, приведены далее.

2.3.2. Специальное механическое воздействие. Методика подготовки образцов и АСМ-съемок

Природные минеральные системы, в частности системы, в которых происходит рост кристаллов из растворов, сложны для моделирования из-за множества условий, которые необходимо воссоздать, как химических, физических, так и временных. В настоящей работе моделируется влияние только механических факторов — царапин, крупных инородных частиц, сломов, трещин, сдавливаний, механическое влияние соседних индивидов и взаимное влияние индивидов в сростках. С помощью АСМ можно «рассмотреть» влияние каждого из перечисленных факторов отдельно и с хорошим качеством, а также сравнить результаты с «эталоном» (Piskunova, 2024a). В качестве эталона выступал эксперимент, проведенный в схожих условиях, но без какого-либо воздействия. Если на границе двойников в растворе лишенном примесей, при отсутствии других воздействий, АСМ регистрировал какие-либо необычные явления или сдвиг кинетических характеристик, то их причиной являлось именно взаимное влияние двух индивидов. При наблюдении роста в стесненных условиях появление нетипичных дефектов будет связано именно с влиянием напряжений, возникших при ограничении пространства для продвижения грани кристалла. Так как размер кристаллов составлял от 0.5 до 2 мм, то все подготовительные манипуляции проводились под бинокуляром. Использовался нетоксичный гель, полностью и быстро полимеризующийся под УФ-излучением.

2.3.2.1. Рост и растворение в области царапин

Царапины на поверхность наносились самой иглой АСМ в процессе эксперимента. Сначала некоторое время регистрировался рост или растворение нужного участка поверхности, затем, без выхода из контакта, уменьшался размер окна сканирования, например с 10×10 мкм^2 до 0.5×0.5 мкм^2. Получившийся маленький квадрат (рис. 2.8) передвигался по траектории будущей царапины.

При наталкивании во время сканирования иглы на высокие участки (увеличении силы взаимодействия «игла–образец») из-за включенной обратной связи прибор обычно дает команду пьезосканеру отвести образец от иглы. Это необходимо для поддержания постоянного значения силы и защиты образца и иглы от повреждения. Для достижения обратной цели — намеренного повреждения поверх-

ности — оказалось достаточным принудительно перетащить иглу на более высокий участок и без нового приведения иглы в контакт сразу отрисовать ею траекторию будущей царапины. Передвигать иглу можно только в промежутках между сканированиями, когда обратная связь не работает. Так как движение иглы на более высоком участке происходит со старыми установками, то воздействие иглы на поверхность становится ощутимым и имеет силу на порядок–два выше прежней. В экспериментах в слегка пересыщенном растворе делалось описанное движение иглой, и это вызывало формирование на поверхности кристалла глубоких канав-царапин микрометровой ширины (рис. 2.8, а, б, в). Связано это с тем, что игла создавала дефекты, которые, как известно, имеют преимущество при растворении близ равновесия (Heiman, 1975). Затем регистрировалось взаимодействие растущих ступеней с этими царапинами, на которых ступени тормозились, их профиль изгибался, т. е. наблюдалась потеря морфологической устойчивости поверхности и даже явление одновременного растворения и роста на близких участках в пределах одной ступени.

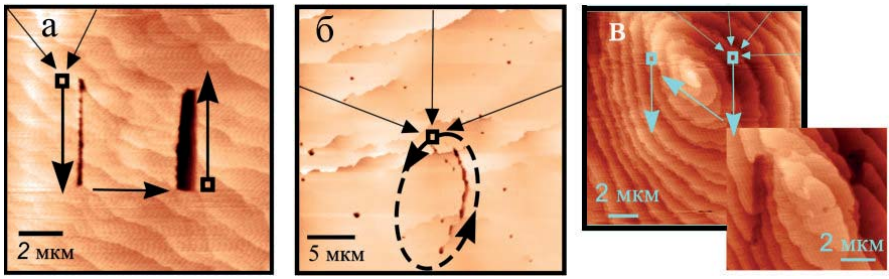


Рисунок 2.8. Процедура нанесения царапины (объяснения в тексте).

При включенной обратной связи в контакте сила давления иглы 10^{-9} Н. Сила давления в момент соскока со ступени оценена нами по характеристикам из паспорта кантилевера и параметрам прибора в момент калибровки с учетом отключенной FB как $\sim 10^{-7}$ Н. В работе (Yanagiya, Goto, 2012) сила царапания кристаллов лизоцима составляла $\sim 10^{-6}$ Н, для кристалла KDP в работе (Elhadj et al., 2008) понадобилась значительно большая сила — 10^{-5} Н. Очевидно, что вероятность и скорость возникновения дефектов при определенной силе воздействия зависят от конкретного вещества, что подтверждают исследования на воздухе (Li et al., 2015; Zhu et al., 2004; Amit, Weinan, 2016).

В главе 3 (3.3) будет показано, что важно не столько давление зонда по нормали, создающее дефекты типа *I* (их место которых показано на рис. 2.9 — вакансии, междоузельные дефекты и винтовые дислокации), сколько сдвиговое напряжение при его направленном движении, создающем дефекты типа *II* (краевые дислокации и междоузельные атомы).

Игла АСМ при съемке даже в контактном режиме не вырывает молекулы, создавая вакансии, и не придавливает поверхность, создавая междоузельные дефекты. Игла не касается поверхности и лишь активирует поверхностные молекулы. Если силу взаимодействия иглы и поверхности увеличить в 20 раз, то избыточной энергии поверхностных молекул под иглой становится достаточно, чтобы в равновесном растворе оторваться от поверхности. В результате такого

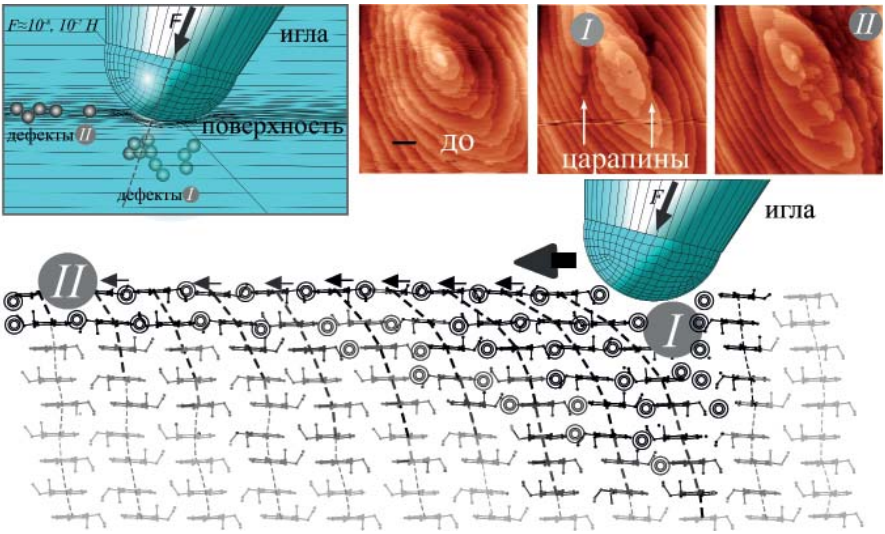


Рисунок 2.9. Игла АСМ, воздействуя с малой силой по нормали к поверхности, вызывает появление дефектов типа *I* (точечные), на которых возникает растворение, собственно формирующее царапину (показана стрелками на втором снимке наверху, масштабные отрезки — 2 мкм). В нижней части рисунка показана проекция структуры диоксидина на плоскость {100} при движении иглы по грани [010]: передающиеся сдвиговые напряжения ответственны за возникновение дефектов типа *II* (краевые дислокации и междоузельные дефекты) на значительном расстоянии от места воздействия, что приводит к потере морфологической устойчивости вдали от царапины (третий снимок наверху).

отрыва под иглой создаются точечные дефекты вакансии. Диаметр иглы АСМ всего 10 нм, а канавка-царапина при этом достигает ширины 1 мкм. Но до того как будет создана такая царапина, напряжения уже передаются в сторону, в которую двигается игла, создавая краевые нарушения и обуславливая в дальнейшем потерю морфологической устойчивости вдали от места воздействия. Возможно, именно стэкинг-взаимодействия между плоскостями хиноксалиновых ядер диоксидина в плоскости {100} позволяют на достаточное расстояние передать напряжение от направленного движения иглы по грани (010).

Еще в 1934 г. Г. Г. Леммлейн задавался вопросом создания дефектов посредством механического воздействия на кристалл. Слегка потерев извлеченные из раствора кристаллы стеклянной палочкой и погрузив их обратно в раствор, он добился появления спустя некоторое время винтовых холмиков в зоне контакта (Леммлейн, 1934). Винтовые дислокации позднее получил А. Форти, воздействуя иглой на кристалл (Forty, 1954). Почему царапины в АСМ эксперименте вызывают только краевые дислокации? Причина в величине сил и характере воздействия: в АСМ силы давления иглы по нормали недостаточно для создания винтовых дислокаций.

2.3.2.2. Внедрение инородных частиц

В результате захвата кристаллом твердых включений в природе получаются впечатляющие по своей красоте кристаллы, такие, например, как кварц-волосатик. Чтобы зарегистрировать влияние входящей в кристалл твердой инородной примеси на уровне элементарной ячейки, в работе проведены прямые наблюдения такого процесса в АСМ. Обычно модельные кристаллы для наблюдения выращивались непосредственно в ячейке АСМ, тогда их рост можно зарегистрировать при совсем малых размерах и их поверхность не повреждается высыханием. Однако этот способ технически сложно совместить с контролируемым внедрением примесей: при тех размерах, которые подходят для АСМ, ни один материал не погружается в жидкость и не фиксируется на поверхности. Врастать в кристалл за короткое время такие частицы не успевали из-за низкого пересыщения, характерного для съемок в АСМ. Следовательно, инородную частицу необходимо было специально прижимать. Было предпринято множество попыток прижимания частиц, в том числе с помощью магнита и намагничиваемых частиц. Ни один из них не привел к желае-

мому результату. Например, магнитные частицы (сплав оксидов магния и железа) из-за своих размеров облепляли кантилевер и иглу быстрее, чем притягивались к слабому магниту и врастали в кристалл, т. е. снова из-за малых размеров основную роль начинали играть капиллярные силы. Главным выводом из методических экспериментов стало то, что инородная частица для наблюдения в АСМ должна быть наполовину вросшей. При этом возвышающаяся ее часть не должна быть слишком высокой: на АСМ-изображении деталь высотой даже 1 мкм предстает полностью засвеченной, в то время как тонкие детали вокруг нее выглядят полностью черными.

Таким образом, кристаллы для экспериментов предварительно выращивались в растворе в присутствии твердых химически нейтральных частиц (рис. 2.10). После того как кристаллы достигали размера около 500 мкм, они обсушивались и подклеивались в ячейку АСМ.

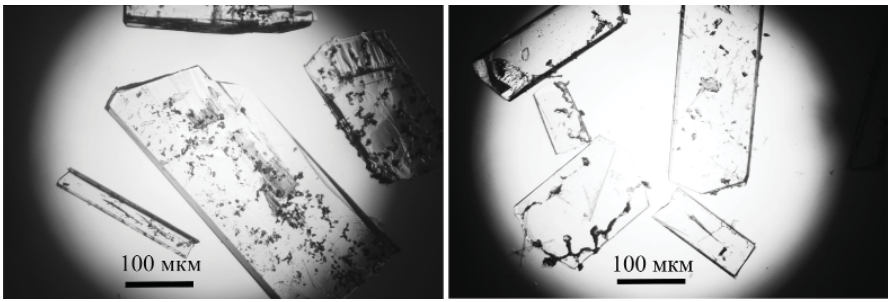


Рисунок 2.10. Кристаллы диоксидина с вросшими инородными частицами.

Затем в ячейку заливался чистый раствор диоксидина, находился участок с внедрившимися частицами (на рис. 2.11 примесные частицы возвышаются над поверхностью на 400 нм) и начиналось наблюдение. Обязательным условием в эксперименте было убедиться, что вещество в процессе роста к данным частицам не присоединяется.

Частицы, используемые в экспериментах в качестве механической примеси, были получены путем дробления в ступке до порошка кристалла черного турмалина (Шерловая гора, Забайкалье). После того как все соли из жидких включений вымыли в ультразвуковой ванне, с помощью СЭМ вещество было идентифицировано как минеральный вид шерл $NaFe_3(Al,Fe)_6Si_6O_{18}(BO_3)_3(OH)_4$. Частицы турмали-

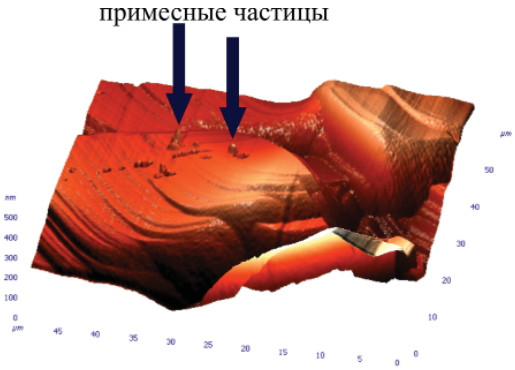


Рисунок 2.11. Участок поверхности диоксидина 50×50 мкм с полувросшими инородными частицами.

на не имели определенной формы, их размер варьировался от 0.5 до 5 мкм. Выбор примесного вещества определялся желанием использовать нерастворимое в воде вещество, имеющее минимальную адгезию к вмещающему кристаллу. Кроме этого, частицы пудры шерла однородны по размеру и составу, они не слишком большие для АСМ (как золотинки или микрокристаллы), но и не слишком маленькие (как фуллерены). Чтобы позиционировать иглу атомно-силового микроскопа ровно на примесных частицах, их необходимо было различать в оптической системе АСМ в растворе, и здесь большую роль сыграл стеклянный блеск шерла. При большом разрешении эти частицы выглядели как острые обломки и поэтому хорошо идентифицировались на АСМ-изображениях, на которых невозможно визуально различить похожие детали рельефа разного элементного состава. Очень важным был цвет примеси, а пылинки шерла оставались черными, из-за чего хорошо различались в кристаллизаторе и проходящем свете (рис. 2.10). Очень важна была хорошая смачиваемость примесного материала — по этой причине не подошла сажа, хотя по размеру и форме частиц она идеальна.

2.3.2.3. Рост в стесненных условиях

Эксперименты со стесненной гранью были призваны имитировать условия в природных полостях, каким-либо образом ограничивающих пространство для продвижения растущих граней кристаллов. АСМ-сканирование производилось на грани (010), а две диаметрально расположенные грани по ее сторонам полностью блокировались (рис. 2.12).

Так, например, зажималась сторона кристалла с гранями $(01\bar{1})$-(011) и диаметральная ей сторона или сторона с гранями (110)-$(1\bar{1}0)$ и также диаметральная ей сторона кристалла. Стесняющие блоки были двух типов: напиленные стеклянные блочки, полностью повто-

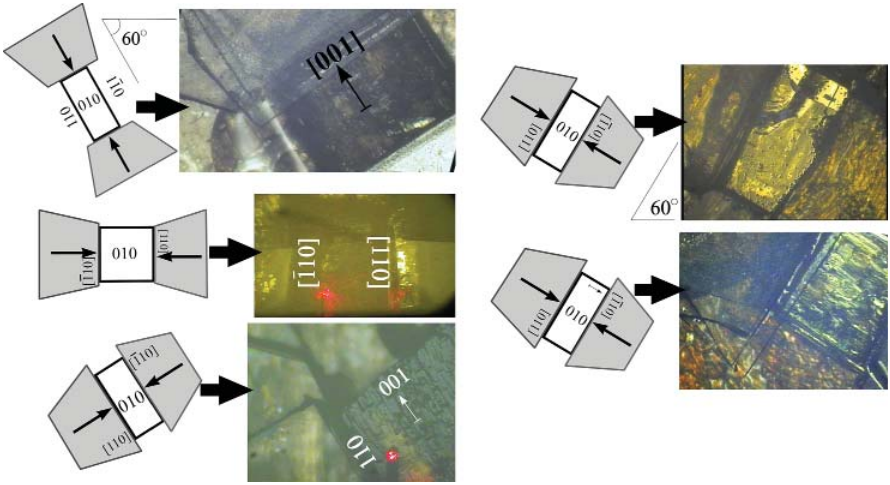


Рисунок 2.12. Подготовленные для съемки стесненные кристаллы диоксидина.

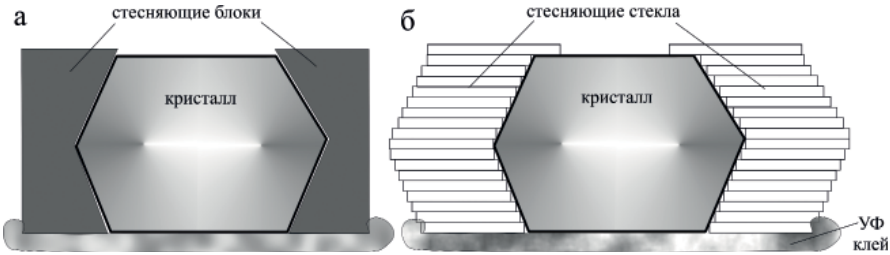


Рисунок 2.13. Два типа стесняющих блоков, ограничивающих рост боковых граней.

ряющие профиль кристалла сбоку (рис. 2.13, а), или наборные блоки из тончайших стекол, наклеенных слой за слоем для равномерного давления (рис. 2.13, б).

Верхний край стесняющих блоков был выше уровня грани (010) в расчете на то, чтобы достаточно долго сдавливать вырастающую вверх грань. Но блоки не делались слишком высокими, чтобы кантилевер не задел их во время приведения иглы в контакт с поверхностью. Кристалл вместе с давящими блоками фиксировался быстро застывающим УФ-гелем. Сверху наливался раствор (насыщенный или слегка пересыщенный), и начиналась съемка.

2.3.2.4. Рост и растворение на трещинах

С помощью АСМ планировалось зарегистрировать элементарные процессы на поверхности кристалла, протекающие в области трещины. Если при подготовке к таким экспериментам разломить кристалл и вновь соединить края, перепад высот в месте разлома окажется предельным для съемок в АСМ, ведь разница в высоте больше 5—7 мкм грозит поломкой иглы.

Поэтому для достижения цели кристалл подклеивался на УФ-гель, а уже затем давлением на его противоположные края создавалось напряжение, которое реализовывалось легкой трещиной без смещения (рис. 2.14). Сверху заливался раствор, с помощью оптической системы АСМ выбиралось место, и начиналась съемка.

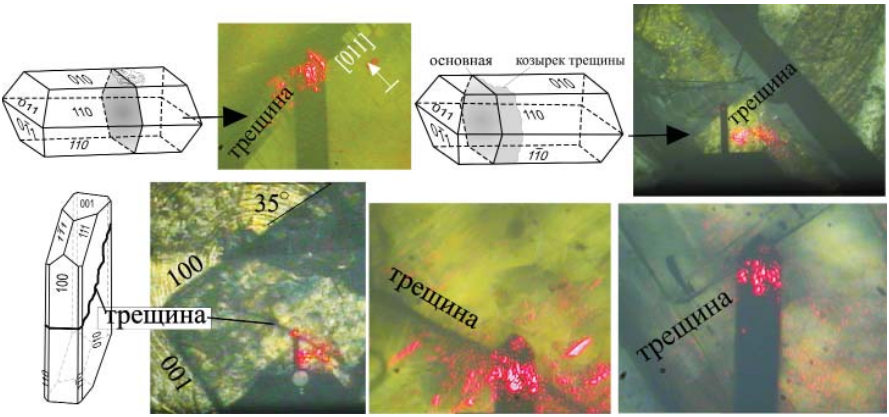


Рисунок 2.14. Расположение трещин на кристалле диоксидина, в области которых проводилась съемка. На оптических изображениях видны консоль кантилевера и отблеск лазерного луча.

2.3.2.5. Методики остальных *in situ* экспериментов со специальным механическим воздействием

Регенерационные поверхности

Регенерация — восстановление поверхностей скола в питающем растворе. В экспериментах планировалось наблюдать процессы на поперечных сломах кристаллов диоксидина, примерно соответствующих плоскости {001} (рис. 2.15). Как и ожидалось, длительное время снимать с помощью АСМ такую растущую поверхность невозможно, так как регенерационная поверхность становится бугристой,

начинается многоглавый рост, результат которого после извлечения кристалла из раствора показан на рис. 2.16.

Так как одновременный рост множества головок, растущих в нормальном направлении, снять быстрыми движениями вправовлево иглы в АСМ физически невозможно, то в четырех экспериментах было реконструировано слабое растворение на поверхностях слома и зарегистрировано самое начало роста регенерационной поверхности в наноразмерном масштабе.

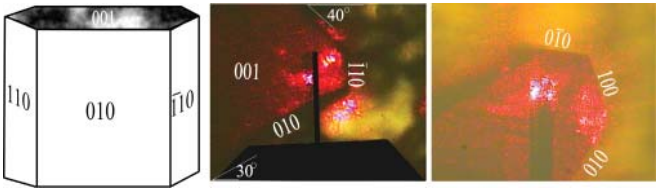


Рисунок 2.15. Обломанный по плоскости {001} кристалл диоксидина и его изображение в камере АСМ.

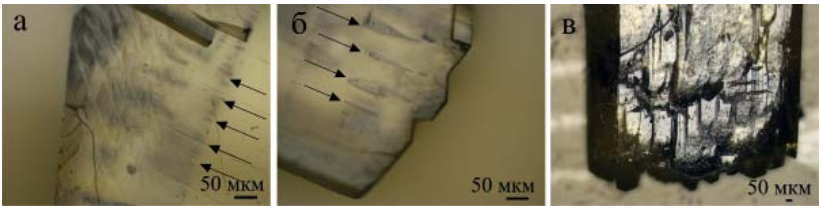


Рисунок 2.16. Захват включений с раствором (показаны стрелками на а и б) между многими головками роста (в) в результате регенерации.

Совместный рост индивидов

Планировалось длительное время наблюдать за элементарными процессами в месте плотного контакта двух кристаллов, изучить взаимное влияние и особенности формирования индукционных поверхностей. Но множество попыток снять явления сверху ровно над границей между двумя крепко прижатыми естественными гранями (100) или (010) разных кристаллов оказались неудачными (рис. 2.17), так как на тех масштабах, на которых снимает АСМ, удовлетворительному контакту мешали «фаски» в виде даже самых узких граней (110). Однако удалось получить необычную форму дислокационного канала на вершине холмика в центре одного из таких прижатых кристаллов и показать, что плотно прилегающие соседние кристаллы

оказывают стесняющее воздействие, аналогичное описанным в разделе 2.3.2.3 специальным блокам.

Граница двойников

Среди множества выращенных из сильно пересыщенного раствора мелких кристаллов отбирались двойники, чаще всего представлявшие собой двойники срастания. Угол между двойниками часто составлял 120 градусов. Кристаллы подклеивались в ячейку под таким углом, чтобы при подведении иглы к границе сростков между гранью (010) одного и гранью (010) второго кристалла не задеть консолью какую-либо из возвышающихся граней (рис. 2.18).

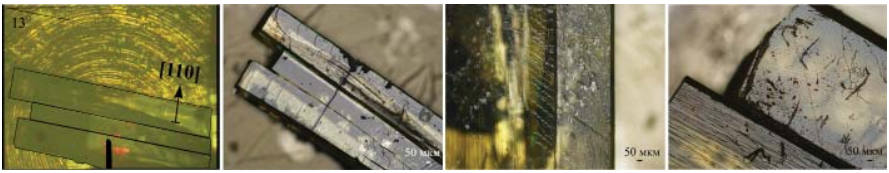


Рисунок 2.17. Образцы, подготовленные к съемке по изучению влияния соседних индивидов.

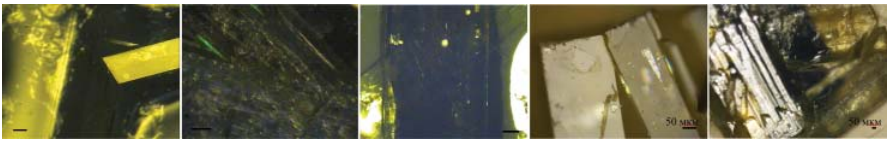


Рисунок 2.18. Сростки кристаллов, подготовленные к съемке. Масштабная линейка — 50 мкм.

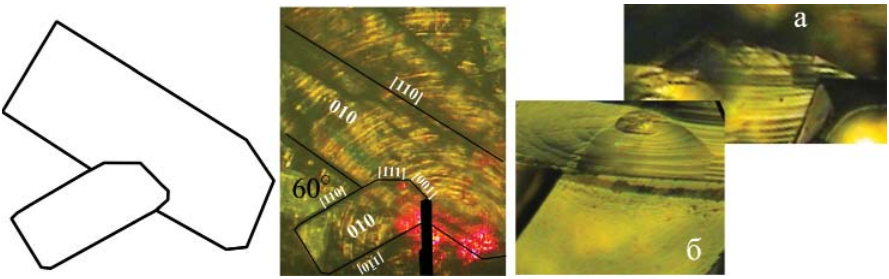


Рисунок 2.19. Подготовленный сросток кристаллов и оптическое изображение границы между двумя кристаллами в сростке перед съемкой (а) и после шести часов съемки в АСМ (б).

В одном из экспериментов (рис. 2.19) длительностью почти шесть часов удалось зарегистрировать явления дислокационного роста на такой границе между индивидами сростка.

2.4. Метод расчета скорости роста и ее флуктуаций

Важным результатом работы с изображениями АСМ является расчет скорости роста и растворения элементарных ступеней вдоль по поверхности (тангенциальная скорость), а также скорости нормального прироста участка грани.

В экспериментах по росту кристаллов температура всегда была фактором моделирования пересыщения. Она действительно удобна, когда другие формы моделирования недоступны. АСМ не позволяет изменять температуру в широком интервале; однако для оценки пересыщения непосредственно над растущей гранью в АСМ доступен гораздо более точный параметр — тангенциальная скорость ступеней. Она характеризует пересыщение непосредственно вблизи ступени роста и измеряется в АСМ с очень высокой точностью. Суть метода измерения скорости состоит в тщательном сборе координат множества точек на краю каждой мономолекулярной ступени и макроступени в области сканирования в каждый момент времени и дальнейшей обработке этих данных. В любых типах АСМ результатом работы является файл, в котором каждому сканированию сопоставляется массив *xyz*-координат всех пройденных 256 × 256 точек. Однако вычленить в этом массиве только координаты точек на краях ступеней, и тем более найти их в следующем массиве, невозможно. Таким образом, скорость в АСМ не получается считать в автоматическом режиме: количество, профиль ступеней, а также направление их движения в каждом случае уникальны. Поэтому необходимо ставить точки для снятия координат на каждом изображении вручную.

2.4.1. Снятие данных с изображений АСМ

Координаты множества точек на растущих ступенях снимались следующим образом.

По изображениям АСМ определялись направление движения ступеней, их форма и принцип распространения. Это требуется для разработки специальной сетки, которая накладывалась на каждое изображение (рис. 2.20). Сетка представляла собой систему нуме-

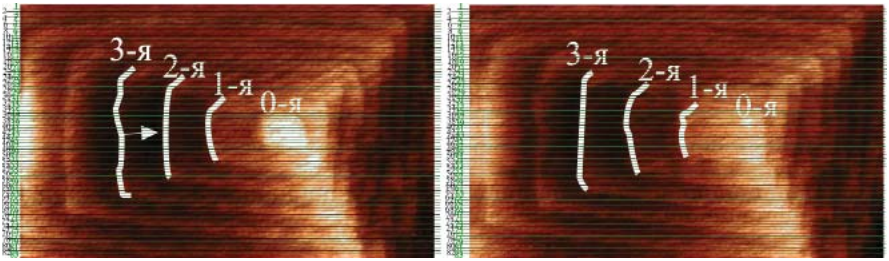


Рисунок 2.20. Растворение на 0-й, 1-й, 2-й и т. д. ступенях — стяжение ступеней к центру дислокации. Промежуток времени между снимками — 4.5 минуты Показана простая нумерованная сетка, для измерения роста верхних и нижних частей ступеней накладывалась аналогичная вертикальная сетка.

рованных параллельных линий, ориентированных под каким-либо углом, или имела более сложное радиальное строение. Линии сетки должны быть перпендикулярны фронту движения ступеней. Линии проводились как можно плотнее, в зависимости от размера окна сканирования они могли быть проведены через 30, 50, 100, 500 и т. д. нанометров.

Принималось, что в момент времени t_2 точка на пересечении контура ступени и *i*-той линии сетки оказывается на пересечении нового положения этой же ступени с этой же *i*-той линией сетки. Такое условие хорошо выполняется при подходящем выборе сетки.

Снимались данные по координатам (x_i, y_i) каждой точки на профиле каждой ступени через каждые 30, 50 и т. д. нанометров. В зависимости от количества ступеней для каждого изображения количество значений координат могло достигать полутора тысяч.

Данные вносились в электронные таблицы с привязкой к номеру ступени, номеру линии сетки и номеру снимка.

Иногда данные для разных частей участка сканирования снимались отдельно и даже скорости по ним отображались на разных графиках. Так, например, в одном эксперименте с царапинами скорость правой части одних и тех же ступеней значительно отличалась от скорости их левой части. Слева царапающая игла двигалась по ходу движения ступеней, в то время как справа она двигалась против хода ступеней и создала больше дефектов. Распределение по скоростям получилось бимодальное, и данные в описываемом эксперименте пришлось разделить на данные «слева» и «справа».

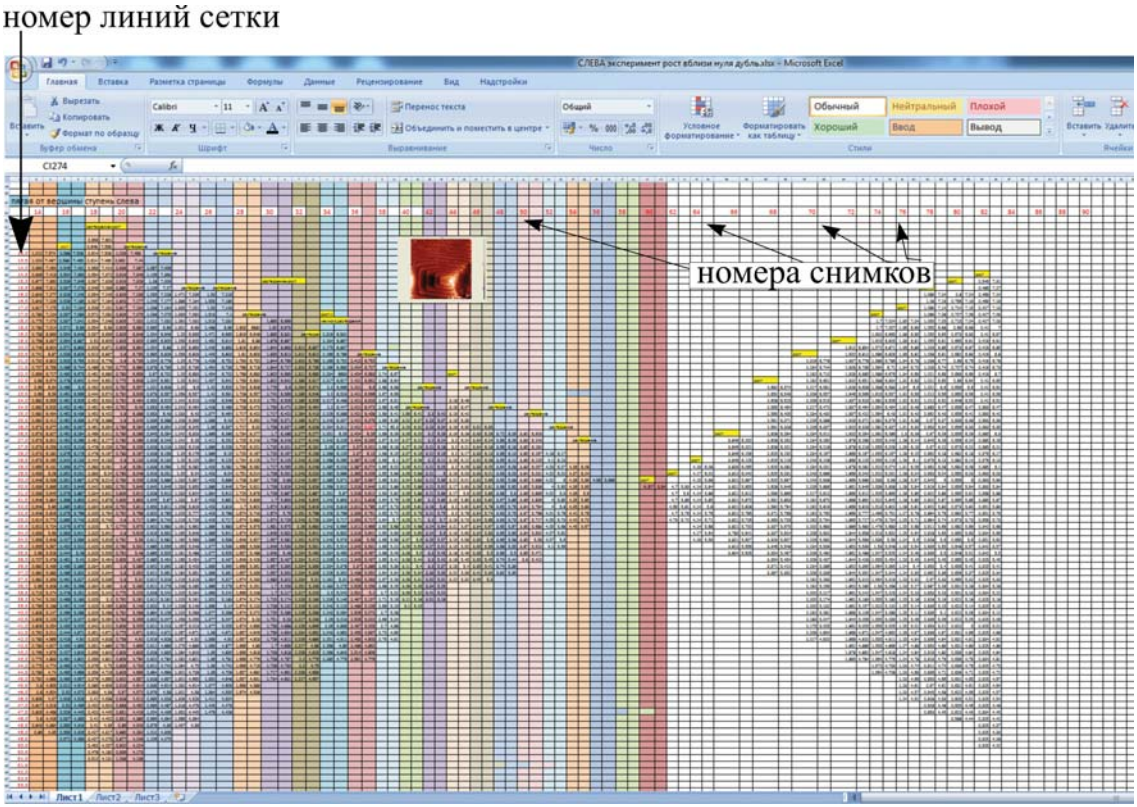


Рисунок 2.21. Пример таблицы с данными для точек на левом краю пятой от вершины ступени на рис. 2.17. Перемычка в центре показывает, что ступень совсем исчезает, но после прохождения системой точки насыщения (снимок 58 эксперимента) появляется вновь и начинает расти, ее левый край удлиняется, и столбик цифр становится длиннее.

На холмике на рис. 2.20 данные снимались отдельно для левых ступеней и, соответственно, отдельно для правых, верхних и нижних ступеней. Делалось это для упрощения сетки, хотя видно, что первая ступень справа, первая слева, первая сверху и первая снизу — это части одной замкнутой ступени, испускаемой ростовым аналогом дислокационного источника Франка — Рида. На рис. 2.20 видно, что на следующем снимке ступень могла стать короче и начинаться с другой линии сетки, что сразу отражалось в разной высоте столбцов электронной таблицы (рис. 2.21): когда ступень при растворении втягивалась обратно к испустившей ее вершине, становясь все короче, столбик цифр также становился короче.

Таким образом, результатом анализа изображений каждого эксперимента являлся массив координатных значений в электронных таблицах. Данные в таблицах размещались согласно номеру ступени, номеру линии сетки и номеру снимка. Это делалось для однозначной адресации элемента в пределах массива, по сути, каждый такой массив имел размерность, равную трем.

2.4.2. Точность снятия координатных данных

Для монитора 1920×1680 минимальное расстояние, которое различает сенсор мыши (с CPI 400), составляет 0.0625 мм. Таким образом, для занимающего почти половину экрана АСМ-изображения, соответствующего АСМ-размеру 15×15 мкм^2 (эксперимент с царапиной, рисунок 3.35), этот шаг мыши соответствовал 6 нм. Это и есть точность снятия данных в плоскости *XY*. Для холмика на рис. 3.12, который рос без какого-либо воздействия, точность снятия данных составила 2 нм. В эксперименте с примесями (рис. 3.41) размер области сканирования был достаточно большой — 50×50 мкм^2 — и данные снимались через каждые 500 нм. Поэтому и точность в латеральной плоскости была грубая — 60 нм. Наилучшая точность снятия данных в латеральной плоскости достигнута на площадке 2.5×2.5 мкм^2 и составляла 0.01 нм, но в работе это единственный короткий эксперимент, когда были получены качественные изображения роста настолько маленькой площадки (рис. 2.29). В разделе 2.6. объясняется, почему не всегда получается качественно регистрировать процесс роста и растворения на маленьких площадках.

Если упустить данные на каких-либо ступенях в окне сканирования, то значение средней скорости меняется, поэтому для досто-

верности необходим максимальный охват всех деталей на изображении. В эксперименте с царапинами координаты снимались вдоль каждой ступени через каждые 55 нм, в эксперименте, приведенном на рис. 2.20, — через каждые 35 нм, в некоторых экспериментах — через каждые 100 и т. д.

Точность снятия АСМ-данных в нормальном направлении не в пример выше, чем в латеральной плоскости — 0.1 Å. Однако реальная точность измерения высоты ступеней составляет 0.5 Å: рисунок 2.3 является примером того, насколько артефакты мешают измерению высоты элементарной ступени на грани (010), которая определена по среднему значению и составляет 3.5±0.5 Å.

2.4.3. Расчет скорости и флуктуаций

1. Используя координаты *i*-той точки в момент времени t_1 — (x_{1i}, y_{1i}) и ее координаты в момент времени t_2 — (x_{2i}, y_{2i}), рассчитывалось расстояние, пройденное точкой за время 4.5 мин между снимками, и соответственно ее скорость v_i. Для учета изменений нижней части участка поверхности в процессе сканирования верхней части в формулу скорости *i*-той точки вводилась временная поправка *c(y)*, зависящая от вводных данных эксперимента и *y*-й координаты:

$$v_i = \frac{\sqrt{(x_{2i} - x_{1i})^2 - (y_{2i} - y_{1i})^2}}{(t_2 - t_1) + c(y_{2i})} \qquad (2.1)$$

2. Затем для каждой пары снимков строились эмпирические распределения (вероятности) тангенциальных скоростей всех ступеней. Например, для эксперимента на рис. 2.20 это заняло 38 листов Excel. Каждое распределение методом наименьших квадратов аппроксимировалось кривой логнормального распределения (рис. 2.22). Логнормальное распределение выбрано по примерам его использования в естественно-научных задачах из-за несимметричного вида распределения и влияния факторов, которые односторонне влияют на разброс значений. В данном случае таким односторонне влияющим фактором является изменение значения пересыщения. Средние тангенциальные скорости $\bar{v}$ определялись как значения математического ожидания распределения в каждый момент времени. Их флуктуации δv представляют собой стандартное среднеквадратичное отклонение логнормального распределения. На рис. 2.22 видно, что близ равновесия

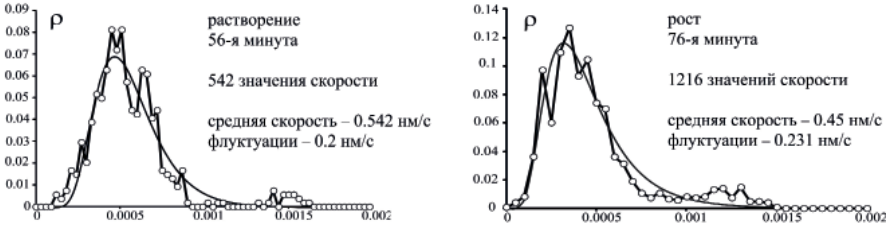


Рисунок 2.22. Примеры построения распределения точек на ступенях по скоростям для эксперимента по переходу от растворения к росту (рис. 3.5). Аппроксимировано логарифмически нормальным распределением.

флуктуации скорости, определенные высокоразрешающим методом, нередко сравнимы с самим значением скорости.

3. Определенные для каждой пары снимков значения средней скорости последовательно располагались на временном графике, а значения флуктуаций в каждой временной точке откладывались вверх–вниз как доверительный интервал (рис. 2.23). Вблизи равновесия в наномасштабе флуктуации могут быть настолько значительными, что растворяющаяся ступень может в какой-то своей части в один момент вырасти и затем снова продолжить растворяться: этот внезапный рост во время растворения считался отклонением и его скорости добавлялись к флуктуациям растворения, отложенным

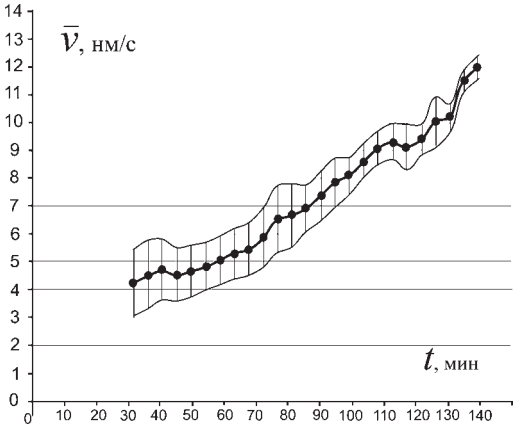


Рисунок 2.23. Пример графика средней тангенциальной скорости ступеней в течение 140 минут эксперимента с примесями (рис. 3.41). Каждая выделенная точка рассчитана способом, показанным на рис. 2.22. Для построения графика использовано более 16 тыс. значений скорости.

вверх. Также и зарегистрированные эпизоды растворения во время роста считались отклонениями и добавлялись к флуктуациям роста, отложенным вниз. Таким образом, с помощью атомно-силовой микроскопии регистрировались флуктуации тангенциальной скорости точек по всему фронту каждой мономолекулярной ступени на определенном участке.

Скорость, полученная таким образом в каждой точке, имеет нанометровую размерность и является характеристикой пересыщения непосредственно у растущей поверхности. Описанная методика предполагает усреднение значений по размеру окна сканирования, следовательно, с помощью атомно-силовой микроскопии в данном случае регистрируются термодинамические флуктуации в рамках подхода Гиббса (Rudoi, Sukhanov, 2000), который, в отличие от подхода Энштейна, согласно эргодической теореме, позволяет заменить среднее по времени средним по ансамблю.

4. Таким же образом для каждого снимка рассчитывались расстояния между ступенями (ширина террас) для каждой точки на линиях сетки. Затем аналогичным показанному на рис. 2.22 способом строились распределения по ширине террас, что для приведенного примера составило еще 38 листов в электронных таблицах. Далее по распределениям вычислялись средние расстояния $\bar{x}$ и их флуктуации δx. Они были необходимы для расчета нормальной скорости роста (скорости нормального прироста грани).

Нормальная скорость R равна произведению тангенциальной скорости v, высоты h и частоты ступеней ε:

$$R = v \cdot \varepsilon \cdot h \tag{2.2}$$

Состояние стационарного роста характеризуется постоянным градиентом концентрации, создающим поток к ступеням, и из-за этого постоянной нормальной скоростью роста R. Что касается флуктуаций нормальной скорости роста δR, то она пропорциональна погрешности потока к ступеням δJ_s, который постоянен, и значит, его погрешность равна нулю. Таким образом, флуктуации нормальной скорости роста δR равны 0 в стационарном состоянии.

Для того чтобы найти δR формулу (2.2), надо преобразовать по формуле относительной погрешности произведения:

$$\frac{\delta R}{\bar{R}} = \frac{\delta v}{\bar{v}} + \frac{\delta \varepsilon}{\bar{\varepsilon}}. \tag{2.3}$$

Выше описан способ получения скорости v и ее флуктуаций δv, это позволяет вычислить первое слагаемое формулы (2.3). Второе слагаемое: поскольку частота ступеней ε связана с высотой h и расстоянием между соседними ступенями, то $\delta\varepsilon/\bar{\varepsilon}$ равно:

$$\frac{\delta\varepsilon}{\bar{\varepsilon}} = \frac{h \cdot \delta x \cdot \bar{x}}{\bar{x}^2 \cdot h} \cdot \frac{\delta x}{\bar{x}}, \tag{2.4}$$

где $\bar{x}$ — среднее расстояние между соседними ступенями, δx – флуктуация расстояния между ступенями.

Рассчитав нормальную скорость по выражению (2.2) и зная оба слагаемых из формулы (2.3), можно определить величину флуктуаций нормальной скорости роста:

$$\delta R = \bar{R} \cdot \left(\frac{\delta v}{\bar{v}} + \frac{\delta x}{\bar{x}}\right). \tag{2.5}$$

Графики нормальной скорости также строились совместно с доверительным интервалом из соответствующих ей флуктуаций.

Несмотря на то, что АСМ является реально трехмерным методом и меряет z-координату, сравнение z-координаты на двух соседних снимках некорректно, так как на каждом снимке прибор заново выбирает ноль по оси z. Скорость нормального прироста грани можно приблизительно вычислить, зная высоту ступеней и их количество, прошедшее через участок за время наблюдения. Раньше в оптических наблюдениях или интерферометрических экспериментах нормальную скорость определяли прямыми замерами перемещения грани. Описанный выше способ получения нормальной скорости дает очень точное ее значение для реального кристалла в растворе. По правилам вычисления погрешностей для формульной величины, составляющие которой замеряются, погрешность для нормальной скорости, к примеру в эксперименте с царапиной, составляет 0.01 нм/с.

2.5. Артефакты. Влияние прибора на процессы на поверхности кристалла и корректность результатов экспериментов

2.5.1. Артефакты

Чтобы при визуальном анализе АСМ-изображения воображение наблюдателя не рисовало ямку там, где на самом деле изображен

холмик, необходимо знать, как двигалась игла при сканировании — слева направо, справа налево, сверху вниз и т. д. Для тренировки навыков можно представлять подсветку в стартовой точке иглы (рис. 2.24): игла АСМ действительно поднималась там, где «лампа» будто подсвечивает поднятия.

Артефактом АСМ-изображения является любая деталь, не присущая в данный момент поверхности, но присутствующая на изображении. Изображение формируется считыванием движений иглы, и если игла делает ложные движения, то появляются ложные объекты и эффекты. На АСМ-изображениях к ним в первую очередь относятся *затемнения* и *засветления*. Они связаны с подскоками иглы на высоком препятствии (засветление на рис. 2.25, показанное черной стрелкой) и проваливаниями иглы при соскакивании со ступени (затемнение на рис. 2.25, показанное белой стрелкой).

Физически игла, конечно, не подскакивает и не опускается ниже уровня ступени, как это показано кривой на рис. 2.25 справа. Кривая лишь отражает резкое увеличение силы взаимодействия «игла—образец» в первом случае и резкое уменьшение силы взаимодействия

Рисунок 2.24. Мысленно поставив лампу в точке, из которой игла начинает сканирование участка, можно научиться понимать, холмики или ямки представлены на изображении.

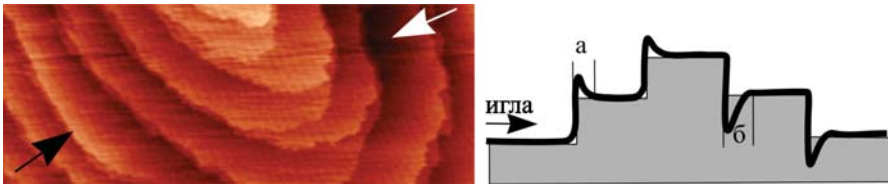


Рисунок 2.25. Объяснение появления псевдоподнятий (светлых участков) и псевдоспусков (темных участков) на террасах ступеней при движении иглы слева направо.

при соскакивании иглы. Эти искусственные эффекты имеют свои периоды затухания (отрезки а и *б* на кривой).

Сила взаимодействия «игла—образец» иногда меняется так резко, что при прохождении очень глубоких отверстий игла формирует *протяжки* в обе стороны (рис. 2.26).

Артефактами, причины появления которых надо хорошо понимать, являются также *поджимания*. Кантилевер с иглой крепится на конец гибкой консоли. Если поверхность кристалла сильно выросла вверх, консоль оказывается поджатой, ее изгибы ограничены и рельеф в самом высоком месте практически не отрисовывается — появляется «мыльный» участок, или засвет (стрелки на рис. 2.27), ко-

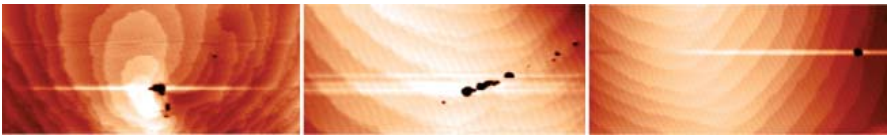


Рисунок 2.26. Артефакты, генерируемые проваливанием иглы в дислокационные каналы.

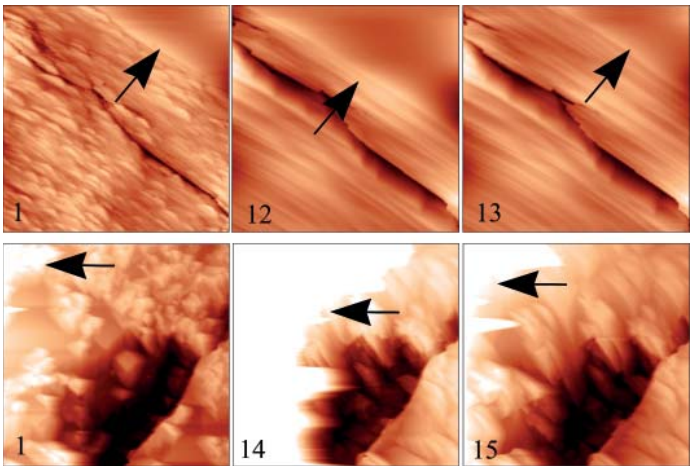


Рисунок 2.27. Возникновение артефактов из-за *поджимания* консоли кантилевера сильно приподнятой частью участка сканирования («мыльные» участки показаны стрелками). Верхние снимки: граница срастания с приподнятым верхним двойником, на снимке 13 игла заново приведена в контакт и «мыльный» участок стал заметно меньше. Нижние снимки: рост слева от трещины происходит очень интенсивно и поверхность приподнимается, но приведение иглы заново в контакт улучшает изображение (снимок 15).

торый по мере роста грани расширяется все больше. Для получения качественного изображения в этом случае помогает снова выполнить приведение иглы в контакт, и тогда с новыми параметрами съемки консоль прижимается не так сильно, несмотря на перепад высот (для примера можно сравнить пары 12—13 и 14—15 на рис. 2.27).

Есть еще несколько типов незначительных и поддающихся интерпретации артефактов. Но самой важной частью этого раздела является объяснение причины появления таких эффектов, которые можно видеть слева на рис. 2.28. При малых пересыщениях вблизи равновесия при наличии на поверхности элементарных ступеней рост кристалла происходит за счет встраивания строительных единиц в изломы на торцах ступеней. Край ступени наращивается, и кажется, что ступень двигается. Частица может присоединиться на террасы между краями ступеней, но при небольших пересыщениях она, вероятнее всего, быстро оторвется. На краю ступени частица тоже не сразу закрепляется, все зависит от локального пересыщения в слое раствора непосредственно над краем ступени.

АСМ регистрирует процессы на ростовой поверхности в масштабе термодинамических флуктуаций, которые значительно влияют на получение качественного изображения. Если ростовая единица еще в процессе выбора и не завершила процесс присоединения, то игла АСМ в момент прохождения не отрисует ее однозначно. То есть если над поверхностью произойдет флуктуация концентрации вещества масштабом около 10 мкм, то результатом сканирования и будет такое неподдающееся интерпретации изображение, как показано выше на первом снимке рисунка. Хотя немногим ранее на том же участке изображение получалось четким (рис. 2.28 справа). Еще

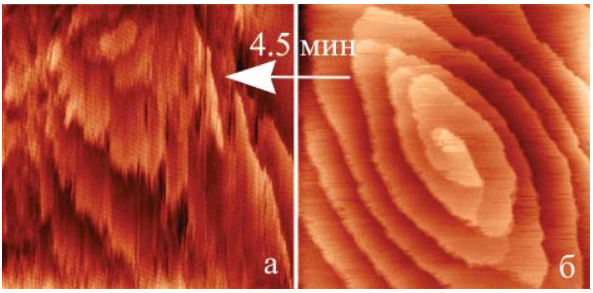


Рисунок 2.28. Некачественное изображение из-за незавершенного процесса присоединения (а) и этот же участок 4.5 минуты назад (б).
Размер окна — 7×7 мкм^2.

спустя время холмик снова хорошо регистрировался, однако он снят очень близко и на рисунке не приведен.

Если над мономолекулярными ступенями образовалась локальная (примерно 1.5 мкм в диаметре) область с пониженным пересыщением (или насыщением) и к моменту прохождения иглы частицы не завершили присоединение или отрыв, то визуально на АСМ-изображениях это выглядит как размытые границы края ступени (выделены овалом на рис. 2.29, а). Через 4.5 минуты окончание процесса присоединения или отрыва совпало с моментом прохождения иглы, и размытые участки ступени снова приобрели четкие очертания (рис. 2.29, б).

Наблюдения показывают, что ниже некоторого размера окна сканирования процессы на поверхности в растворе, скорее всего, не получится зарегистрировать по описанным выше физическим причинам. Большое влияние имеет тип вещества, характеристики прибора и условия эксперимента. В литературе есть впечатляющие примеры АСМ-наблюдений в малых масштабах (Vekilov, Alexander, 2000). На рис. 2.30 приведены качественные изображения диоксидина, где на малых площадках растут ступени высотой, равной размеру молекулы. Ранее при АСМ-изучении роста и растворения неорганических солей показано, что длительные наблюдения можно проводить на участках 1.4×1.4 и 3.5×3.5 мкм^2 (Пискунова, 2007). Для длительных экспериментов с диоксидином лучше не ставить размер окна ниже 7×7 мкм^2. Даже при условии качественного отображения процессов в малом окне сканирования не очень много пользы для выяснения механизмов явлений, ведь ступени быстро уходят из зоны наблюдения.

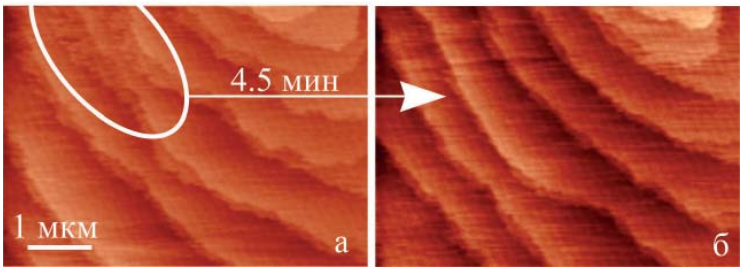


Рисунок 2.29. Размытые из-за локальной флуктуации края ступеней (отмечены овалом (а)) и эти же ступени спустя 4.5 минуты (б). Ширина окна — 10 мкм.

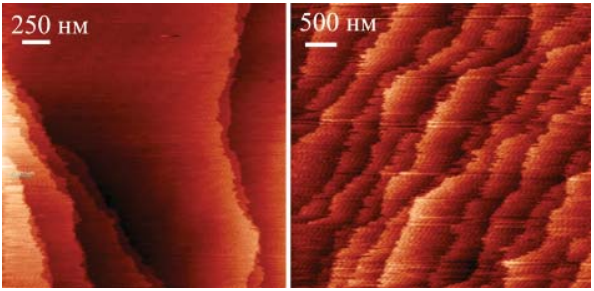


Рисунок 2.30. Качественные изображения растущих в растворе диоксидина ступеней на участках 2.5×2.5 и 4.7×4.7 мкм^2.

2.5.2. Влияние прибора на процессы и кинетику послойного роста

Атомно-силовой микроскоп, как и любой прибор для прямого наблюдения за процессами, может сам влиять на эти процессы, тем более что метод АСМ локальный и, кроме того, контактный. Но понимание того, что другого, более бережного метода для съемок в растворе в молекулярном масштабе пока нет, заставляет корректировать результаты с учетом влияния прибора для каждого конкретного случая.

Механическое влияние иглы

Электростатическое взаимодействие обуславливает существование на поверхности кристалла адсорбционного слоя, в котором происходят: 1) миграция строительных единиц и 2) их встраивание в кристалл. Некоторые из строительных единиц совсем покидают адсорбционный слой. Нарушает ли игла эти процессы? Сканирование происходит считыванием положения иглы в 256 точках на каждой из 256 линий, которые игла проходит за 4.5 минуты. С определенной точкой поверхности на участке игла находится в контакте в течение 0.004 секунды. Причем физически это не является контактом — игла приводится на расстояние, сравнимое с дистанцией действия межатомных потенциалов, измеряется сила и в дальнейшем обратная связь поддерживает эту силу постоянной, не давая игле повлиять на поверхность даже соскакивая с возвышенностей.

Расстояние между точками поверхности, в которых происходит «контакт», например в эксперименте с царапиной, равно 60 нм. То есть с учетом диаметра иглы каждые 68 молекул из адсорбционно-

го слоя вдоль края ступени беспрепятственно присоединяются к поверхности диоксидина без каких-либо помех даже там, где в данный момент проходит игла, которая, возможно, влияет на 12 молекул, за которыми опять следуют свободно присоединяющиеся 68 молекул. Все остальное время сканирования игла на пройденные линии не возвращается, и дальнейшее присоединение строительных единиц на этих участках происходит тем более свободно.

Кинетические особенности эволюции поверхности устанавливаются на основе расчетов, в которых усредняются данные по всему окну сканирования, что в общем позволяет доверять сделанным выводам. Однако если на указанные 12 молекул диоксидина игла все же влияет, то каким образом? Она передает им избыточную энергию, активирует их. Из-за такой энергии частицы поверхности часто отрываются от поверхности даже в слегка пересыщенном растворе. Поэтому крайне важным является подбор удачного модельного вещества, которое хорошо противостоит подобному влиянию иглы.

Например, на кристаллах NaCl при пересыщении 2 % получаются качественные АСМ-изображения, а кристаллы KCl в схожих условиях реагируют на воздействие иглы созданием ямки (Пискунова, 2007). При этом играет роль не только значение поверхностной энергии кристалла, но и множество других факторов. Расчетная поверхностная энергия для KCl составляет 108 эрг/см^2, в то время как у NaCl эта величина всего на 50 эрг/см^2 больше. Молекулярные органические кристаллы хорошо себя зарекомендовали в АСМ-съемках, несмотря на их слабые водородные и ван-дер-ваальсовы связи, — в обзорной главе показано, какие значительные результаты получены на кристаллах лизоцима, цистина, канавалина и др. Диоксидин также является подходящим веществом: эксперименты с царапинами показали, что чтобы специально активировать поверхностный слой вблизи равновесия, потребовалось в 20 раз увеличить силу воздействия иглы.

Игла движется направленно (в настоящей работе большей частью слева направо), и кажется, что ее упирание по ходу движения в возвышенные участки рельефа и торцы ступеней должно генерировать дефекты, в первую очередь краевые дислокации, междоузельные дефекты. Однако из-за четкой обратной связи и характеристик подобранного модельного объекта, описанного эффекта на диоксидине не возникает.

Однако влияние иглы на диоксидине все равно есть, просто оно отражается на скорости процессов. Например, обнаруженный в экспе-

рименте по переходу от растворения к росту разный характер флуктуаций скоростей этих двух процессов может быть обусловлен тем, что при растворении игла влияет гораздо сильнее, чем при росте. Действительно, если молекула и так готова оторваться от поверхности, то для гарантированного отрыва достаточно совсем малого дополнительного активирующего воздействия, которое передает игла. Однако, изменять основной вывод указанного эксперимента влияние иглы не должно, так как в нем сравниваются скорость и ее флуктуации близ точки насыщения, где флуктуации как раз не сильно отличаются.

В том числе по причине разного влияния иглы в разных процессах, скорость, полученную в АСМ, нельзя напрямую сравнивать со скоростями, полученными другими, пусть даже локальными, методами, например, лазерной конфокальной микроскопией с дифференциально-интерференционной контрастной микроскопией (Van Driessche et al., 2008). Правомерно сравнивать скорость роста, полученную с помощью АСМ, только с такой же скоростью через некоторый промежуток времени. В том случае, если процесс меняется, растворение переходит в рост, и наоборот, особенно если проходит значительное время. Для подтверждения выводов нелишним будет сделать корректировочный график, например, такой, как на рис. 2.31.

На рис. 2.31 (а) пунктирная кривая показывает, что игла усиливает растворение края ступени, и этот эффект наиболее выражен при больших недосыщениях (значок «1»), но становится гораздо слабее при низких концентрациях (значок «2»). На рост кристалла игла влияет сильнее при малых значениях пересыщения и совсем слабо при больших (значок «3»). Результат сложения сплошной кривой, полученной в эксперименте, и пунктирной гипотетической кривой показан справа на рисунке 2.31 (б): если сплошная кривая в какой-то своей точке уже заниженная, то в отсутствие влияния иглы она должна располагаться выше по значению. Аналогично, если колебания сплошной кривой на рис. 2.31 (а) уже сглаженные, то в отсутствие влияния иглы эти колебания должны быть еще интенсивнее. Так же изменяются флуктуации скорости (рис. 2.31 (г)), которые влияние иглы должны интенсифицировать и в случае роста, и в случае растворения. Главный вывод эксперимента по переходу от растворения к росту через точку насыщения состоит в несимметричном виде кривых роста и растворения, и, как видно по рис. 2.31, б, г, данная несимметричность на скорректированных графиках даже усилилась.

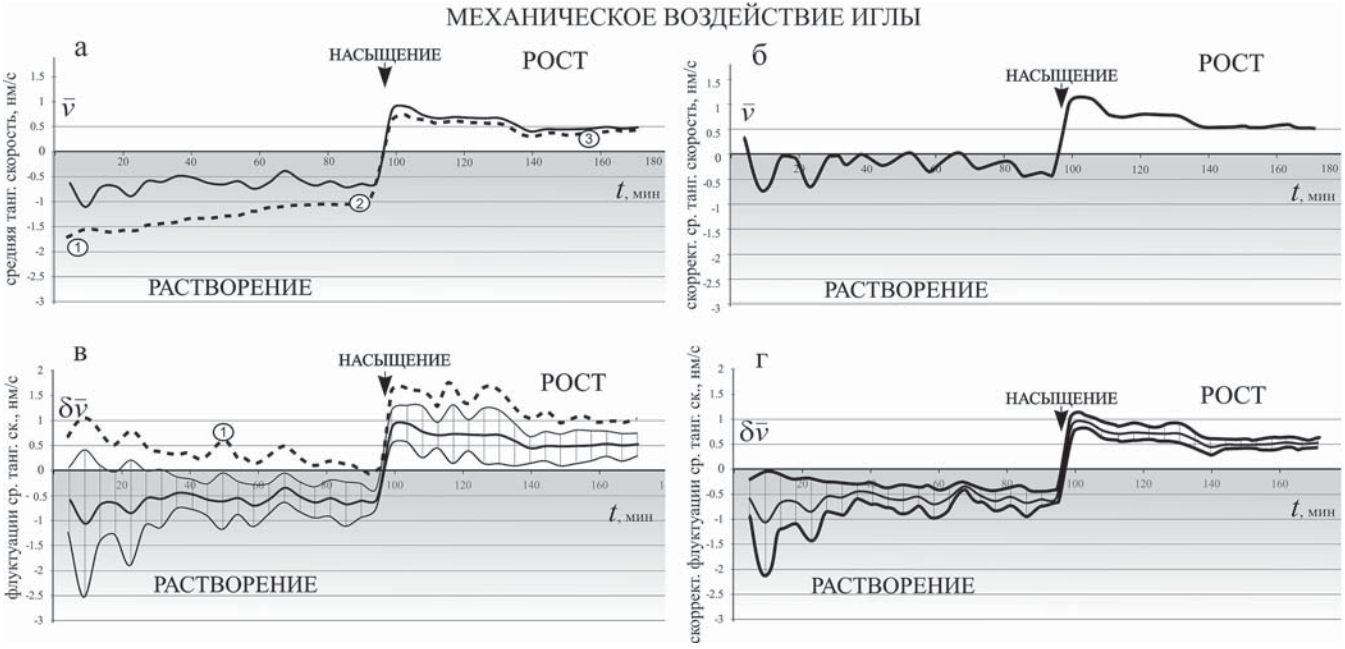


Рисунок 2.31. Оценка механического влияния иглы для эксперимента по переходу от растворения к росту через точку насыщения.

Влияние испарения

Ячейка с раствором имеет диаметр 1.9 см и вместимость чуть больше 1 мл, в ее центральную часть обычно подклеивают кристалл, заливают раствор, в который погружается блок сканирования, содержащий призму с закрепленным кантилевером (рис. 2.32, а). Для оценки количества испаренной жидкости через свободную поверхность раствора, был поставлен эксперимент, в котором на весах располагалась конструкция, воссоздающая окружение растворной ячейки (рис. 2.32, б). Потеря массы раствора определялась с точностью до 4-го знака. Весы закрывались не полностью, для того чтобы оценить максимальный эффект испарения. Так как время экспериментов в работе составляет от 70 до 360 минут, то имитация испарения при максимальной и минимальной температурах также длилась 360 минут. Установлено, что испарение происходит равномерно и почти не зависит от того, слабонедосыщенный или слабопересыщенный раствор испаряется. Испарение становилось сильнее при повышении температуры, всего за 6 часов испарилось 11 % жидкости из ячейки при 19 °C и 14 % при 29 °C.

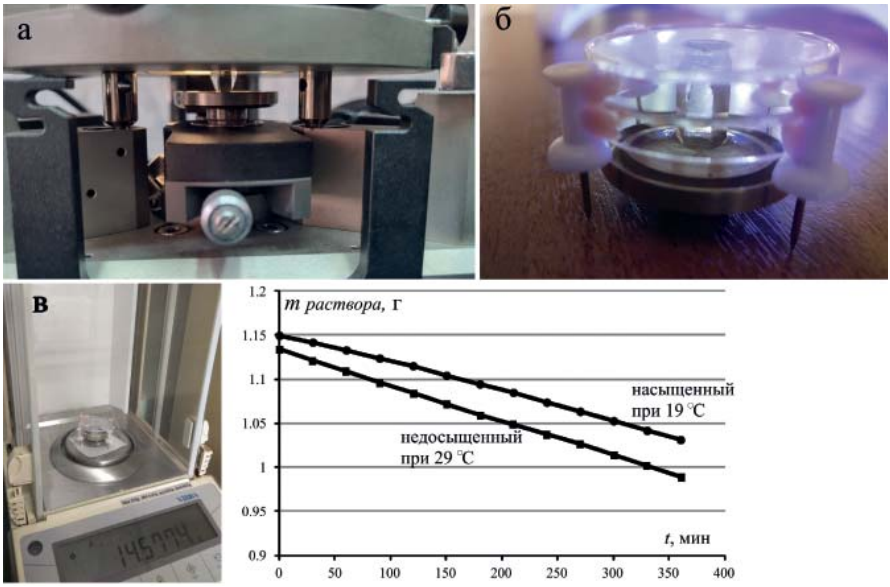


Рисунок 2.32. Оценка потери влаги в ячейке АСМ за 6 часов в результате испарения. Конструкция (б), имитирующая ячейку с раствором в контакте со сканирующим блоком (а), взвешивалась на весах (в) в течение 6.5 часов.

Верхняя кривая на рис. 2.32 воссоздает условия эксперимента из раздела 3.1.2 главы 3, когда в ячейку с кристаллами наливался слегка недосыщенный раствор. Сначала кристаллы медленно растворялись в течение двух часов, затем происходил переход к росту на этих же кристаллах, который наблюдался еще в течение часа.

Кривые растворения и роста в описываемом эксперименте не меняют наклона (рис. 2.33), что говорит о том, что испарение не имеет драматического влияния на наблюдаемые процессы, оно лишь двигает кристаллизацию. Это движение происходит достаточно деликатно, судя по численному значению скорости нормального роста к концу третьего часа, составляющей около 0.001 нм/с. Для эксперимента на рис. 2.33 истощение раствора должно было снижать скорость к концу эксперимента, но, как видно по графику, испарение было таким, что позволило держать скорость на постоянном уровне.

Влияние приборного перемешивания раствора над кристаллом на поверхностные процессы

Масштаб съемки в атомно-силовом микроскопе позволяет зарегистрировать флуктуации тангенциальной и нормальной скоростей роста. Они обусловлены локальными флуктуациями концентрации вблизи поверхности и не вызваны приборным влиянием, поскольку флуктуации площади контакта иглы с поверхностью, флуктуации силы их взаимодействия и флуктуации лазерного нагрева в АСМ (Rekhviashvili, 2001) на 1—3 порядка ниже показанных в работе.

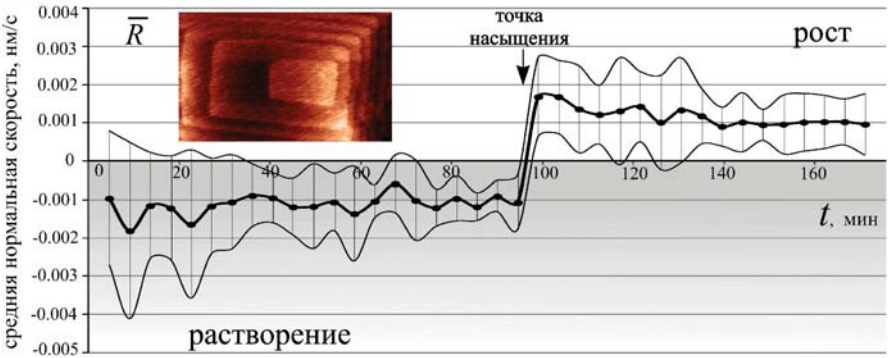


Рисунок 2.33. Поведение скоростей растворения (левая часть) и роста (правая часть графика), которое свидетельствует о том, что испарение в ячейке АСМ не оказывает серьезного влияния на процессы на поверхности.

Если бы флуктуации были обусловлены этими факторами, они не были бы разными в разных экспериментах или даже в одном эксперименте в разных частях кристалла.

Гораздо более заметно на регистрируемые процессы должны влиять колебания сканирующей головки АСМ. Однако капиллярные возмущения из-за произвольной деформации свободной поверхности жидкости, которые проявляются в виде бегущей по поверхности пары волн, являются ведущими только при небольших волновых числах (Андреев и др., 2000). Волновым числом называется количество пространственных горбов волны, приходящихся на 2π метров. Если игла АСМ прогоняет 15 мкм в одну сторону за 1 секунду, то волновое число должно быть большим. Кроме того, блок останавливается в промежутках между сканированиями, и периодичность прерывается. Возникающие коротковолновые возмущения, по всей видимости, стабилизируются силами поверхностного натяжения. Появление резонанса или стоячей волны при отражении от стенок мениска, которая могла бы вызвать появление областей сгущения и разряжения плотности вещества, невозможно, так как колебания разных частей несогласованные, большая часть столба небольшого количества жидкости движется вместе с блоком, углы мениска с разных сторон неодинаковы.

Однако движения сканирующей головки все же влияют на процессы диффузии в растворе. Оценим это влияние. Главное следствие значительного перемешивания раствора — быстрое восполнение недостатка вещества при росте и своевременный отвод избытка вещества над ступенью при растворении, т. е. быстрое выравнивание градиентов концентрации. Значит, в отличие от измеренного значения (сплошная средняя кривая на рис. 2.34), рост с перемешиванием должен быть более ровный (сглаженная пунктирная кривая в центре рис. 2.34). Флуктуации скорости при перемешивании не просто более ровные, они должны быть меньше по амплитуде (тонкие пунктирные кривые на рис. 2.34). Так как полученная в эксперименте кривая — это рост в условиях приборного перемешивания, то, чтобы представить результаты эксперимента в отсутствии перемешивания, необходимо сложить сплошные и пунктирные кривые на рис. 2.34, а. На рис. 2.34, б показан результат такого сложения: действительно, если колебания, полученные в эксперименте (сплошные линии на рис. 2.34, а) на самом деле являются сглаженными и уменьшенными по величине, то в отсутствии перемешивания колебания должны быть еще более выраженными и большими по значению. Таким образом, по рис. 2.34, б

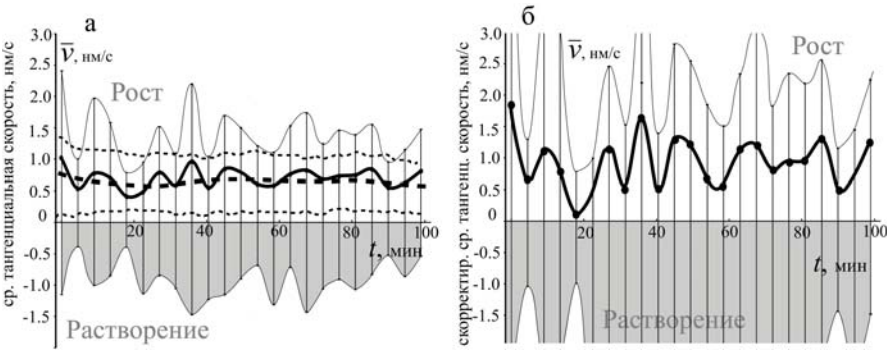


Рисунок 2.34. Влияние приборного перемешивания раствора над кристаллом на скорость послойного роста и ее флуктуации: а — сплошные линии отражают результаты эксперимента, пунктирные линии показывают, что гипотетически при перемешивании рост становится более равномерным и испытывает гораздо меньшие флуктуации; б — результирующие кривые скорости и флуктуаций в отсутствие приборного перемешивания раствора, подтверждающие вывод эксперимента о возникновении беспрецедентных флуктуаций.

видно, что если убрать перемешивание раствора, то вывод приведенного в качестве примера эксперимента о колебательном характере скорости зарастания поверхности вокруг царапин и беспрецедентных флуктуациях скорости становится еще более очевидным.

Аналогичная оценка для эксперимента по переходу от растворения через точку насыщения к росту приведена на рис. 2.35. Видно, что перемешивание влияет на растворение начиная с первой минуты и не дает веществу скапливаться над поверхностью, а значит, растворение с самого начала происходит более интенсивно (пунктирная кривая ниже сплошной) и не имеет существенных колебаний (рис. 2.35, а, знак «1»). Если растворение более интенсивное и раствор перемешивается, то над поверхностью скапливается меньше вещества, а это значит, что скачок скорости после точки насыщения меньше — рис. 2.35, а, знак «2». Рост также должен быть более равномерный (рис. 2.35, а, знак «3»), поскольку дефицит вещества восполняется за счет притока вещества из объема раствора при перемешивании. Сложение сплошной и пунктирной кривых показано на рис. 2.35, б: если колебания сплошной кривой на рис. 2.35, а на самом деле выровнены, значит, в действительности эти колебания еще более интенсивны, что демонстрирует скорректированная кривая на рис. 2.35, б. Рис. 2.35, б подкрепляет основной вывод эксперимента

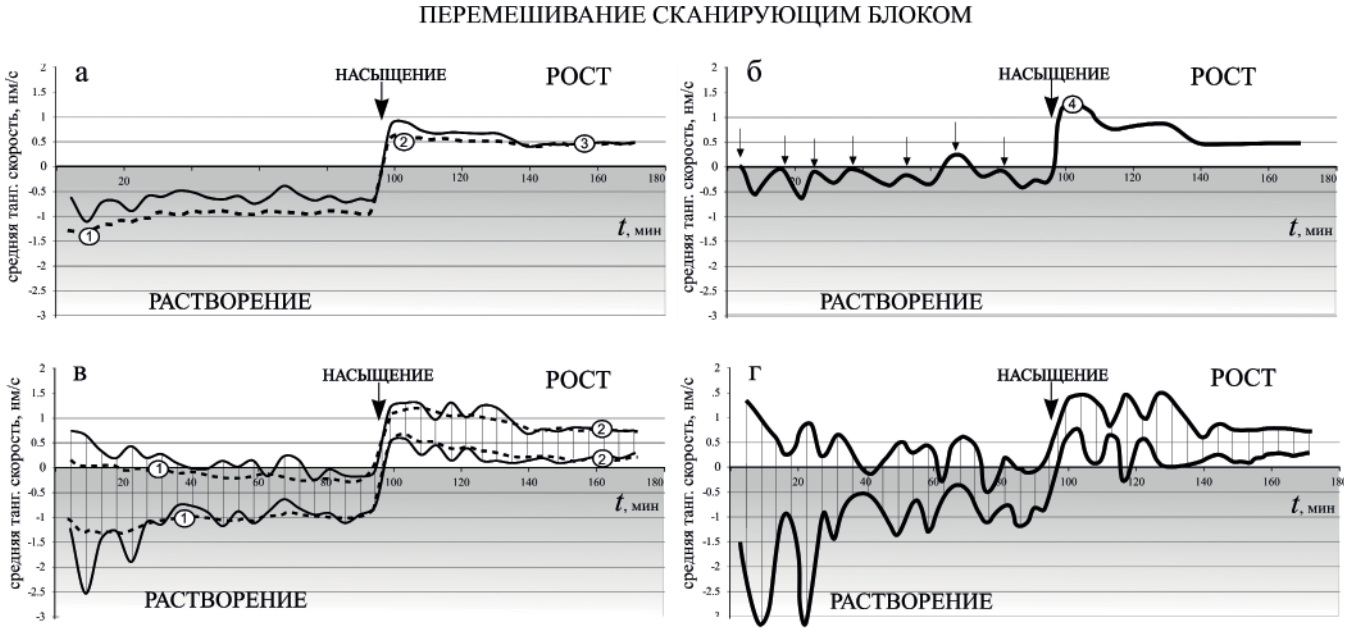


Рисунок 2.35. Влияние перемешивания раствора из-за быстрого движения иглы АСМ на тангенциальную скорость: а — сплошная линия — результат эксперимента, пунктирная линия показывает, что растворение при принудительном перемешивании происходит более интенсивно и равномерно, скачок в начале роста, наоборот, ниже, потому что вещество не скопилось над поверхностью; б — новая кривая средней тангенциальной скорости при отсутствии приборного перемешивания раствора, еще более подтверждающая основной вывод эксперимента.

о необратимости роста-растворения: колебания скорости растворения стали еще более интенсивными (показаны стрелками), скачок роста после точки насыщения стал еще выше (рис. 2.35, б, знак «4»).

Учет перемешивания раствора изменит также и поведение флуктуаций. На рис. 2.35, в рядом со сплошной кривой эксперимента проведены пунктирные кривые, показывающие гипотетическое влияние перемешивания на флуктуации: неизвестно, меньшие ли флуктуации по амплитуде, но они наверняка не испытывают значительных колебаний (рис. 2.35, в, знаки «1»), поскольку уровни концентрации своевременно выравниваются. К концу третьего часа пунктирная кривая совпадает с кривой эксперимента (рис. 2.35, в, знаки «2»).

На рис. 2.35, г показан результат сложения сплошной и пунктирной кривых на рис. 2.35, в. Наблюдаются значительные колебания: если колебания сплошной кривой рис. 2.35, в являются уже сглаженными, то в отсутствие приборного перемешивания они должны быть более интенсивными. В конце эксперимента наблюдается практически стационарный рост. Таким образом, корректировка результатов с учетом принудительного перемешивания раствора показала, что разница в поведении роста и растворения становится еще более очевидной, что усиливает вывод о необратимости роста и растворения.

В приведенном в качестве примера эксперименте зарегистрированы акты роста во время глобального растворения и единичные акты растворения, когда система в целом уже перешла к росту. Без принудительного перемешивания такие локальные участки повышенной или сниженной концентрации вещества — флуктуации концентрации — должны быть еще более выраженные. Скачки флуктуаций, обнаруженные в эксперименте с царапиной, должны быть, таким образом, еще значительнее в отсутствие принудительного перемешивания. То есть приборное перемешивание раствора оказывает влияние, но оно не генерирует новые явления, а лишь ослабляет те эффекты, управляющее влияние которых зарегистрировано в данных экспериментах.

Лазерный нагрев

Методические эксперименты позволили установить, что за трехчасовую работу лазера максимальное повышение температуры раствора составило 0.4 °C (точность термопары 0.1 °C). Большинство замеров не выявило какого-либо повышения температуры, тем бо-

лее лавинообразного. Воздействия такого рода всегда монотонны (Себиси, Брэдшоу, 1987), и тепло, переносимое в раствор в течение длительного времени, должно привести к значительному повышению температуры раствора, чего не происходит. Это означает, что тепло успешно отводится конструктивными элементами сканирующего блока и также рассеивается за счет перемешивания раствора из-за движений сканирующей головки. Нагрев лазера не стимулирует дополнительные явления на поверхности изученного модельного кристалла: на большем масштабе участок диоксидина, на котором происходило 3-часовое сканирование, никак не выделяется, хотя в столбе раствора над ним можно было бы ожидать локальное недосыщение, если бы лазерный нагрев никак не рассеивался. То есть приборный нагрев не изменяет микро- и нанорельефа растущего кристалла. Однако тепло, переданное кремниевым кантилевером раствору, может повлиять на скорость ступеней. Максимальное влияние лазерного нагрева на результаты эксперимента (например, эксперимент с переходом от растворения к росту через точку насыщения) можно наглядно представить по рис. 2.36, а, где сплошная линия — результаты эксперимента, а пунктирная — гипотетическое влияние лазерного нагрева. Вначале влияние лазера минимально, поэтому пунктирная кривая почти совпадает со сплошной кривой. Через полтора часа нагрев должен усиливать растворение, поэтому пунктирная кривая опускается ниже сплошной (рис. 2.36, а, знак «1»). Поскольку теперь растворение вблизи точки насыщения происходит более интенсивно, над гранью накапливается значительно больше вещества, поэтому и скачок роста после перехода точки насыщения должен быть резче (рис. 2.36, а, знак «2»). Но сразу вслед за скачком нагрев должен сильно снижать реальную скорость. Через три часа эффект, создаваемый лазером, накапливается, делая рост в конце эксперимента почти невозможным, тем более с учетом истощения раствора (рис. 2.36, а, знак «4»). Если представить, что воздействие лазера максимально возможно, то к концу третьего часа рост должен перейти в растворение, чего в реальности не наблюдалось.

Если именно так нагревание смещает реальную (без лазерного воздействия) скорость, то сплошная линия — это результат вычитания пунктирной кривой из реальной (без нагрева) кривой. Это означает, что для построения скорректированной кривой необходимо сложить две кривые с рис. 2.36, а: действительно, если сплошная кривая слева от точки насыщения уже является заниженной, то

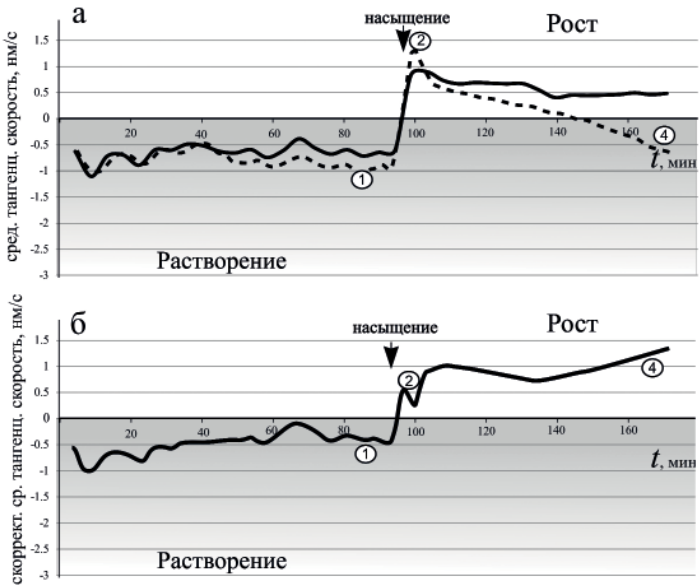


Рисунок 2.36. Влияние лазерного нагрева: а — сплошная линия — результаты эксперимента, пунктирная линия — гипотетическое влияние лазерного нагрева; б — результат сложения сплошной и пунктирной кривых, кривая средней тангенциальной скорости в отсутствие лазерного теплового воздействия, подтверждающая вывод о несимметричности роста и растворения.

на самом деле она должна быть выше. На рис. 2.36, б представлена скорректированная кривая средней тангенциальной скорости в отсутствие лазерного теплового воздействия. Как видно, основной вывод о несимметричности и необратимости роста-растворения только подкрепляется.

Таким образом, нельзя отрицать воздействие лазера, но для данных условий и данного вещества нагрев не является драматичным. Учет максимально возможного влияния нагрева лишь подкрепляет основные выводы эксперимента. Главное, что нагрев лазера не влияет локально, т. е. не создает локальное недосыщение и не вызывает появление ямки. Препятствует этому в том числе перемешивание раствора, выравнивающее тепловые градиенты.

Принудительная конвекция и экранирование диффузионных потоков в ячейке АСМ

Динамика раствора в ячейке АСМ может быть очень сложная, в литературе есть примеры моделирования ее влияния на процессы кристаллизации. Так, в работе Д. Гасперино с соавторами стационарные потоки и поля концентрации растворенных веществ рассчитаны с использованием трехмерного метода конечных элементов (Gasperino et al., 2006). В ней, как и в исследовании М. Адобс-Видал с соавторами (Adobes-Vidal et al., 2017), показано значительное влияние пространственной структуры потоков в растворе и проведено моделирование экранирования балками кантилеверов АСМ диффузионных потоков к/от грани кристалла.

Ячейки АСМ, которые использованы в настоящей работе, имеют принципиальное отличие от ячеек, описанных в перечисленных публикациях, которое состоит в отсутствии протока. Проточные ячейки, имеющие «входное» и «выходное» отверстия, позволяют подобрать характеристики протока так, чтобы выращивать любой кристалл в растворах любой вязкости почти полностью в кинетическом режиме. Такие ячейки дают возможность проводить эксперимент достаточно долго, потому что расходуемое на рост кристалла вещество постоянно восполняется. Но в то же время в проточных ячейках устанавливаются сложные по своей структуре течения. В ячейках без протока принудительного течения нет, вокруг кристалла там формируется развитая равномерная изотропная зона обеднения концентрации, совсем как в закрытых природных полостях. Кроме этого, в приведенных работах вязкость растворов значительна и вклад массопереноса должен быть сильнее. Так, в одинаковых единицах измерения у цистина (Adobes-Vidal et al., 2017) вязкость составляет девять единиц, у оксалата кальция (Gasperino et al., 2006) — десять единиц, в то время как у растворов диоксидина вязкость равна единице. В настоящей работе нет протока, но благодаря крайне низкой вязкости растворов режим роста все же близок к кинетическому.

В работах Д. Гасперино и М. Адобс-Видал с соавторами моделируется экранирование диффузионных потоков широкими треугольными кантилеверами разной длины, показано ограничение массопереноса для таких кантилеверов в зазоре между балкой и гранью. В наших экспериментах использовались узкие и длинные прямоугольные кантилеверы, которые хорошо видны на оптических изображениях. Но предположим, что такие кантилеверы все же экранируют отвод

вещества при растворении и его приток при росте. В первом случае под кантилевером вещество скапливается, и чем дальше растворение, тем сильнее должен быть этот эффект. Наиболее сильно он должен сказаться при приближении к точке насыщения, скорость растворения должна сильно флуктуировать, но по графикам, например, эксперимента по переходу от растворения к росту хорошо видно, что по мере приближения к насыщению скорость растворения, наоборот, испытывает все меньше колебаний (рис. 2.33). Аналогично по мере роста вещество над гранью истощается, но предположим, что балка кантилевера мешает восполнять его из объема. Тогда чем дольше кристалл растет, тем более неравномерным должен быть характер роста. Однако по графику на рис. 2.33 видно, что чем дальше кристалл растет, тем меньше колебаний испытывает скорость роста. Таким образом, в экспериментах, результаты которых приведены в настоящей работе, принудительная конвекция в ячейке, которая могла бы повлиять на процессы кристаллизации, отсутствует, а экранирование кантилевером диффузионных потоков в ячейке АСМ драматического влияния на кристаллизационные процессы не оказывает.

2.6. Применимость *in situ*-результатов АСМ к расшифровке роста кристаллов в природе

В целях обнаружения нано- и микромасштабных свидетельств послойного роста и растворения на дефектах у природных кристаллов, в работе проведено *ex situ*-изучение ростовых граней пирита, алабандина, кварца и некоторых других кристаллов. Обычно маленький кристалл или вырезанная часть ростовой грани большого кристалла просто закреплялись в ячейке АСМ. Предварительно образцы очищались с помощью ультразвуковой ванны. Вообще, АСМ-исследование природных кристаллов представляет собой очень сложную задачу, ведь даже самые идеальные из них испытали перенос, покрыты пленками окисления, имеют следы растворения, сколы, потертости и т. д. Даже по результатам удачной съемки нельзя было бы проводить сколь-нибудь масштабные реконструкции, однако, опираясь на результаты прямых наблюдений на модельных кристаллах, некоторые выводы об особенностях финального этапа роста конкретных природных кристаллов в настоящей работе сделаны. Насколько корректно использовать выводы, полученные на молекулярном кристалле? Можно ли распространять на природные кристаллы результаты,

полученные на диоксидине? Ведь большинство кристаллов минералов — вещества с ионно-ковалентными связями (оксиды, силикаты) или металлическим типом химических связей. Кроме типов связей, размеров строительных единиц и т. д., природные кристаллы отличаются от модельных условиями образования, физическими свойствами кристаллообразующей среды, длительностью и многоэтапностью преобразований и т. д.

АСМ-изучение *ex situ*-морфологии кристаллических граней показало, что все кристаллы — органические и неорганические, из растворов, расплавов или газовой среды, природные и синтетические (Perovskii, Piskunova, 2017) и даже те, что растут внутри человеческого организма (Машина и др., 2015), в микро- и наномасштабе имеют визуально схожие картины на ростовой поверхности. Эти картины представлены слоистым рельефом, дислокационными спиральными холмиками, ямками травления, в том числе на дефектах, сложными картинами взаимодействия элементарных и микроразмерных ступеней друг с другом, примесями и другими препятствиями, что продемонстрировано в главе 4 настоящей работы. Набор перечисленных характерных деталей не обязательно будет присутствовать, например, на кристаллах из расплавов, ведь причины явлений там другие, нежели при росте из раствора. Например, за дислокации там отвечают скорее пластические деформации, чем примеси. Но если дислокация появится, то движение ступеней, рост или травление на ней будут отображаться в схожих визуальных картинах и даже для кристаллов разного генезиса будут развиваться по одинаковым механизмам.

Прямые наблюдения роста в наномасштабе также говорят о схожести принципов построения поверхности кристаллов разного генезиса. Сравнение с результатами АСМ-изучения кристаллизации неорганических водорастворимых солей (Пискунова, 2007) показывает, что за исключением размерных нюансов и кристаллографически обусловленных геометрических очертаний холмиков и ямок, механизмы процессов на неорганических кристаллах были идентичны наблюдаемым на диоксидине. При этом часто на неорганических кристаллах было невозможно зарегистрировать многие явления: они или не случались, или протекали настолько быстро, что зарегистрировать их не удавалось, игла АСМ была не способна отрисовать детальный рельеф во всем окне сканирования. Химические и физические причины обуславливают для неорганических кристаллов боль-

шие, чем на органических, скорости роста, разные размер и время реализации флуктуаций. АСМ является инструментом, который как в размерном, так и в своем временном разрешении обладает способностью регистрировать термодинамические флуктуации. Флуктуации зависят от числа элементарных частиц в микроканоническом ансамбле (микрообъеме). Растворимость, например, хлорида натрия в 30 раз выше растворимости диоксидина, кроме этого, существует разница размеров неорганических и органических элементарных единиц роста, поэтому в том же самом объеме неорганических частиц окажется больше, чем органических. По этим же причинам в неорганических растворах строительные единицы более подвижны, что ускоряет диффузию. Неорганические кристаллы часто более реакционноспособны по отношению к примесным ионам, быстрее реагируют на локальные колебания температуры и концентрации и т. д. Все это означает более широкие возможности присоединения вещества, высокие скорости тангенциального роста, низкую вероятность того, что все флуктуации в окне сканирования неорганического кристалла реализуются к моменту следующего сканирования и позволят получить корректное изображение в АСМ. АСМ подходит для съемки медленнорастущих веществ, коими являются большинство органических кристаллов, для которых зарегистрировано больше явлений и которые можно снимать дольше и отчетливее. Однонанометровая ростовая ступень, визуализированная с помощью АСМ на поверхности хлорида натрия, соответствует пучку нескольких элементарных ступеней, т. е., по сути, представляет собой макроступень. Наблюдение за поведением схожей по высоте ступени на поверхности органического кристалла будет гораздо информативнее, так как демонстрирует особенности роста наименьших для данного кристалла ступеней.

Открытый вопрос о характере и размерах строительных единиц роста кристаллов полностью решен в экспериментах с молекулярными кристаллами. Разобравшись в механизме явления на примере прикрепления молекул к растущей поверхности, проще понять более сложные способы укладки меньших единиц вещества для этого же явления.

Слабые химические связи в молекулярных кристаллах позволяют увидеть те процессы, которые никогда не зарегистрировать в кристаллах, например, с ионными связями. В качестве примера можно привести прорастание дислокации через накрывающую ее макросту-

пень (Пискунова, 2023): в эксперименте дислокация имела достаточную энергию, чтобы разорвать водородные связи в слое толщиной 200 нм. Нами показано, как, едва оказавшись под толстым слоем, вершина дислокационного холмика проступила сквозь него, дав старт развитию нового холмика. Такое невозможно было бы наблюдать на неорганических модельных кристаллах при комнатной температуре, хотя в природе этот процесс, конечно, происходит. Там энергии высоких давлений и температур помогают дислокациям эффективно преодолевать сильные связи в кристаллических слоях. Однако именно на модельном кристалле с молекулярным строением это явление впервые зарегистрировано в наномасштабе и изучена его механика. Введенный в практику ростовых исследований диоксидин оказался удачным модельным кристаллом, поскольку демонстрирует почти такие же яркие процессы на поверхности, как лизоцим (Konnert et al., 1994; Rashkovich et al., 1998), но имеет в десятки раз меньшую по размеру молекулу и размер элементарной ячейки немногим больше, чем у кварца.

Несомненно, нельзя напрямую переносить экспериментальные значения скоростей роста молекулярных кристаллов на скорости роста кристаллов в природе. Но взвешенный подход к проведению аналогий механизмов роста кристаллов в лаборатории и в природе на основе выводов атомно-силовой микроскопии как единственно доступного прибора для прямых наблюдений роста и растворения кристаллов на молекулярном уровне в растворе представляется вполне оправданным и позволяющим выявить новые фундаментальные закономерности.

2.7. Изготовление видеофильмов

Результатом *in situ* АСМ-экспериментов являются последовательные изображения поверхности, сканированной через определенные промежутки времени. Сшивание этих изображений в фильмы для удобства восприятия часто практикуется исследователями. Наш подход предполагает расчет до ста промежуточных изображений с помощью программ морфинга (рис. 2.37), которые позволяют создать очень плавное перетекание снимков и улучшают восприятие.

По результатам экспериментов изготовлены фильмы, демонстрирующие рост и растворение на царапине, внедрение инородных частиц, переход от растворения к росту на одних и тех же сту-

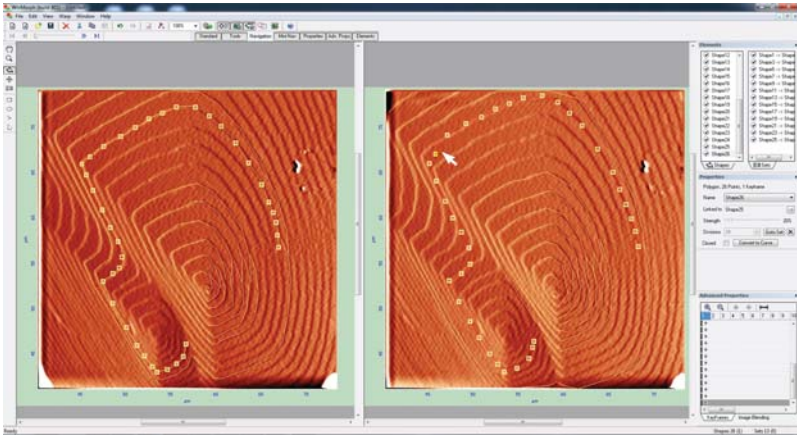


Рисунок 2.37. Морфинг: на первом изображении намечаются контуры ступени, которые автоматически копируются на следующий снимок, задача пользователя переставить их, наметив новое положение выросшей ступени.

пенях и другие. Для морфинга и для последующей сшивки файлов использованы программы свободного доступа. Фильмы доступны по следующей ссылке и QR-коду: https://geo.komisc.ru/divisions/laboratory/experimental-mineralogy-laboratory?view=article&id=759:piskunova&catid=189:experimental-mineralogy-laboratory

Глава 3
ЭКСПЕРИМЕНТЫ *IN SITU* С ПОМОЩЬЮ АСМ

3.1. Переход от растворения к росту через точку насыщения

Представленный в данном разделе эксперимент имел целью установление точных морфолого-кинетических характеристик элементарных процессов роста и растворения вблизи равновесия. Его необходимо было провести в растворах, не только не имеющих примесей, но также и кластеров: в таких растворах рост и растворение происходят посредством присоединения/отрыва одинаковых единиц. Растворы малой вязкости должны были гарантировать идентичную диффузионную кинетику при переходе от слабого растворения к слабому росту. Малая вязкость позволяет процессам кристаллизации протекать почти полностью в кинетическом режиме. Для проведения эксперимента требовалось вещество, на кристалл которого в растворе игла АСМ почти не оказывает механического влияния, и тем более это влияние не должно быть различным для роста и растворения, чтобы установленная обратимость или необратимость не была вызвана приборным воздействием. Также необходимо было избежать примесей-модификаторов, остановок-возобновлений съемки, ограничений питания и других влияющих факторов. Для решения вопроса об обратимости скорости роста и растворения необходимо было сравнивать скорости на одинаковых по химическому потенциалу участках поверхности. Атомно-силовая микроскопия является подходящим инструментом для моделирования таких условий. В данном разделе представлены результаты такого моделирования, проведенного в растворах диоксидина (гидроксиметилхиноксалиндиоксида ($C_{10}H_{10}N_2O_4$)) — малорастворимого вещества, кристаллообразующие растворы которого имеют крайне малую вязкость.

Обратимость роста и растворения

В данной главе представлены результаты двух экспериментов, в которых непосредственно наблюдались поверхностные реакции при переходе от растворения к росту на одной и той же дислокационной ямке в одном случае и на мономолекулярных ступенях одного и того же дислокационного холмика в другом (Piskunova, 2024b).

Система в этих экспериментах не имела примесей, скачков питания, не было направленного потока раствора, изменения условий и каких-либо других воздействий. Моделировался медленный непрерывный переход от растворения к росту, который управлялся равномерным испарением, оценка которого проведена в разделе 2.5.2 главы 2. Возможность необратимости из-за влияния примесей была полностью исключена: в разделе 2.2.2 главы 2 показано, что растворы диоксидина химически чистые. Там же было показано, что кластеры в растворах не образуются, т. е. рост кристаллов диоксидина, так же как и растворение, происходит за счет присоединения/отсоединения идентичных единиц — отдельных молекул. Если бы рост происходил кластерами, а при растворении от поверхности отрывались бы единичные молекулы, это сделало бы сравнение этих процессов невозможным.

В ходе экспериментов планировалось получить ответы на следующие вопросы:

• Прикрепляется ли вещество при росте технически к тем же точкам, которые вскрылись во время растворения?

• Одинакова ли форма одних и тех же ступеней при росте и при растворении?

• Существует ли период, когда все процессы замирают, и как долго он длится, т. е. можно ли визуализировать равновесие?

• Если поверхность растворяется в начале и растет в конце, регистрируются ли в переходной области близ точки насыщения смешанный рост и растворение?

• Как ведут себя тангенциальные скорости роста и растворения? Верно ли, что они велики далеко от точки насыщения и минимальны вблизи нее? Симметричны ли графики растворения и роста?

• Как ведет себя нормальная скорость: восстановит ли при росте холмик исходные очертания, утраченные в период симметричного по времени растворения?

3.1.1. Ямка на винтовой дислокации

Растворение

В начале первого эксперимента при недосыщении чуть больше 1 % на грани (010) диоксидина наблюдалось интенсивное растворение — высокие (высотой от 890 до 1400 нм) детали рельефа быстро исчезали с поверхности, при этом тангенциальная скорость достигала 68 нм/с (первые три изображения на рис. 3.1). Этот процесс походил на

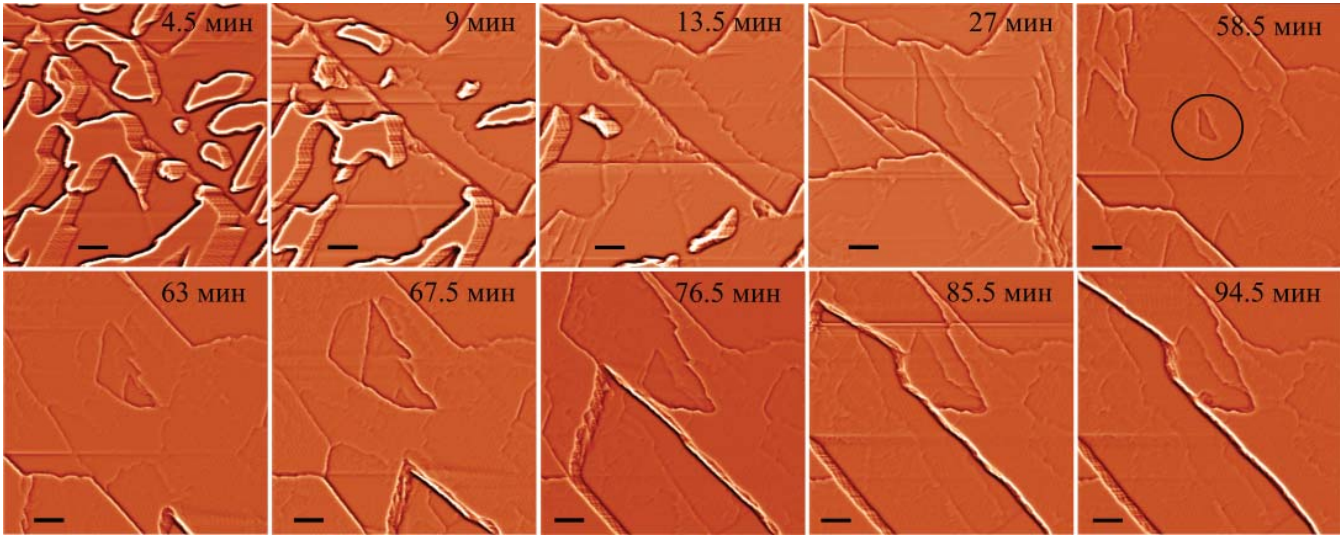


Рисунок 3.1. Эксперимент начинается с растворения, аналогичного химическому полированию (первые три изображения). Затем растворение продолжается отступлением тонких ступеней в течение 40 минут. Начиная с 58-й минуты на винтовой дислокации появилась ямка (обведено кружком). Временные отметки обозначают интервалы от начала эксперимента. Масштабные линейки — 7 мкм.

химическое полирование: быстро исчезали высокие детали рельефа в нормальном направлении и почти не происходило тангенциального растворения. Необходимо отметить, что такое полирование тоже начинается с дефектов как с наиболее слабых мест, но из-за ограниченного размера окна сканирования в АСМ наблюдать этого не получается. Ближе к равновесию (на 58-й минуте сканирования) началось растворение на дислокации (появилась треугольная ямка, обведенная на рис. 3.1), которое было зарегистрировано поэтапно. Борта ямки растворялись с разной тангенциальной скоростью — от 6 до 41 нм/сек.

Г. Тенг, изучая растворение кальцита, указывал на три режима растворения: самопроизвольное образование ямок при высокой недонасыщенности, растворение при низкой недонасыщенности с помощью существующих ступеней и растворение на дефектах и ступенях при средней недонасыщенности (Teng, 2004). Он отмечал, что мало что известно о влиянии состояния насыщения. В нашем эксперименте, представленном на рис. 3.1, ямка, возникающая на дислокации, регистрировалась как раз очень близко к точке насыщения.

Дальнейшее наблюдение за ямкой стало наглядной иллюстрацией того, что А. Ласага и А. Люттге описали как механизм *волн растворения* на ступенях (*dissolution stepwave)* (Lasaga, Luttge, 2001). Развивая теорию, предложенную Ф. Франком и Н. Кабрерой, утверждающую, что поле деформаций приводит к образованию ямки травления в области полого ядра винтовой дислокации, А. Ласага и А. Люттге, используя моделирование Монте-Карло, показали, что, начиная с определенной степени недонасыщения, ямки травления не только открываются, но и становятся источниками волн ступеней. Эти ступени, распространяясь от дефекта по поверхности в виде волн, в конечном счете могут контролировать объемную скорость растворения. В этом механизме продвижение ступеней внутри ямки и расстояние между ними отличаются от таковых на спиралях растворения, которые возвышаются над поверхностью. Главной особенностью волновых ступеней растворения является их замкнутость. Замкнутые ступени растворения наблюдались в экспериментальной работе (Xu et al., 2010): они генерировались в точке выхода винтовой дислокации, и по мере продвижения первых ступеней по поверхности в точке выхода возникали все новые и новые ступени, не только расширяя ямку, но и углубляя ее. Авторы работы (Lasaga, Luttge, 2001) приводят уравнение зависимости скорости ступеней от расстояния от точки выхода и показывают, что, начиная с определенного недосыщения, внешние

волны прекращаются и преимущество в растворении переходит к центру — именно такое поведение наблюдалось нами в эксперименте на рис. 3.1 с 85.5 минуты. Глобальное отступание грани вызвано смыканием внешних ступеней соседних ямок, что приводит к их аннигиляции. На рис. 3.2 (а—в) отчетливо видно объединение соседних ямок (обведенные области), обеспечивающее глобальное отступание грани.

Эксперимент на рис. 3.1 иллюстрирует теорию волн растворения, но полученные данные о растворении реального молекулярного кристалла в наномасштабе позволили дополнить эту теорию:

1. Формирующиеся на поверхности волны растворения могут возникать не только вдали от равновесия, как это было предсказано А. Ласагой и А. Люттге (Lasaga, Luttge, 2001) и наблюдалось Г. Тенгом (Teng, 2004) для растворения кальцита. В эксперименте на рис. 3.1 такой волновой процесс растворения происходил вблизи равновесия. Очевидно, связь начала растворения и пересыщения зависит от того, сколько дефектов имеет кристалл в непосредственной близости к поверхности, что не отрицает и Тэнг. Так, в работе (Xu et al., 2010) показаны АСМ-изображения ямок с замкнутыми ступенями, образующихся на дефектах точно вблизи точки насыщения, хотя авторы не используют термин «волновой механизм».

2. Вышеупомянутое дополнение связано с вопросом, почему на дефектах при растворении возникают ямки с замкнутыми ступенями (Teng, 2004; Wang et al., 2011). Когда повышенный химический потенциал из-за локальной флуктуации запускает растворение, приводящее к образованию полых двумерных зародышей, ступени ямок, возникших на точечных дефектах, должны иметь замкнутую форму. Такую же форму будут иметь ступени ямок на краевых дислокациях. Если растворение началось на винтовом холмике, возвышающемся над поверхностью, то, конечно, удаление слоев предполагается по пути их нарастания, т. е. по винтовому механизму. Но если растворение началось на скрытой винтовой дислокации, то в накрывшем ее ростовом слое нет винтового наследия, в нем присутствует лишь напряжение решетки ровно над ядром поглощенной дислокации, которое повышает химический потенциал в этой точке. С нее же и берет свое начало ямка растворения, которая образована на винтовой дислокации, но сама никогда не будет винтовой. На первый взгляд ямка на рис. 3.1, и особенно на рис. 3.2, г кажется винтовой, но в реальности ее ступени замкнутые.

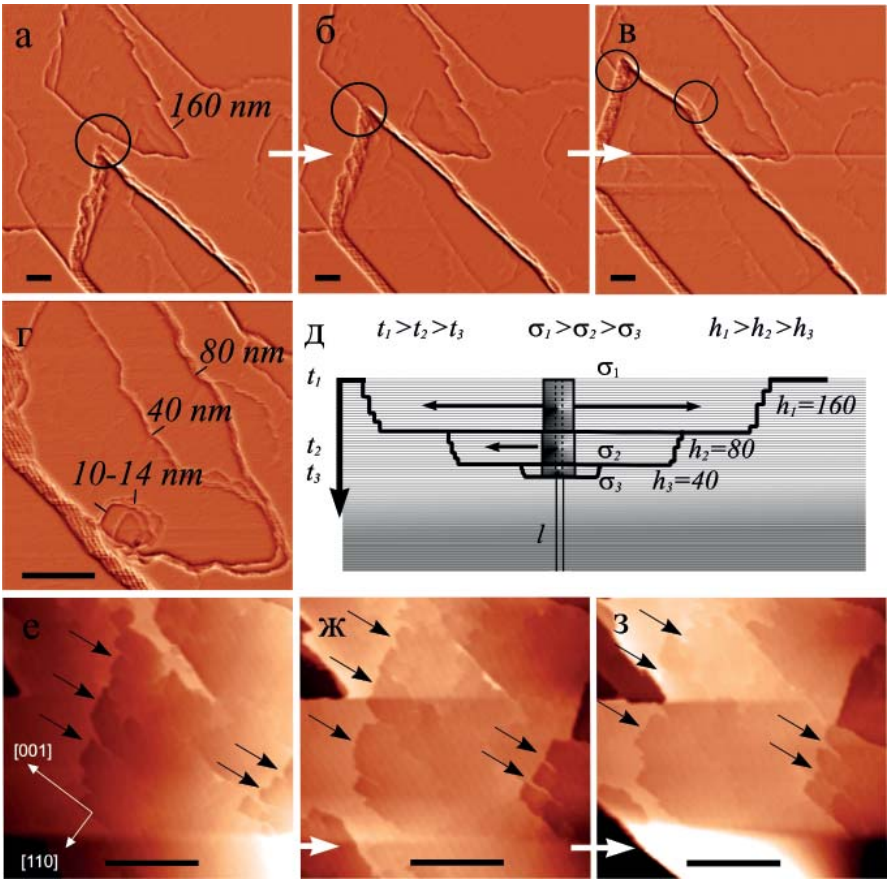


Рисунок 3.2. Соединение ямок в волновом механизме растворения: обведенные участки на снимках а, б и в — места встречи ступеней соседних ямок на грани (010) диоксидина. Нижняя ямка значительно глубже верхней, полной аннигиляции не происходит, и дальнейшему продвижению нижней ямки начинает препятствовать дислокационная ось верхней ямки; г — разная глубина ступеней, распространяющихся от места выхода дислокации (пояснения в (д) и в тексте); е, ж, з — распространение пучков травления, продвигающихся в направлении [001] (показаны стрелками). Временной интервал между изображениями — 4.5 минуты. Масштабные линейки — 10 мкм.

3. Высота ступенчатых волн в модели Ласаги по методу Монте-Карло составляет одну молекулярную единицу, что свидетельствует о быстром выравнивании концентрации вблизи поверхности. Реальная наномасштабная картина (рис. 3.2) доказывает, что глубина последующих ступенчатых волн *(h_1, h_2 ...)* вблизи точки насыщения будет зависеть от их порядкового номера: первая испущенная макроступень в эксперименте имела глубину 160 нм (рис. 3.2, д), вторая — 80 нм, следующая волна имеет суммарную глубину 40 нм и т. д. до тех пор, пока глубина генерируемой ступени не достигнет элементарного значения. В отсутствие потока раствора из-за медленного диффузионного переноса оторвавшегося вещества, которое скапливается над ямкой, локальное недосыщение *(σ_1, σ_2...)* постепенно уменьшается в течение времени растворения *(t_1, t_2...)*, соответственно, глубина ступеней также уменьшается. Следует учитывать, что сканирующий блок оказывает определенное влияние на диффузионный слой: быстрое движение иглы перемешивает раствор, в некоторой степени выравнивая уровни концентрации. Это приводит к выводу, что если даже при таком выравнивании ступени последующих генераций различаются по глубине, то в реальной кристаллической среде, без влияния АСМ, это должно быть тем более выражено.

4. В процессе растворения макроступени ее верхняя ступень может покинуть группу, а нижняя — нет. В процессе роста, наоборот, из подножья макроступени может выделиться нижняя элементарная ступень. Очень редко это может быть в виде выброса — некоего протуберанца, такое явление обусловлено главным образом неравновесной адсорбцией примесей на краю ступени. При растворении, наоборот, выбросы встречаются очень часто. Однако на рис. 3.2 на снимках е, ж, з показаны ориентированные участки отрицательного рельефа на грани (010) диоксидина, продвигающиеся в определенном кристаллографическом направлении [001]. Такие выбросы есть результат сочетания кристаллографических векторов преимущественного травления с волнами ступеней в противоположных направлениях, и формально их можно сравнить с пучковыми структурами, описанными П. Ван дер Пьютом с соавторами, а позднее К. Сангвалом (Van der Putte et al., 1978; Sangwal, 1987).

Переход к росту

Когда растворение внешних ступеней ямки в эксперименте на рису. 3.2 замедлилось, внимание необходимо сосредоточить в самом

центре ямки — точке выхода дислокации (рис. 3.3). В этой точке наблюдался переход от растворения, которое до этого длилось 117 минут, к росту. При переходе процессы так и не остановились полностью: растворение в центре ямки сопровождалось уже начавшимся прикреплением вещества в изломы верхних ступеней. Вещество со временем прикреплялось к ступеням все активнее, однако совсем не встраивалось в точку дислокационного выхода. Первые два изображения на рисунке 3.4 показывают центр ямки до и после двухчасового роста. Видно, что на ямке не возник винтовой холмик, хотя изначально она образовалась на винтовой дислокации. Стрелками на рис. 3.4 показаны внешние ступени бывшей ямки растворения, которые не растут, несмотря на интенсивный рост вокруг. В данном эксперименте не наблюдается даже формальной симметричности в росте и растворении — вещество при росте и растворении прикреплялось в разные точки, при этом рост был гораздо интенсивнее растворения на равных промежутках от точки насыщения. Далее в зону наблюдения вошли гигантские ступени высотой до 400 нм. Видно, что одна из них затормозилась и изогнулась на препятствии (показано красной точкой на рис. 3.4), вокруг которого затем края толстой ступени сомкнулись. Данная точка соответствует координате места выхода дислокации (рис. 3.2, г), т. е. препятствием для присоединения вещества является повышенный химический потенциал над ядром дислокации.

3.1.2. Холмик на винтовой дислокации

Целью следующего эксперимента являлось наблюдение медленного перехода от растворения к росту на одном и том же холмике — ростовом аналоге дислокационного источника Франка — Рида (рис. 3.5). На его вершине две дислокации противоположного знака образуют противозакрученные ступени высотой 3.5 Å, которые сливаются в одну замкнутую ступень. Применение фильтров позволило выделить момент, когда на вершине холма ступени сделали полную петлю, но видны как отдельные и расстояние между двумя дислокациями составляет менее 200 нм. Почему холмик имеет несимметричную форму, т. е. вытянут слева? Причиной этого может быть то, что левая дислокация порождает ступеньки с большим числом изломов. По предположению Д. Гиббса, край ступени колеблется под действием тепловых флуктуаций в растворе над гранью, то наступая, то отступая, и именно так возникают изломы на ступени. Наиболее четко

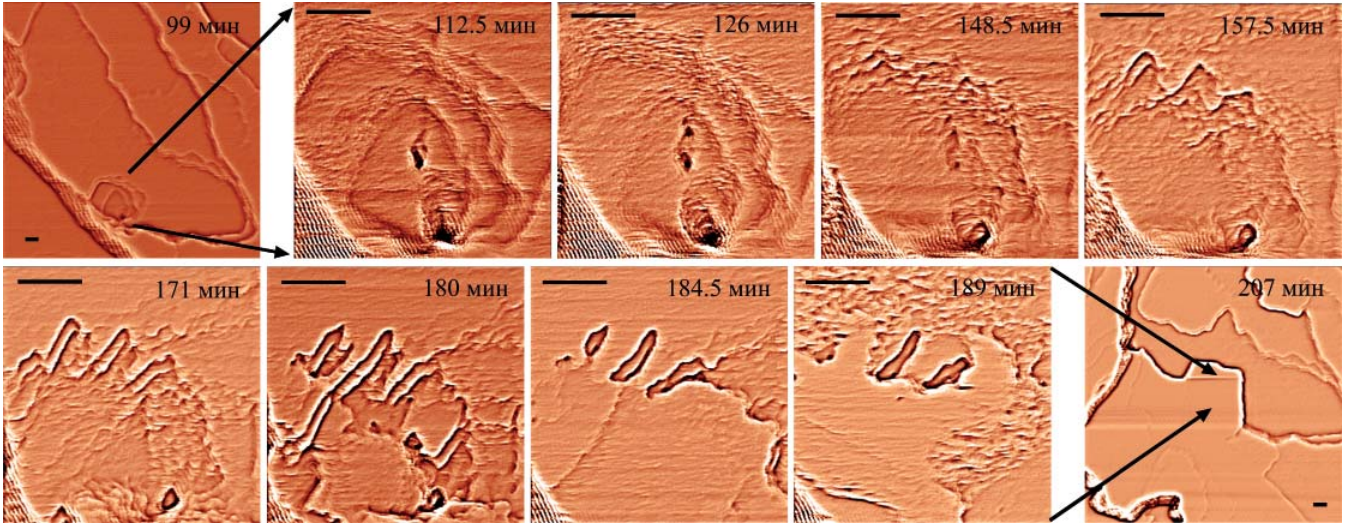


Рисунок 3.3. Наблюдение роста в центре дислокационной ямки в масштабе 4 мкм: вещество прикрепляется к краям ступеней, но не в точку выхода дислокации. На первом и последнем изображениях в масштабе 20 мкм показана одна и та же ямка до и после полной герметизации. Временные отметки обозначают интервалы от начала эксперимента. Масштабные линейки — 1 мкм.

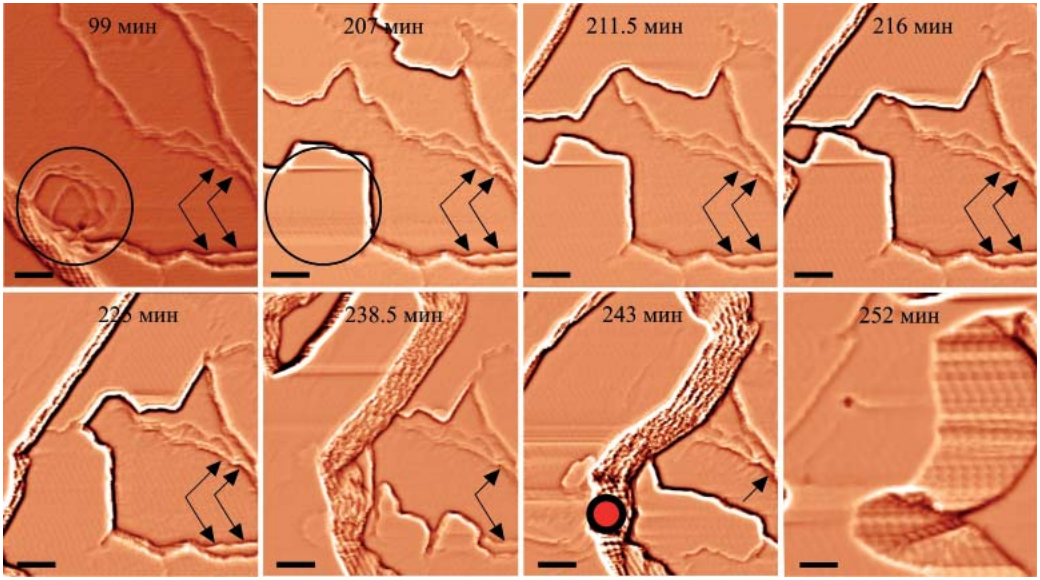


Рисунок 3.4. Центр ямки (отмечен окружностью на первом снимке) на винтовой дислокации, заросший без образования спирального холмика. В период зарастания, длившегося более 100 минут, и далее верхние ступени ямки (отмечены стрелками) не росли. Временные отметки обозначают интервалы от начала эксперимента. 243-я минута — крупная ступень тормозится и прогибается на препятствии, которым является точка выхода дислокации (показано белым кругом). 252-я минута — края крупной ступени смыкаются за препятствием. Масштабные линейки — 1 мкм.

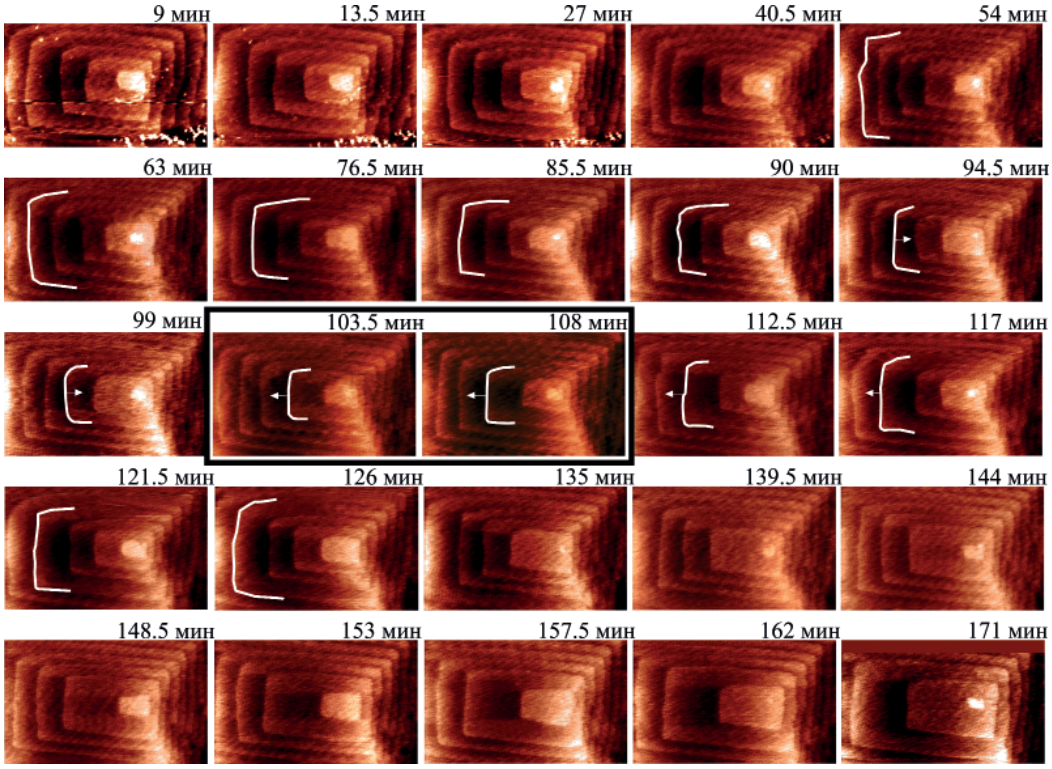


Рисунок 3.5. Растворение и последующий рост мономолекулярных ступеней одного и того же холмика — ростового аналога дислокационного источника Франка — Рида. Контур одной из ступеней отмечен белым цветом. Момент пересечения системой точки насыщения выделен прямоугольником. На снимках отмечено время от начала эксперимента. Размер изображений — 4×7 мкм.

этот механизм работает при низких пересыщениях. Но то, как ступень колеблется в тепловых флуктуациях, должно зависеть от первоначальной энергии ступени. Если две одинаковые дислокации в одно время генерируют по одиночной ступени одинаковой высоты, но одна из дислокаций наклонена под углом к свободной поверхности, то и первоначальная энергия испускаемой ею ступени будет отличаться (энергия дислокации, вычисляемая интегрированием по плоскости сдвига в воображаемом цилиндрическом объеме в структуре кристалла, будет другой). Если энергия отличается, то и характер колебаний ступени тоже меняется, и количество изломов в результате этих колебаний создается другое. Соответственно, форма и скорость ступени начнут отличаться, что приводит к анизотропии формы холмика.

Некоторые авторы отмечают, что чем ближе к равновесию, тем более полигональную форму имеют ступени дислокационных холмиков (Kuwahara, Uehara, 2008), что наблюдается на рис. 3.5. Анализ формы одних и тех же ступеней на протяжении всего эксперимента не позволяет утверждать о каких-либо различиях их формы при росте и растворении. Как рост, так и растворение сопровождаются образованием выпуклостей на передней части ступеней, а углы ступеней приобретают округлую, а в следующие моменты заостренную форму (на изображениях отмечены белым контуром). Существенное отличие состоит в том, что количество ступеней в области сканирования при росте меньше, чем при растворении. Это хорошо видно в нижней части рис. 3.5: несмотря на интенсивный рост, генерация новых замкнутых ступеней вершиной холмика затруднена. Это снова подводит к идее несимметричности роста и растворения.

Снятием координаты точек на контурах ступеней (через каждые 35 нм на верхней и нижней ступеньках и через каждые 43 нм слева и справа) для всех 40 изображений и обработкой этих данных получено графическое представление эксперимента, его фрагмент показан на рис. 3.6. Светлые участки слева — растворение, темные справа — рост. Расчеты по данным АСМ показали, что существуют активность роста (темные фрагменты) на левой светлой зоне растворения и редкая активность растворения (светлые детали) в то время, когда кристалл уже перешел к росту (рис. 3.6). Это свидетельствует о несимметричности процессов роста и растворения вблизи равновесия. Рост при растворении визуально заметен на соответствующем видео. Стоит отметить, что вокруг точки насыщения, как видно на

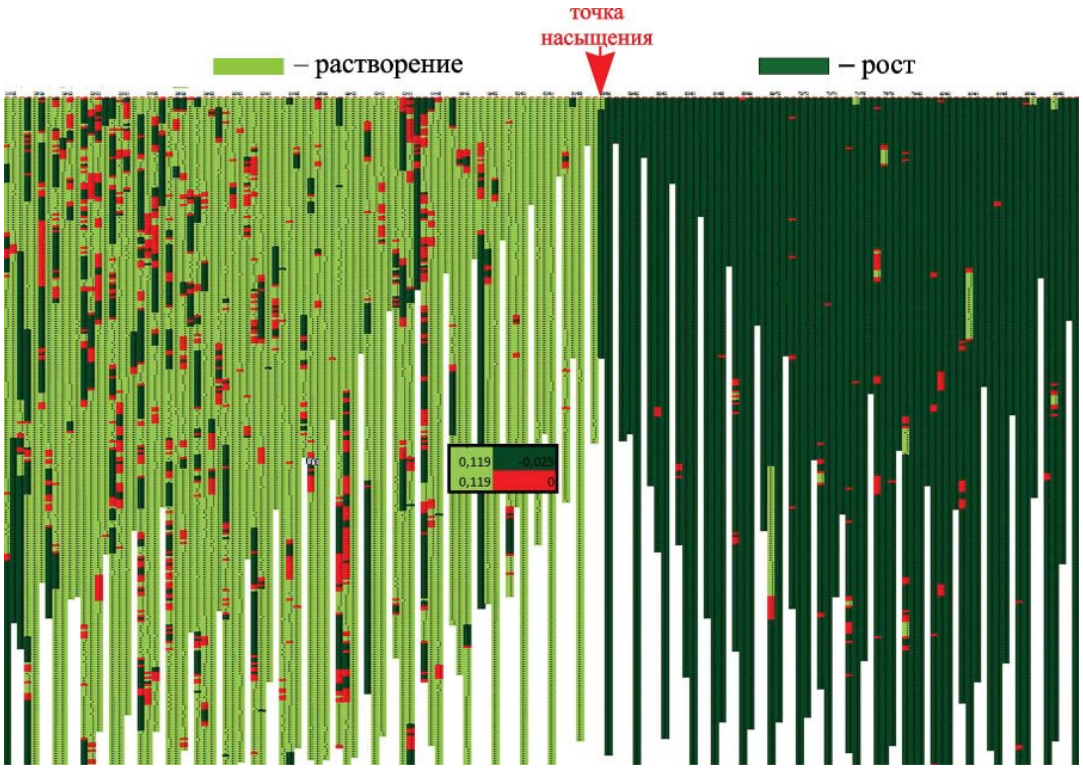


Рисунок 3.6. Фрагмент графического изображения перехода из растворения в рост через точку насыщения на ступенях одного и того же дислокационного холмика. В левой светлой зоне растворения видны зоны роста (темные) и области остановки (серые). В правой темной зоне роста обнаруживаются редкие области растворения (светлые) и остановки (серые). Цвета, присвоенные ячейкам, основаны на расчетах по данным АСМ (выноска в центре).

рис. 3.6, цвета четкие, т. е., вопреки ожиданиям, растворение и рост в точке насыщения не смешиваются.

Одновременный рост и растворение вблизи равновесия, зарегистрированные с помощью АСМ, впервые упоминаются Д. Коннертом с соавторами (Konnert et al., 1994).

Что делает возможным рост при растворении вблизи равновесия? Если край ступени растворился, это означает, что концентрация вещества в растворе над ступенью локально увеличилась. Поскольку состояние близ равновесия характеризуется слабыми выравнивающими потоками, такое локальное увеличение концентрации вещества может быть реализовано за счет единичного акта роста на той же или соседней ступени.

По рис. 3.6 видно, что иногда ростовая активность протекает на очень узких участках, т. е. масштаб флуктуации в этом случае составляет около 43 нм. Но чаще в данном эксперименте наблюдался рост одного из крупных сегментов на растворяющейся ступени. Масштаб флуктуации в этих случаях составляет 1—2 мкм.

Почему во время роста на наноуровне почти не происходит растворения? Во время роста вещество не может присоединиться к поверхности с избытком, так чтобы возникло недосыщение, потому что вещества у поверхности просто нет. С этой точки зрения рост и растворение также выглядят как существенно неэквивалентные процессы.

Средняя тангенциальная скорость для данного эксперимента представлена на рис. 3.7. Видно, что рост и растворение неэквивалентны по кинетике. Рост не имеет таких больших колебаний, как растворение. Сразу после прохождения точки насыщения скорость роста оказывается в два раза интенсивнее скорости растворения. Такое различие в их поведении часто объясняют тем, что растворение может происходить элементарными единицами, тогда как рост происходит кластерами, что приводит к более быстрому продвижению краев ступеней в процессе роста. Однако диоксидин растет и растворяется молекулами, в его растворе нет кластеров. Таким образом, более интенсивный, чем растворение, рост в эксперименте нельзя объяснить различием размеров участвующих в этих процессах строительных единиц. Возможное объяснение скачка роста состоит в том, что вещество, избыток которого скопился в растворе над участком поверхности в результате часового растворения, после прохождения точки насыщения прикрепилось массово. Явления, вызванные локальными термодинамическими флуктуациями столь малых, в не-

сколько микрометров, масштабов, могут быть зарегистрированы только путем прямых АСМ-наблюдений.

Флуктуации скорости были отложены на графиках вверх и вниз от каждой точки в виде конфиденциального интервала (рис. 3.7).

Как видно из графика, флуктуации скорости растворения в начале эксперимента велики и лишь ближе к точке насыщения их интенсивность снижается. Для роста характерны меньшие по значениям флуктуации, ведущие себя противоположным образом: они наибольшие при приближении к точке насыщения и наименьшие после 140-й минуты эксперимента: к концу эксперимента система приближается к устойчивому, почти стационарному состоянию. Таким образом, кинетически рост и растворение в наномасштабе также нельзя назвать обратно симметричными и эквивалентными.

Обнаруженный рост при растворении и растворение при росте (рис. 3.6) являются отклонениями, т. е. флуктуациями. Поэтому они были нанесены на график как дополнительные флуктуации к собственным флуктуациям роста и растворения. Единичные акты роста во время общего растворения кристалла были добавлены сверху к флуктуациям растворения слева (темная зона расширения верхней границы флуктуаций слева на рис. 3.7). Растворение во время роста было добавлено снизу к собственным колебаниям роста (небольшое темное расширение нижней границы флуктуаций справа на рис. 3.7). Как видно, в общую картину такие добавки не внесли большого изменения: растворение и без них имеет большие флуктуации.

Экспериментальные работы часто представляют скорости роста и растворения, объединенные в одном графике, как, например, у А. Люттге или Д. Шотта с соавторами (Luttge, 2006; Schott et al., 2012). Во многих случаях в таких работах нет данных о точке насыщения, поскольку очень часто они представляют собой составные графики, содержащие результаты нескольких разных экспериментов, включая литературные данные. Несмотря на отсутствие полных литературных аналогий, общая тенденция графика на рис. 3.7 соответствует тенденции уравнения (22б) для растворения на дислокациях из работы П. Дав и Н. Хана (Dove, Han, 2007).

Следующим шагом было вычисление расстояний между ступенями вдоль по множеству линий — через каждые 35 нм — и построение графиков среднего расстояния между ступенями и его флуктуаций (рис. 3.8, б). Это позволило получить среднюю нормальную скорость с шагом 4.5 минут (рис. 3.8, а).

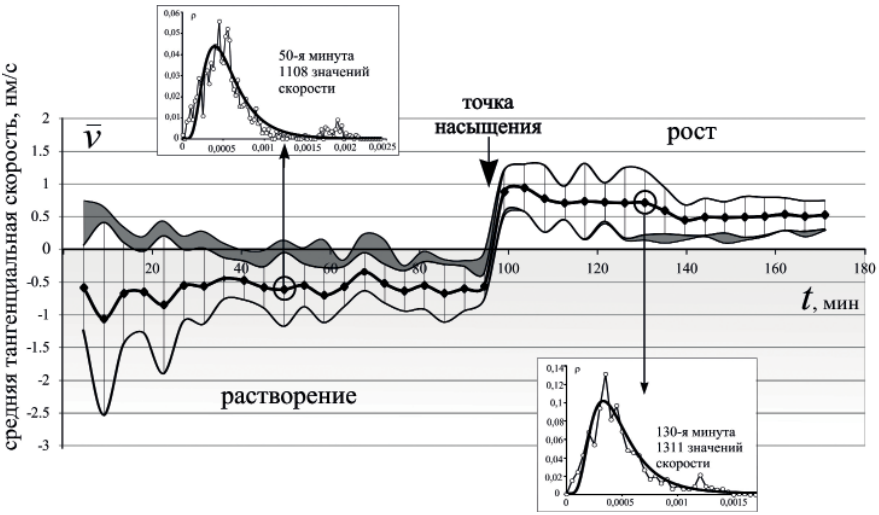


Рисунок 3.7. Средняя тангенциальная скорость мономолекулярных ступеней на холмике Франка — Рида при переходе от растворения (слева) к росту (справа) через точку насыщения. Каждая точка на графике является результатом обработки множества значений скорости, всего их количество на графике около 60 тыс. От каждой точки вверх и вниз отложены флуктуации скорости. Темные расширения флуктуаций слева и справа — добавки, вносимые обнаруженными актами роста при общем растворении и актами растворения при росте.

Нормальная скорость также не обратно симметрична по обе стороны от точки насыщения. Флуктуации нормальной скорости для растворения и для роста также значительно отличаются по характеру. На рис. 3.9 показаны три профиля одного холмика: за час до точки насыщения, перед растворением (белый профиль), в точке максимального растворения (серый профиль) и через час роста (черный профиль). Таким образом, кинетически рост и растворение в нормальном направлении также не обратно симметричны, т. е. необратимы.

Формально любой неравновесный процесс по определению необратим. Для того чтобы процесс был обратимым, он должен быть столь медленным, чтобы его можно было рассматривать как непрерывный ряд равновесных состояний, т. е. он должен быть медленным по сравнению с процессами установления термодинамического равновесия в данной системе. В данной работе вывод о необратимости делается на основании АСМ-данных по скорости нормального роста

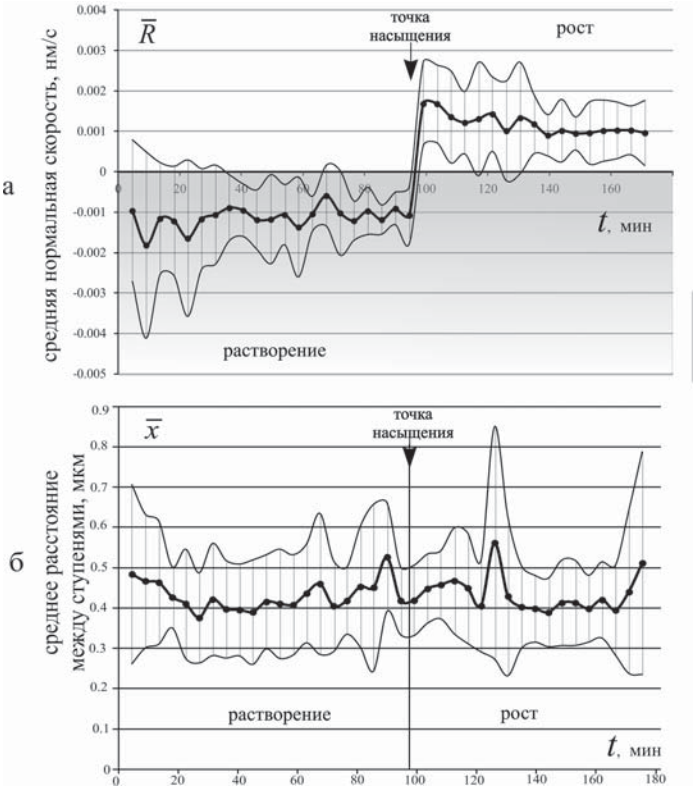


Рисунок 3.8. Графики средней нормальной скорости и ее флуктуаций (а) и среднего расстояния между ступенями с флуктуациями (б) при переходе от растворения к росту через точку насыщения.

Рисунок 3.9. Три профиля одного холмика по данным АСМ: за час до точки насыщения перед растворением (белый профиль), в точке максимального растворения (серый профиль) и через час роста (черный профиль).

(рис. 3.8, а), которые составляют ничтожные модульные средние значения — 0.001 нм/с. Это и тот факт, что в эксперименте произошел переход через точку насыщения, позволяет применять понятие «обратимость/необратимость».

3.1.3. Оценка влияния диффузии и конвекции

Диффузию создает беспорядочное движение элементарных (наименьших для конкретной системы) частиц из-за их термической активации. В диффузионном слое вокруг кристалла толщиной δ происходит такое беспорядочное движение и в результате процесс выравнивания концентрации, который для трехмерной системы обозначается оператором набла ∇C. Для процесса выравнивания концентрации не требуется действия какой-либо силы. Но если есть еще сила, под действием которой частицы двигаются, тогда к собственному диффузионному потоку добавляется поток, создаваемый такой силой, равной градиенту соответствующего потенциала. Так, испарение в ячейке АСМ стимулирует градиент, который условно можно обозначить ∇I (рис. 3.10). Конвекцию, которая неизбежно присутствует в системе, определим как градиент ∇K. Но лимитирующими поверхностные процессы в области малых скоростей градиентами будут те, которые создаются в результате переизбытка и недостатка вещества вблизи самой поверхности (рис. 3.10, значки ∇Rd *и* ∇Rg в выносках*)*, в масштабах, гораздо меньших толщины диффузионного слоя. Для послойного роста важным является также поток, создаваемый поверхностной миграцией как в случае роста, так и в случае растворения (значок *Mxy* в выносках на рис. 3.10).

Поток пропорционален его скорости и концентрации, скорость перемещения молекул связана с действующей силой, равной градиенту потенциала через коэффициент D/kT. Таким образом, первое уравнение Фика для потока при росте и растворении для трех измерений принимает вид:

$$J = J_D + J_I + J_K + \boldsymbol{J_R} + \boldsymbol{J_M} =$$

$$= -D\left(\nabla C(x,y,z,t) + \frac{C(x,y,z,t)\nabla I}{kT} + \frac{C(x,y,z,t)\nabla K}{kT}\right) +$$

$$+ \boldsymbol{D_{d,g}}\frac{\boldsymbol{C(x,y,z,t)\nabla R}}{\boldsymbol{kT}} + \boldsymbol{J_M}, \qquad (3.1)$$

где J_D, J_I, J_K — потоки, создаваемые диффузией в слое, испарением и конвекцией, J_R и J_M — потоки, создаваемые процессами непосредственно *у* и *на* поверхности — ростом-растворением и поверхностной миграцией, t — время, k — постоянная Больцмана, T — температура, ∇ — оператор набла, D — коэффициент диффузии, $D_{d,g}$ — коэффициент диффузии непосредственно у грани, разный для роста и для растворения (увеличение концентрации уменьшает длину свободного пробега и приводит к более частным соударениям, уменьшая коэффициент диффузии). Первые три слагаемых в уравнении (3.1) для слабого растворения и следующего за ним слабого роста практически одинаковы, это относится даже к конвекции, несмотря на то, что направление конвекционных потоков при росте и растворении разное. В уравнении перед первым, третьим, четвертым и пятым слагаемыми не поставлены знаки ±, но понятно, что при росте и растворении потоки идут в противоположных направлениях. Равенство по моду-

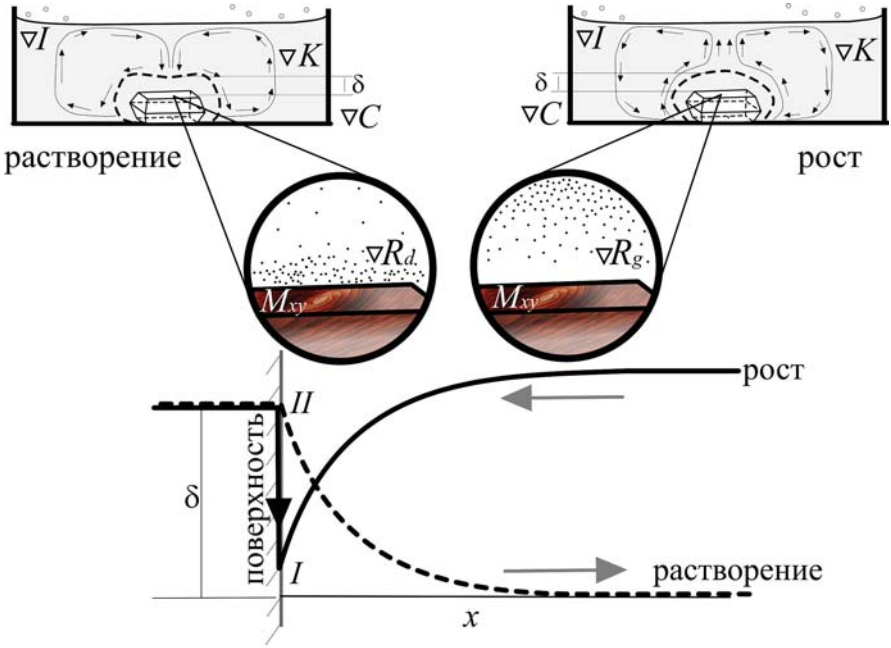


Рисунок 3.10. Объяснение роли градиента основного потенциала, лимитирующего процесс послойного роста и растворения вблизи равновесия. Внизу показаны соответствующие двум процессам профили концентрации у поверхности.

лю первых трех слагаемых обеспечивается малыми концентрациями, а также одинаковым как по характеру, так и по значениям испарением для обоих случаев (рис. 2.30 раздела 2.5.2 главы 2) и одинаковым и очень малым значением вязкости (рис. 2.6 раздела 2.2.2 главы 2). Малая вязкость делает большим коэффициент диффузии, это видно из следующего выражения:

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu r}, \tag{3.2}$$

где D — коэффициент диффузии, μ — вязкость, r — радиус молекулы в растворе.

Конвекционные потоки в случае растворения утекают от грани, поднимаются к поверхности раствора, захватывают избыток вещества, сформировавшийся из-за испарения, и затем опускаются с боков к кристаллу. В случае роста обедненный раствор, скопившийся на дне, поднимается к свободной поверхности жидкости, захватывает избыток вещества, заготовленный испарением, и вновь опускается на грань кристалла. Если посмотреть на нормальные скорости в эксперименте (рис. 3.8), то, несмотря на их разное поведение и скачок роста в начале, установившееся значение скорости и для роста, и для растворения симметрично — примерно 0.001 нм/с, т. е. конвекция не имеет большого влияния в этих двух процессах и глобальные приток и отток вещества в результате конвекции одинаковые. Таким образом, процессы быстрой объемной диффузии, слабого испарения и конвекции не лимитируют наблюдаемые в данном эксперименте с помощью АСМ процессы. Значение имеют лишь выделенные жирным в уравнении (3.1) два последних слагаемых, т. е. рост в растворе данного вещества при низких скоростях и концентрациях, как и ожидалось, происходит в кинетическом режиме. За градиенты ∇R в предпоследнем слагаемом ответственны переизбыток вещества ∇Rd вследствие растворения и истощение вещества ∇Rg над гранью кристалла вследствие роста. Можно предположить, что эти слагаемые для роста и растворения отличаются незначительно: при растворении меньше коэффициент диффузии, но одновременно большая концентрация у поверхности, что при перемножении уравновешивает друг друга. Однако диффузия у самой поверхности действительно влияет в обоих процессах. Она не успевает отводить вещество при растворении, о чем говорит разная глубина волн растворения на рис. 3.2 раздела 3.1.1, скачок скорости в начале роста в результате массового присоединения вещества на

рис. 3.7 раздела 3.1.2, а также значительные флуктуации при растворении. Эта близповерхностная диффузия не справляется также при росте: на рис. 3.8 раздела 3.1.2 видно, что после скачка скорость роста снижается неравномерно в течение 40 минут, имея нестабильные флуктуации, пока не выходит на плато, когда испарение начинает уравновешивать снижение скорости.

Факторы, вызывающие градиенты ∇Rg и ∇Rd, работают вблизи грани на расстоянии, много меньше толщины диффузионного слоя, который (по Bredikhin et al., 1987) при условии независимости от горизонтальной координаты можно рассчитать как:

$$\delta \sim \left(\frac{\mu^{2/3} D^{7/3}}{g \frac{\rho}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho_0}{\partial C} \right) R} \right), \tag{3.3}$$

где D — коэффициент диффузии в объеме, μ — вязкость, g — ускорение свободного падения, ρ *и* ρ_0 — плотность кристалла и раствора, C — концентрация, R — скорость нормального роста. В рассматриваемом эксперименте учитывать координату при расчете толщины диффузионного слоя не обязательно, так как рост и растворение происходят на тех же ступенях одного холмика. С учетом очень малой нормальной скорости роста, стоящей в знаменателе, и очень большого коэффициента диффузии D оценка толщины диффузионного слоя дает большое значение — первые единицы миллиметров. Отсутствие в растворах диоксидина и при росте, и при растворении кластеров (рис. 2.7 раздела 2.2.2 главы 2), а также равенство входящих в уравнение (3.3) параметров свидетельствуют об одинаковой толщине диффузионного слоя для растворения и следующего за ним роста, что отражено на рис. 3.10.

В последнем слагаемом уравнения (3.1) заложен отмеченный на рис. 3.10 параметр *Mxy*, отвечающий за двумерную диффузию по поверхности до встраивания во время роста и до десорбции при растворении.

Непосредственное присоединение вещества при росте проходит следующие стадии:

1) присоединение к поверхности (адсорбция);

2) десорбция, вероятность которой обратно пропорциональна времени жизни до десорбции, которое, в свою очередь, пропорционально энергии адсорбции и частоте тепловых колебаний;

3) миграция по поверхности, если частица осталась, то происходит двумерная диффузия молекулы к ступени;

4) адсорбция к краю ступени;

5) одномерная диффузия вдоль ступени к излому;

6) присоединение у излома с установлением основных связей.

В случае растворения градиент, за который отвечает параметр *Mxy,* крайне мал, но он все же есть, так как отрыв вещества при растворении проходит следующие стадии (Сангвал, 1990):

1) появление у поверхности реагирующих ионов или молекул растворителя;

2) их захват и миграция по поверхности;

3) образование с их помощью поверхностного комплекса;

4) адсорбция поверхностного комплекса поверхностью;

5) образование активированного комплекса и его адсорбция;

6) диссоциация активированного комплекса на продукты реакции;

7) адсорбция продуктов реакции поверхностью;

8) десорбция конечных продуктов реакции;

9) диффузия десорбированных продуктов в травитель.

Можно предположить, что для диоксидина как для молекулярного вещества с немалой массой молекулы — 222.2 атомных единицы массы $3.69 \cdot 10^{-22}$ г, также являющегося кристаллогидратом, из-за задержек по причине установления связей с молекулами воды поверхностная миграция во время роста не играет столь большой роли.

Таким образом, для эксперимента по переходу от слабого растворения к слабому росту через точку насыщения, проведенного с помощью АСМ в растворе диоксидина, имеющем низкую вязкость, малую растворимость и отсутствие кластеров, такие физические факторы, как объемная диффузия, испарение и конвекция, не играют роли при регистрации процессов послойного роста и растворения. Факторами, лимитирующими зарегистрированные процессы послойного роста и растворения, являются только те, действие которых происходит в непосредственной близости от поверхности и на самой поверхности, т. е. согласно кинетическому механизму роста. Влияние этих факторов не является принципиально разным для слабого роста и слабого растворения, но с учетом крайне близких в этих двух процессах значений концентрации раствора является единственной физической причиной установленных в эксперименте различий в по-

ведении и нессиметричности кинетических характеристик роста и растворения. Это позволяет делать вывод о необратимости процессов роста и растворения в наномасштабе. Другие типы кристаллов, растущие из растворов с большей вязкостью и растворимостью и образующие кластеры, тем более должны демонстрировать несимметричность и необратимость роста и растворения в наномасштабе.

3.1.4. Переход от растворения к росту через точку насыщения. Выводы

Таким образом, вопросы, поставленные в пункте 3.1, получили свои ответы и уточнения:

• Прямые наблюдения процессов движения мономолекулярных ступеней с помощью АСМ показали, что технически во время роста вещество не всегда встраивается именно в те места на поверхности, откуда оно уходило при растворении. При растворении полые зародыши образуются в первую очередь на дефектах. При переходе в рост имеет значение, на каком дефекте происходило растворение: точечные дефекты, включения, иногда даже краевые дислокации, могут уйти в результате растворения и центр растворения уже не будет напряженным участком с повышенным химическим потенциалом. Если растворение проходило на винтовых дислокациях, которые могут тянуться через весь кристалл, вещество никогда не будет встраиваться в центр ямки, образованной на таких дефектах. Вещество с трудом прикрепляется и к вершине дислокационного холмика в самом начале роста, что затрудняет образование новых витков и ступеней на вершине сразу после пересечения системой точки насыщения.

• Ступенчато-волновой механизм растворения реальных кристаллов на скрытых дефектах, несмотря на теоретически предсказанную глубину ступеней, равную элементарной единице, характерной для данного вещества, даже вблизи точки насыщения может реализовываться разной глубиной ступеней — самой глубокой в начале и наименьшей ближе к состоянию насыщения.

• При растворении, близком к равновесному, в отличие от роста, могут образовываться пучки узких и неглубоких областей растворения, удлиняющиеся в определенном кристаллографическом направлении. Их форма обусловлена суперпозицией векторов травления, характерных для грани данной сингонии и данного вещества и векторов распространения конкретных ступеней.

• Замкнутые ступени полигонального дислокационного холмика на грани молекулярного кристалла вблизи точки насыщения не обнаруживают ни существенных отличий, ни полной идентичности их формы при растворении и последующем росте. Ровные края ступеней могут локально искривляться, а прямые углы ступеней могут становиться заостренными/закругленными как при слабом росте, так и при слабом растворении.

• Момент перехода от растворения к росту на дислокационной ямке на грани диоксидина не характеризуется «остановкой», т. е. визуальным равновесием: внешние ступени ямки уже начинали расти, а центр ямки еще растворялся. В момент перехода от растворения к росту на дислокационном холмике на грани диоксидина также нет остановки, хотя в этом случае «остановка» вероятна в интервале 4.5 минут между сканированиями. Остановка взята в кавычки, так как строго физически равновесие означает не отсутствие процессов, а равенство количества присоединений и отрывов.

• Предположения об одновременном росте/растворении в переходной зоне в области точки насыщения и о чистом растворении и чистом росте вдали от точки насыщения не оправдались. Данные АСМ показывают, что на относительном удалении от точки насыщения регистрируются заметные акты роста в течение общего растворения и единичные акты растворения во время общего роста. Переход от зоны роста к зоне растворения вблизи точки насыщения, напротив, характеризуется чистыми процессами, что может быть связано с достигнутой равномерностью распределения вещества в связи с его достаточным количеством в непосредственной близости от поверхности грани.

• Предположение о визуальной симметрии тангенциальной и нормальной скоростей слабого роста и слабого растворения и об их модульной эквивалентности на равном расстоянии от точки насыщения даже для участка элементарной ступени в маловязком растворе не подтвердилось. Средняя скорость значительно изменяется сама и имеет большие и нестабильные флуктуации, которые снижаются лишь вблизи точки насыщения. Напротив, график скорости роста сначала испытывает скачок, затем монотонно снижается, характеризуясь на отдалении от точки насыщения небольшими и постоянными флуктуациями. Аналогичные выводы о неэквивалентности процессов для нормальной скорости подтверждаются прямыми замерами, поскольку холмик при росте в течение часа после перехода точки на-

сыщения не восстановил свой контур, который он имел в начале растворения за час до достижения точки насыщения.

• Анализ приборного влияния на результаты эксперимента (раздел 2.6.2 главы 2) с учетом действия иглы, перемешивания раствора сканирующим блоком и нагревающего воздействия лазера выводам о необратимости (несимметричности) процессов роста/растворения не противоречит.

3.2. Динамика и кинетика послойного роста и растворения без механического воздействия

3.2.1. Рост мономолекулярных ступеней на винтовых дислокациях

Для корректности выводов о влиянии механических факторов на кинетику процессов и морфологию поверхности кристаллов необходимо сравнивать такие эксперименты с экспериментами без какого-либо воздействия. Для оценки последствий царапания вершины дислокационного холмика с мономолекулярными ступенями нужно представлять, как растут схожие холмики без царапин (Piskunova, 2018b). В предыдущем разделе вторая половина эксперимента была посвящена самому началу роста без какого-либо воздействия на полигональных ступенях дислокационного холмика. Его ступени после перехода к росту не меняли своей формы и не отклонялись от направлений, которые диктуются общей формой холмика. На рис. 3.11 приведен график средней тангенциальной скорости и ее флуктуаций для данного эксперимента.

Случайные возрастания флуктуаций в этом эксперименте затухают, что согласуется с описанием Н. Пригожиным устойчивого неравновесного состояния (Пригожин, Кондепуди, 2002).

Из вершины холмика на рис. 3.11 испускаются замкнутые ступени, так как он образован на двух дислокациях противоположных знаков (спирали закручиваются навстречу друг другу, и, по Франку, при условии, что расстояние между дислокациями больше радиуса критического зародыша, их ступени будут сливаться).

Когда холмик образован на дислокациях одного знака (закручивание спирали в одну сторону), то в зависимости от условий роста и формы холмика картина может быть разная. Например, ступени могут продвигаться парами (рис. 3.12, а) или отдельно, но на холмике

вытянутой формы в местах перегибов образуется рисунок «косичка» (рис. 3.12, б). Считается также, что такую разницу во взаимном расположении ступеней может вызывать расстояние между выходами винтовых дислокаций (Блецкан, 1979): если оно меньше $2\pi r_c$, где r_c — радиус критического зародыша (в случае диоксидина — радиуса молекулы), то ступени будут двигаться парами, если больше $2\pi r_c$ — выглядеть как на рис. 3.12, б.

В следующем эксперименте без воздействия показан рост холмика, ступени которого на перегибах образуют «косичку» (рис. 3.13). Его вершина содержит выходы двух дислокаций одного знака.

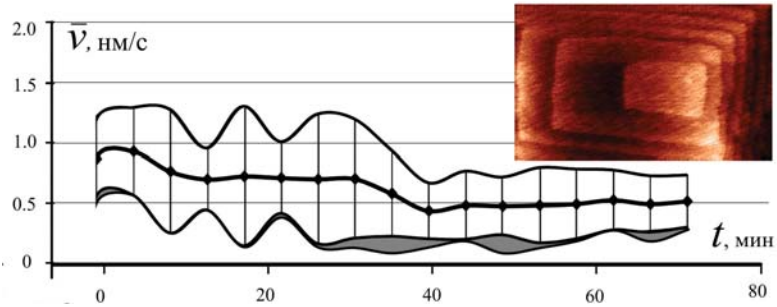


Рисунок 3.11. Средняя тангенциальная скорость мономолекулярных ступеней и ее флуктуации (отложены вверх-вниз в каждой точке) для роста на дислокационном холмике Франка — Рида сразу после перехода точки насыщения. Использовано 7 300 значений скорости. Темные расширения нижней границы флуктуаций — добавка, вносимая актами растворения во время роста.

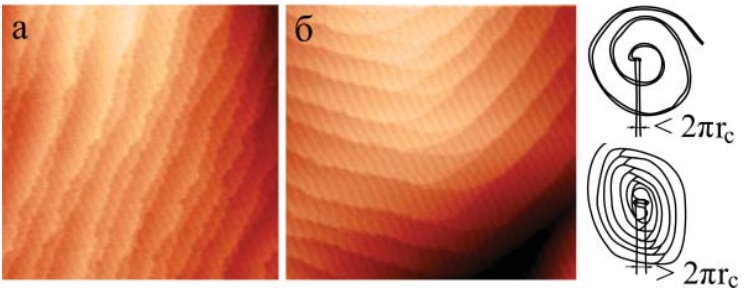


Рисунок 3.12. Мономолекулярные ступени, испущенные двумя расположенными рядом дислокациями одного знака (закручивание спиралей в одну сторону). Ступени могут продвигаться парами (а) или отдельно, но на холмике вытянутой формы в местах перегибов образуется рисунок «косичка» (б).

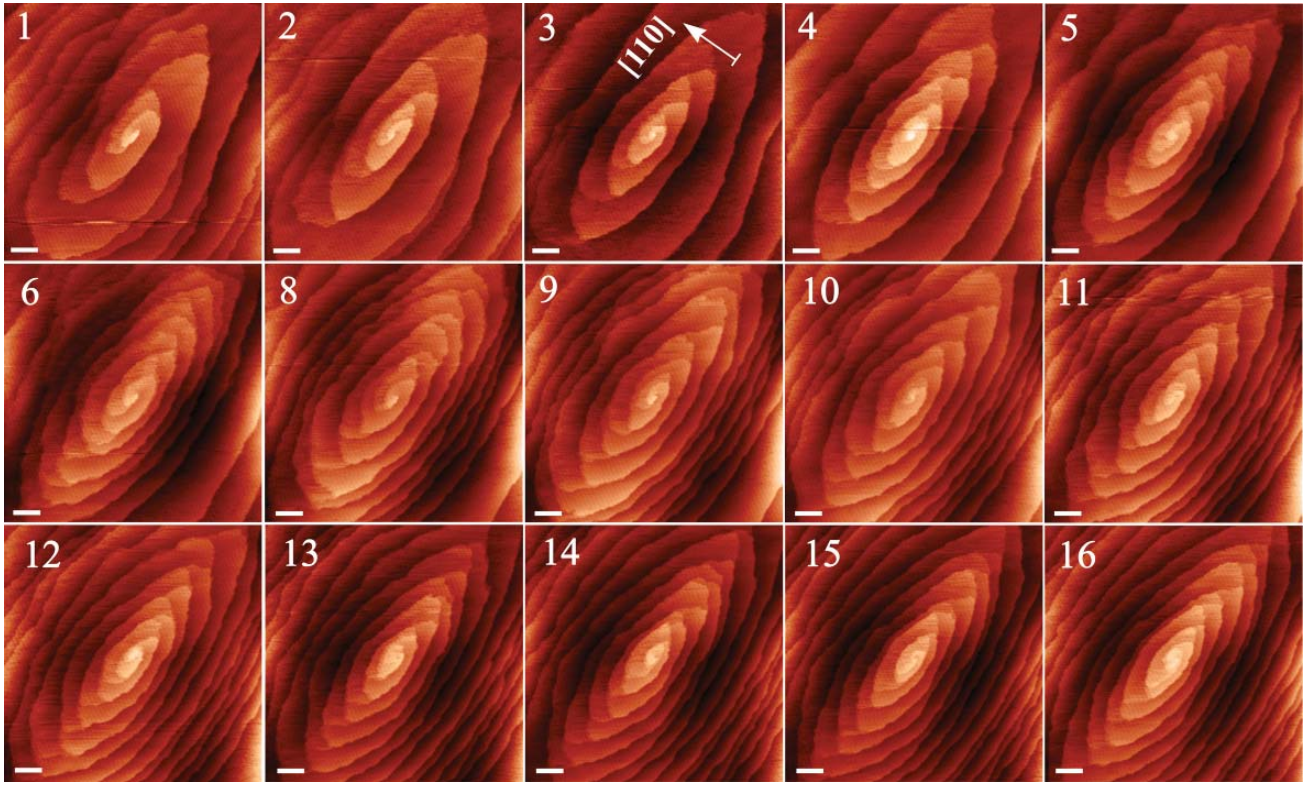


Рисунок 3.13. Рост без какого-либо воздействия на холмике, образованном двумя дислокациями одного знака. Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты. Масштабные линейки — 1 мкм.

Видно, что ступени такого холмика даже при росте без всякого воздействия не выглядят в таком масштабе идеальными, они могут взаимно влиять друг на друга, оттягивая питание, в результате части некоторых ступеней могут временно выдвигаться вперед, но затем профили ступеней снова выравниваются. Вначале на участке сканирования на одном склоне холмика помещается только восемь ступеней, тогда как через 70 минут на этом же участке двигаются уже 16 ступеней. Тем не менее за время наблюдения холмик в целом сохранил форму ступеней и направление их распространения. График средней тангенциальной скорости и ее флуктуаций для данного эксперимента представлен на рис. 3.14. Колебания скорости связаны с описанным выше взаимным влиянием ступеней на сложном холмике, образованном на двух дислокациях.

Еще более сложный холмик наблюдался в следующем эксперименте без воздействия (рис. 3.15). На его примере хорошо видно, как происходит слияние ступеней от противозакрученных спиралей на холмиках Франка — Рида.

Холмик на рис. 3.15 образован множеством дислокаций:

— пучком из семи дислокаций, отмеченных на рис. 3.16 значком «1», испускающих ступени, закрученные по часовой стрелке;

— пучком из двух дислокаций, отмеченных значком «2», испускающих ступени, закрученные против часовой стрелки;

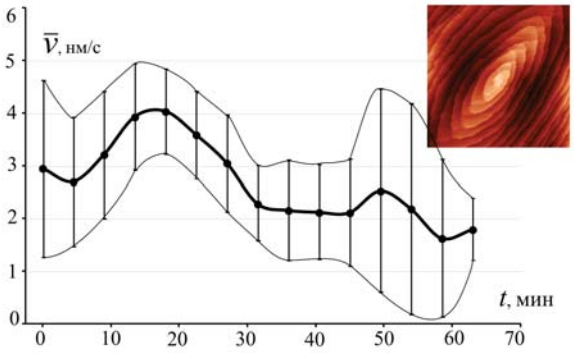


Рисунок 3.14. Средняя тангенциальная скорость мономолекулярных ступеней и ее флуктуации (отложены вверх-вниз в каждой точке) для роста в эксперименте с рис. 3.13. Использовано более 3 тыс. значений скорости. Колебания связаны с взаимным влиянием ступеней на сложном холмике, образованном на двух дислокациях.

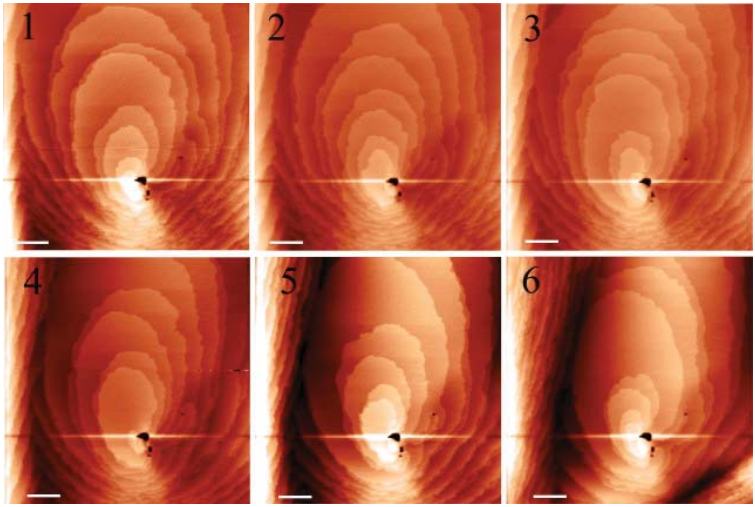


Рисунок 3.15. Рост мономолекулярных ступеней сложного холмика. Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты. Масштабные линейки — 2 мкм.

— пучком из минимум пяти дислокаций, испускающих ступени, закрученные против часовой стрелки (значок «3»);

— пучком из трех дислокаций (значок «4»), испускающих ступени, закрученные против часовой стрелки.

Белой стрелкой на рис. 3.16 показано место, где ступени от разных дислокаций на некотором расстоянии сливаются в одну ступень. Несмотря на такое сложное строение и большие скорости, холмик сохраняет форму за все время наблюдения.

На вершине холмика видны крупные отверстия, своим происхождением они обязаны множеству одиночных выходов дислокационных источников одного знака.

Точку выхода канала одиночной простой дислокации (вектор Бюргерса равен одному межслоевому расстоянию) на вершине свежего холмика можно и не заметить на изображении АСМ, так как в это время канал представляет собой тонкий капилляр. Но если понаблюдать за холмиком некоторое время, то место его выхода на поверхность элементарная ступень во время роста обойдет множество раз, ширина канала может достичь десятков нанометров в зависимости от типа вещества и скорости роста. Если выходов дислокаций много и они расположены друг от друга на некотором расстоянии

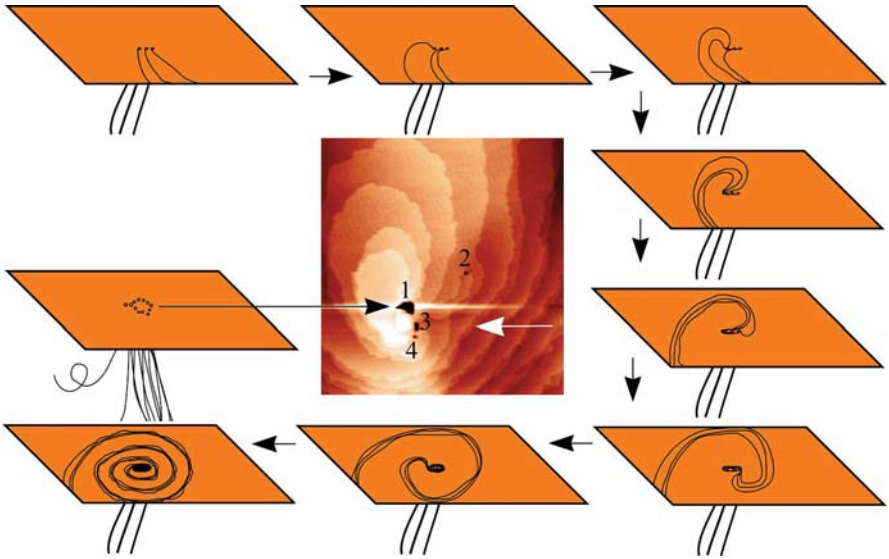


Рисунок 3.16. Схема образования крупного отверстия при обходе ступенями всех выходов в пучке дислокаций. В центре: 1 — отверстие от пучка из семи дислокаций, закручивающих ступени по часовой стрелке; 2 — отверстие от двух дислокаций (против часовой стрелки); 3 — отверстие пучка из пяти дислокаций (против часовой стрелки); 4 — круглое отверстие от трех дислокаций, закручивающих ступени против часовой стрелки. Белой стрелкой показано место слияния ступеней.

(но не больше $2\pi r_c$, где r_c — радиус критического зародыша), то испускаемые ими ступени виток за витком обходят выходы всех дислокаций по внешнему периметру, со временем формируя крупное отверстие (рис. 3.16). Такой холмик, как на рис. 3.15, образован именно на множестве дислокаций, расположенных рядом, он не обязан своим происхождением крупному сдвигу, когда образуются дислокации с большим вектором Бюргерса. Об этом свидетельствуют сформированные по схеме (рис. 3.16) крупные отверстия на его вершине и элементарная высота ступеней.

Графики средней тангенциальной скорости и ее флуктуаций на дислокационном холмике рис. 3.15 показаны на рис. 3.17.

Так как распределения по скоростям получались бимодальные, то данные были разделены на две части: для «верхних» ступеней, испускаемых более активной дислокацией в верхней части окна сканирования (дислокация «1» на рис. 3.16), и для тех, движение которых

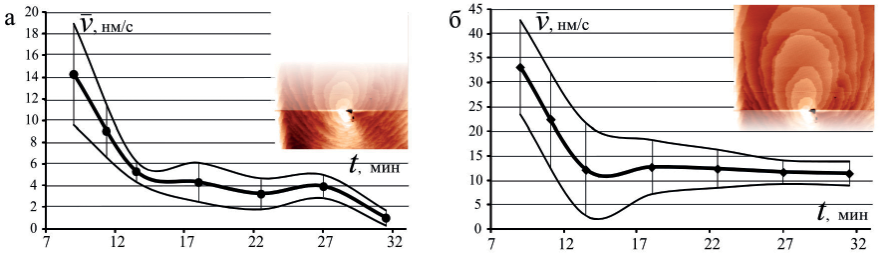


Рисунок 3.17. Средняя тангенциальная скорость мономолекулярных ступеней на сложном холмике (рис. 3.15) и ее флуктуации (отложены вверх-вниз в каждой точке): а — для нижних ступеней, б — для верхних ступеней. Графики построены по более чем 3500 значениям скорости.

происходит внизу окна сканирования — «нижних» ступеней. На графиках видно снижение скорости и, несмотря на интенсивный рост, наблюдаются плавные флуктуации, которые для нижних ступеней составляют совсем малые значения.

Наблюдения за ростом дислокационных холмиков разного типа с мономолекулярными ступенями показывают, что холмики сохраняют первоначальную форму, хотя в зависимости от условий роста плотность ступеней, составляющих холмик, может меняться.

Так, на рис. 3.18 показан простой холмик с одиночной мономолекулярной полигональной ступенью, закрученной по часовой стрелке, который в течение 117 минут наблюдения уменьшил плотность витков, но сохранил свои очертания. Полигональность свойственна холмикам при низких пересыщениях, но в конце наблюдения скорость увеличилась, и, очевидно, увеличились ее флуктуации, поэтому вершина холмика стала отрисовываться недостаточно хорошо (25 и 26-й снимки на рис. 3.18).

На следующем рис. (3.19) показан холмик, образованный двумя винтовыми дислокациями, их мономолекулярные ступени закручиваются против часовой стрелки. Как видно, холмик сохраняет свою форму в течение роста. На холмик снизу нарастают чужие ступени (снимки 10—15 на рис. 3.19). Когда холмик полностью погрузился под эти ступени, его дислокационный выход (отмечен кружком на рис. 3.19 (18)) транслировался сквозь 12 мономолекулярных слоев. На рис. 3.20 показан участок поверхности размером 10×9 мкм^2, на котором растет множество винтовых холмиков, все их ступени закручиваются против часовой стрелки. В левой части изображений видна

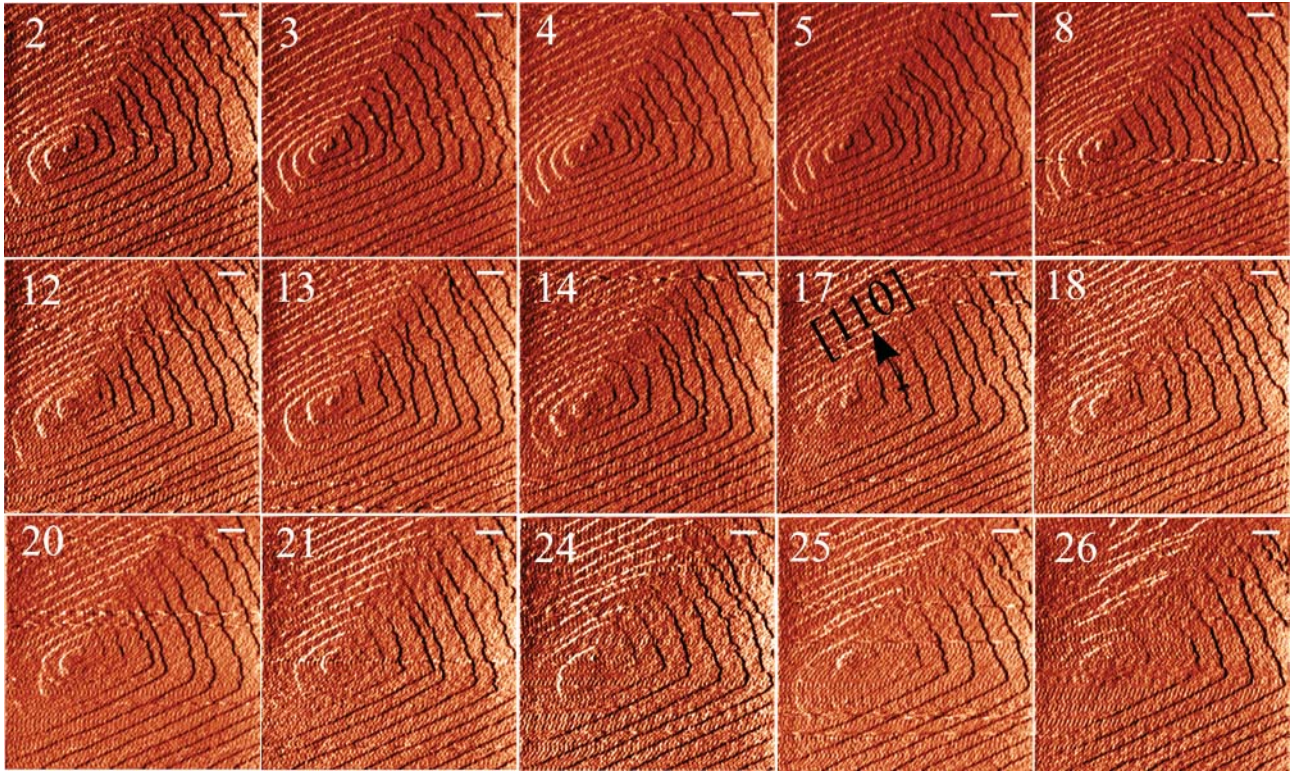


Рисунок 3.18. Рост полигонального холмика на винтовой дислокации (вектор Бюргерса равен 1) с винтовой ступенью мономолекулярной высоты, закрученной по часовой стрелке. Масштабная линейка — 500 нм. Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты, общее время наблюдения — 117 минут.

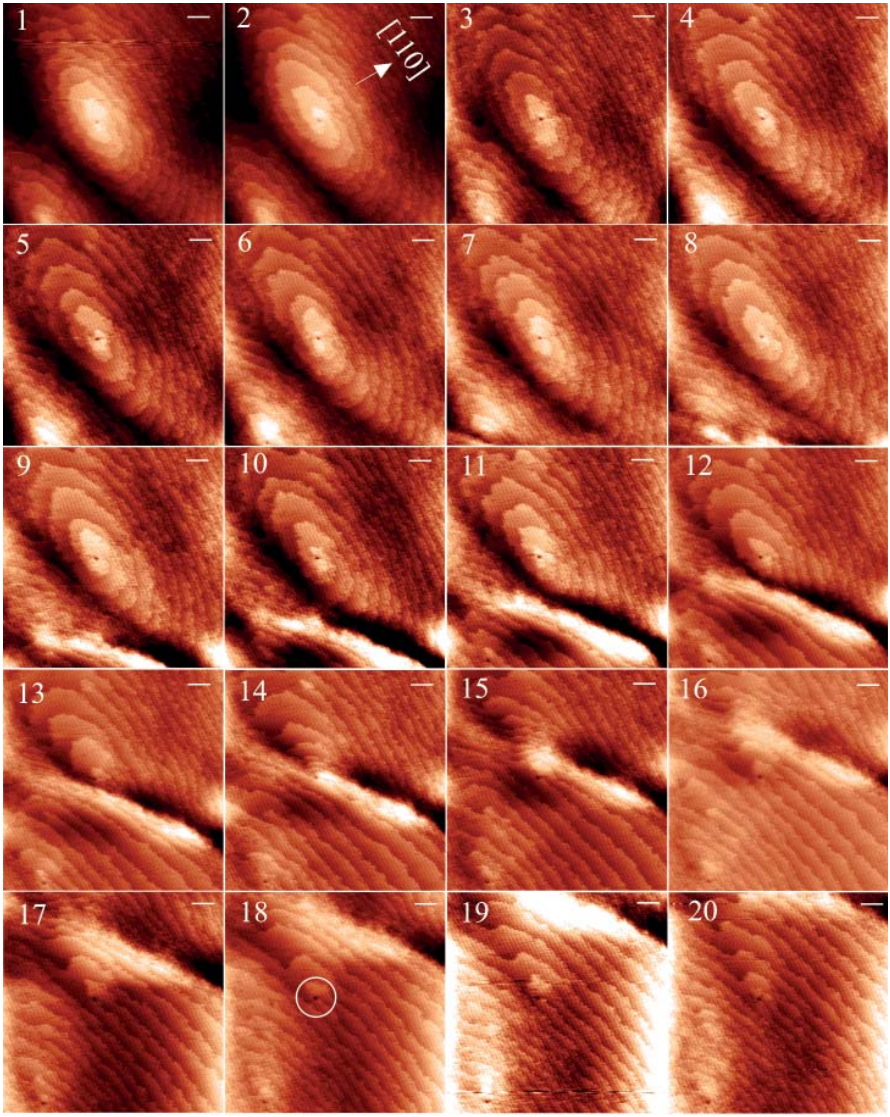


Рисунок 3.19. Рост холмика, образованного двумя винтовыми дислокациями: мономолекулярные ступени закручиваются против часовой стрелки. Когда холмик был поглощен, его дислокационный выход (отмечен кружком (18)) транслировался сквозь наросшие 12 мономолекулярных слоев. Масштабные линейки — 500 нм. Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты.

цепочка винтовых дислокаций, минимальное расстояние между которыми 250 нм. Все холмики в течение наблюдения сохраняют первоначальную форму, несмотря на взаимное влияние друг на друга. По прошествии 99 минут на данном участке также регистрируется цепочка холмиков (последний снимок на рис. 3.20). Рост следующего сложного холмика показан на рис. 3.21. Данный холмик образован примерно 17 винтовыми дислокациями, все испускаемые ими мономолекулярные ступени закручиваются по часовой стрелке. Холмик также сохраняет форму в течение почти 90 минут.

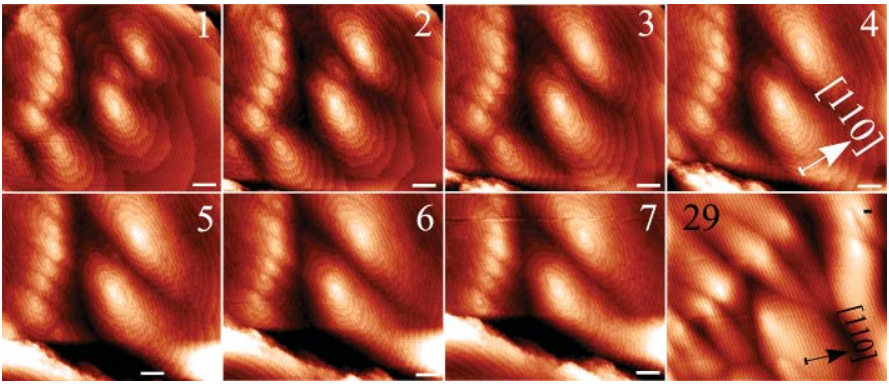


Рисунок 3.20. Одновременный рост на участке 10×9 мкм^2 на множестве винтовых холмиков, ступени которых закручиваются против часовой стрелки. Все ступени на изображениях мономолекулярные. На последнем изображении показано то же место, что и на первом, но спустя 99 минут и в большем масштабе: цепочки холмиков сохранились. Масштабные линейки — 1 мкм. Время между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты.

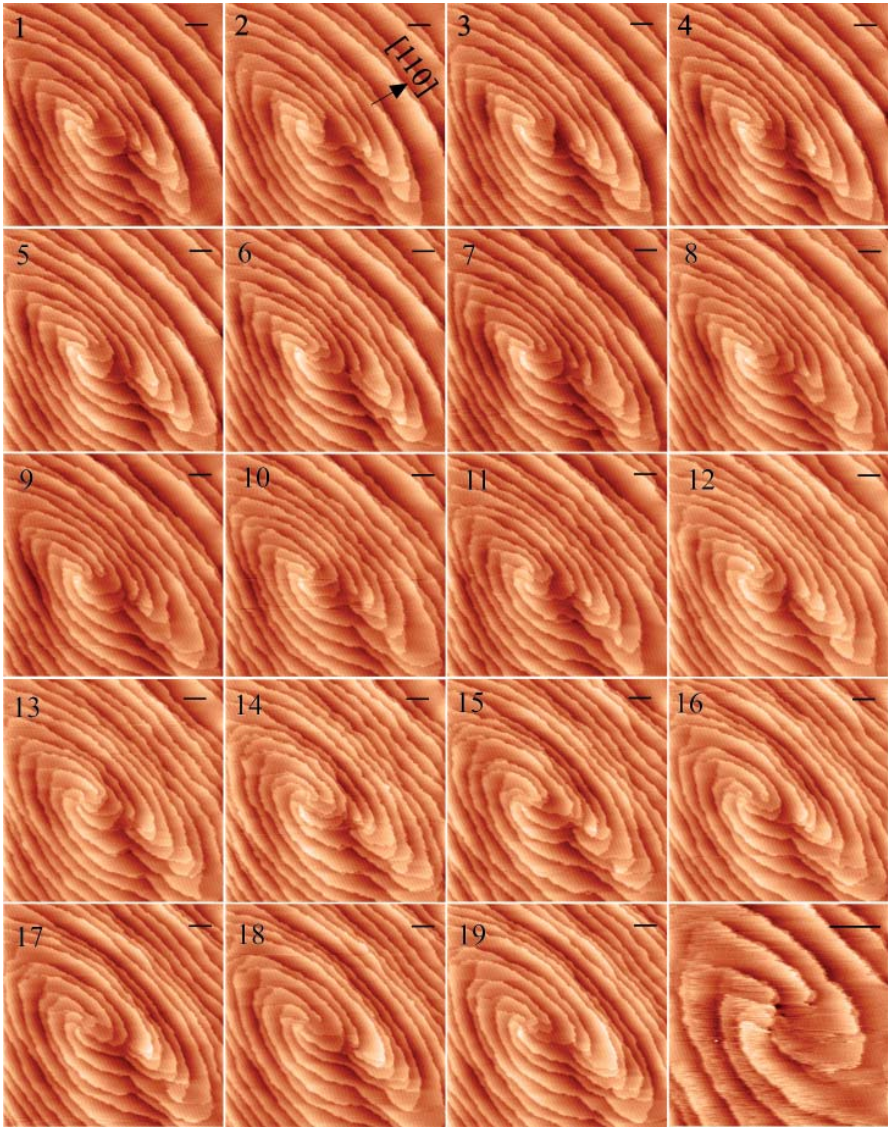


Рисунок 3.21. Рост холмика, образованного примерно 17 винтовыми дислокациями. Испускаемые ими мономолекулярные ступени закручиваются по часовой стрелке. На последнем снимке видны несколько выходов пучков дислокаций. Масштабные линейки — 1 мкм. Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты.

3.2.2. Рост макроступеней и крупных холмиков

Если по виду холмиков в предыдущем разделе понятно, что своим возникновением они обязаны винтовым дислокациям, то когда на поверхности наблюдаются макроступени и микрокристаллы, это не так очевидно (рис. 3.22). Однако все крупные островки при ближайшем рассмотрении часто обнаруживают дислокационную природу, а крупные ступени оказываются сложенными элементарными ступенями (рис. 3.23—3.26). Макроступени и даже края нарастающих эпитаксиально микрокристаллов могут тормозиться на выходах винтовых дислокаций, как на препятствиях (рис. 3.27). Дислокации

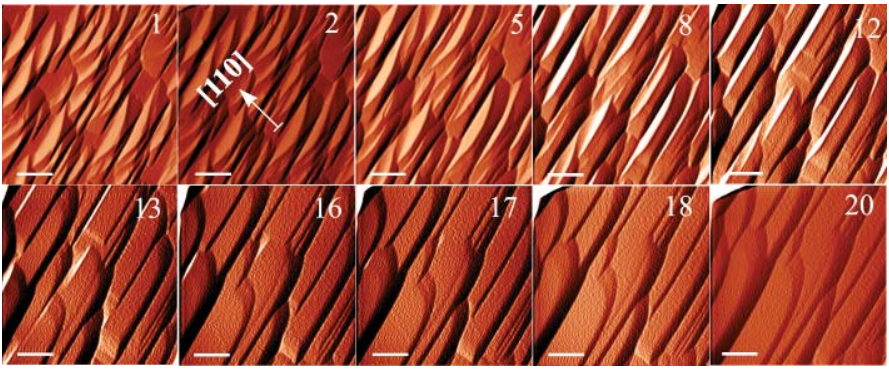


Рисунок 3.22. Рост крупными островками. Масштабные линейки — 5 мкм. Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты.

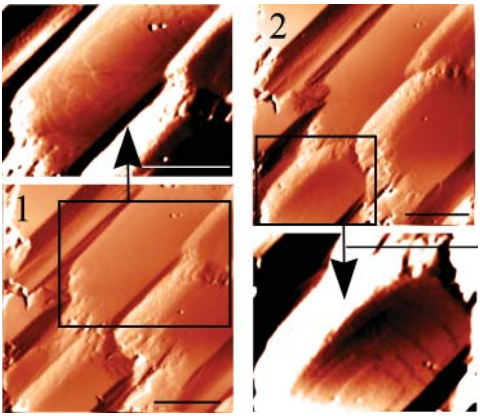


Рисунок 3.23. Дислокационная природа крупных островков. Для выявления мономолекулярных ступней применен собелевский фильтр. Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты. Масштабные линейки — 2 мкм.

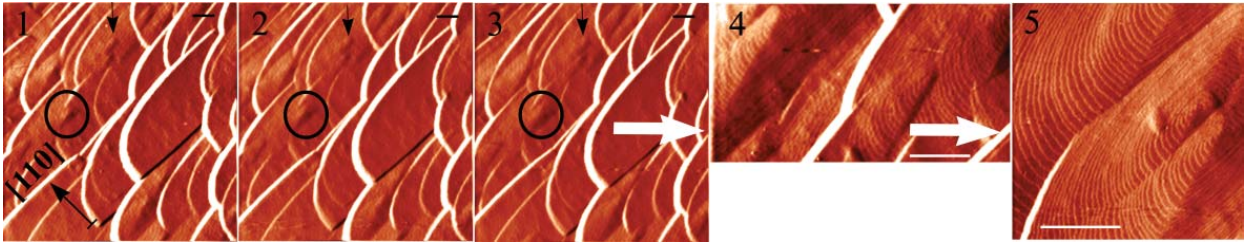


Рисунок 3.24. Дислокационная природа крупных островков. Масштабные линейки — 5 мкм. Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты.

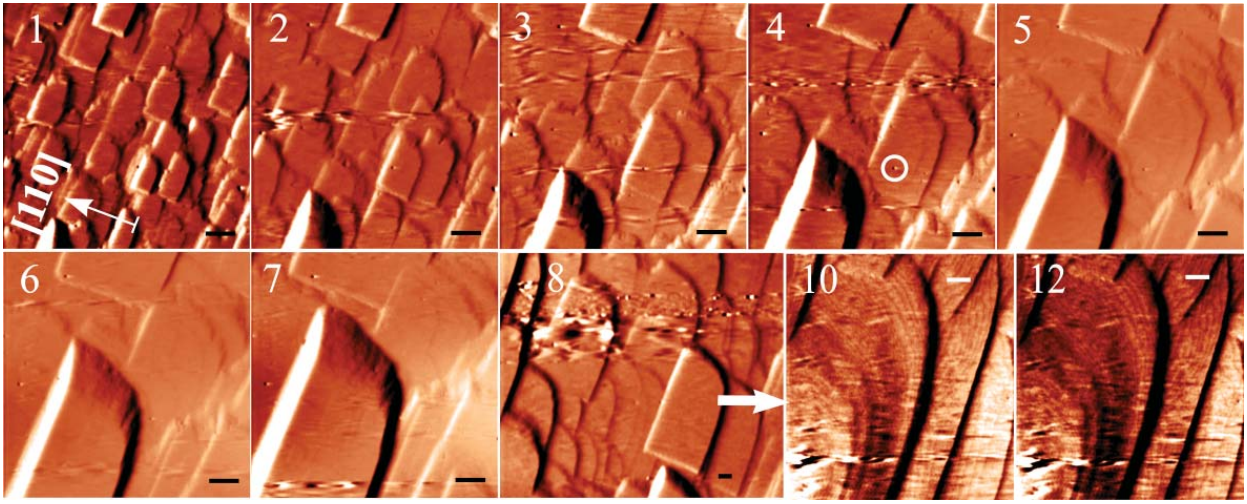


Рисунок 3.25. Рост крупных островков на винтовых дислокациях (на снимке 4 кружком отмечен выход дислокационного источника), элементарные ступени видны на снимках 10 и 12. Масштабные линейки — 2 мкм.

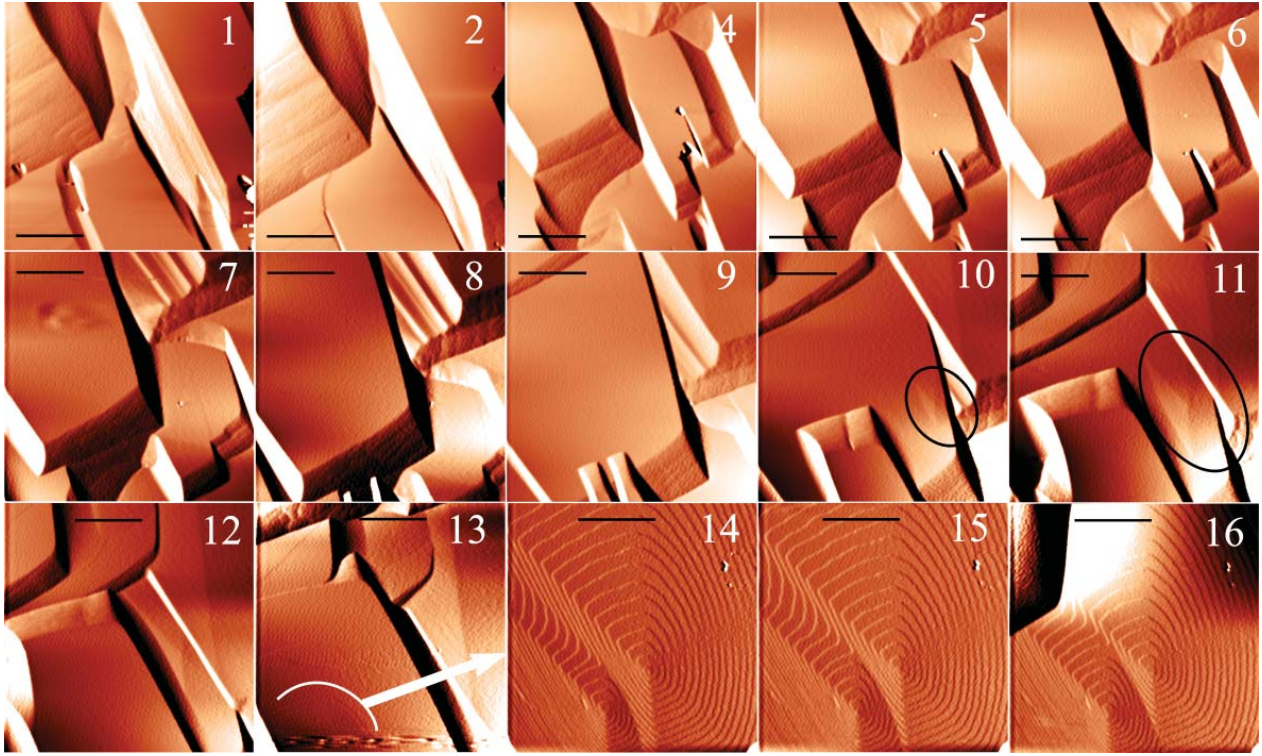


Рисунок 3.26. Дислокационная природа крупных островков. Кружками на снимках 10 и 11 отмечен полигональный холмик транслированной сквозь слои винтовой дислокации. На снимках 14 и 15 показано дислокационное строение другого крупного плоского островка. Масштабные линейки — 10 мкм. Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты.

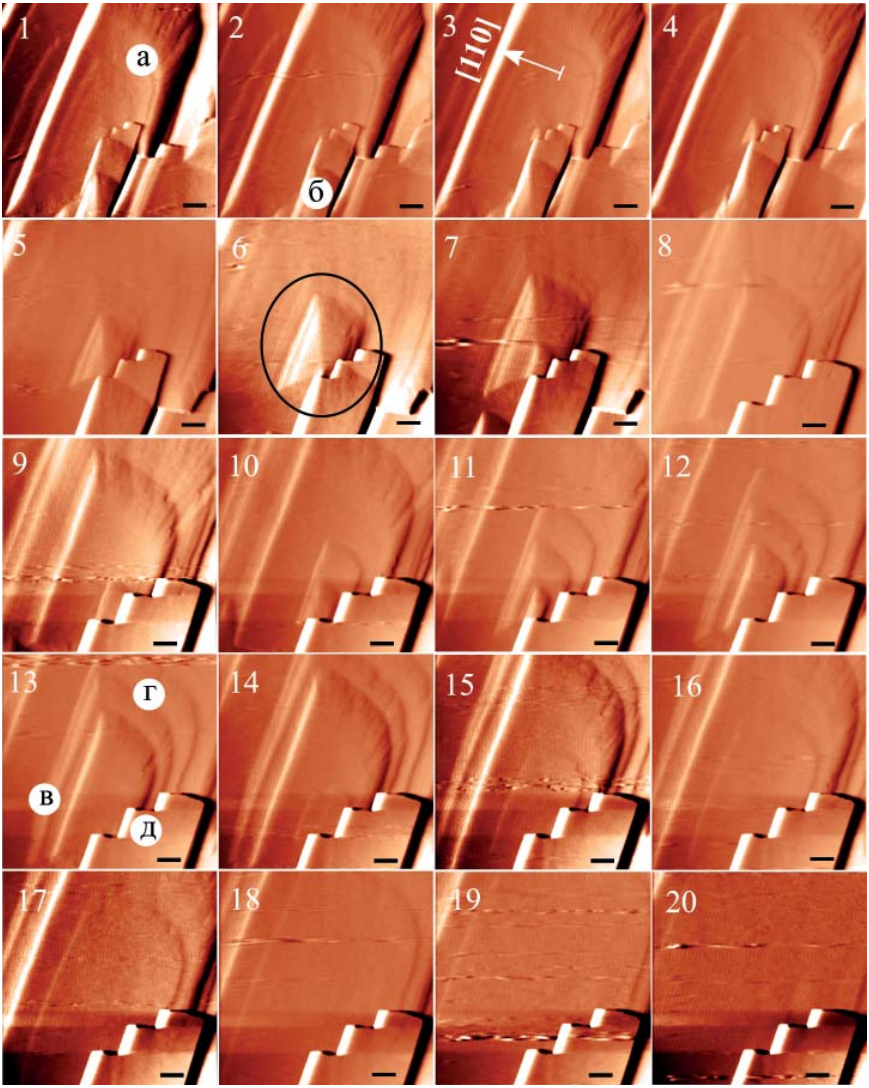


Рисунок 3.27. Препятствием для продвижения края верхнего микрокристалла во время роста послужила точка выхода винтовой дислокации (отмечена кружком на снимке 6) на нижнем кристалле. Тангенциальные скорости роста нижнего кристалла (значок «а») в начале составляют 1—9 нм/с, верхнего (значок «б») — 4—5.9 нм/с. Скорости винтовых ступеней на нижнем кристалле: в — 3.3—4.6 нм/с, г — 9 нм/с. Край верхнего кристалла (д) не двигается. Масштабные линейки — 5 мкм. Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты.

также могут генерировать холмики, сложенные макроступенями. На рис. 3.28 показан холмик с несколькими близко расположенными выходами дислокаций на вершине. Ступени от таких одиночных дислокаций при росте обходят все выходы по внешнему периметру, формируя через некоторое время крупное отверстие на вершине, которое хорошо видно на рис. 3.28.

3.2.3. Растворение без механического воздействия

Растворение реального кристалла начинается с образования полых зародышей на дефектах, это справедливо и для высокой степени недосыщения и для низкой. В первом случае глубокое травление разрушает массивный кристаллический слой, в первую очередь в тех местах, под которыми скрыты дефекты. Запускается процесс, визуально схожий с химическим полированием, когда растворение фрагментов массивного слоя преобладает над тангенциальным убыванием ступеней на относительно ровной подложке (рис. 3.29). Связано такое поведение с большим градиентом концентрации и большой толщиной диффузионного слоя.

В дальнейшем растворение также инициируют дефекты, но так как близ поверхности увеличилось содержание вещества и установились градиенты, то растворение на тонких ступенях и дефектах протекает с меньшей скоростью, детали рельефа не уходят быстро из зоны наблюдения и такое растворение можно поэтапно регистрировать с помощью АСМ (рис. 3.30—3.32).

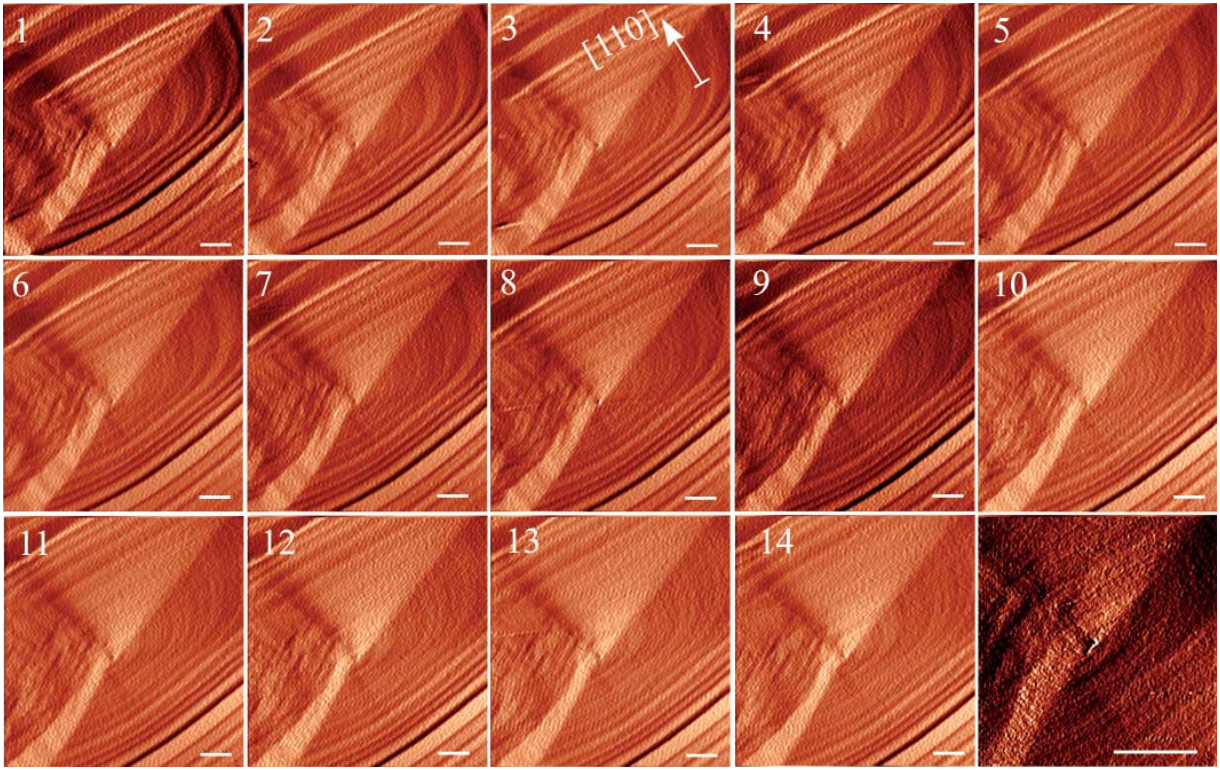


Рисунок 3.28. Рост крупного холмика на винтовой дислокации. Элементарные ступени на изображениях не разрешаются, но, судя по крупному отверстию на вершине (последний снимок), холмик сформирован на пучке дислокаций одного знака. В процессе роста формируют волны плотности ступеней, равные 3.5, 6, 8 и 10 нм. Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты. Масштабные линейки — 5 мкм.

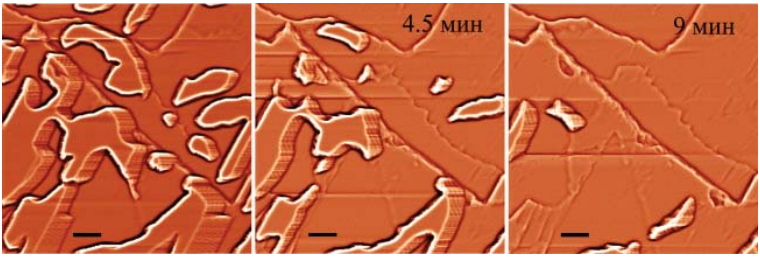


Рисунок 3.29. Растворение при больших недосыщениях: образование глубоких ядер растворения одновременно во многих дефектных местах и растворение крупного слоя. При этом тонкие ступени на подложке почти не двигаются. Масштабные линейки — 7 мкм. На изображениях отмечено время, прошедшее с момента первого снимка.

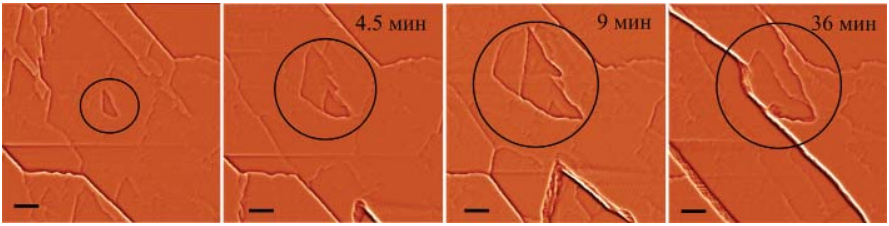


Рисунок 3.30. Растворение при небольших недосыщениях на винтовой дислокации. Масштабные линейки — 7 мкм. На изображениях отмечено время, прошедшее с момента первого снимка.

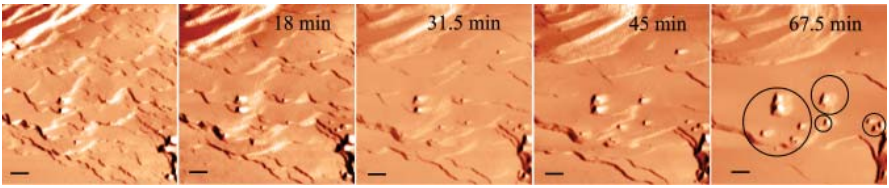


Рисунок 3.31. Растворение плоского участка со вскрыванием дефектных участков (отмечены кружками на последнем снимке). Масштабные линейки — 1 мкм. На изображениях отмечено время, прошедшее с момента первого снимка.

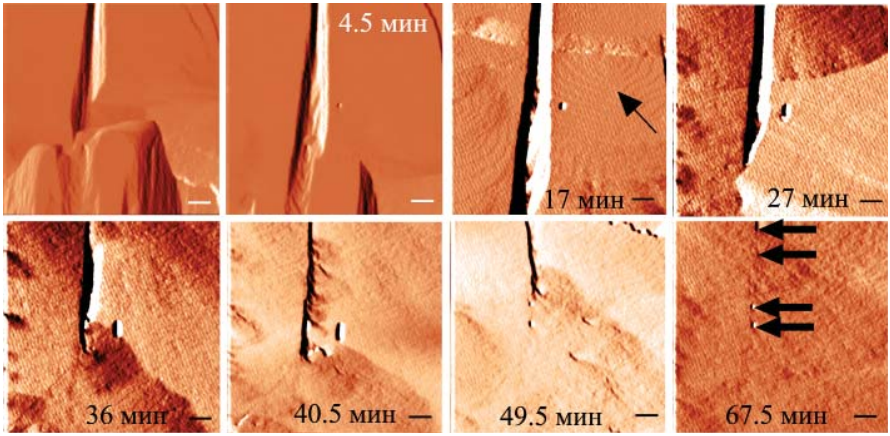


Рисунок 3.32. Растворение и рост в области дефектов. В начале наблюдается растворение на дефектах с формированием в их области крупного каньона (центр участка). Начиная с 15-й минуты растворение переходит в рост, при этом элементарные ступени (показаны стрелкой на 17-й минуте) не заходят в каньон, вещество к нему не присоединяется. В процессе роста дефект-каньон постепенно поглощается, но в его проекции длительное время наблюдается цепочка дефектов (показаны стрелками на последнем снимке). Масштабные линейки — 2 мкм. На изображениях отмечено время, прошедшее с момента первого снимка.

3.3. Влияние царапин

3.3.1. Влияние царапин на растворение поверхности

Овальная царапина

В данном разделе представлены эксперименты, в которых на поверхность кристалла во время его роста и растворения производится намеренное усиленное направленное давление иглой АСМ. В разделе 2.3.2.1 главы 2 показано, что такое воздействие вызывает появление борозд-царапин шириной до 1 мкм.

До нанесения овальной царапины на участке поверхности в слегка недосыщенном растворе мономолекулярные ступени (рис. 3.33) растворялись со скоростью до 0.6 нм/с. Измерения производились с привязкой к реперным объектам — точкам выхода дислокаций (показаны овалами на рис. 3.33).

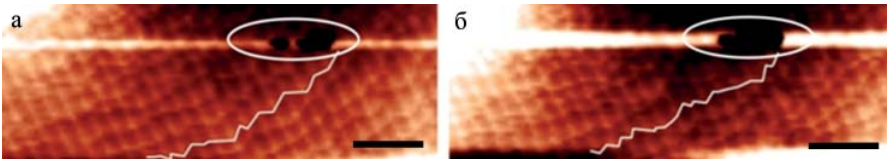


Рисунок 3.33. Увеличенное изображение растворения поверхности до нанесения овальной царапины. Белой линией показан профиль ступени (а) и ее же профиль через 4.5 минуты (б). Овалом отмечены дислокационные выходы. Масштабная линейка — 2 мкм.

Далее иглой АСМ на поверхность были нанесены очертания вытянутого вертикально овала. Левая часть овала не проявилась в виде царапины, так как игла слева двигалась по ходу движения ступеней, практически не встречая сопротивления, и поэтому не создала дефектов (рис. 3.34). Изменения, произошедшие с поверхностью за полтора часа, свидетельствуют о том, что воздействие иглы, помимо видимой царапины, стимулировало появление краевых дислокаций вдали от точки контакта (объяснение этого эффекта — на рис. 2.9 в разделе 2.3.2.1 главы 2). Движение иглы справа снизу вверх создало краевые дислокации, в результате этого в практически равновесном растворе происходит разрастание царапины с тангенциальной скоростью до 8.8 нм/с. Движение иглы сверху вниз в левой части участка не образовало царапины, но, очевидно, создало сдвиговые напряжения (их направление показано стрелками на снимке 19 рис. 3.34) и запустило

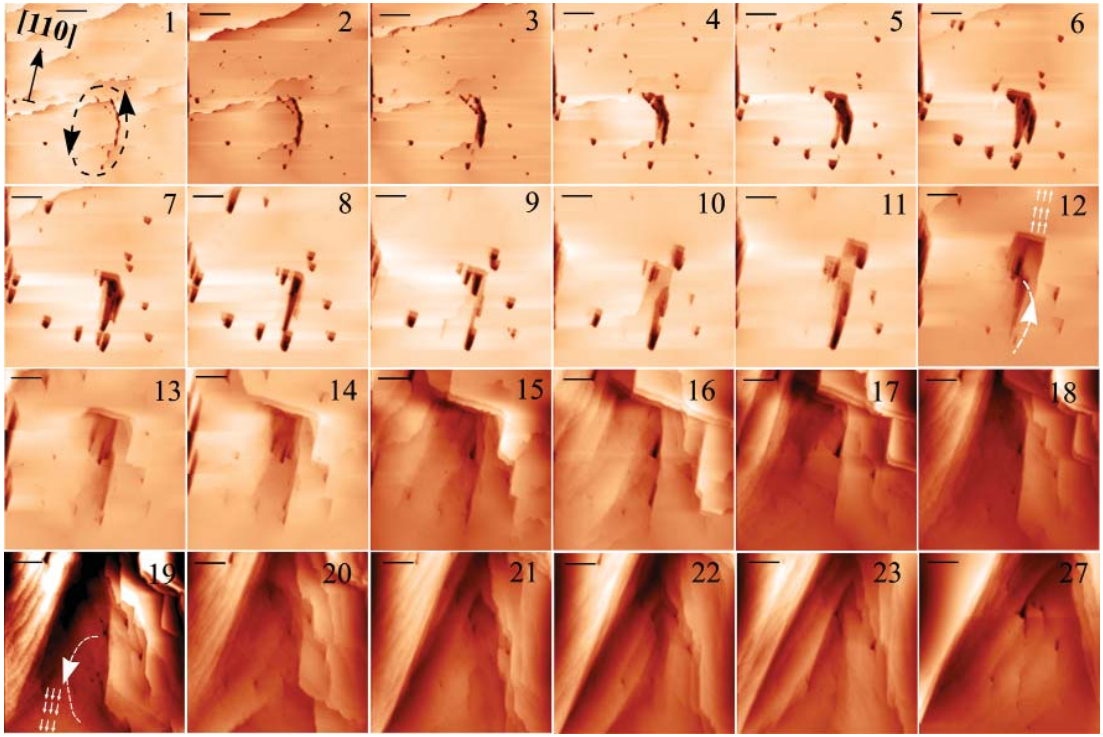


Рисунок 3.34. Растворение почти ровной поверхности на овальной царапине в слегка недосыщенном растворе. Левая часть овала не проявилась, так как игла двигалась по ходу движения ступеней и не создала дефектов, на которых бы началось растворение. На снимке 12 показаны первоначальные очертания царапины и направление создания краевых дислокаций (стрелки). Масштабные линейки — 5 мкм. Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты.

растворение нижней части участка. Каньон растворения через некоторое время (снимки 17—27 на рис. 3.34) не ограничивается проекцией царапины, а вытянут в обе стороны строго в направлении [110]—[1$\bar{1}$0], т. е. по направлению созданных вдали от царапины нарушений.

3.3.2. Влияние царапин на характеристики послойного роста

Участок послойного роста

Следующие результаты касаются процессов роста в области специально нанесенных царапин. В первом эксперименте до нанесения царапин крупные ступени почти одинаковой высоты (около 23 нм) двигались практически эквидистантно и в одном направлении со скоростями 0.9—1.8 нм/с (рис. 3.35, первый снимок). Затем иглой АСМ на данном участке были прочерчены две параллельные линии длиной 5 мкм — сверху вниз слева и снизу вверх справа, на которых в растворе пересыщением 1 % быстро сформировались царапины. Разная ширина царапин обусловлена разной энергией и количеством созданных иглой дефектов: слева игла двигалась по ходу движения ступеней и царапина слева тоньше, а справа игла двигалась против хода ступеней, создала больше дефектов, в результате чего ширина образованной царапины справа составляет почти 1 мкм. Вскоре скорость ступеней на окружающей поверхности уменьшилась до 0.8 нм/с, а в области царапин, наоборот, ступени стали двигаться с увеличенной скоростью до 3 нм/с. Уже на следующем снимке видно, что ступени на поверхности быстро поглотили левую царапину, их профиль в данном месте изломался. Правая же царапина все еще видна, даже спустя 13.5 минут. Морфологическая устойчивость поверхности после нанесения царапин потерялась, ступени утратили первоначальные очертания и направления, порядок их распространения нарушился даже там, где прямого контакта не было, за что, очевидно, ответственны сгенерированные воздействием краевые дислокации.

Гистограммы распределения деталей рельефа по высоте показали, что спустя 30 минут после нанесения царапины многие из ступеней высотой около 23 нм перегруппировались, создав множество более крупных ступеней (выноски на рис. 3.35). Следующий рисунок (3.36) показывает эксперимент по росту на дислокационном холмике с нанесенными на его вершину двумя царапинами.

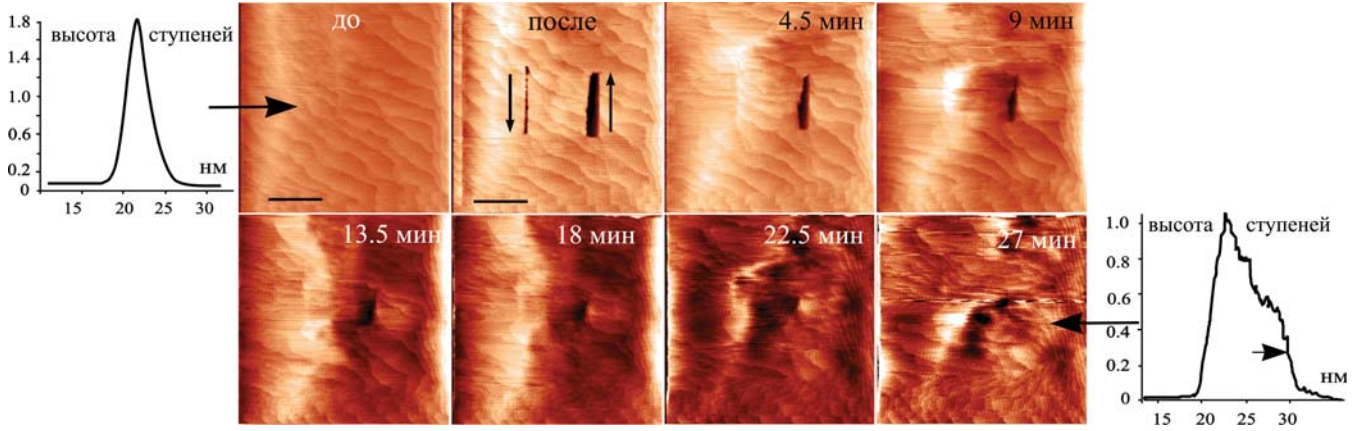


Рисунок 3.35. Потеря морфологической устойчивости на участке послойного роста после нанесения царапин. Масштабные линейки — 5 мкм. На снимках указано время, прошедшее после нанесения царапин. Левая выноска — распределение по высоте ступеней до нанесения царапин, правая выноска — распределение по высотам через полчаса после нанесения царапины, на котором видно укрупнение первоначальных ступеней.

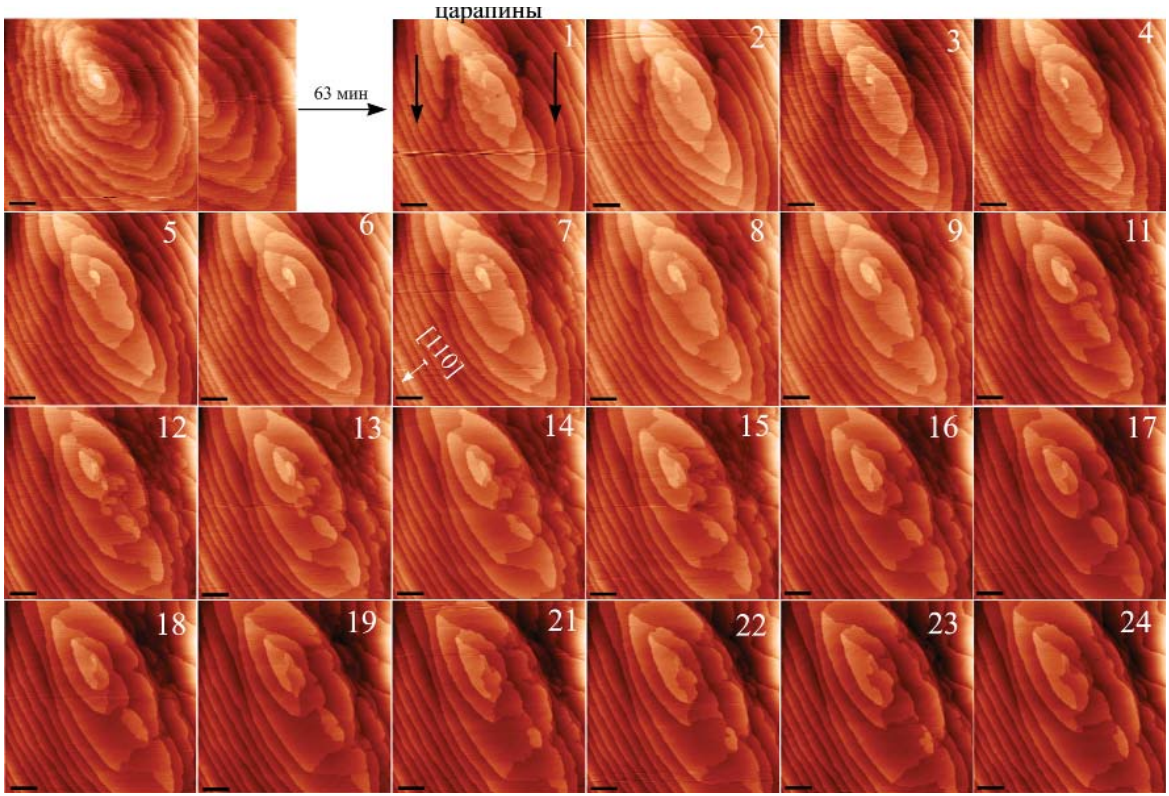


Рисунок 3.36. Царапины прочерчены сверху вниз справа и слева от вершины дислокационного холмика. Слева игла перемещалась по ходу движения ступеней, справа — против. Масштабные линейки — 2 мкм. Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты.

Вершина дислокационного холмика

Вершина спирального холмика в растворе с пересыщением чуть меньше 1 % испускала мономолекулярные ступени, которые группировались по две и до нанесения царапины росли со скоростью до 0.9 нм/с (рис. 3.36). На 63-й минуте эксперимента слева и справа от вершины с помощью иглы АСМ были проведены две линии длиной 5 мкм. При этом слева игла двигалась по ходу движения ступеней холмика, справа — против хода. Воздействие привело к изменению морфологических и кинетических характеристик процесса роста. Первоначальный порядок движения ступеней, особенно справа, нарушился, а профиль ступеней значительно исказился. Искажение формы ступеней произошло даже на тех участках поверхности, которые не подвергались прямому воздействию. На правой стороне, где игла двигалась против хода ступеней, визуально наблюдалось сочетание роста и растворения, в том числе и на соседних участках одной ступени на расстоянии менее микрометра (рис. 3.37).

Одновременный рост и растворение наблюдались с помощью интерферометрии в работе (Sherwood, Ristic, 2001), в которой вершина холмика на хлориде натрия предварительно подвергалась радиационному воздействию.

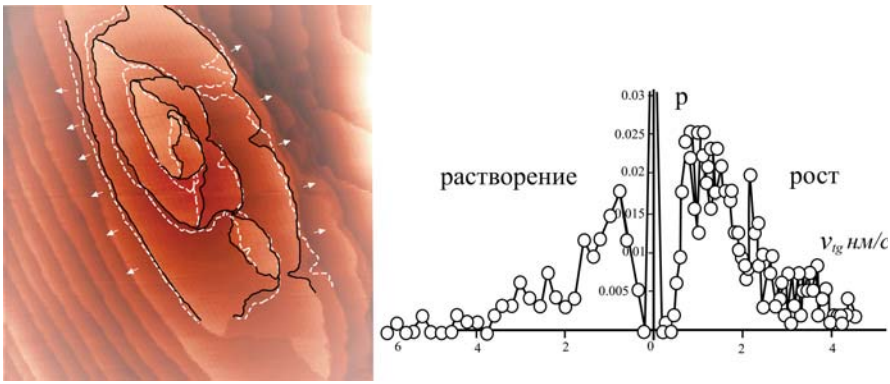


Рисунок 3.37. Пример одновременного роста и растворения на соседних участках: белым контуром показаны очертания, которые ступени, обведенные черным контуром, примут через 4.5 минуты. Ступени не везде выдвинулись наружу (выросли), на некоторых участках видно их отступление (растворение). Справа показано распределение по скоростям для указанной пары снимков, средние скорости роста и растворения за 4.5 минуты практически одинаковы.

На рис. 3.38 графически отображена доля растворяющихся участков во время роста на царапине для эксперимента на рис. 3.36, демонстрирующем, что растворение регистрируется уже в самом начале, хотя на первый взгляд это незаметно. Для расчета тангенциальных скоростей роста и их флуктуаций результаты для левой и правой

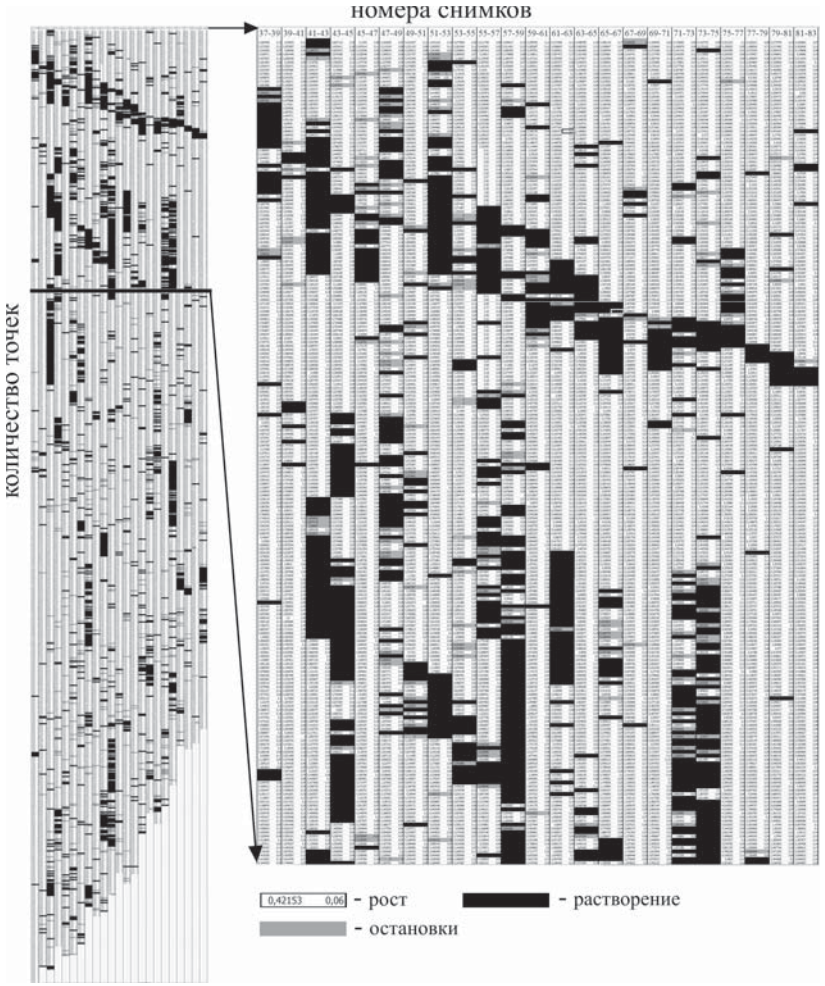


Рисунок 3.38. Фрагмент графического представления доли растворения (ячейки со скоростями растворяющихся точек залиты черным цветом) на фоне одновременного роста (белые ячейки) после нанесения царапины в эксперименте на рис. 3.36.

частей холмика были разделены. Это связано со значительными отличиями в поведении ступеней. Координаты растворяющихся участков в расчет для роста не включались, средние скорости роста и растворения показаны на графиках отдельно (рис. 3.39), они испытывают почти ритмические колебания, которых не наблюдалось в схожих экспериментах.

Корреляции между ростом и растворением не обнаружено. Между скоростями роста слева и справа существует корреляция, коэффициент которой к концу эксперимента достигает 0.95. Это означает, что скорости справа и слева растут и уменьшаются одновременно. Корреляция между скоростями растворения слева и справа отрицательна в каждой временной точке и иногда достигает –0.86. Это означает, что ослабление интенсивности растворения слева сопровождается усилением растворения справа.

Растворение во время основного роста в данном эксперименте является результатом крупномасштабных флуктуаций, поэтому средние скорости растворения были добавлены к флуктуациям скорости роста, отложенным вниз в каждой точке. Однако видно, что и без этой добавки флуктуации, особенно справа, очень большие (рис. 3.40, б).

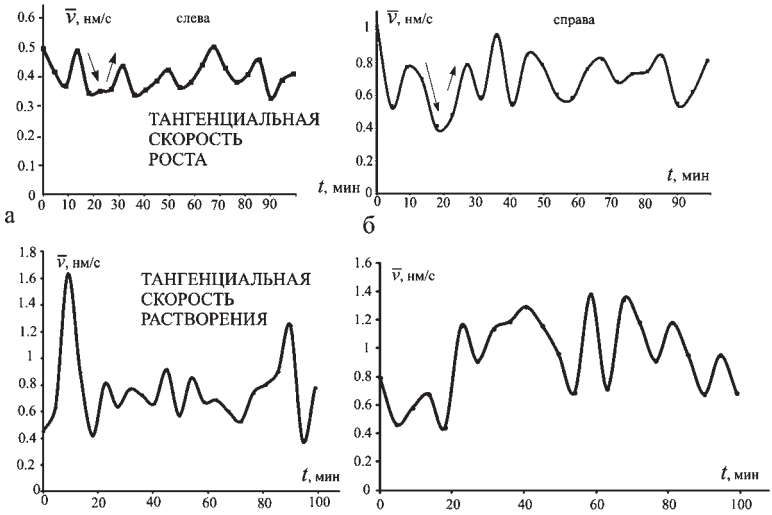


Рисунок 3.39. Осциллирующий характер средних тангенциальных скоростей роста и растворения в эксперименте с царапинами: а — на левой стороне холмика, б — на правой. Для каждого графика использовано около 10 тыс. значений скорости.

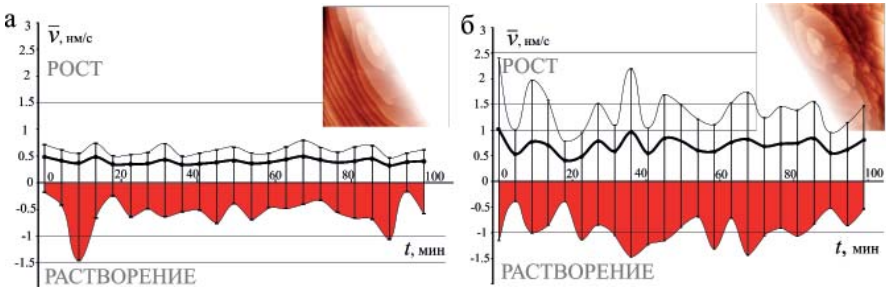


Рисунок 3.40. Средние тангенциальные скорости роста холмика с рис. 3.36 после нанесения царапины и ее флуктуации, отложенные вверх-вниз в каждой точке: а — для левой стороны холмика, б — для правой стороны. Серым выделена часть флуктуаций, делающих возможным растворение во время роста.

Затем были вычислены средние расстояния между ступенями в каждый момент времени и средняя нормальная скорость роста, а также их флуктуации (рис. 3.41).

Обнаруженный осциллирующий характер как тангенциальной, так и нормальной скорости, которого не наблюдалось в схожих экспериментах, а также огромные флуктуации и зафиксированное явление одновременного роста и растворения после нанесения царапины, позволяют предположить проявление самоорганизации на наноуровне. Значительное усиление флуктуаций является основным признаком отхода системы от состояния термодинамического равновесия. В равновесном состоянии флуктуации служат лишь незначительными поправками к средним значениям; второй закон термодинамики нейтрализует любое их случайное увеличение. Однако как только флуктуации начинают существенно изменять средние значения в неравновесных открытых системах, в результате согласованного взаимодействия подсистем могут возникнуть направленные потоки энергии и массы, характеризующие процессы самоорганизации (Пригожин, Кондепуди, 2002).

В данном эксперименте это автоколебания скорости. Примеры автоколебаний — колебания маятника часов за счет подвешенной гири, колебания струны скрипки под воздействием равномерно движущегося смычка и т. д. Теория автоколебаний развивается с 1930-х г., они являются незатухающими, так как любая диссипация полностью компенсируется притоком энергии извне (Андронов и др., 1959).

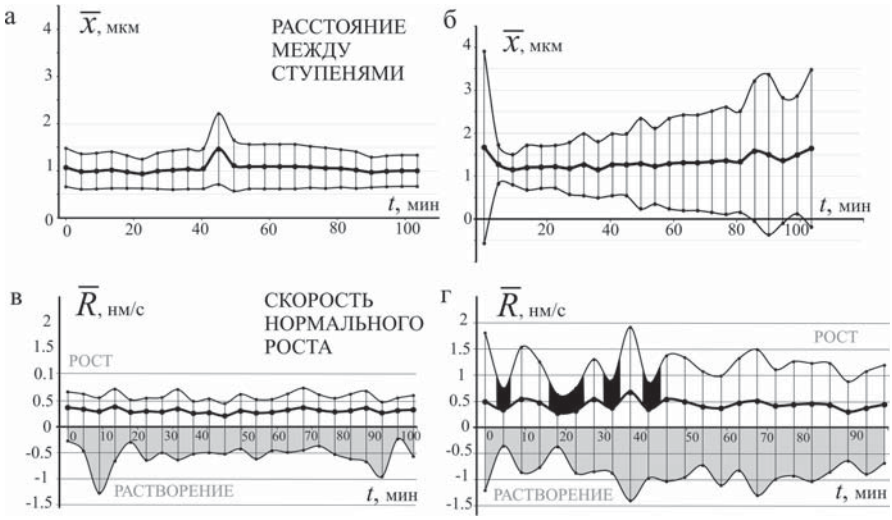


Рисунок 3.41. Средние расстояния между соседними ступенями и средняя скорость нормального роста и их флуктуации, отложенные вверх-вниз в каждой точке, после нанесения царапины: а, в — для левой стороны холмика, б, г — для правой стороны; ноль на временной линии графиков соответствует моменту царапания; г — черным показаны участки сброса флуктуаций в результате автоколебаний, за которыми следуют возрастания флуктуаций.

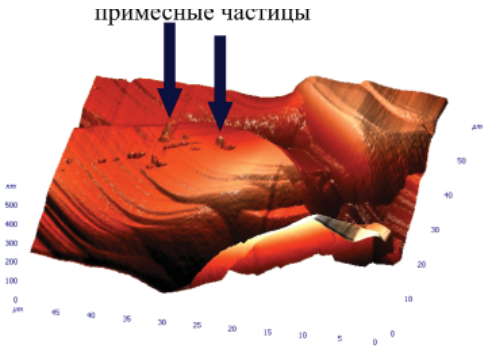
В нашем случае это поступление вещества из раствора вследствие равномерного, хоть и слабого испарения. Вывод об активизации процессов самоорганизации по результатам расчетов относится к обеим сторонам холмика, несмотря на то, что слева контуры ступеней визуально ровнее, но на соответствующих им графиках обнаруживаются практически периодические колебания (рис. 3.39, а).

Сравнение полученных данных с результатами экспериментов без какого-либо воздействия говорит о том, что именно нанесение царапин спровоцировало флуктуационно-диссипативную перестройку поверхности. Флуктуации сразу после нанесения царапины оказались настолько большими, что система была вынуждена перестроить энергетически затратный, приводящий к хаосу механизм построения поверхности, возникли кооперативные потоки энергии и вещества, приводящие к уменьшению флуктуаций. Все это произошло еще до первого полученного после нанесения царапины изображения.

То, что показано на графиках — результат такой перестройки, когда система приняла для себя некое промежуточное, но удовлет-

ворительное состояние. Автоколебания были призваны понизить амплитуду флуктуаций, что и происходило, но ненадолго, после чего флуктуации снова возрастали (черные сегменты на рис. 3.41, б). После 40-й минуты флуктуации почти перестают сбрасывать амплитуду, но их величина все еще превышает скорость роста, что указывает на то, что в системе не исключена следующая перестройка. Возможно, автоколебания являются предвестниками следующего явления самоорганизации, например кинематических волн плотности ступеней, которые также нередки для роста кристаллов (Vekilov P. G., Alexander, 2000; Thürmer et al., 1999).

3.4. Внедрение твердых инородных частиц



В данном разделе представлены результаты АСМ-исследования влияния твердых примесей, которые захватываются растущим кристаллом, на динамику и кинетику послойного роста на его поверхности (Пискунова, 2023; Piskunova, 2023). На рис. 3.42 овалом отмечена группа инородных частиц на грани (010) диоксидина, растущего в растворе с относительным пересыщением чуть больше 1 %. Некоторые частицы уже погрузились в кристалл, а некоторые еще возвышаются над поверхностью почти на 400 нм. Вещество не присоединяется к данным частицам, но встраивается в ступени на поверхности, заставляя их края двигаться. Достигая примесей, ступени тормозят, флуктуируя, и через некоторое время над частицами формируются отверстия-колодцы (рис. 3.42, 3.42А). Одной из причин неплотного примыкания нарастающих слоев к частицам примеси является низкая адгезия материала примеси к материалу вмещающего кристалла. Колодцы над частицами не зарастают из-за высокого энергетического барьера, как и в случае с каналом винтовой дислокации (объяснение на рис. 1.3). Поэтому колодцы над примесями долгое время транслируются сквозь накрывающие их слои, оставаясь реперными объектами на изображениях.

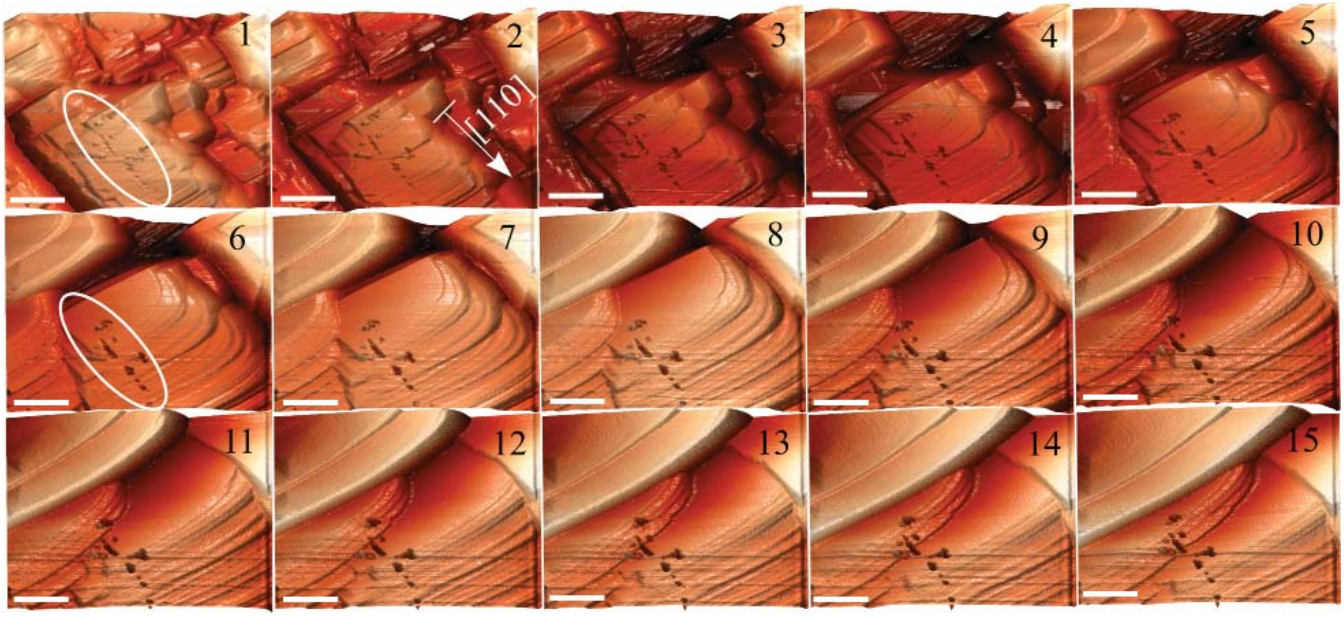


Рисунок 3.42. АСМ-изображения грани диоксидина с врастающими в нее инородными частицами (отмечены овалами на снимках 1 и 6). Видны отверстия над частицами, которые не зарастают в течение длительного времени. Временной интервал между последовательно пронумерованными изображениями составляет 4.5 минуты. Масштабные отрезки — 10 мкм.

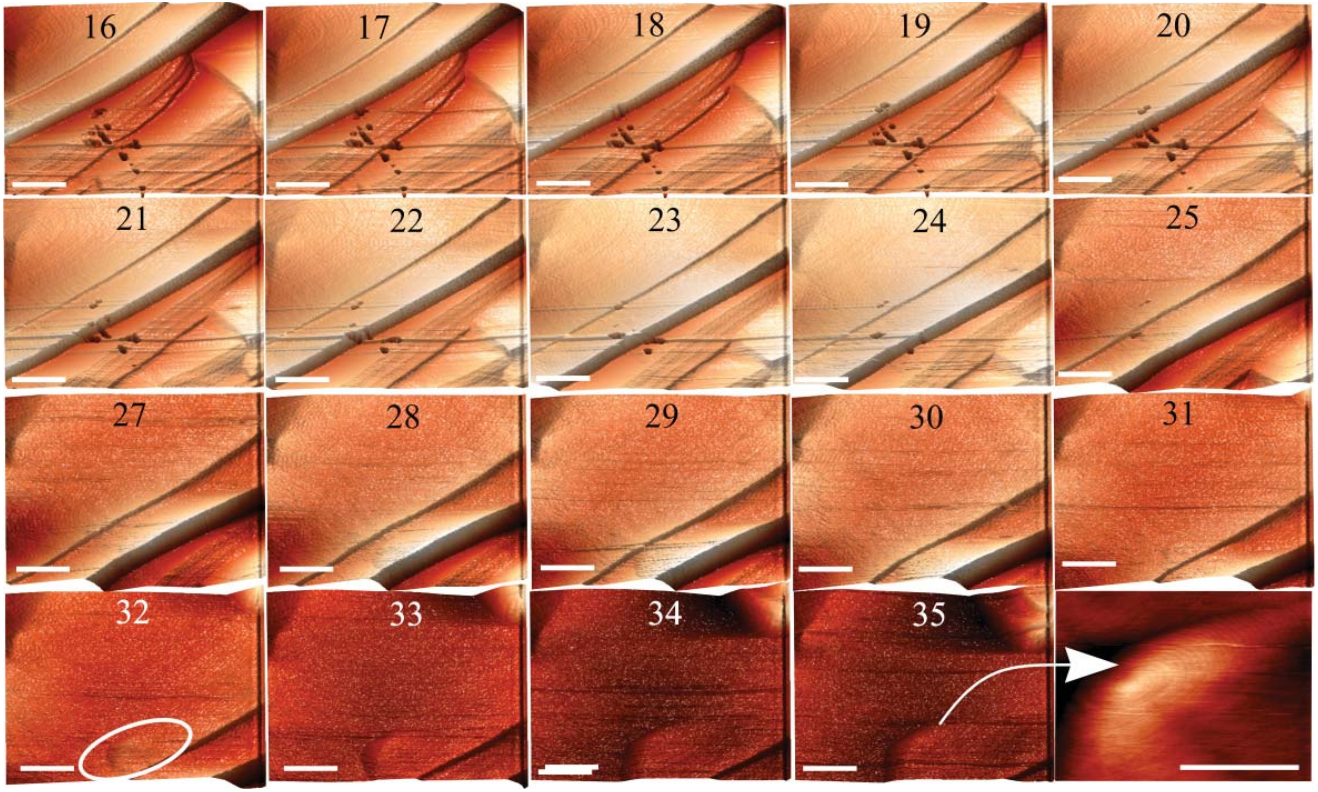


Рисунок 3.42А. Над захваченными примесными частицами формируется холмик (отмечен овалом на снимке 32). Последнее увеличенное изображение показывает дислокационную природу холмика. Временной интервал между последовательно пронумерованными изображениями составляет 4.5 минуты. Масштабные отрезки — 10 мкм.

3.4.1. Возникновение дислокации на захваченной частице

После 100-й минуты от начала эксперимента все частицы и даже колодцы над ними заросли и поверхность стала почти плоской. При этом в одной из точек, где сначала наблюдалась твердая частица, а затем колодец, отмечается появление холмика (снимок 32 на рис. 3.42А).

Более подробное рассмотрение показало, что над заросшей частицей сформировался спиральный холмик на сложной винтовой дислокации (последний снимок на рис. 3.42А). О том, что дислокация сложная, свидетельствуют выходы по меньшей мере двух дислокаций разных знаков (отмечены белыми стрелками на рисунке 3.43). Холмик рос с равномерной скоростью, его форма оставалась несимметричной из-за надвигающихся с одной стороны ступеней (рис. 3.43). Этот холмик появился ровно на той координате, где ранее находилась примесная частица (рис. 3.44).

Важно отметить, что на данном участке грани одновременно наблюдался захват около 35 частиц близкого размера, однако в одинаковых условиях дислокация возникла только на одной частице. В идентичных экспериментах дислокации вовсе не возникали, например как в эксперименте на рис. 3.45. На данном рисунке видно, что зарастание поверхности идет очень быстро, однако причина отсутствия дислокаций на примесных частицах кроется не в большой скорости роста.

В эксперименте на рис. 3.42, наоборот, детально зарегистрирован процесс формирования дислокационного холмика на координате захвата твердой частицы. Прежде чем объяснить механизм образования дислокации в одних экспериментах с примесями и отсутствия дислокаций в других идентичных экспериментах, необходимо рассмотреть другое явление, обнаруженное с помощью АСМ, — прорастание (наследование) дислокации через макрослои.

3.4.2. Прорастание дислокации

Дислокация — топологический дефект, она не может закончиться внутри кристалла. Это означает, что дислокации должны наследоваться каждым последующим слоем и распространяться по кристаллу в направлении, приблизительно перпендикулярном к фронту роста грани. Многочисленные прямые наблюдения процессов роста и постростовое изучение подтверждают этот постулат (Klapper, 1991;

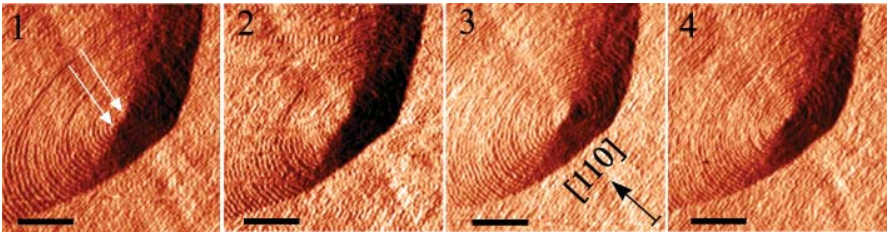


Рисунок 3.43. Последовательные снимки роста холмика на винтовой дислокации, которая возникла в результате захвата кристаллом твердой инородной частицы. Белыми стрелками отмечены выходы двух дислокаций. Время между последовательно пронумерованными изображениями составляет 4.5 минуты. Масштабные отрезки — 5 мкм.

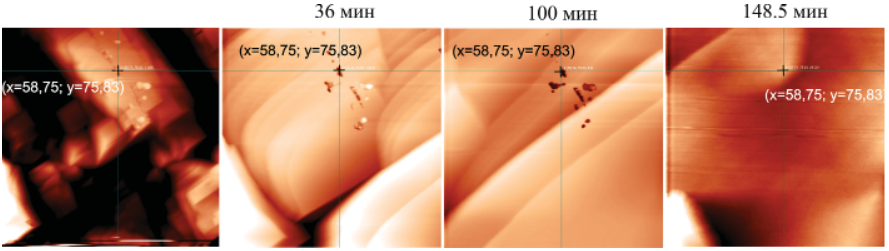


Рисунок 3.44. Координата (58.75; 75.83) соответствует положению частицы, затем отверстию над частицей, а затем вершине холмика, сформированного на возникшей в этой точке винтовой дислокации. Над снимками показано время, прошедшее с момента первого изображения.

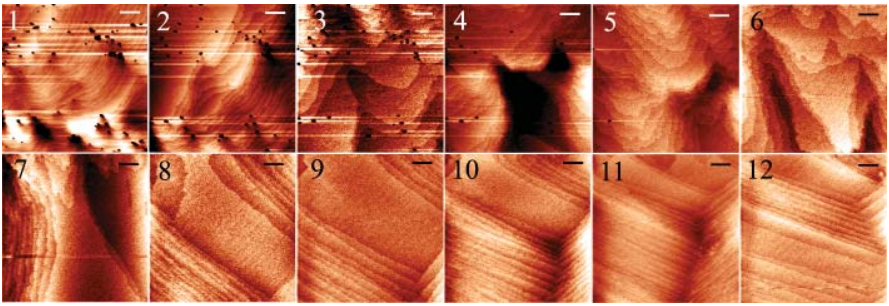


Рисунок 3.45. Последовательные снимки роста поверхности, захватившей множество твердых включений. Частицы включений идентифицируются по отверстиям над ними, хорошо видным на первых снимках. Время между последовательно пронумерованными изображениями составляет 4.5 минуты. Масштабные отрезки — 2 мкм.

Смольский, Руднева, 1993; Malkin et al., 1996; Bai et al., 2007; Klapper, 2010). Однако процесс прорастания никогда не регистрировался напрямую в наномасштабе.

В данном эксперименте удалось зарегистрировать этот процесс подробно. На рис. 3.46 приведены последовательные изображения роста дислокационного холмика (отмечен стрелкой), изначально состоявшего из восьми мономолекулярных ступеней. В какой-то момент этот холмик был полностью накрыт крупной ступенью высотой 100 молекул, которая появилась снизу справа. Вершина накрытого холмика, едва скрывшись под макроступенью, сразу же проявилась, словно проступила на внешней поверхности макроступени (рис. 3.46, снимок 4). Почти сразу из проступившей вершины начал развиваться новый спиральный холмик (рис. 3.46, снимки 5—10). Измерение скоростей показало, что этот новый дислокационный холмик имеет преимущество в присоединении вещества по сравнению с собственными ступенями макрослоя.

Механизм прорастания заключается в передаче напряжений в виде пластической деформации (сдвига) или просто упругих напряжений вдоль линии дислокации из глубины кристалла до ближайшей точки свободной поверхности. Повышенный химический потенциал для присоединения вещества приводит к остановке в этой точке малого сегмента ступени, принадлежащей свободной поверхности. Так как вокруг места остановки вещество продолжает присоединяться, такая ступень с одним закрепленным краем может завернуться вокруг данной точки, образовав новый винтовой холмик на данной дислокации.

На рис. 3.47 приведен другой пример регистрации явления прорастания дислокации с образованием винтового холмика. На первом снимке рисунка белыми стрелками отмечены ступени холмика, который скрывается под нарастающим сверху кристаллическим слоем. Координата вершины поглощенного холмика отмечена белой точкой. Уже через 9 минут (третий снимок) из этой точки начинает «раскручиваться» винтовая ступень, формируя холмик.

По результатам этих наблюдений становится понятно, что если бы в эксперименте со схожими условиями на рис. 3.45 в структуре диоксидина возникли бы винтовые дислокации, то они проросли бы сквозь слои любой толщины.

Зная толщину слоя, через которую передались напряжения, можно количественно оценить энергию дислокации, рассеянную

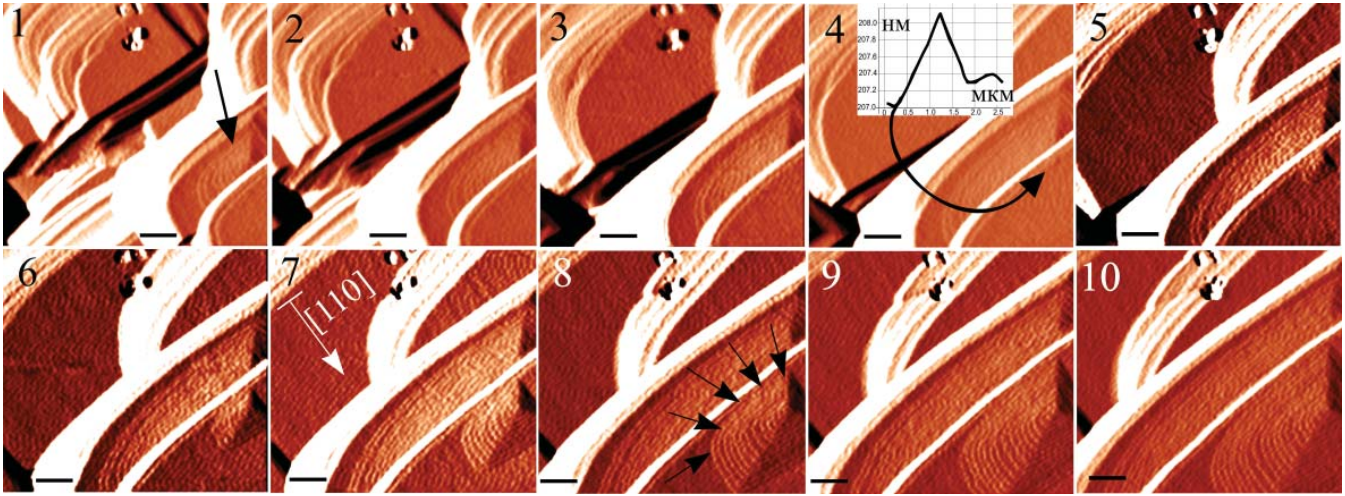


Рисунок 3.46. АСМ-изображения, демонстрирующие явление прорастания дислокации через накрывшие ее макрослои: 1 — стрелкой показан дислокационный холмик (высотой восемь молекул); 4 — момент, когда вершина холмика перекрывается слоем высотой 100 молекул и эта вершина проступает наверху слоя (вклейка — профильное сечение в данной точке); 5—10 — развитие из проступившей точки нового спирального холмика (показан стрелками на снимке 8). Время между последовательно пронумерованными изображениями составляет 4.5 минуты. Масштабные отрезки — 5 мкм.

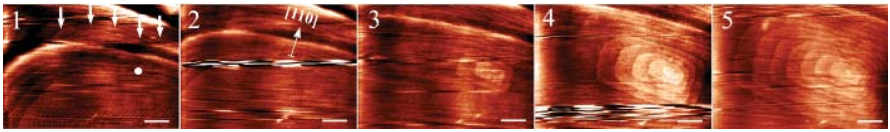


Рисунок 3.47. АСМ-изображения, демонстрирующие явление прорастания дислокации через накрывающие ее в процессе роста слои: 1 — белыми стрелками показан дислокационный холмик, на координате его вершины, которая скрылась под нарастающим слоем, стоит белая точка; 3—5 — развитие из данной вершины нового спирального холмика. Время между последовательно пронумерованными изображениями составляет 4.5 минуты. Масштабные отрезки — 2 мкм.

в результате прорастания. Согласно статье (Dvoryantseva et al., 1990), по высоте элементарной ячейки в проекции на грани (100) диоксидина разрываются только четыре водородные связи. Если энергия одной водородной связи (Thakuria, 2017) в среднем 6 ккал/моль (0.26 эВ), то на прорастание дислокации в эксперименте на рисунке 3.46 требуется чуть более 60 эВ. Это число не является энергией всей нижней дислокации (она вычисляется интегрированием по плоскости сдвига, имеющей глубину до точки начала дислокации и имеет большие значения (Belabbas et al., 2005)), а соответствует лишь избыточной энергии, которая позволила дислокации протранслировать напряжение через макрослой. Оно также соответствует разрыву связей только вдоль одной линии, в то время как винтовой сдвиг происходит на фрагменте конечной ширины. Необходимо учесть, что почти все природные кристаллы имеют связи, более сильные, чем водородные или ван-дер-ваальсовы, а значит, и большие энергии дислокаций и энергии, затрачиваемые на такие процессы, как прорастание дислокаций.

3.4.3. Образование дислокации перед герметизацией полости включения

Инородных частиц, примерно одинаковых по размеру и форме, которые были внедрены в кристалл в описываемом эксперименте (рис. 3.42) в одно и то же время и на одной площадке, было 35 штук. Дислокация возникла только на одной из частиц. Литературные примеры подтверждают, что не каждая твердая примесь или жидкое включение должны генерировать дефект (Viti, Frezzotti, 2001; Johnson

et al., 2004). Какие факторы необходимы для гарантированного образования дислокации на включении?

На рис. 3.48, который является увеличением рис. 3.42, применение фильтрации позволило увидеть, что первая дислокация над частицей появляется еще до того момента, когда колодец над частицей полностью герметизируется. Об этом свидетельствуют мономолекулярные замкнутые ступени, появившиеся в какой-то момент вокруг колодца (показаны стрелками на рис. 3.48, 2). Они заметно распространяются за время, пока отверстие герметизируется. За такое ко-

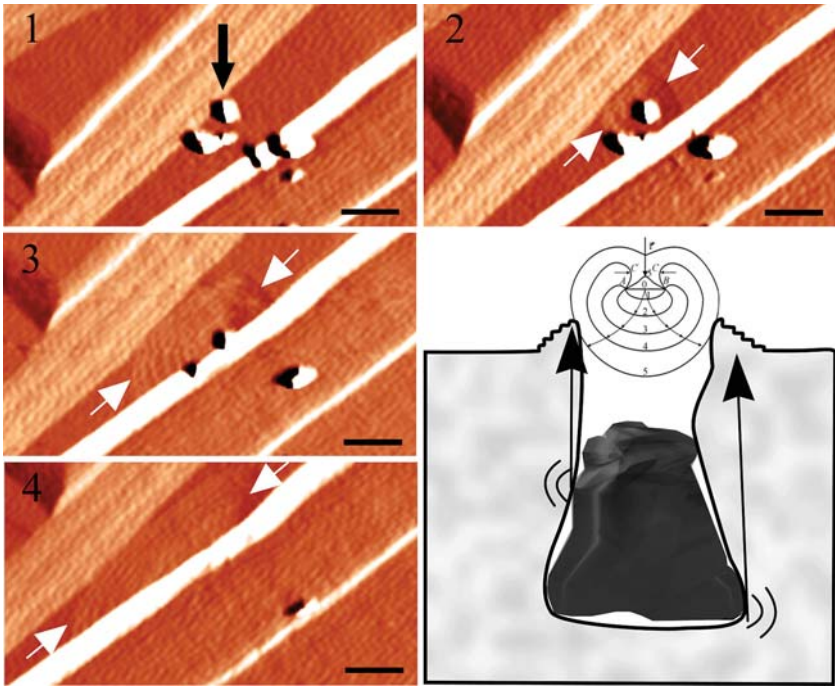


Рисунок 3.48. 1 — отверстие над захваченной частицей (показано черной стрелкой); 2 — круговые ступени, охватывающие отверстие от частицы (показаны белыми стрелками), свидетельствуют о том, что дислокации, составляющие источник Франка — Рида, возникли еще до герметизации отверстия. Изображения увеличены, применен собелевский фильтр. Временной интервал между последовательно пронумерованными изображениями составляет 4.5 минуты. Масштабные отрезки — 5 мкм. На схеме — напряжения вокруг частицы, вызвавшие сдвиги вдоль стенок колодца и приведшие к возникновению дислокации Франка — Рида.

роткое время винтовая ступень от одной дислокации не успела бы обойти отверстие диаметром около 2.5 мкм даже один раз. Поэтому можно утверждать, что за эти круговые ступени ответственна дислокация Франка — Рида (ростовой аналог дислокационного источника Франка — Рида) (Frank, Read, 1950; Choudhary et al., 2020), которая состоит по меньшей мере из двух дислокаций противоположного знака, которые могут располагаться на противоположных краях колодца. Вероятно, напряжение вокруг частицы превысило некое критическое значение еще до полной герметизации, что и вызвало симметричные сдвиги вдоль стенок колодца.

Таким образом, холмик над частицей на рис. 3.42 — это результат не возникновения дислокации при герметизации частицы, а прорастания уже имеющейся дислокации при полном накрывании ее макроступенью. Расчет энергетических затрат данного процесса с учетом толщины макроступени (200 нм) дает значение чуть больше 200 эВ.

3.4.4. Механизм образования дислокации на твердом включении

Предположения о том, что дислокации могут генерироваться твердыми включениями, высказывались давно. Макромасштабные наблюдения и травление показывали, что дислокации в проекции располагаются точно над захваченными включениями. Уже в 1954 г. А. Форти провел первые наблюдения такого рода. Одна из последних крупных работ по изучению образования дислокаций на частицах была выполнена с помощью оптической микроскопии и постростовой рентгеновской дифракционной топографии Д. Нейротом и Г. Клаппером (Neuroth, Klapper, 2020). О наноразмерных наблюдениях образования дислокации в реальном времени (АСМ) на специально внедренной частице примеси впервые сообщили К. Жонг и соавторы (Zhong et al., 2018). Они считают, что механизм возникновения дислокации полностью соответствует тому, который впервые был описан в 1980 г. А. А. Черновым в работе «Современная кристаллография», вышедшей в 1984 г. в английском переводе. Образование дислокации в ней объясняется искривлением атомных плоскостей и их несовпадением при соединении над включением, которое вызвано адгезией (или эпитаксией) нарастающего материала к поверхности включения (рис. 3.49). В теории винтовая дислокация должна обра-

зовываться только после полного зарастания полости или частицы. На схеме, приведенной Черновым (рис. 3.49, а), показано плотное прилегание слоев роста к поверхности включения без пустого пространства (раствора) между ними, точно как в работе (Zhong et al., 2018). Механизм, описанный А. А. Черновым, считается преобладающим в литературе (Klapper, 2010; Zhong et al., 2018; Klapper, Rudolph, 2015; Thurmer, Nie, 2013; Chang et al., 2021; Zhong et al., 2019). М. Дадли в 1999 г. распространил это описание на все типы включений (раствор, пустота, твердая примесь), не делая различия в механизме возникновения дислокации на них, объясняя причину как несовпадение плоскостей решетки, возникающее в результате более высокой скорости питания выступающего края по сравнению с реентрантным краем (рис. 3.49, в). Просто в случае, если «инородный материал представляет собой пустоту или транспортные газы», происходит «прогиб (рис. 3.49, б, г) нависающего выступа вниз» (Dudley et al., 1999).

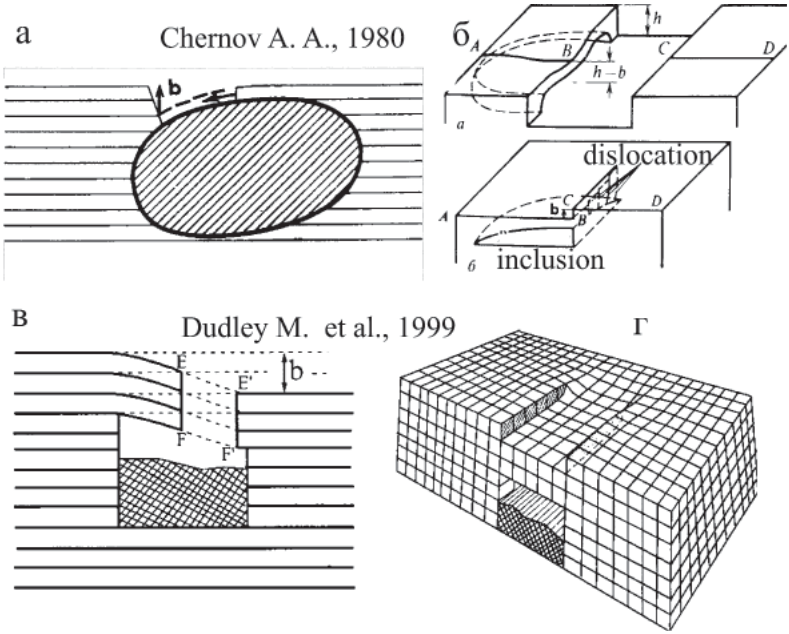


Рисунок 3.49. Механизмы образования дислокации на твердой частице: несовпадение плоских сеток в результате более высокой скорости питания выступающего над включением края по сравнению с реентрантным краем обрастающего материала (а, в) или в результате провисания (б, г).

Однако экспериментального подтверждения описанным механизмам до сих пор не было.

Проведенные нами исследования позволяют дополнить описанные выше механизмы. Главным дополнением является то, что дислокации на твердых включениях в кристалле могут возникать еще до герметизации включений. Тем более что сам факт герметизации полости ростовыми слоями вовсе не гарантия образования дислокации. Это доказал эксперимент, в котором процесс зарастания 35 одинаковых отверстий в каждом случае должен был привести к «прогибу вниз нависающего выступа» и дальнейшему несовпадению плоских сеток.

Возможно, гарантией возникновения винтовой дислокации на твердом включении является возникновение дислокаций до герметизации полости включения. Ведь в этом случае задача создания дислокации сводится к ее прорастанию, а это произойдет всегда, так как винтовая дислокация, будучи топологическим дефектом, не может закончиться внутри кристалла.

Две (три, четыре…) дислокации, составляющие дислокацию Франка — Рида, накрытые ростовым слоем, могут прорасти как:

1) дислокация Франка — Рида (один холмик с замкнутыми ступенями (невинтовой)), как в эксперименте на рис. 3.42 и 3.43;

2) отдельные две (три, четыре…) однозаходные винтовые дислокации, создав несколько винтовых холмиков, если расстояние между накрываемыми дислокациями большое.

Может ли в результате захвата частицы и зарастания полости с раствором прорасти одна-единственная винтовая дислокация? Нет, этому противоречит закон сохранения вектора Бюргерса, из которого следует, что суммарный вектор Бюргерса пучка образованных на примесной частице дислокаций должен быть равен нулю (Чернов и др., 1980а).

На рис. 3.43 различимо раздваивание замкнутых ступеней по бокам холмика, это значит, что проросла дислокация Франка — Рида из трех одиночных дислокаций: слева одна закрученная вправо дислокация и две закрученные влево одинарные дислокации справа. Такой сложный характер результирующей дислокации подтверждается несимметричным видом холмика, а также большей скоростью и изломанностью ступеней справа. До зарастания дислокации разделяла полость шириной 2.5 мкм; каким образом после зарастания они настолько сблизились? Механизм такого сближения хорошо изучен в теории эпитаксиального роста и предполагает добавление проме-

жуточных дислокаций — краевых дислокаций несоответствия, когда на каждой стороне отверстия дислокация становится смешанной и приобретает Г-образную форму (рис. 3.50). Макроступень, которая накрывает колодец включения на рис. 3.48, может рассматриваться как эпитаксиальный слой с точным соответствием решетки, которое нарушается только над колодцем. Краевые дислокации несоответствия образовались на границе двух слоев: наросшего кристаллического слоя и колодца с раствором, который окружает частицу (Чернов и др., 1980а).

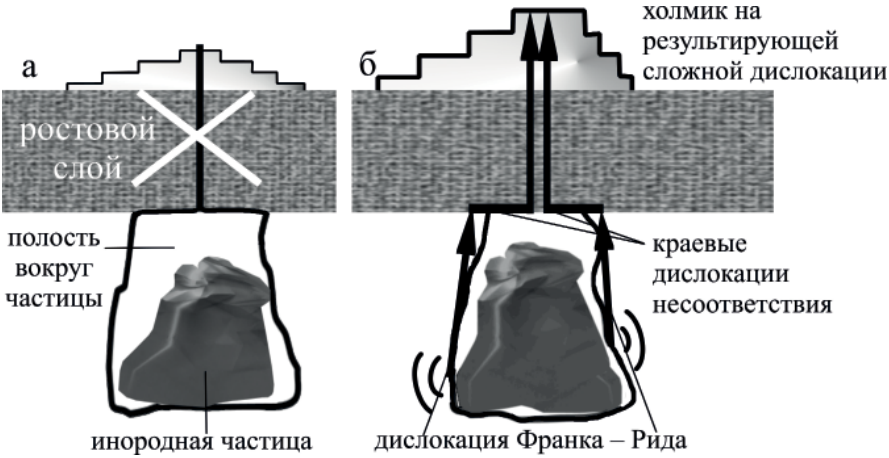


Рисунок 3.50. а — само по себе зарастание частицы или полости с раствором не гарантирует возникновения линейных дефектов; б — если вокруг частицы еще до герметизации полости возникли дислокации, то в накрывшем полость макрослое всегда возникнет результирующая сложная дислокация как результат прорастания дислокации, которое произойдет всегда.

Результирующие дислокации сблизились, но не настолько, чтобы аннигилировать: для аннигиляции их дислокационные линии должны были приблизиться друг к другу на расстояние в несколько единиц нанометров (Vegge, Jacobsen, 2022). Возможно, из 35 частиц вовсе не одна генерировала дислокацию, а на некоторых частицах возникшие дислокации аннигилировали, однако вероятность этого события в одинаковых для всех частиц условиях мала.

Таким образом, предложенный механизм возникновения сложной винтовой дислокации при захвате растущим кристаллом твердо-

го включения предполагает три этапа: образование на первом этапе по меньшей мере двух дислокаций в непосредственной близости от полости с частицей еще до ее герметизации, присоединение к ним краевых нарушений в момент закрывания полости на втором этапе и образование результирующей сложной дислокации после герметизации на третьем этапе с последующим ее прорастанием. Показано, что сам факт герметизации включения необязательно заканчивается возникновением винтовой дислокации. Возможно, тем, что не каждое включение вызывает критические напряжения еще до полного зарастания, объясняется парадоксально слабая дефектность ростовой поверхности при значительном количестве захваченных кристаллом твердых примесей.

Какие характеристики твердых включений влияют на появление таких критических напряжений и в результате винтовой дислокации? Обязательно и в основной степени должны влиять скорость роста кристалла и адгезивные свойства примеси. При высокой скорости существует значительная вероятность того, что кристалл захватит частицу с большей ошибкой, т. е. с большими напряжениями в структуре, которые затем потребуют релаксации. Очень важно, смачивается ли частица материалом кристалла: если прилипание слоев хорошее, то частица будет зарастать без зазора между нею и кристаллом. И тогда вступают в силу другие факторы — размер частицы, форма, шероховатость, ориентация. Есть ряд исследований группой А. Штукенберга (Zhong et al., 2018; Zhong et al., 2019), где показано, что если частица имеет плоскую грань, как кубики гематита, расположенную под небольшим углом к плоскости кристалла хозяина, то дислокации с большой вероятностью возникнут; если плоскости граней включения и кристалла-хозяина совпадают, то дислокации не возникнут. Для частиц сферической формы А. Штукенбергом с соавторами предложен критерий, когда угол наклона слоев кристалла, наползающих на частицу, будет больше некоего порогового значения (угла несоответствия, который уменьшается с ростом размера частицы и не зависит от условий роста) и меньше другого порогового значения (угла упругости, который не зависит от размера частицы, но увеличивается с пересыщением). Если это условие выполнится, тогда винтовая дислокация с большой вероятностью возникнет.

Немалое значение для возникновения винтовой дислокации имеет также размер включения: в приведенных работах показано, что на большой частице возникает пучок дислокаций, который со

временем приводит к некристаллографическому ветвлению, и даже нарастанию на грань кристалла, разориентированного по отношению к исходному кристаллу.

Если угол наклона слоев кристалла-хозяина при попытке зарастить включение становится слишком большим, упругая энергия, необходимая для изгиба слоя, превысит движущую силу кристаллизации и слой не будет продвигаться, т. е. частица не будет зарастать этим слоем. В этом случае, как и в случае плохой смачиваемости и малых скоростей, когда ступени флуктуируют, наступая и отступая на частицу, образуется зазор, а при дальнейшем зарастании — колодец над твердым включением. Именно такой пример рассмотрен в нашем эксперименте на рис. 3.41. В этом случае если дислокации и возникнут, то именно на стенках колодца еще до его зарастания. Когда частица зарастает с образованием колодца, ее размер имеет значение, а вот форма и ориентация уже не играют такой роли, как при плотном зарастании частицы, описанном выше.

Провисание края и несовпадение плоских сеток в механизме образования дислокации на включении связаны с общими представлениями об образовании винтовой дислокации в результате смыкания встречных слоев разной высоты, которые впервые показаны в работе Г. Г. Леммлейна и Е. Д. Луковой 1956 г. (рис. 3.51). Спустя много лет наблюдений, в том числе с помощью атомно-силовой микроскопии, становится понятно, что само по себе смыкание слоев дислокацию не образует. Вернее сказать, не образует винтовой холмик на дислокации, так как винтовая дислокация — это сдвиг целой плоскости в глубине кристалла. Для образования холмика необходима точка, на которой один конец ступени (несовпадения высот) остановится навсегда и ступень начнет заворачиваться вокруг этой точки. Таким образом, нужна такая точка, вещество к которой не присоединяется, дефект, например место выхода винтовой дислокации. В эксперименте работы (Леммлейн, Дукова, 1956) такая точка уже существовала, она показана белой стрелкой на рис. 3.51, т. е. дислокация на участке грани уже была, просто она не проявляла себя в виде холмика.

Само по себе ростовое смыкание встречных блоков, толстых или тонких ступеней, смыкающихся с несовпадением по высоте, дислокацию никогда не образует, так как никогда не создает напряжения (рис. 3.52). Этого может не произойти, даже если рядом есть дефект, на котором ступень теоретически может остановить один конец и завернуться в спиральный холмик. Так, на рис. 3.53 такой точкой явля-

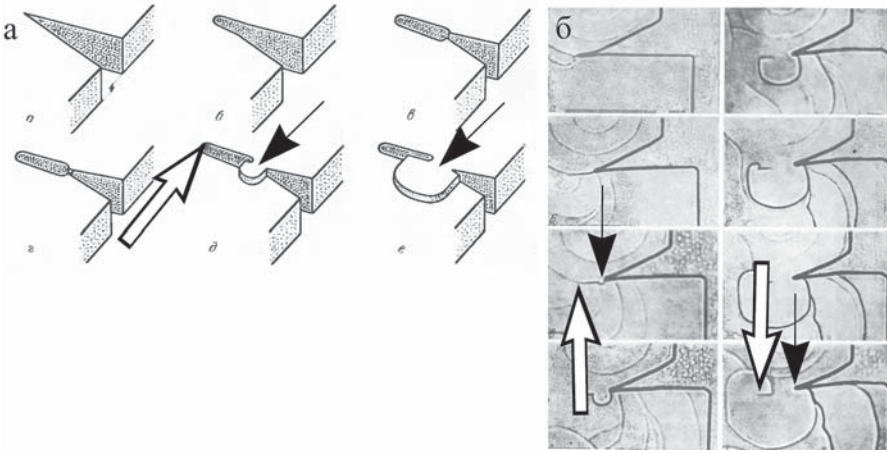


Рисунок 3.51. а — схема образования винтовой дислокации (по: Леммлейн, Дукова, 1956); б — соответствующий эксперимент со смыканием ветвей дендрита паратолуидина. Вероятно, дислокация возникла не в месте смыкания несовпадающих по высоте ступеней (черные стрелки), там просто возникла ступень. Дислокация уже существовала во входящем углу между ветвями (белая стрелка). Конец возникшей ступени дошел до точки выхода дислокации, остановился на нем, и ступень завернулась в спираль, образовав холмик.

ется отверстие (трехмерный дефект) над твердой частицей (показана кружком на снимке 4). Ступень, образованная от несовпадения высот при смыкании ступеней, не задержала свой край на данной точке, так как напряжения (повышенного химического потенциала к присоединению вещества) в этом месте нет, вещество легко присоединяется, а значит, ступень легко минует данную точку и не закрепляется.

Таким образом, по данным прямых АСМ-наблюдений, для образования холмика на винтовой дислокации необходимы более энергоемкие факторы, чем несовпадение по высоте в результате смыкания слоев, в том числе если разная высота слоев обусловлена провисанием краев над включениями. Запасенная энергия позволяет дислокации прорастать (транслироваться) сквозь слои толщиной в сотни и тысячи элементарных единиц. Если в это время по свободной поверхности слоя бегут собственные ступени, они тормозятся в точке прорастания дислокации. Один их край заворачивается вокруг точки торможения, образуя вскоре холмик на винтовой дислокации.

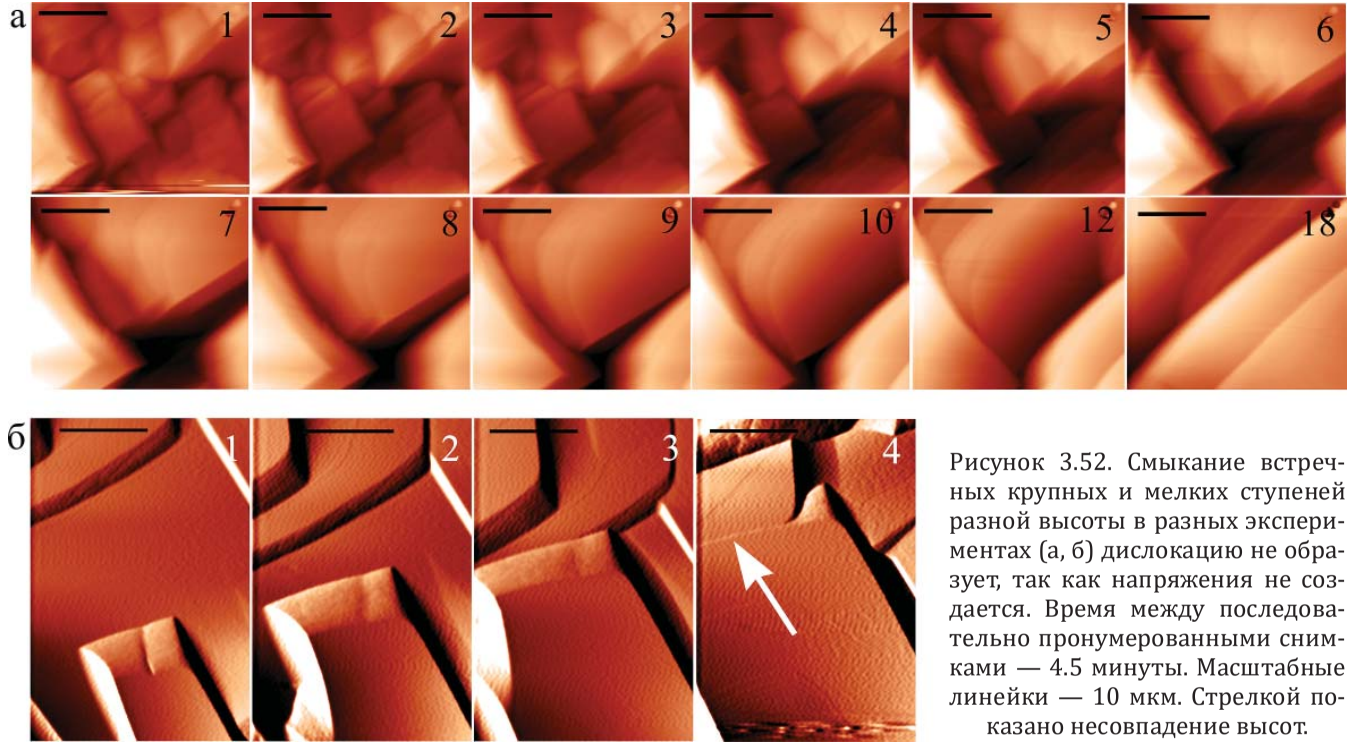


Рисунок 3.52. Смыкание встречных крупных и мелких ступеней разной высоты в разных экспериментах (а, б) дислокацию не образует, так как напряжения не создается. Время между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты. Масштабные линейки — 10 мкм. Стрелкой показано несовпадение высот.

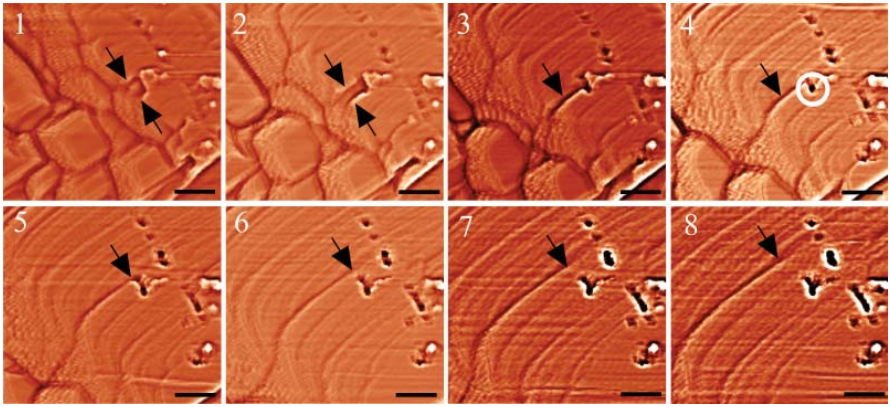


Рисунок 3.53. Смыкание ступеней (показаны стрелками) с перепадом высот. Отверстие (трехмерный дефект) над твердой частицей (показана кружком на снимке 4) не затормозило конец ступени, так как напряжения в этой точке нет. Время между последовательно пронумерованными изображениями — 4.5 минуты. Масштабные линейки — 5 мкм.

3.4.5. 3D-реконструкция включения в кристалле

По полученным АСМ-данным сделана 3D-реконструкция полости включения с частицей (рис. 3.54). Внутри полости показана захваченная частица. Характеристики ее материала и особенности захвата привели к тому, что вокруг частицы возникло пространство, в котором должен находиться раствор. Вся полость скошена, поскольку ступени роста в данном эксперименте надвигались на частицу только с одной стороны. Полость и частица ниже средней линии (отмечена на рис. 3.54) были смоделированы исходя из условия, что если отверстие имеет диаметр 2 мкм, то и частица на одном из нижних уровней была также не меньше 2 мкм. Форма дна полости неизвестна, так как частица могла выталкиваться фронтом роста в течение длительного времени. В этом случае частица экранирует часть диффузионного потока, поверхность под частицей теряет устойчивость, и тогда дно вряд ли будет иметь плоскую форму.

Достаточно давно с помощью АСМ было доказано, что в ядре винтовой дислокации существуют полые каналы (De Yoreo et al., 1997). В эксперименте на рис. 3.42 полый канал не разрешен из-за масштаба сканирования, но на 3D-реконструкции он отмечен, так как возникновение дислокации было доказано. На 3D-реконструкции не

отражены предполагаемые дислокации несоответствия и дислокация Франка — Рида. Рис. 3.54 просто дает представление о том, как выглядят внутренние стенки полости с захваченной частицей. В природе только что захваченное включение с любым наполнением точно так же не будет иметь четких стенок. Только после сотен лет выдержки в определенных P-T-условиях стенки полости могут ограняться, проявляя свойство, характерное для природных кристаллов, когда полое включение приобретает форму отрицательного кристалла (Johnson et al., 2004; Chi et al., 2021).

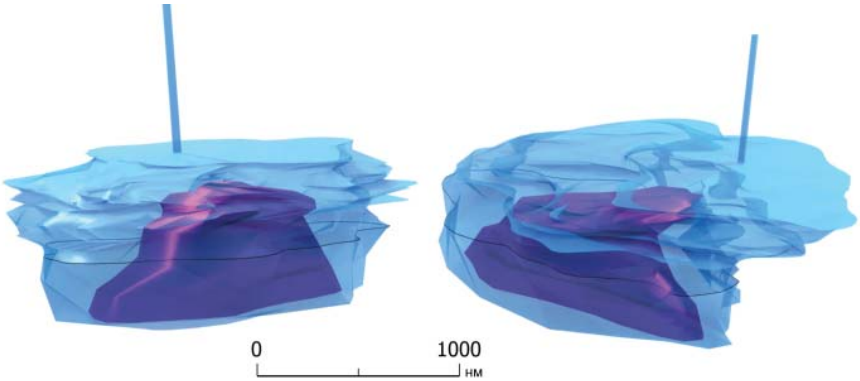


Рисунок 3.54. 3D-реконструкция реальной полости включения с частицей (по данным АСМ). Ось винтовой дислокации представлена в виде трубки конечной ширины. Ниже черной срединной линии частица и полость смоделированы. Объем верхней (реальной) части частицы составляет 0.12 мкм^3, объем реальной части полости (вместе с частицей) — 0.92 мкм^3.

3.4.6. Средние скорости роста и их флуктуации при захвате твердой частицы

Постоянство нормальной скорости и стремление ее флуктуаций к нулю, свидетельствующие о приближении системы к состоянию стационарного роста, не наблюдались ни в одном из экспериментов. Фактически невозможно зарегистрировать абсолютный стационарный рост с помощью АСМ, в первую очередь из-за малых размеров окна сканирования. Кроме того, сканирующий блок АСМ постоянно перемешивает пограничный диффузионный слой кристалла, препятствуя стабилизации градиента концентрации. Тем не менее по графикам можно установить общую тенденцию. Так, сравнение кине-

тических данных в экспериментах без воздействия и в эксперименте с царапинами показывает, что первые гораздо ближе к стационарному состоянию. В экспериментах с воздействием характер флуктуаций заметно отличается: они нестабильные и часто превосходят само значение скорости. Такое поведение может указывать на активизацию процессов самоорганизации.

Похожие картины логично ожидались и при внедрении примесей. Вопреки ожиданиям, флуктуации на примесях оказались небольшими (рис. 3.55). Они представляют собой небольшие отклонения от значений скорости. Были отмечены незначительные колебания на всех трех графиках в одни и те же моменты времени, но эти колебания легко объяснимы: на 40-й минуте эксперимента каскад из мелких ступеней затормозился на первой частице; около 80-й минуты первая макроступень достигла первого большого отверстия; на 110-й минуте загерметизировалось последнее отверстие, а после 120-й минуты начался быстрый рост на большом количестве ступе-

Рисунок 3.55. Эксперимент с захватом твердой частицы растущим кристаллом: средние тангенциальная и нормальная скорости, среднее расстояние между ступенями. Флуктуации для каждого параметра отложены вверх и вниз в каждой точке. Стрелками показаны моменты времени, когда происходят колебания параметров (объяснение в тексте). Каждая точка на графике является результатом обработки 600—900 значений скорости.

ней высотой в одну молекулу. За возрастанием значений параметров в указанных точках обязательно следовало возвращение к прежним значениям.

Таким образом, прослежены все стадии процесса образования винтовой дислокации на захваченной твердой частице. Полученные результаты дали возможность расширить существующее описание механизма возникновения дислокаций на включениях. В отличие от эксперимента с царапинами, внедрение большого количества крупных твердых частиц, зарастающих каждая с образованием просторной полости, не привело к усилению флуктуаций скорости роста. Наоборот, флуктуации несущественны, их поведение сравнимо с экспериментами без воздействия. Внедрение механических примесей не вызвало сильной дестабилизации кинетических параметров, но отмечается монотонное увеличение как тангенциальной, так и нормальной скорости роста почти вдвое. Такого значительного увеличения скорости не отмечалось ни в одном эксперименте, что понятно: раствор в ячейке АСМ постепенно истощается, а испарение слабое и равномерное. Появление в середине данного эксперимента винтовой дислокации, являющейся мощным источником мономолекулярных ступеней, должно сопровождаться увеличением скорости. Испускаемые закругленные ступени имеют высокую плотность и множество изломов — входящих углов, которые наиболее предпочтительны для присоединения строительных единиц. Эксперимент показал, что одной простой дислокации с мономолекулярными ступенями на площади размером 50×50 мкм достаточно, чтобы тангенциальная и нормальная скорости увеличились почти в два раза в течение двух часов без пополнения вещества в растворе.

Данный вывод об увеличении скорости не должен рассматриваться как оппозиционный. Ранее В. В. Воронков и А. А. Чернов указывали на случай, когда в результате введения примеси поверхностная энергия в пересчете на элемент поверхности к температуре, наоборот, снижается и поверхность из гладкой может стать шероховатой, и тогда скорость может увеличиваться (Воронков, Чернов, 1966).

Полученные выводы помогают расширить представление о поверхностных процессах, протекающих при низком пересыщении на финальных стадиях роста природных кристаллов с большим количеством примесей.

3.5. Процессы послойного роста на границе срастания кристаллов

В данном разделе представлены результаты эксперимента по прямому наблюдению послойного роста на границе между двумя идентичными гранями (010) двух кристаллов диоксидина, сросшихся под углом 120° в плоскости *XY* (рис. 3.56). В плоскости *XZ* между двойниками также имелся небольшой угол — их граница некогерентна.

Известно, что границы срастаний, так же как границы двойников и блоков, являются концентраторами больших внутренних напряжений. Возникновение в этих местах дислокаций, их переход через границу двойников, расщепление и другие особенности взаимодействия дислокаций являются важными аспектами теории упрочнения сплавов (Chassagne et al., 2011; Samaee et al., 2021). В таких работах дислокации наблюдаются просвечивающей электронной микроскопией и рентгеновскими методами. При росте в комнатных температурах и давлении сложное перетекание дислокаций вряд ли возможно, но оказалось, что при кристаллизации в комнатных условиях дислокации на границе сростков также возникают и играют при этом не меньшую роль.

На рис. 3.57 приведены АСМ-изображения процессов на границе срастания двух кристаллов в растворе с пересыщением чуть меньше 1 % на протяжении шести часов. Граница между кристаллами по-

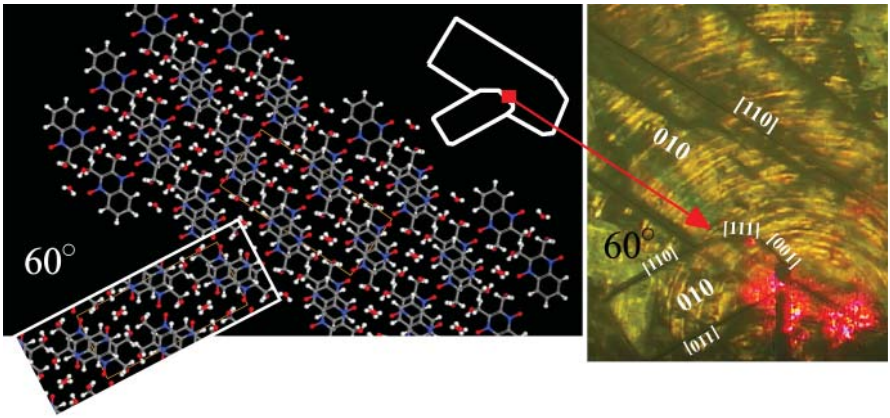


Рисунок 3.56. Расположение участка сканирования границы между гранями (010) в сростке кристаллов в двойниковом положении.

казана белыми стрелками на первом снимке. При совместном росте ступени верхнего кристалла доходили до границы, но не пересекали ее, а лишь утолщали край верхнего кристалла. На нижнем кристалле вдоль всей границы с помощью АСМ обнаружены винтовые дислокации (показаны стрелками на рис. 3.57 (19) и 3.57Б (58)). Они возникли из-за напряжения между индивидами в сростке.

На рис. 3.57А видно, насколько сильным становится один из дислокационных холмиков нижнего кристалла. Этот холмик, усиленный ступенями верхнего кристалла, вскоре занял почти все окно сканирования (рис. 3.57А (24)). Именно свободное, с прежней скоростью распространение ступеней верхнего кристалла при их попадании на нижний кристалл позволяет по данным АСМ предположить, что кристаллы срослись в двойниковом положении (двойник срастания). Сквозь описываемый крупный холмик иногда прорастали остальные дислокации нижнего кристалла (показаны белыми стрелками на снимке 59 рис. 3.57Б и видны на снимке 64 рис. 3.57В). На рис. 3.57В доминирующая дислокация на нижнем кристалле визуально выглядит как одна створка ракушки (значок «*I*» на снимке 77). Таким образом, отсутствие когерентной границы, так же как и полное структурное несовпадение, не запрещает ступеням моноклинных кристаллов в сростках перетекать друг на друга. Перетекание ступеней не стирает границу, она хорошо видна на снимке 77 рис. 3.57В (значок «*I*») и выглядит как канавка на гладком участке.

Почему граница между индивидами в сростке видна даже в месте перетекания ступеней? Поверхность каждого кристалла в таком сростке или двойнике, стремясь уменьшить свою площадь, втягивает стык изнутри, образуя канавку, пока их собственное натяжение не уравновесится поверхностным натяжением. Остальная часть границы представляет собой глубокую щель (значок «*II*» на снимке 77 рис. 3.57В); так выглядит граница при индукционном взаимодействии индивидов, когда кристаллы наступают-отступают на края друг друга.

Это индукционное отступание-наступание ступеней верхнего и нижнего кристаллов друг на друга можно видеть на рис. 3.58.

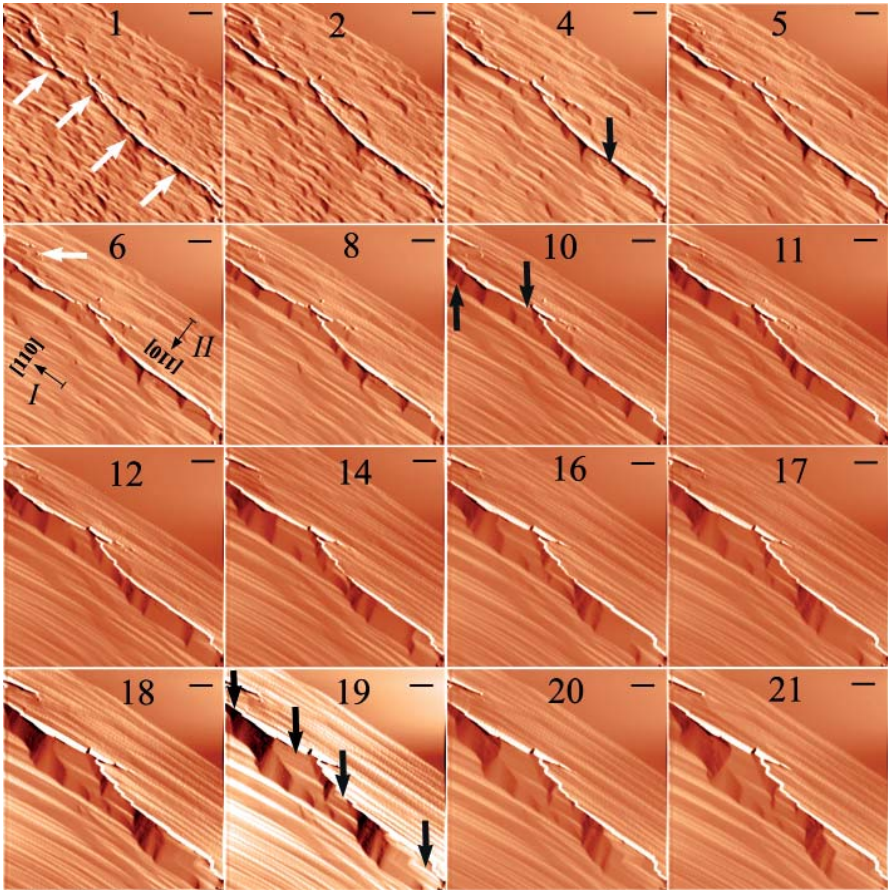


Рисунок 3.57. Последовательные АСМ-снимки границы между двумя индивидами в сростке кристаллов в слегка пересыщенном растворе (граница показана белыми стрелками на (1)). Скорости ступеней на верхнем кристалле за 90 минут, показанные на данной части рисунка, достигали 8 нм/с (средняя скорость 4.2 нм/с). Дислокации на краю нижнего кристалла постоянно генерировали ступени, новые витки которых показаны стрелками на (10) и (19). Скорости на нижнем кристалле, несмотря на то, что сам он меньше, гораздо выше — до 14 нм/с (средняя скорость за 90 минут 6.5 нм/с). Масштабные линейки — 10 мкм, интервал времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты.

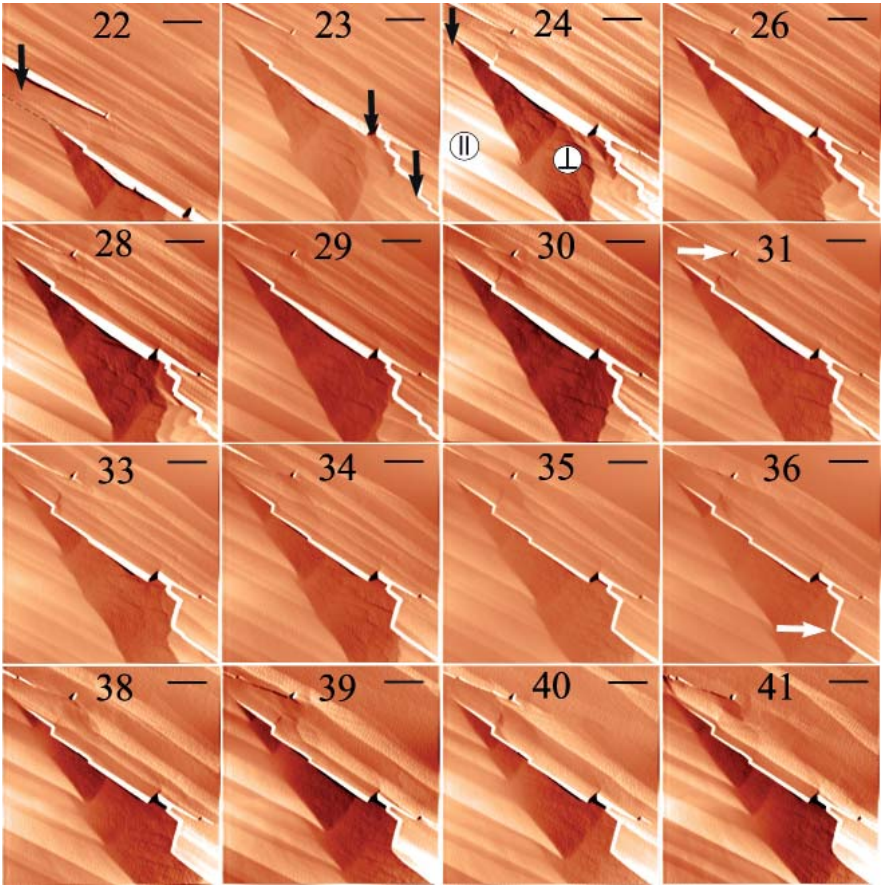


Рисунок 3.57А. Последовательные АСМ-снимки границы между индивидами в двойнике срастания. Стрелкой на первом снимке показан участок, где на холмик нижнего кристалла перетекают ступени верхнего кристалла. В параллельном своему профилю направлении они усилили ступени холмика (значок «II» на снимке 24), в перпендикулярном — привели к образованию «снопов» (значок «⊥» на снимке 24). Ступени на нижнем кристалле к концу третьего часа растут со скоростями до 60 нм/с, средняя скорость увеличивается до 31 нм/с, это связано с дислокациями, создающими большие возможности для присоединения. Средняя скорость на верхнем кристалле — 27 нм/с. Масштабные линейки — 10 мкм, интервал времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты.

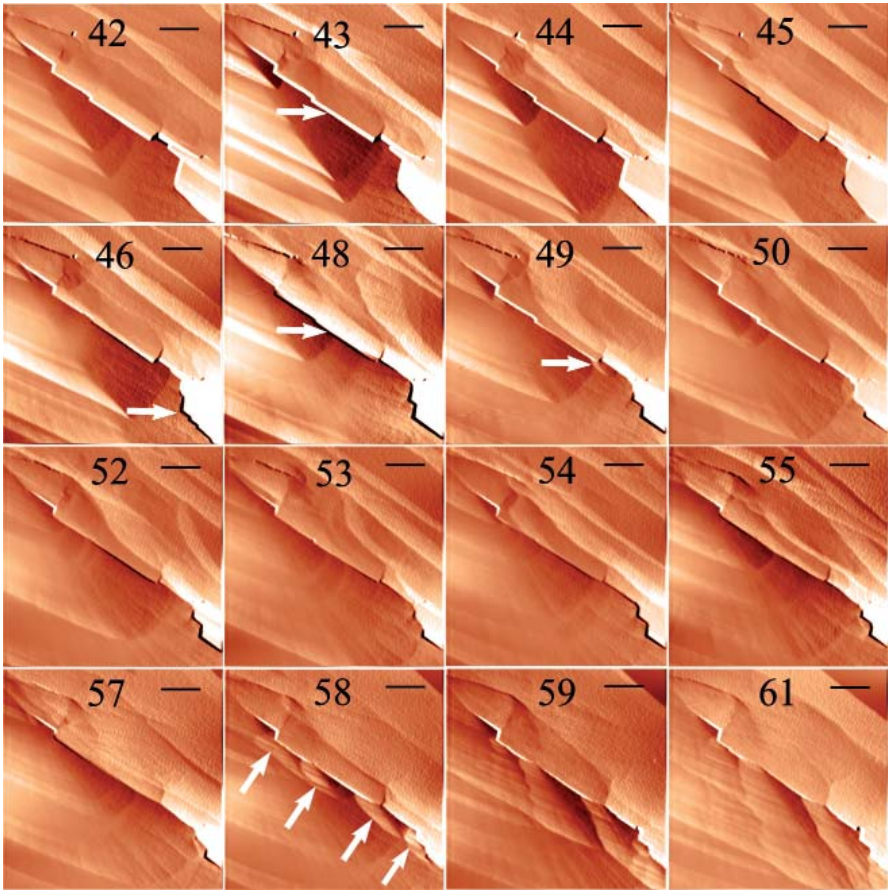


Рисунок 3.57Б. Последовательные АСМ-снимки границы между индивидами в двойнике срастания. Холмик нижнего кристалла с вершиной в левом верхнем углу снимка 42, усиленный ступенями верхнего кристалла, становится доминирующим. Но сквозь него иногда прорастали остальные граничные дислокации нижнего кристалла (показаны белыми стрелками на снимке 58). После 4-го часа средняя скорость ступеней нижнего кристалла достигает 49 нм/с, верхнего — 39 нм/с. Масштабные линейки — 10 мкм, интервал времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты.

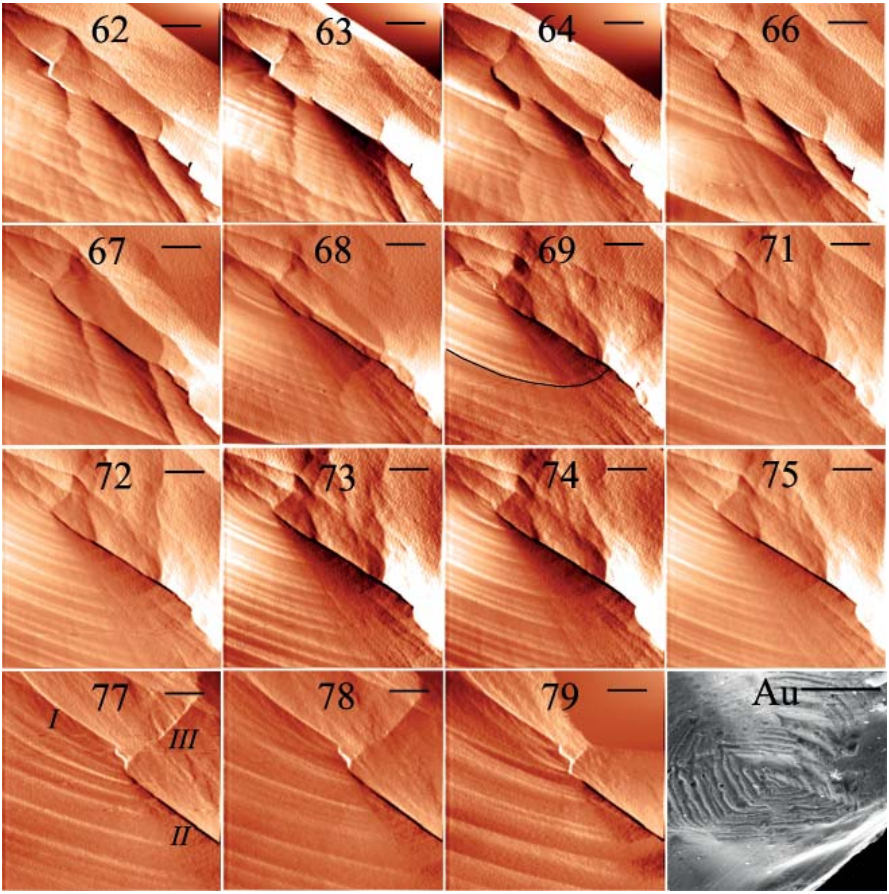


Рисунок 3.57В. Граница между индивидами в двойнике срастания. Доминирующая дислокация на нижнем кристалле визуально выглядит как створка ракушки. Шов между индивидами может быть неглубокой канавкой там, где ступени свободно перетекали (показана значком «*I*» на снимке 77), и глубокой щелью в области индукционного взаимодействия двух кристаллов (значок «*II*»). Давление нижнего кристалла на верхний вызвало краевые сдвиги, которые в сочетании с винтовыми дислокациями приводят к выпуклому шву (значок «*III*»). Масштабные линейки — 10 мкм, интервал времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты. Последний снимок — СЭМ-изображение золотины с аналогичной (но содержащей две дислокации) границей между индивидами, на которой хорошо виден двойниковый шов.

Перетекание ступеней — редкое явление, в основном ступени одного кристалла не могут пересечь границу с другим кристаллом

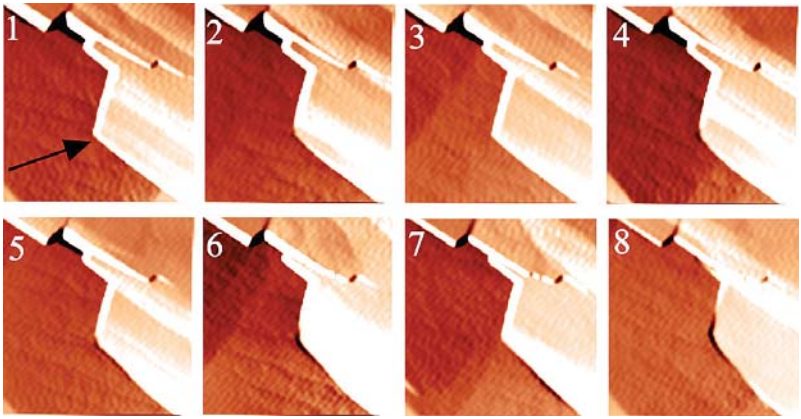


Рисунок 3.58. Граница индивидов в сростке кристаллов: наступление (1, 3, 7) верхнего кристалла сменяется наступлением края нижнего кристалла (2, 4, 5, 6, 8). Масштабные линейки — 10 мкм, интервал времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты.

из-за стопоров, которыми служат выходы дислокационных каналов вдоль всей границы (рис. 3.59). Эти стопоры «держали» границу в первоначальных пределах на многих участках почти все шесть часов наблюдения (рис. 3.60).

Из-за перетекания ступеней на соседний кристалл образуется натек, оптическое изображение которого до и после эксперимента показано на рис. 3.61. Натек, несомненно, позволяет кристаллам в сростке крепче держаться.

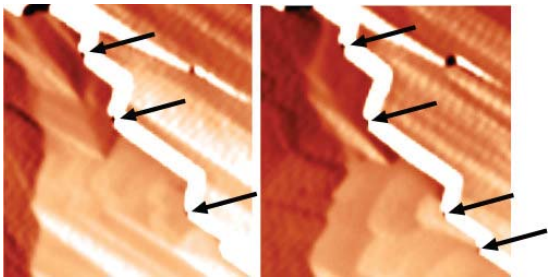


Рисунок 3.59. Каналы дислокаций на нижнем кристалле как стопоры продвижения края верхнего кристалла в двойнике срастания.

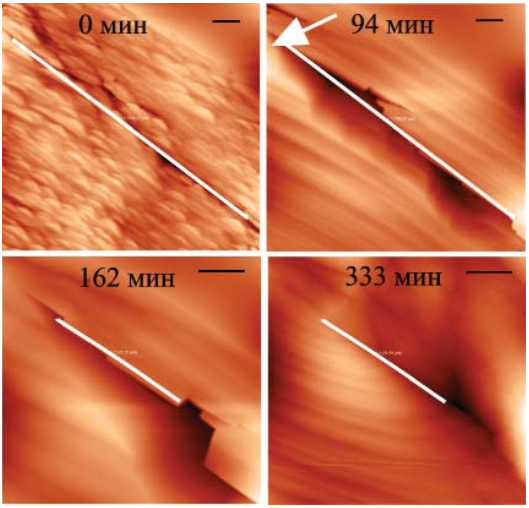


Рисунок 3.60. Граница между индивидами в сростке кристаллов в течение шести часов наблюдения. Там, где ступени верхнего кристалла не встретили сопротивления, они перетекли на нижний кристалл, усилив его собственный дислокационный холмик (показан стрелкой).

Рост на дислокациях вдоль границы на одном кристалле может оказывать давление и вызывать краевые сдвиги на другом кристалле в сростке. Сочетаясь с собственными винтовыми дислокациями второго кристалла, такой смешанный дефект будет выглядеть как на рис. 3.62 (показан овалом).

В приведенном эксперименте наблюдалось образование дислокаций на границе, из-за близости границы ступени на дислокации распространялись сильнее вниз, чем вверх, вследствие чего сформировались половинки холмиков. На втором кристалле из-за отсутствия зеркальности структуры в месте соединения моноклинных кристаллов не возникло симметричного полухолмика. Симметричные полухолмики от двух идентичных дислокаций на границе двойников могли бы образоваться, например, на границе сросшихся кристаллов кубической сингонии. Именно такая картина была обнаружена на золо-

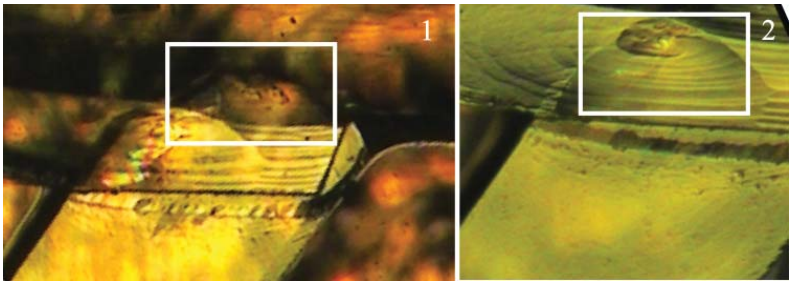


Рисунок 3.61. Оптические изображения границы индивидов в сростке кристаллов до сканирования (1) и после (2), на которых видно возникновение натека.

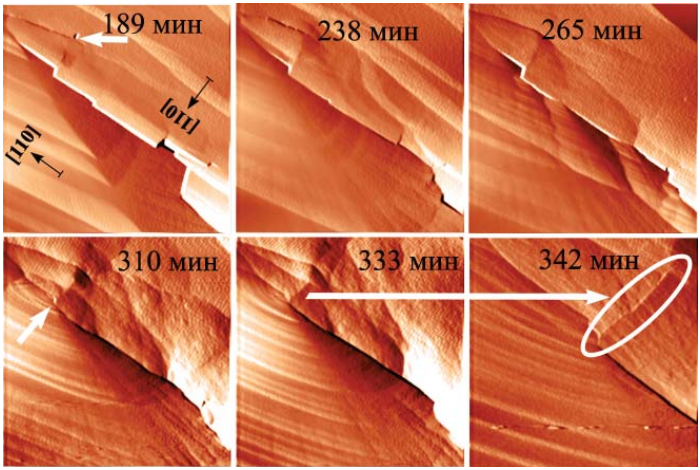


Рисунок 3.62. Точка выхода дислокации на нижнем кристалле (показана стрелкой на 310-й минуте) создает напряжения в верхнем кристалле, приводящие к краевым сдвигам, их взаимодействие с винтовой дислокацией верхнего кристалла (показана стрелкой на 189-й минуте) может образовывать выпуклый шов (овал на 342-й минуте).

тине Кыввожского золотороссыпного поля (Вольско-Вымская гряда, Средний Тиман (Сокерин и др., 2023)), любезно предоставленной для СЭМ-сканирования М. Ю. Сокериным и Ю. В. Глуховым. На последнем снимке рис. 3.57В видны два описанных полухолмика (зеркальные дислокации на двух кристаллах) и двойниковый шов между ними, обнаруженные на золоте. Этот образец оказался очень показательным с точки зрения ростовых следов, на нем было обнаружено множество разноориентированных эшелонов ступеней роста. Высота ступеней от 100 до 1000 нм (рис. 3.63), которые, очевидно, перетекали с кристалла на кристалл в золотом сростке. На данном образце обнаружено множество винтовых холмиков дислокационной природы (рис. 3.64), в основном это дислокации Франка — Рида. Оси дислокаций разноориентированы, что характеризует взаиморасположение кристаллов в сростке. Крупные ступени (группирование в макроступени), по данным АСМ, свидетельствуют о медленном дорастании в условиях угасающего питания. Нетронутые следы послойного роста на таком мягком материале, как золото, говорят о том, что образец не испытал переноса и растворения, что поддерживает вывод авторов находки о близости этого золота к коренному источнику, важный для поиска золоторудных месторождений. Дислокации на золоте на последнем

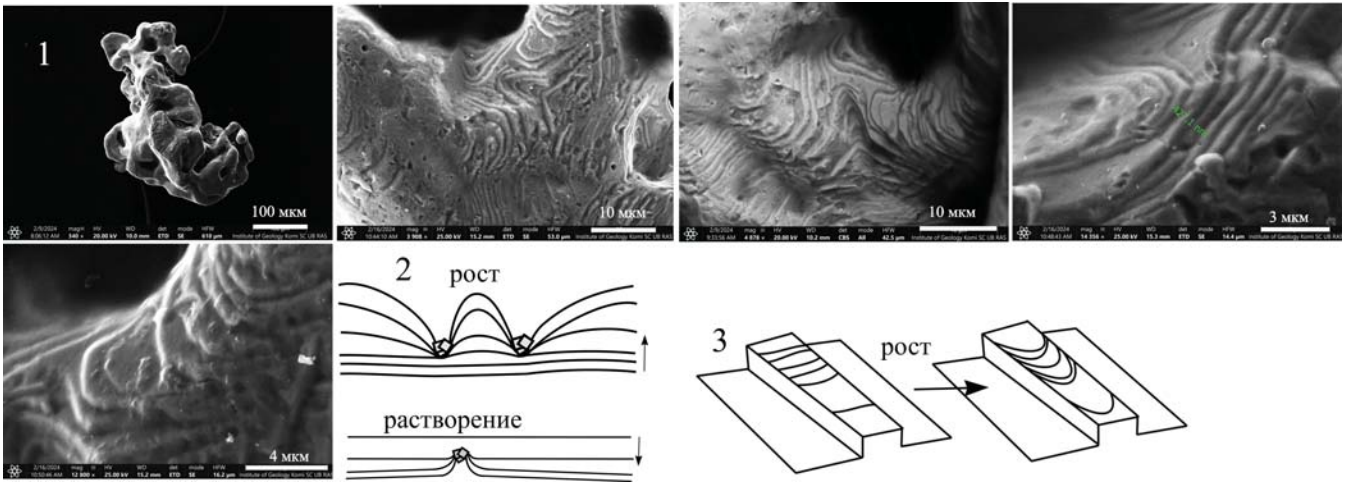


Рисунок 3.63. Образец золота Кыввожского золотороссыпного поля (а) (предоставлен М. Ю. Сокериным и Ю. В. Глуховым) со ступенями роста высотой 100—1000 нм на разных его плоскостях (СЭМ). Схема демонстрирует формы ступеней роста и растворения при взаимодействии с препятствиями (б) и на гребнях (в).

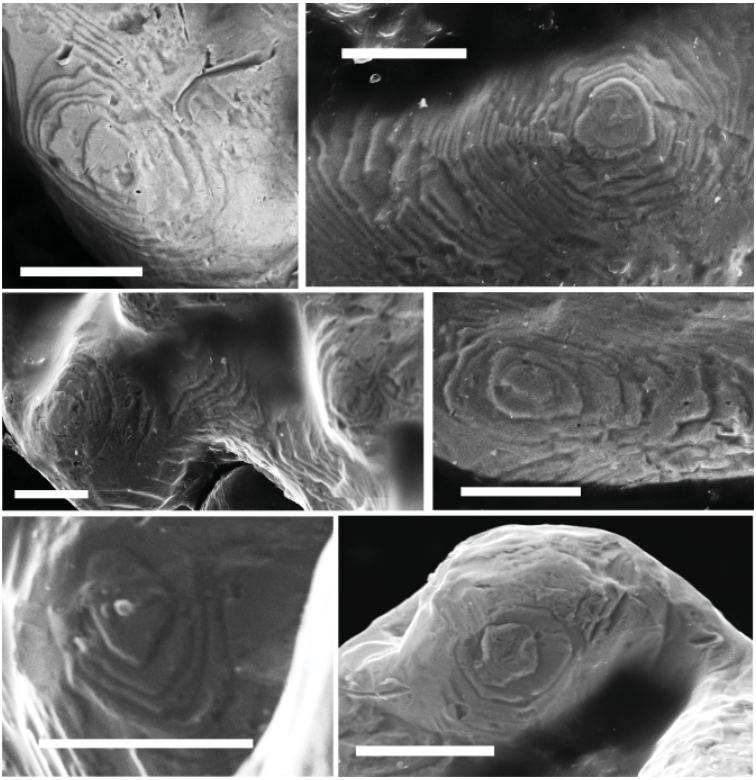


Рисунок 3.64. Дислокационные холмики на разных плоскостях одной золотины Кыввожского золотороссыпного поля (СЭМ) (образец для исследования предоставлен М. Ю. Сокериным и Ю. В. Глуховым). Масштабные линейки — 10 мкм.

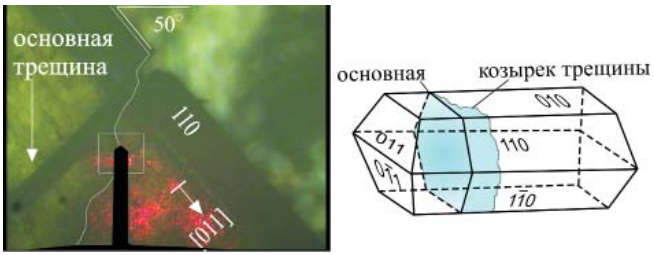
снимке рис. 3.57В аналогичны дислокации, наблюдавшейся нами в *in situ*-эксперименте. Аналогия может быть проведена, несмотря на то, что двойникование золота предполагает деформационную природу. Однако причины возникновения дислокаций на границах сростков и двойников и механизмы их ростовой эволюции схожи для кристаллов разного генезиса. Утверждение о том, что золотина содержит сростки, а всего вернее двойники, также не противоречит выводам авторов находки, которые на дебаеграммах данного образца обнаружили прерывистые штриховые линии (Сокерин, 2023). В отличие от сплошных линий, характерных для порошков, и одиночных точек, характерных для монокристаллов, штриховые линии характерны для субориентированного упорядочения кристаллов в сростках. Двойни-

кованию могли способствовать температурные напряжения и механические сдавливания, а также присутствие примесей (золото в данном образце содержит значительное количество серебра).

3.6. Процессы послойного роста и растворения в области трещины

В данном разделе приведены результаты наблюдения процессов роста и растворения на грани (010) в области специально созданных трещин.

Трещина с козырьком



В первом эксперименте трещина создалась с тонким козырьком и сканирование происходило не над основной трещиной, которую видно на просвет, а на краю козырька.

Раствор для эксперимента приготовлен насыщенным для данной температуры, но первые три сканирования наблюдалось слабое растворение (снимки 1 и 3 на рис. 3.65). За время, пока настраивался прибор, край козырька растворился и появился перепад высот. Со снимка 5 начался рост, но граница трещины не двигалась, с двух сторон к ней подбирались ступени, но саму границу они не переходили, не в силах преодолеть повышенный химический потенциал в области трещины. На снимках 35, 36 и 38 рис. 3.65 некоторые участки крупной ступени наконец перекинули своеобразные мостики через трещину. На следующем рис. 3.65А продолжалось встречное движение крупных ступеней к трещине, и на снимке 52 происходит их полное смыкание. На рис. 3.65Б показано, что на полностью заросшей к снимку 62 трещине сформировалось множество винтовых дислокаций с наклонными осями. Данный эксперимент показан также ниже в 3D, где изображение повернуто для лучшего восприятия перепада высот (рис. 3.66).

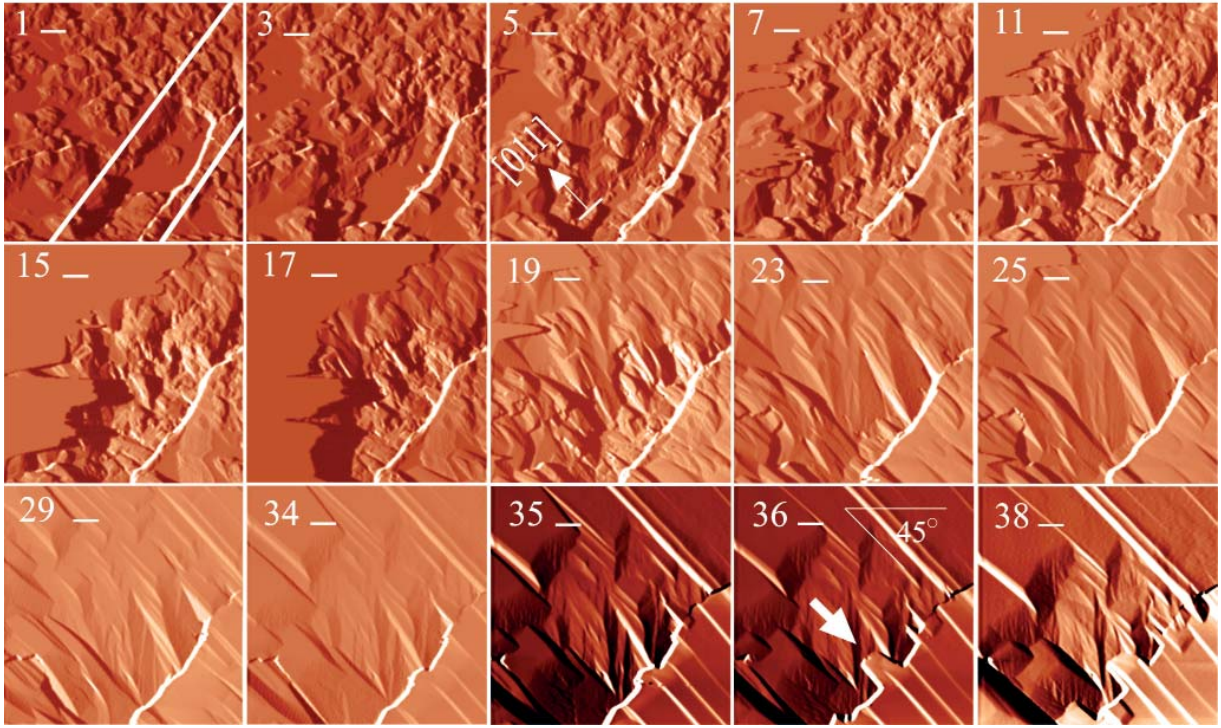


Рисунок 3.65. Зарастание трещины, подрастворенная граница которой выделена линиями на первом снимке. На снимках 35, 36 и 38 некоторые участки крупной ступени перекинули своеобразные мостики через трещину (показано стрелкой на снимке 36). К 130-й минуте наблюдения ступени слева от трещины росли со средней скоростью 16 нм/с, ступени справа имели в это время среднюю скорость чуть меньше 10 нм/с. Масштабные линейки — 10 мкм, промежуток времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты.

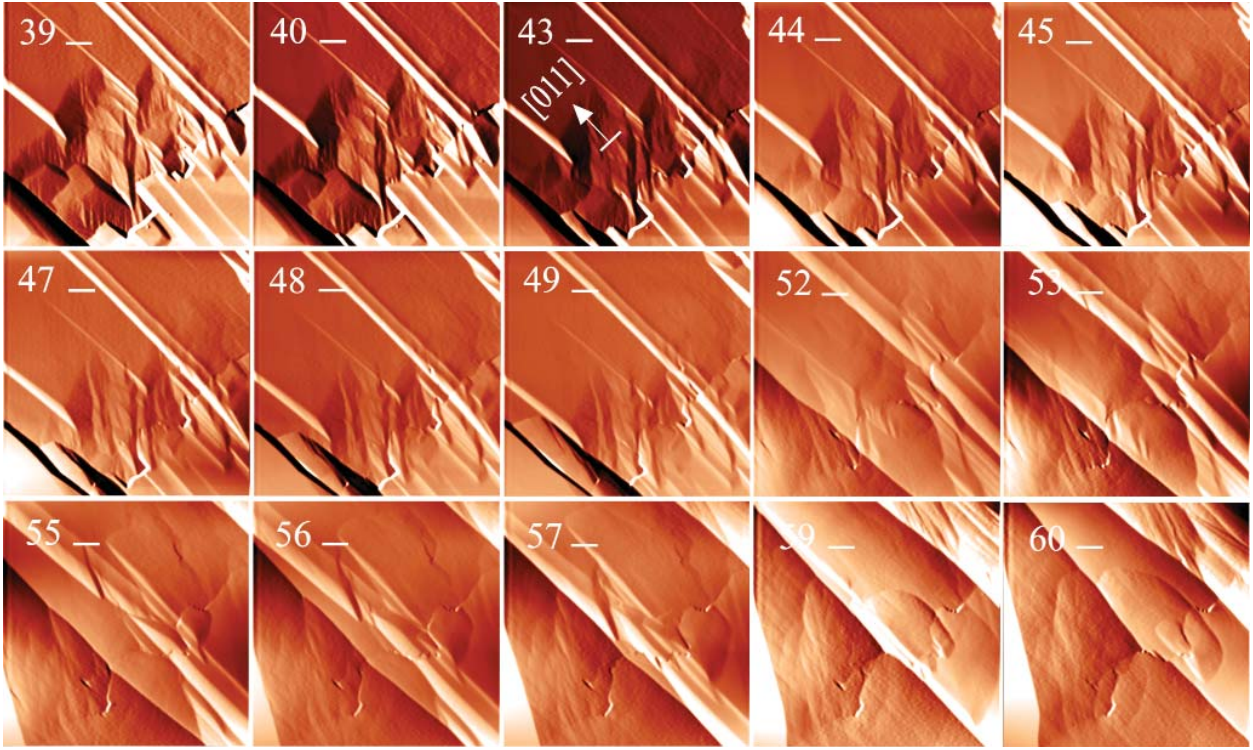


Рисунок 3.65А. Зарастание трещины. Видно встречное движение крупных ступеней к трещине, на снимке 52 происходит их полное смыкание. Масштабные линейки — 10 мкм, промежуток времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты.

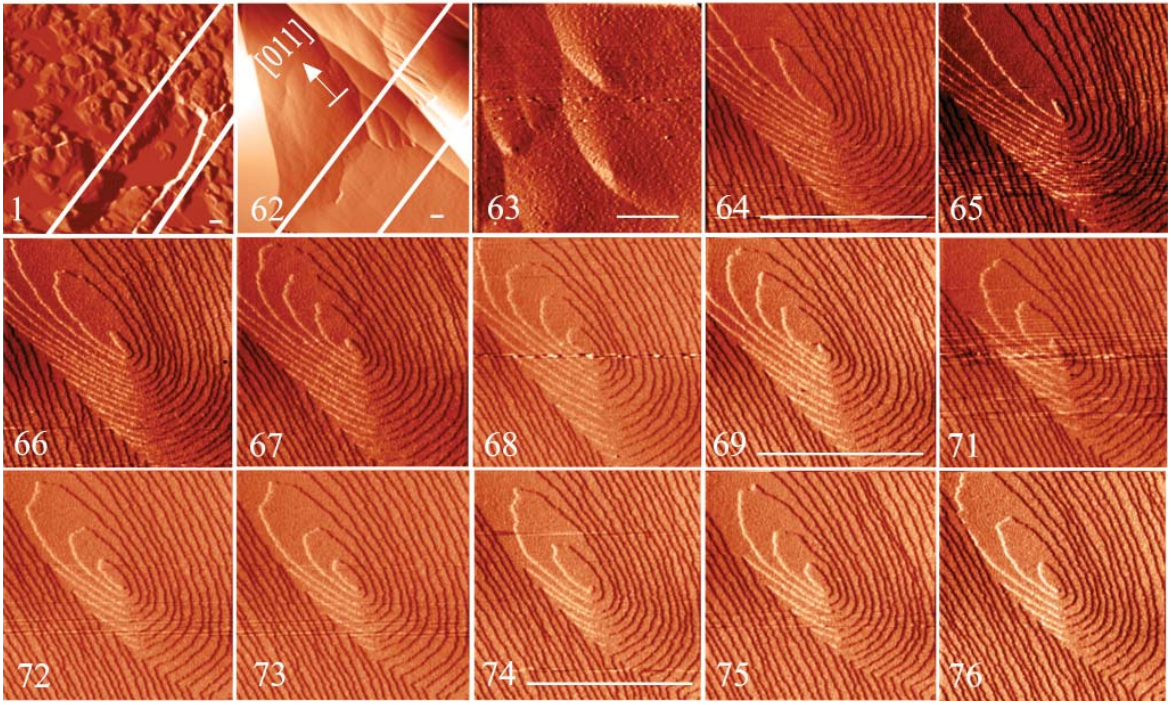


Рисунок 3.65Б. Подрастворенная трещина (линии на снимке 1) полностью заросла к снимку 62 (через 279 минут). На снимке 63 — увеличенное изображение заросшей трещины: вдоль нее сформировалась цепочка винтовых дислокаций с наклонными осями (64—76). Масштабные линейки — 5 мкм, промежуток времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты.

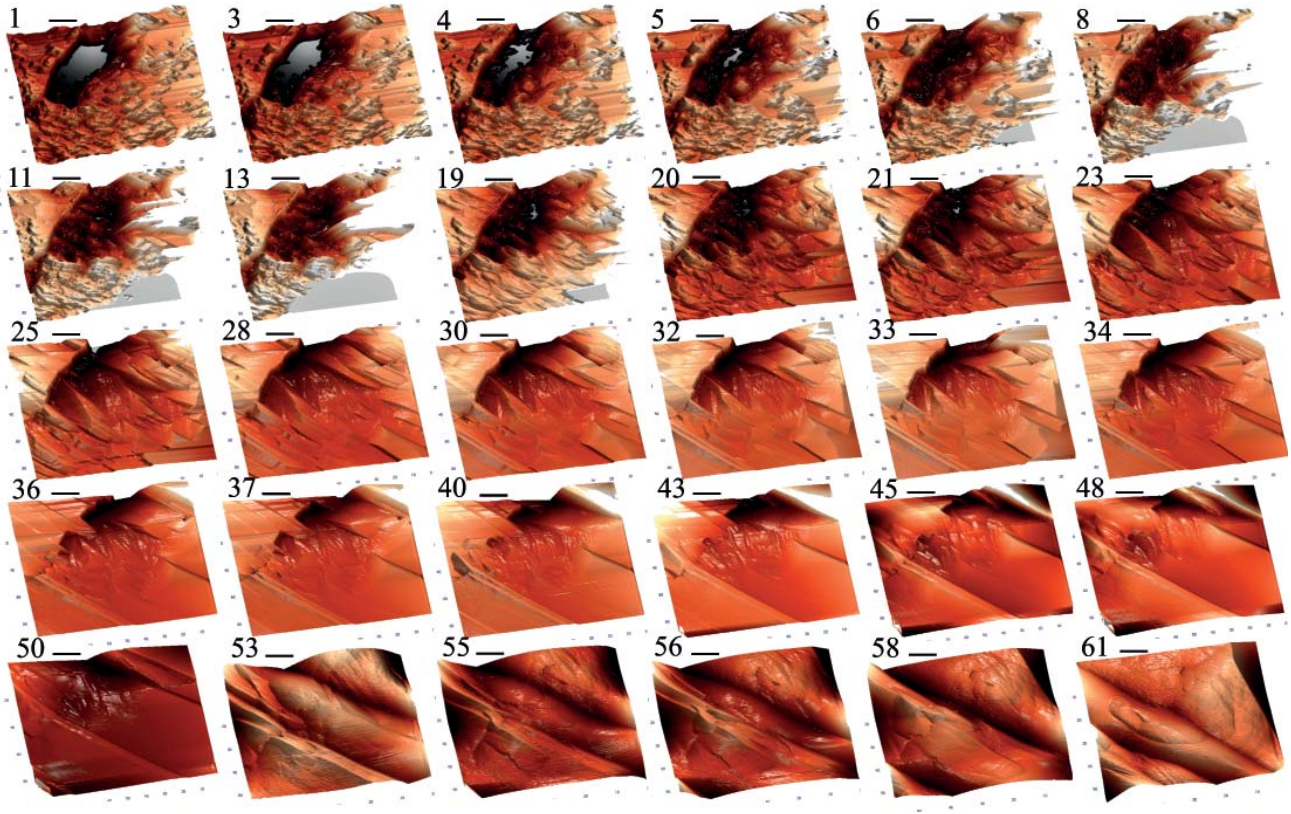


Рисунок 3.66. Зарастание трещины на рис. 3.65, показанное с другого ракурса.

Интересно, что цепочка винтовых дислокаций образовалась также ровно над основной трещиной (рис. 3.67), в точности в соответствии с механизмом, описанным для прорастания дислокаций сквозь наросшие слои, в этом случае напряжения транслировались через тонкий козырек. Эпитаксиально нарастающие на козырек слои затормозились в напряженных точках и свернулись в винтовые холмики.

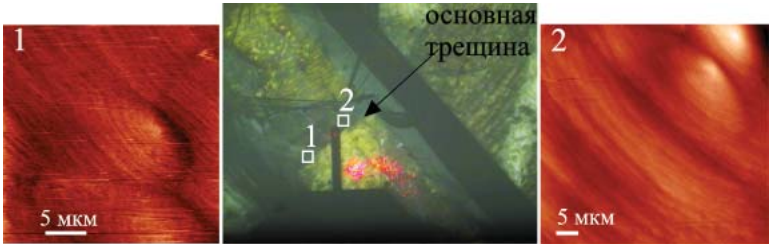
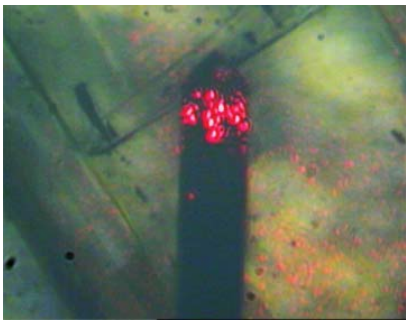


Рисунок 3.67. Два участка (1, 2) цепочки дислокаций, образовавшейся над основной трещиной.

Трещина с вертикальным смещением



В следующем эксперименте в растворе с пересыщением чуть больше 1 % наблюдалось зарастание трещины с очень большим для АСМ (7 мкм) перепадом высот. Граница трещины здесь также является препятствием для свободного движения ступеней, но в какой-то момент из подножья высокого края также выдвинулся выступ, который облегчил перекидывание мостика (снимок 10 на рис. 3.68).

Трещина — это сдвиг не только по нормали, но и в латеральной плоскости, когда сетки на границе трещины перестают совпадать, и поэтому по-прежнему рост на данном участке идти уже не может, трещина становится препятствием для движения ступеней, особенно если есть перепад высот.

Эксперименты по росту на трещине показали, что на некоторых участках происходят прорывы выступами, которые становятся свое-

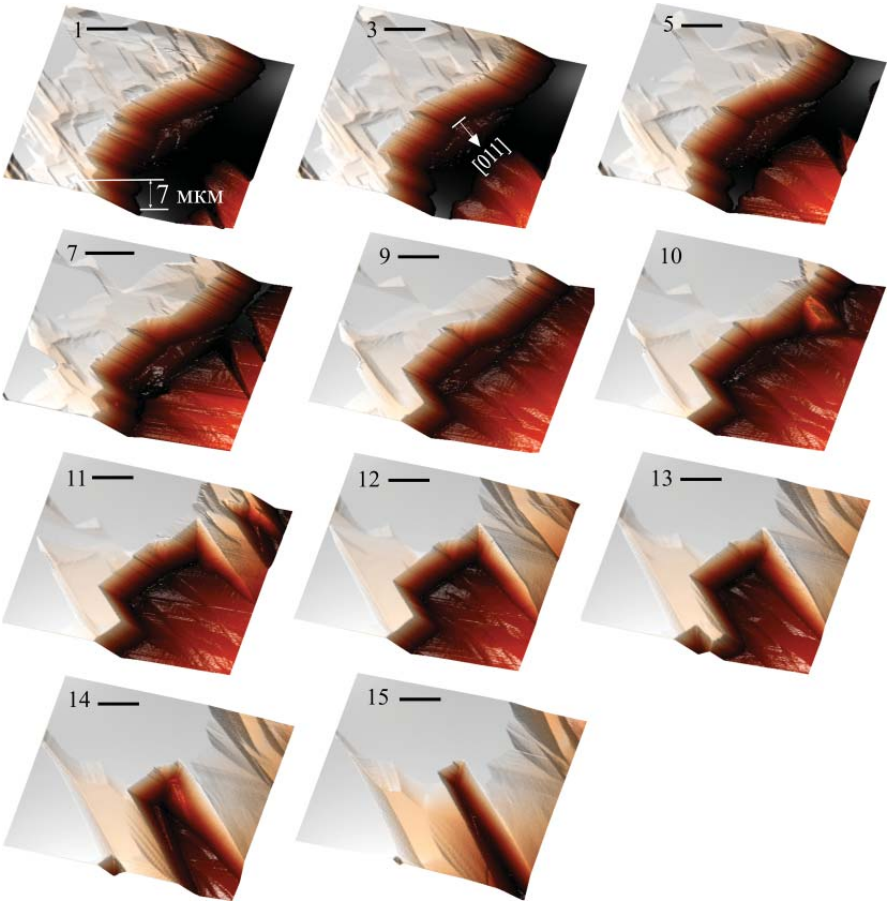


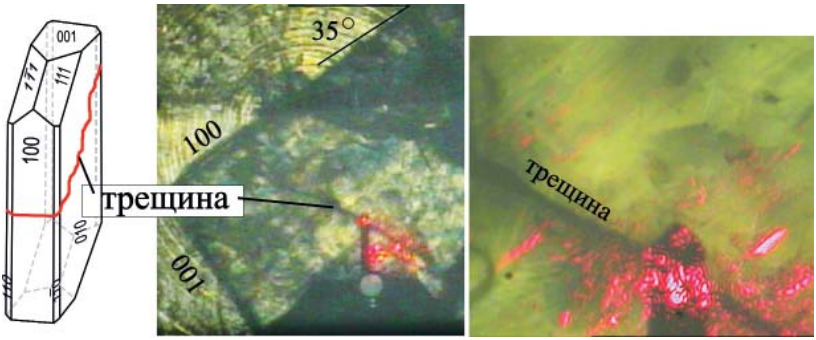
Рисунок 3.68. Зарастание трещины с большим перепадом высот. На снимке 10 видно, как у подножья высокого края образовался выступ и начал расти со скоростью до 13 нм/с. Масштабные линейки — 10 мкм, промежуток времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты.

образными мостиками, облегчая преодоление трещины. Очевидно, некоторые участки вдоль трещины имеют сниженный, по сравнению с соседними участками, химический потенциал, так как там больше скомпенсированных связей из-за частичного совпадения структуры.

Таким образом, трещина, в отличие от границы срастаний, полностью зарастает. При зарастании трещины не образуется шва, но возникает цепочка линейных дефектов. И на границе индивидов

в сростке, и на трещине возникли винтовые дислокации, но над заросшей трещиной дислокации стали результатом реализации напряжений, а на двойниках появление дислокаций вдоль границы на одном кристалле стали причиной того, почему ступени второго кристалла не смогли ее пересечь.

Растворение на трещине



В следующем эксперименте изучено растворение в области специально созданной трещины.

На рис. 3.69, 3.69А и 3.69Б хорошо видно, что трещина не является местом избирательного растворения. Интенсивно растворяются лишь участки с краевыми нарушениями, созданными перпендикулярно трещине по всей ее глубине: даже спустя три часа видно растворение на таких перпендикулярных линиях (рис. 3.70). На схеме рис. 3.71 показано отличие растворения на ростовом дефекте (винтовой дислокации) от растворения на постростовом дефекте (трещине). Несмотря на значительную по сравнению с диаметром канала дислокации ширину, трещина при растворении не расширяется, потому что вокруг нее нет напряжений структуры такого значения, как вокруг канала дислокации. Ямка на дислокации в соответствии с механизмом ступенчатых волн (рис. 3.2 раздела 3.1.1) становится все шире с течением времени. Трещина, наоборот, не расширяется, грань кристалла, растворяясь, сошлифовывается глобально, лишь с небольшим уклоном в сторону трещины из-за описанных краевых дефектов (значок «*k*» на рис. 3.71).

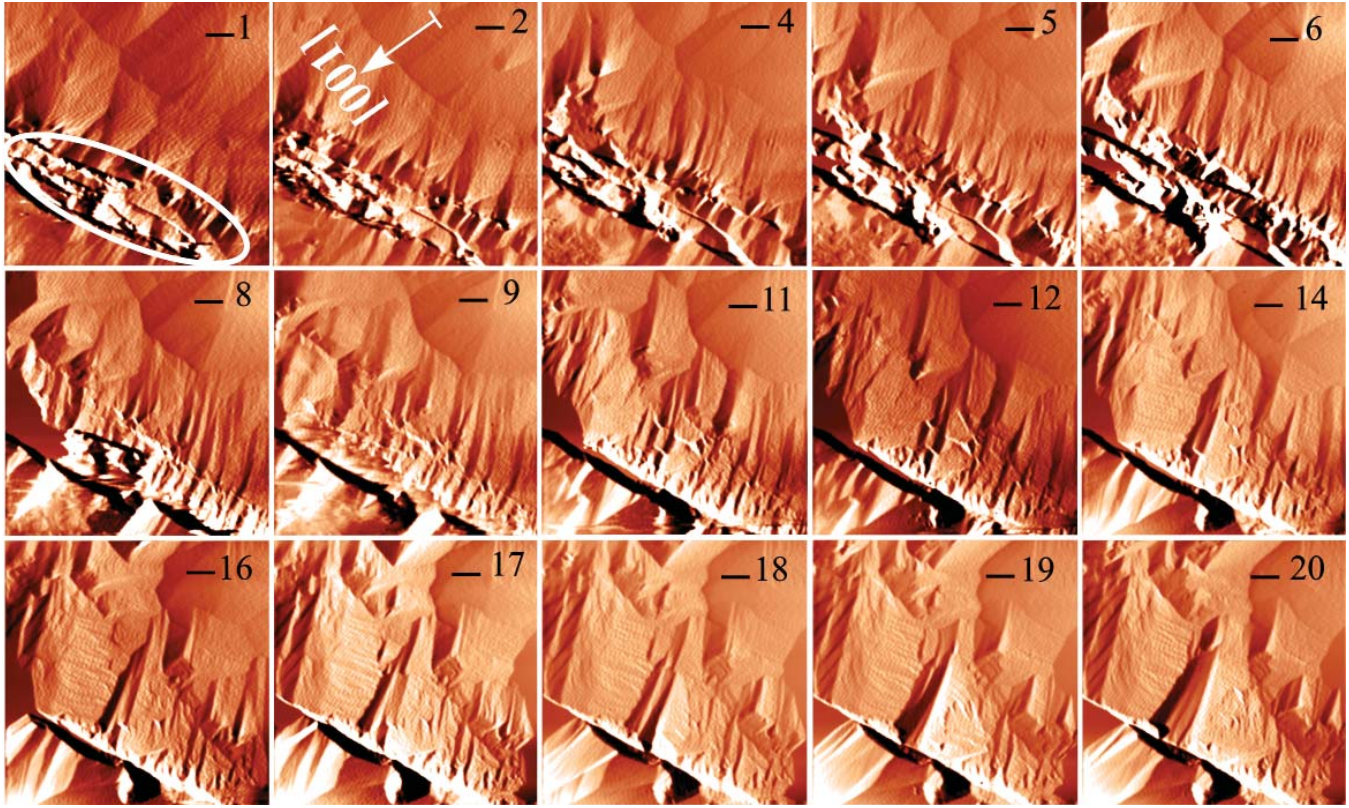


Рисунок 3.69. Растворение в области трещины (показана овалом на первом снимке). Масштабные линейки — 10 мкм, промежуток времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты.

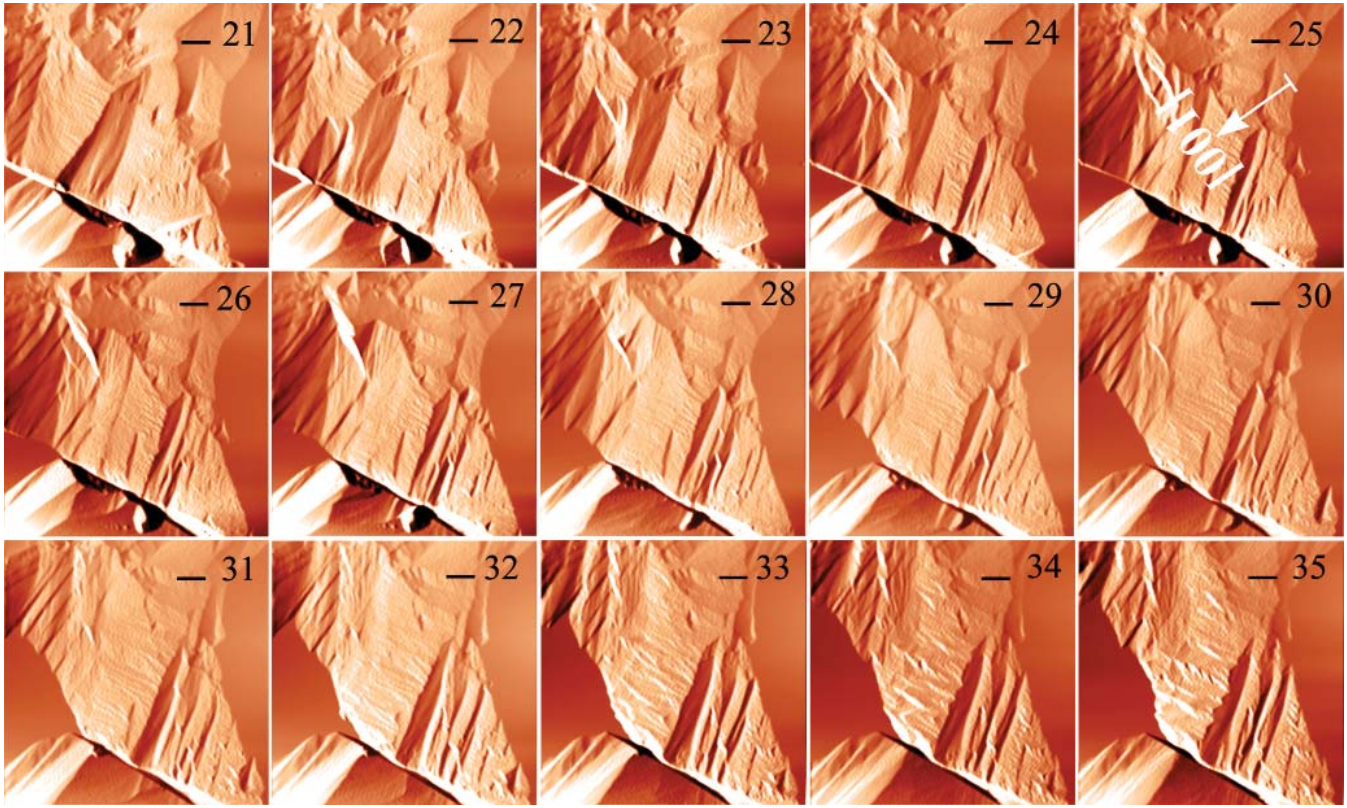


Рисунок 3.69А. Продолжение растворения в области трещины. Ширина трещины не меняется. Масштабные линейки — 10 мкм, промежуток времени между последовательно пронумерованными снимками— 4.5 минуты.

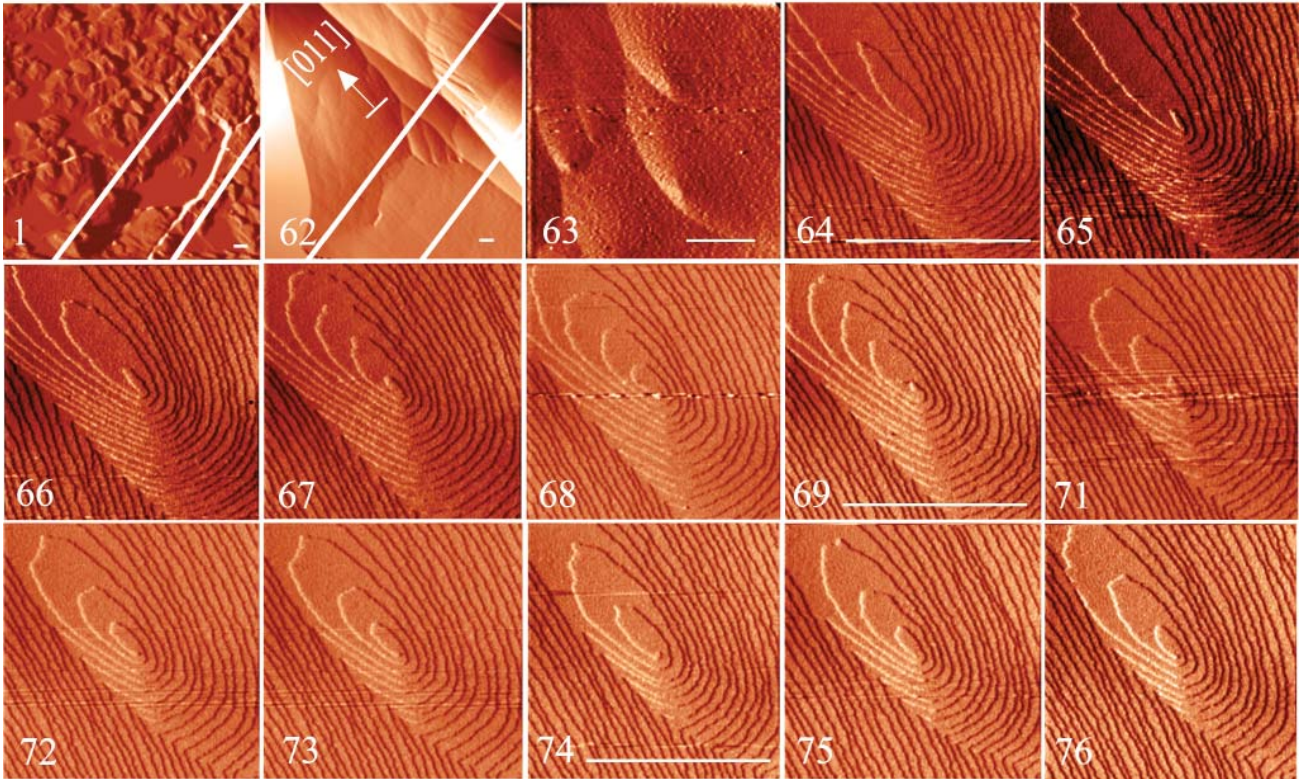


Рисунок 3.69Б. Продолжение растворения в области трещины. Ширина трещины не меняется (показана овалом на снимке 44, соответствующем 198-й минуте наблюдения). Промежуток времени между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты. Масштабные линейки — 10 мкм.

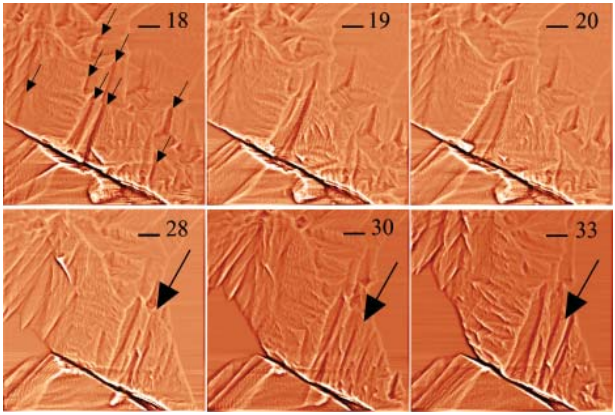


Рисунок 3.70. Растворение в области трещины. Стрелками показаны краевые нарушения перпендикулярно трещине. Масштабные линейки — 10 мкм, время между последовательно пронумерованными снимками — 4.5 минуты.

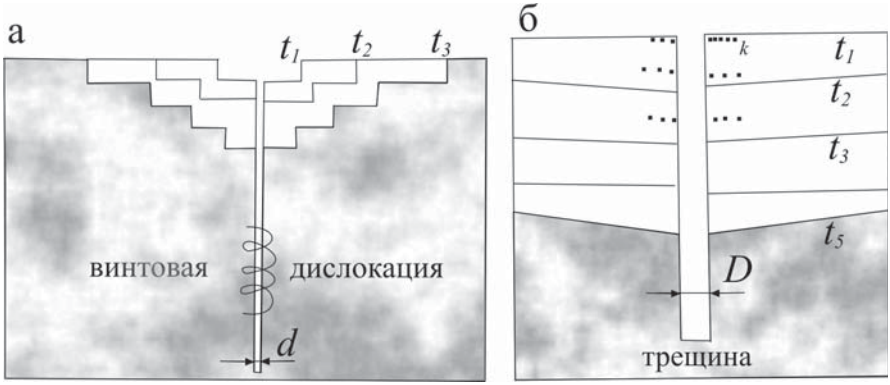


Рисунок 3.71. Отличие растворения на винтовой дислокации (ростовом дефекте) (а) от растворения на трещине (пострстовом дефекте) (б). Характер запасенных напряжений вокруг канала дислокации заставляет ямку с центром в канале становиться все шире с течением времени t_1, t_2, t_3 ... Вокруг трещины нет запасенных напряжений, а только пострстовые краевые дислокации (значок «k»), которые слегка влияют на рельеф растворения. Несмотря на значительную, по сравнению с шириной канала d, ширину трещины D, ямка на трещине не расширяется (б).

3.7. Наблюдение стесненной грани кристалла в растворе

В данном разделе представлены эксперименты по наблюдению послойного роста и растворения стесненной грани (010) диоксидина. Рост и растворение сдавленной грани обнаружили выделенное направление, в оба процесса вовлекались детали рельефа, которые постепенно вытягивались по направлению сдавливания. В одном из экспериментов грань диоксидина была стиснута блоками, как показано на рисунке. Съемка в почти равновесном растворе показала, что детали рельефа грани высотой до 400 нм растут с одной стороны и одновременно растворяются с диаметрально противоположной стороны (рис. 3.72). Кроме этого, со временем проявились штриховые поверхностные дефекты, ориентированные по направлению векторов сдавливания, вдоль которых, скорее всего, возникли краевые дислокации: молекулы диоксидина и воды в структуре объединяются в сдвоенные цепи вдоль кристаллографического направления $[20\bar{1}]$, а эти цепи — в слои, параллельные грани (010), которые легко сдвигаются. На последних трех снимках рис. 3.72А видно, что мономолекулярные ступени при росте огибают эти отверстия, все больше увеличивая их глубину. Возникновение дислокаций от сдавливаний и растяжений кристаллов экспериментально доказали давно — оптическими, рентгеновскими, *in situ*-интерферометрическими методами (Ristic et al., 1997; Zikic et al., 1998).

Винтовые холмики на поверхности кристалла обычно хорошо регистрируются с помощью АСМ, позволяя доказать существование на данном участке грани винтовой дислокации, получить некоторые ее характеристики, к примеру вектор Бюргерса. Для доказательства краевой дислокации нужны высокоразрешающие снимки АСМ, которые часто в растворе получить непросто.

Часто АСМ не позволяет получить ширину отсутствующей полуплоскости и вектор Бюргерса краевой дислокации, поэтому наблюдаются не сами краевые дислокации, а декорирование отлагающимся веществом контуров действия их упругих полей. Краевые дислокации здесь определены по штриховым дефектам, которые показывают краевые дислокации несоответствия так, как они описаны для тонких пленок в гетероструктурах (Болховитянов и др., 2006). Когда на сдавленную грань кристалла нарастает слой вещества, его можно считать тонкой пленкой. На границе между ней и искаженной сдав-

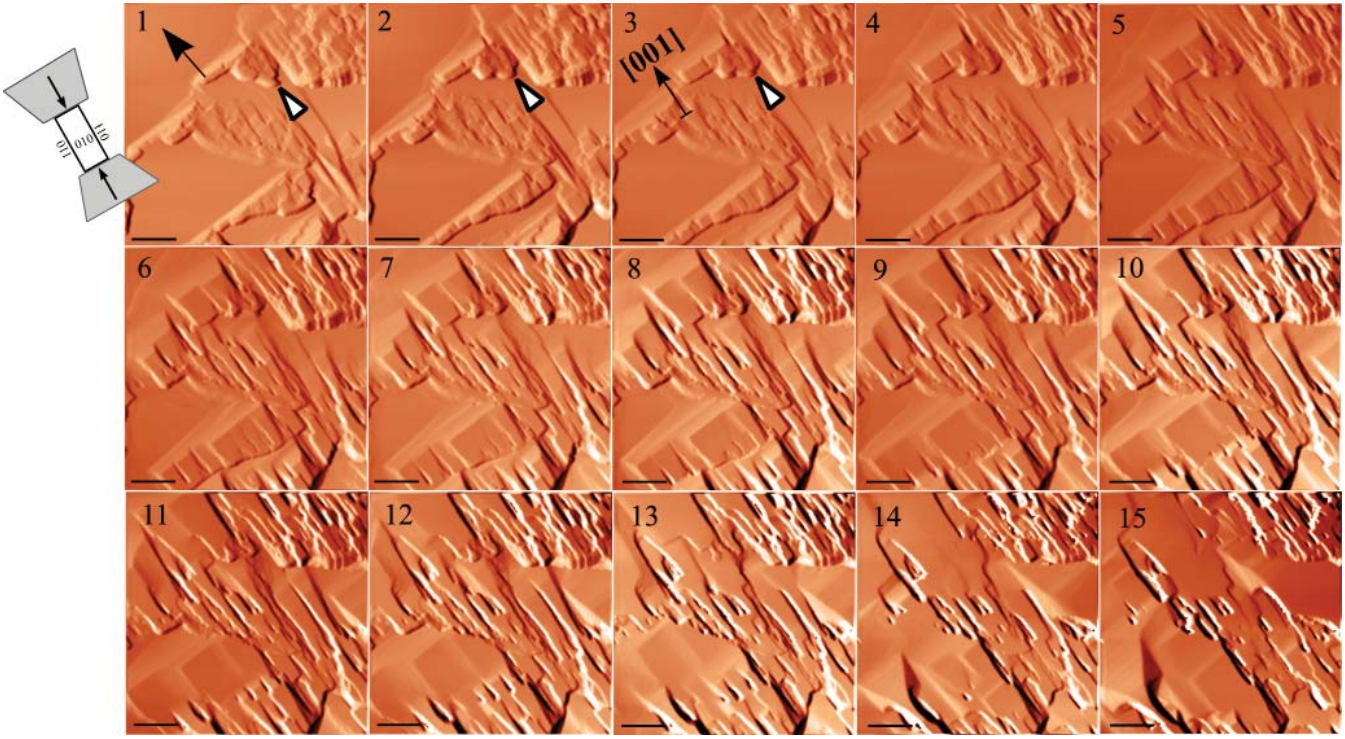


Рисунок 3.72. В почти равновесном растворе детали рельефа высотой до 400 нм растут со скоростью 2—4.5 нм/с с одной стороны (черная стрелка на снимке 1) и одновременно растворяются со скоростью 1.5—4.3 нм/с с диаметрально противоположной стороны (светлые стрелки). Направление такого роста и растворения совпадает с направлением векторов сдавливания. Временной интервал между изображениями — 4.5 минуты. Масштабные линейки — 5 мкм.

ливанием первоначальной гранью и возникают дислокации несоответствия. На рис. 3.72А видно, что штриховые линии на всей поверхности имеют конечную длину. В работе (Болховитянов и др., 2006) показано, что от начала и конца таких дислокаций несоответствия к свободной поверхности пленки тянутся отрезки (две дислокации). Так как эти дислокации «обходятся» поверхностными ступенями, то со временем начало и конец углубления становятся ярко выраженными.

Чтобы проверить, не является ли выделенное направление растворения и роста свойственным определенному кристаллографическому направлению, а штриховые дефекты не связанными со сдавливанием, в следующем эксперименте та же грань кристалла была сжата с двух других сторон (рис. 3.73). Здесь также наблюдались легкое растворение на грани (010) диоксидина и рост (со скоростями вначале 2—5 нм/с, затем 10—11 нм/с), направление которых совпадало с векторами сжатия. Аналогично эксперименту на рис. 3.72, подтвердилось возникновение штрихов, хотя видно, что их ориентация не всегда строго совпадает с вектором сдавливания, что как раз обусловлено расположением структурных цепей вдоль $[20\bar{1}]$. Так как ступени по переориентированной грани теперь двигаются слева направо, то за возникшими краевыми нарушениями образовались своеобразные шлейфы (рис. 3.73). В следующем эксперименте эффект штрихов от сдавливания ориентированных дефектов также повторился. Овалом на снимке 11 рис. 3.74 показаны проекции краевых дислокаций, плоскость которых ориентирована по направлению сжатия.

Следующий эксперимент был продолжен с повернутой на 90 градусов ячейкой для удобства доступа иглы к краю. Был обнаружен дислокационный холмик с массивными (высотой около 35 нм) ступенями и необычной формы отверстием на его вершине (рис. 3.75). Форма отверстия связана с тем, что к винтовой дислокации присоединились краевые нарушения, вызванные сжатием (схема на рис. 3.76). Скорости роста ступеней на данном холмике очень большие — от 19 до 600 нм/с.

В еще одном эксперименте в слегка пересыщенном растворе происходил рост с обрастанием проекций краевых дислокаций, с формированием удлиненных углублений, ориентированных также практически по направлению векторов сжатия (показаны стрелками на рис. 3.77). Высота углублений становится со временем все больше — 40—60—80—90 нм. Так как ступени на поверхности растут со

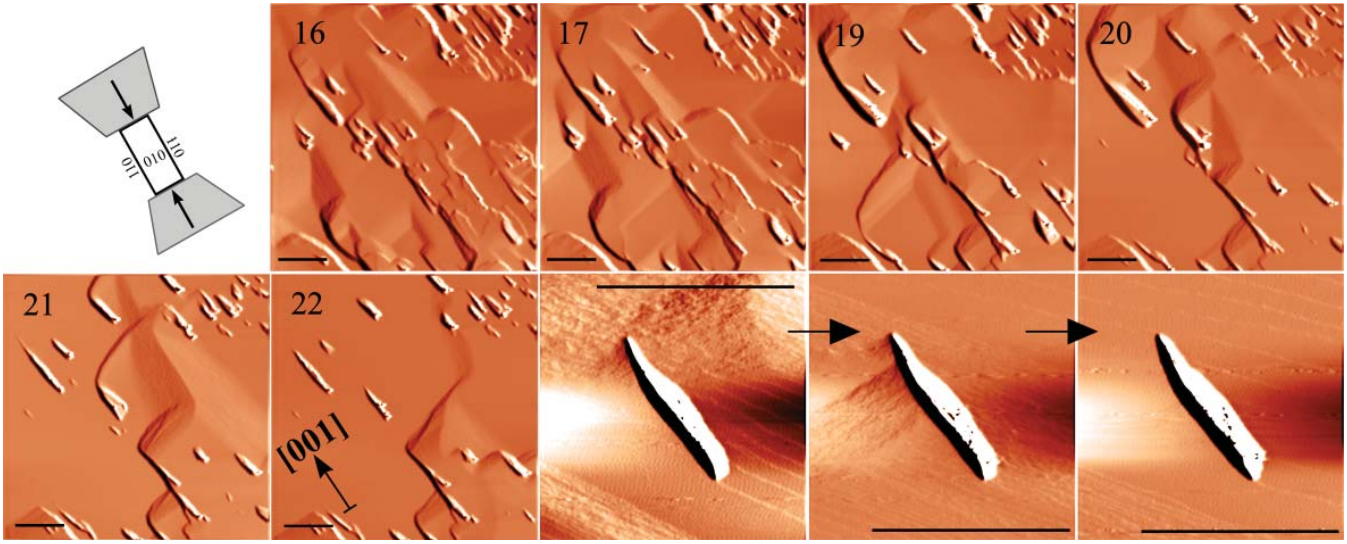


Рисунок 3.72А. Рост стесненной грани. Известно, что к напряженным областям структуры вещество в почти равновесных условиях не присоединяется, в результате чего над ними формируются отверстия. Вытянутая форма ориентированных по направлению сдавливания отверстий указывает на возникновение в результате сдавливания краевых дислокаций. Мономолекулярные ступени с тангенциальной скоростью от 1.5 до 5 нм/с обходят отверстия, декорирующие краевые дислокации, все сильнее углубляя их (последние три снимка). Время между последовательно пронумерованными изображениями — 4.5 минуты. Масштабные линейки — 5 мкм.

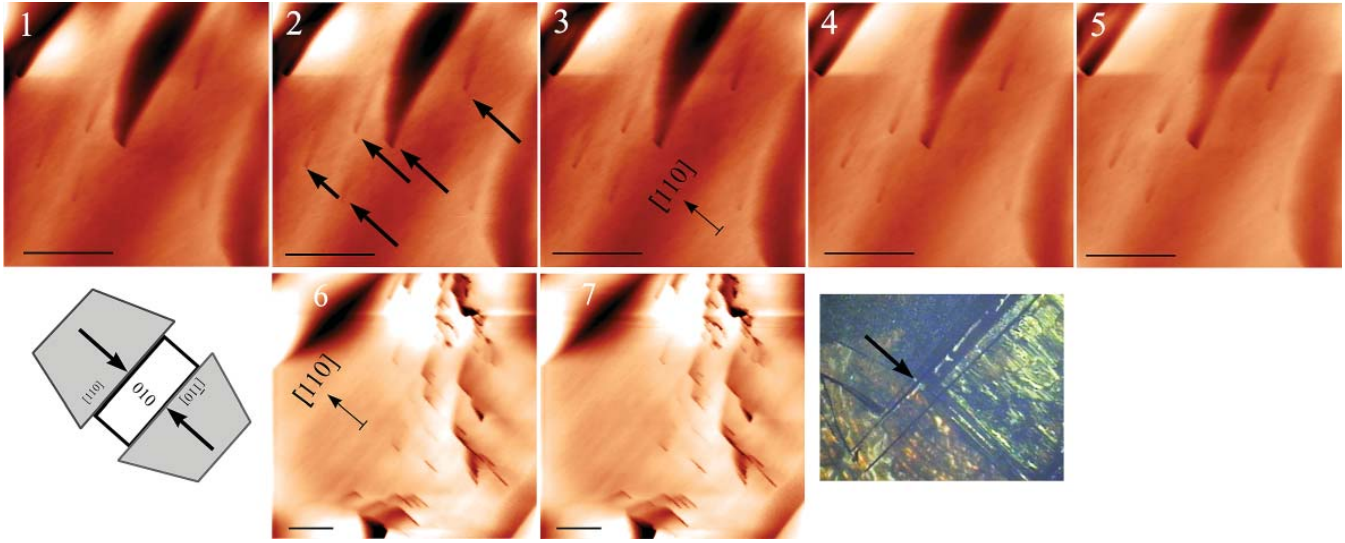


Рисунок 3.73. По направлению сжатия возникли краевые дислокации (показаны стрелками), в которые при росте не встраивается вещество. Ступени, растущие вверх и вправо, сформировали за отверстиями шлейф. Временной интервал между снимками — 4.5 минуты. Масштабные линейки — 10 мкм.

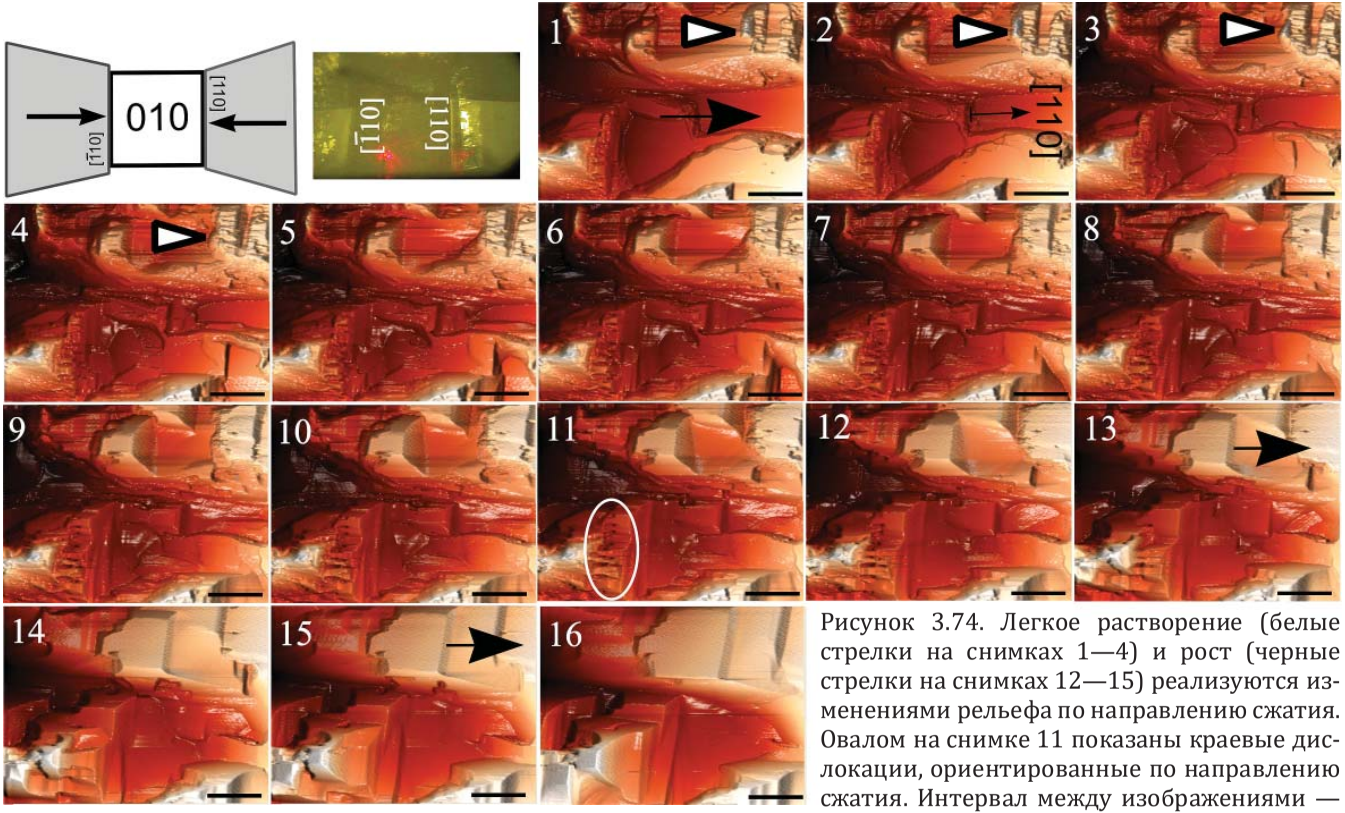


Рисунок 3.74. Легкое растворение (белые стрелки на снимках 1—4) и рост (черные стрелки на снимках 12—15) реализуются изменениями рельефа по направлению сжатия. Овалом на снимке 11 показаны краевые дислокации, ориентированные по направлению сжатия. Интервал между изображениями — 4.5 минуты. Масштабные линейки — 10 мкм.

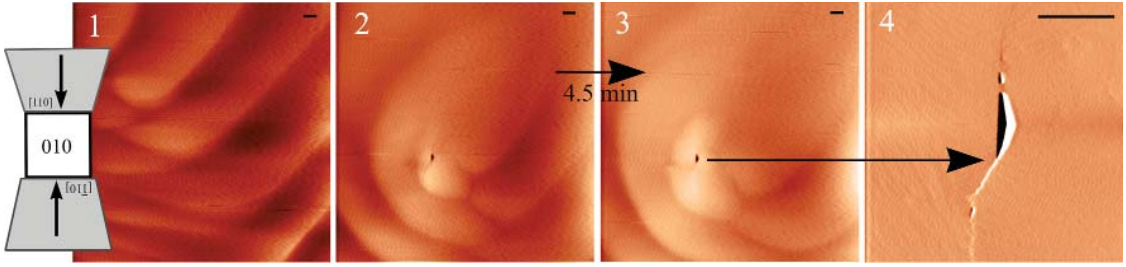


Рисунок 3.75. Крупный дислокационный холмик на сжатой грани и отверстие на его вершине, вытянутое в направлении векторов сжатия. Масштабные линейки — 10 мкм.

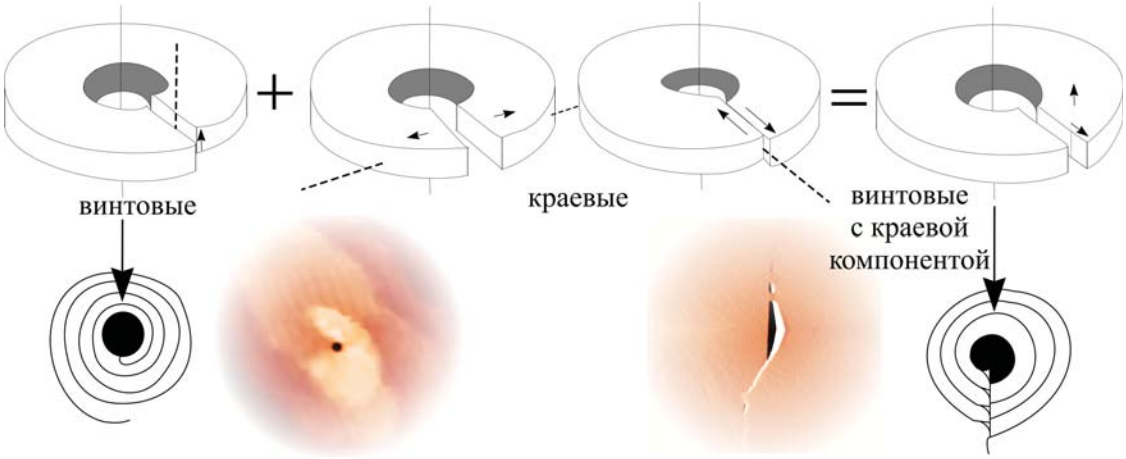


Рисунок 3.76. Форма отверстия на винтовой дислокации и на винтовой дислокации с краевой компонентой, вызванной сжатием грани.

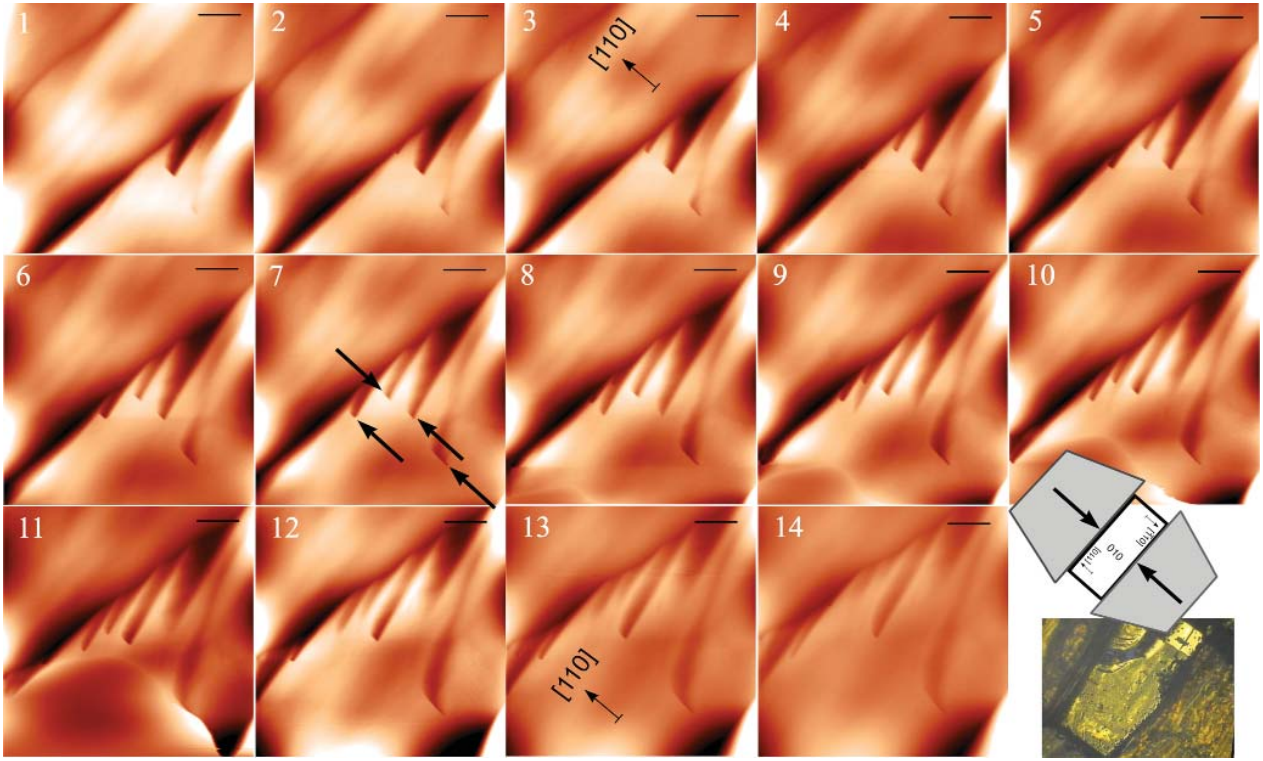


Рисунок 3.77. По направлению сжатия возникли краевые дислокации (показаны стрелками), в область которых вещество не присоединяется. Ступени, двигающиеся слева, образуют за отверстиями шлейф, а сами удлиненные отверстия остаются реперными объектами на изображении. Временной интервал между снимками — 4.5 минуты. Масштабные линейки — 10 мкм.

скоростью от 4.5 до 8.7 нм/с, «обходят» эти краевые дефекты, двигаясь не строго по направлению сжатия, а слева, то за каждым углублением также формируется шлейф. Ступени генерируются винтовыми дислокациями, которые можно обнаружить при тщательном анализе изображений (рис. 3.78).

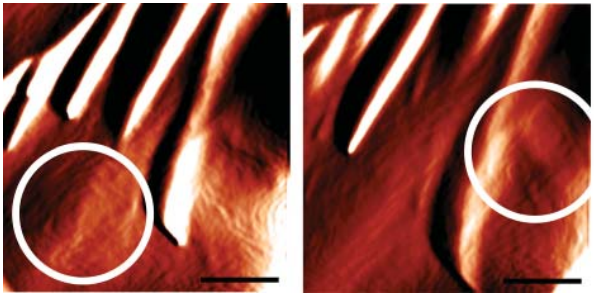


Рисунок 3.78. На снимках отмечены винтовые дислокационные холмики, испускающие ступени, обеспечивающие зарастание поверхности и формирующие «шлейфы» при обрастании возникших от сдавливания краевых дефектов. Временной интервал между снимками — 4.5 минуты. Масштабные линейки —10 мкм.

3.8. Процессы послойного роста и растворения на поверхности скола (регенерация). Взаимное влияние соседних кристаллов

Регенерация

В следующем эксперименте наблюдалась поверхность разлома кристалла, параллельная плоскости {001}, погруженная в равновесный раствор. После легкого растворения начался сегментарный рост, при котором элементарные ступени двигались в направлении [110], тогда как другие участки оставались неизменными (рис. 3.79). На той же поверхности наблюдался слабый рост деталей рельефа (показаны стрелками на рис. 3.80) одновременно в нескольких точках поверхности, при этом детали вытягивались в направлении [$\bar{1}$10].

Еще в нескольких экспериментах зарегистрирован аналогичный рост узких редких фрагментов в направлении [0$\bar{1}$0] (рис. 3.80 и 3.81) или [010]. Такой характер зарастания сломанной поверхности связан с ее изначальной непараллельностью плоскости {001} и многоглавым достраиванием поверхности до сингулярной плоскости.

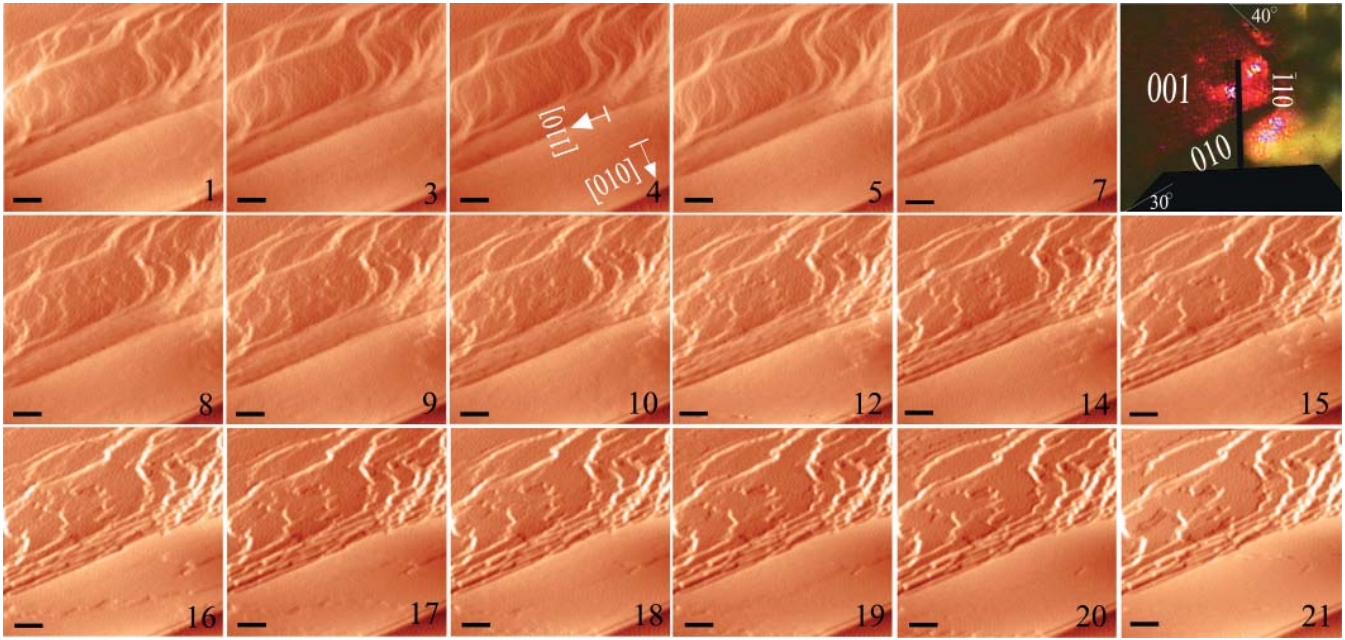


Рисунок 3.79. Сегментарное зарастание поверхности слома, параллельного плоскости {001}, мономолекулярными ступенями, двигающимися в направлении [110]. Край ступеней неровный, со множеством выступов, также вытянутых в направлении [110]. Временной интервал между последовательно пронумерованными изображениями — 4.5 минуты. Масштабные линейки — 500 нм.

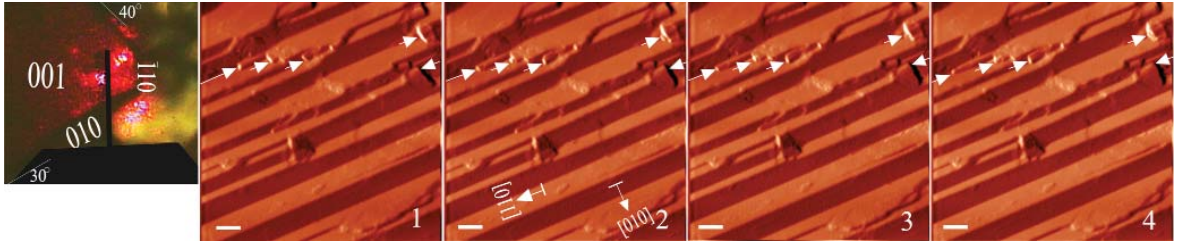


Рисунок 3.80. Слабый сегментарный рост деталей рельефа (показан стрелками) в направлении [$\bar{1}$10] на поверхности слома, параллельного плоскости {001}. Время между снимками — 4.5 минуты. Масштабные линейки — 2 мкм.

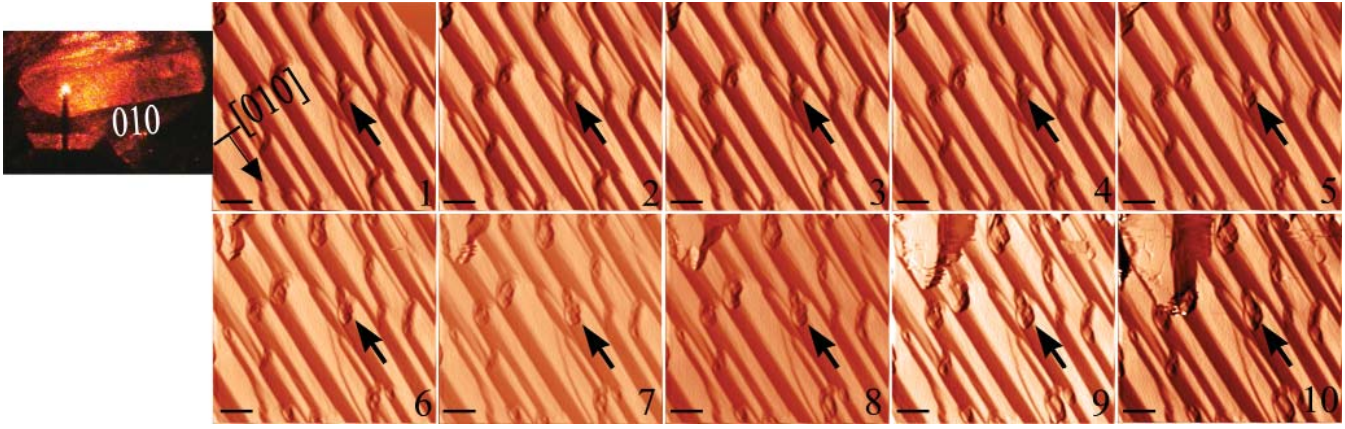


Рисунок 3.81. Начало регенерации слома параллельно плоскости {001}. Отдельные крупные узкие ступени (показаны стрелками) выдвигаются строго в направлении [0$\bar{1}$0], достраивая обломанную поверхность до сингулярной плоскости. Временной интервал между снимками — 4.5 минуты. Масштабные линейки — 5 мкм.

Влияние соседних кристаллов

В данном эксперименте планировалось длительное время наблюдать за элементарными процессами в месте плотного контакта двух кристаллов с целью установления особенностей формирования индукционных поверхностей. Но множество попыток наблюдать с помощью АСМ границу между двумя крепко прижатыми естественными гранями (100) или (010) разных кристаллов оказались неудачными, так как удовлетворительному контакту мешали «фаски» в виде даже самых узких граней (110). Однако на одном из соединенных кристаллов был обнаружен дислокационный холмик с интересным рисунком дислокационного выхода из нескольких протяженных отверстий шириной от 500 до 1000 нм (рис. 3.82). Ступени холмика имели высоту от 25 до 50 нм и росли со скоростью десятки нанометров в секунду. Так как до сих пор такие вытянутые отверстия на вершине наблюдались только в условиях специального сдавливания грани (рис. 3.75), логично предположить, что плотно прижатый соседний кристалл сработал в наномасштабе аналогично и добавил несколько краевых сдвигов в винтовую дислокацию. Эти краевые нарушения и изменили привычный вид дислокационных отверстий на вершине холмика. Так как в данном случае на вершине холмика выходы нескольких дислокаций находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга, то вид вершины гораздо сложнее, чем у холмика на рис. 3.75, но причины вытягивания отверстий аналогичные.

Не столь яркие, но такие же необычные по форме холмики зарегистрированы в другом эксперименте с двумя плотно прижатыми кристаллами (рис. 3.83). Поверхность одного из двух плотно прижатых кристаллов имела множество вытянутых в направлении [011] ямок травления (рис. 3.83, а). Очень медленный рост поверхности в слабопересыщенном растворе в течение двух часов привел к тому, что на месте каждой ямки возникли винтовые холмики с крупными ступенями (рис. 3.83, б), также вытянутые в направлении [011].

На рис. 3.84 и 3.85 показан рост отдельных таких холмиков. Для медленного роста в течение длительного времени характерно группирование ступеней с образованием макроступеней, высота которых на рис. 3.84 составляет 10 нм. Отсутствие крупного отверстия на вершине холмика, которое образуется при обходе ступеней роста выходов нескольких винтовых дислокаций, свидетельствует о том, что дислокация данного холмика имеет большой вектор Бюргерса.

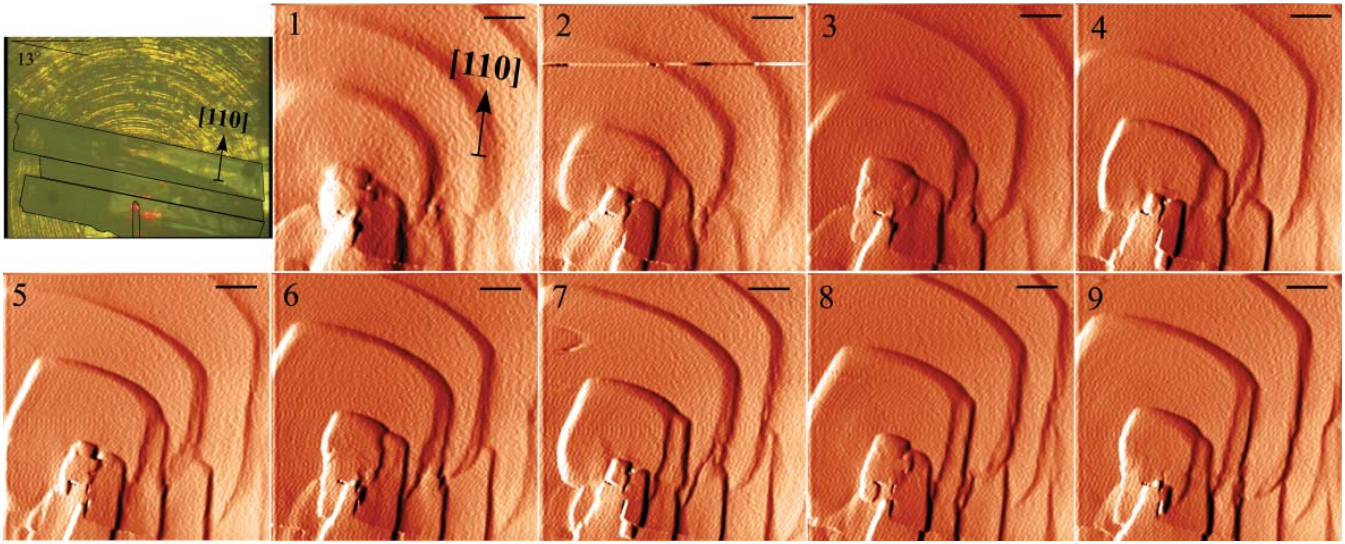


Рисунок 3.82. Дислокационный холмик на поверхности одного из прижатых кристаллов. Аналогично холмику на специально сжатой с двух сторон грани (рис. 3.75) давление соседних индивидов добавило несколько краевых сдвигов к винтовой дислокации, делая по мере зарастания некруглыми отверстия на вершине холмика. Временной интервал между снимками — 4.5 минуты. Масштабные линейки — 10 мкм.

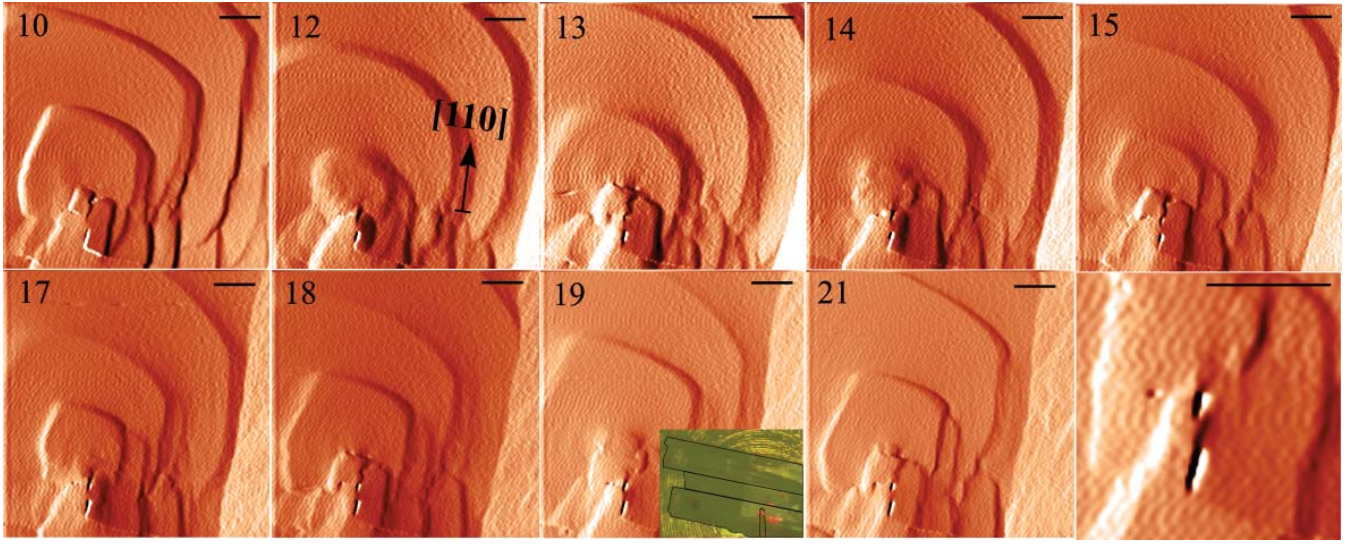


Рисунок 3.82А. Дислокационный холмик на поверхности одного из прижатых кристаллов. Аналогично холмику на специально сжатой с двух сторон грани (рис. 3.75) давление соседних индивидов добавило несколько краевых сдвигов к винтовой дислокации, делая по мере зарастания некруглыми отверстия на вершине холмика. Временной интервал между последовательно пронумерованными изображениями — 4.5 минуты. Масштабные линейки — 10 мкм.

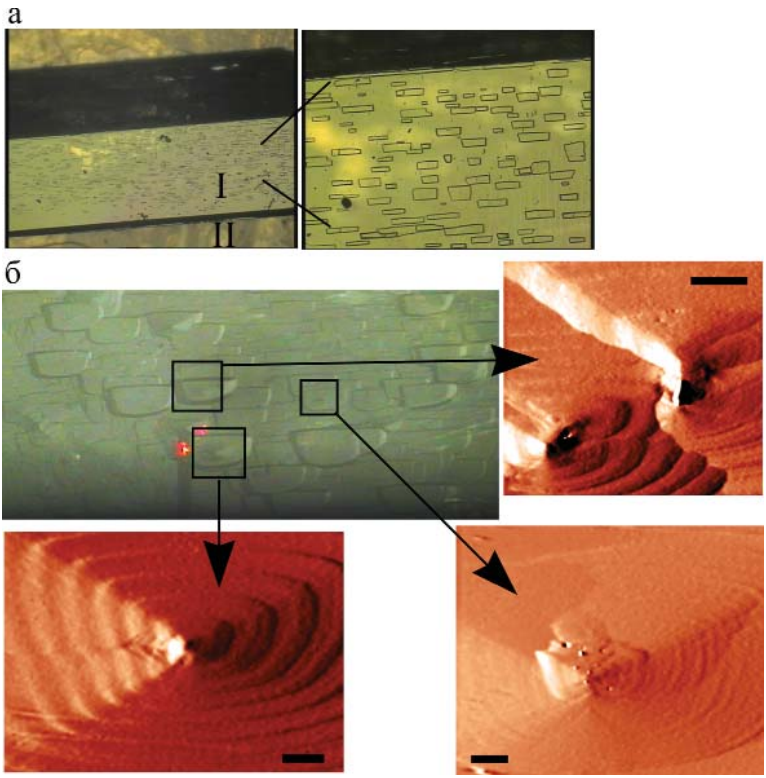


Рисунок 3.83. Ямки травления на дислокациях на одном (I) из двух плотно прижатых кристаллов (а). Спустя два часа в пересыщенном растворе на месте каждой ямки возникли винтовые холмики с крупными ступенями (б). Масштабные линейки — 10 мкм.

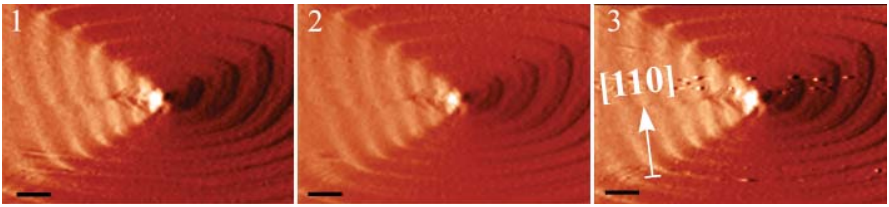


Рисунок 3.84. Медленный рост холмика на одном из прижатых друг к другу кристаллов. Временной интервал между последовательно пронумерованными изображениями — 4.5 минуты. Масштабные линейки — 10 мкм.

Такие крупные сдвиги по энергетическим причинам имеют тенденцию к последующему разделению на совокупность одиночных сдвигов, что и произошло на холмике, показанном на рис. 3.85. Хорошо видно тройную вершину холмика, это означает разделение крупной винтовой дислокации на дислокации с меньшим вектором Бюргерса. Возможно, именно прижатый снизу второй кристалл поспособствовал тому, что три вершины холмика размещены на линии, вытянутой в направлении прижимания.

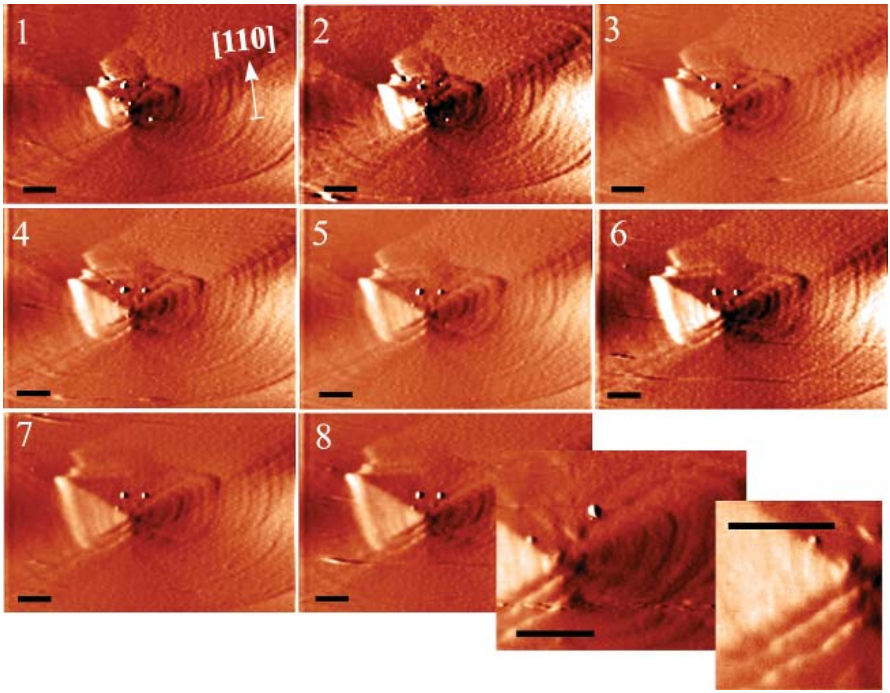


Рисунок 3.85. Рост холмика на одном из прижатых кристаллов. Временной интервал между последовательно пронумерованными изображениями — 4.5 минуты. Масштабные линейки — 10 мкм.

Глава 4
EX SITU АСМ-ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ МИНЕРАЛОВ И СИНТЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ: СВИДЕТЕЛЬСТВА РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ НА ДЕФЕКТАХ

В настоящей главе приведены *ex situ* изображения ростовых поверхностей некоторых природных и синтетических кристаллов, полученные с помощью того же инструмента, который ранее использовался для получения *in situ*-данных. Природные кристаллы можно и нужно изучать с помощью АСМ, ведь для него не нужно напылять поверхность, не требуется вакуум, но главное — АСМ дает реально трехмерные изображения, тогда как взаимодействие электронного пучка с деталями рельефа может создавать искусственные изменения контрастности, а также неверно отображать высоту рельефа. Несомненно, исследование микро- и наноморфологии поверхности природных кристаллов может дать информацию о процессах минералообразования (Dove, Plat, 1996), особенно если есть *in situ*-данные о росте соответствующего минералу соединения. Так, например, есть АСМ-данные по росту гипса (Van Driessche et al., 2011), барита (Kuwahara et al., 2016), но наибольшее количество подобных публикаций посвящены кристаллизации кальцита (Vavouraki et al., 2010; Dong et al., 2020; Gershonowitz, 2019; Gurena et al., 2020; Xu et al., 2010; Klasa et al., 2013; Miyata et al., 2022; Nelea et al., 2021). Собранные в настоящей главе результаты не имеют целью реконструкцию условий роста кристаллов, для этого одних *ex situ* АСМ-данных недостаточно. Приведенные снимки лишь демонстрируют влияние дефектов на микро- и наноморфологию граней природных и синтетических кристаллов и иллюстрируют свидетельства послойного механизма роста, которые говорят о схожести механизмов роста кристаллов разного генезиса. Результаты данной главы показывают, насколько узнаваемы картины послойного роста в любых масштабах на природных и синтетических объектах, если есть опыт живых наблюдений роста модельных кристаллов.

4.1. Синтетические кристаллы

Аспирин

Аспирин $C_9H_8O_4$ — молекулярный кристалл моноклинной сингонии (a = 11.25 Å, b = 6.467Å , c = 11.258 Å, β = 95.91°). С помощью АСМ были просканированы грани (100) нескольких кристаллов аспирина (рис. 4.1), выращенных из растворов и используемых как эталоны для калибровки в рамановских спектрометрах. Получены высокоразрешающие изображения выходов винтовых дислокаций (рис. 4.1), диаметры которых, по данным АСМ, составили 30—36 нм. Ростовые ступени, испускаемые из центра дислокаций, имели высоту около 5 Å. Молекула аспирина в наибольшей своей части имеет размер примерно 6 Å, но в структуре она сориентирована так, что на грань (100) выходит не самой длинной частью (рис. 4.1).

Такой высоты элементарные ступени зарегистрированы на аспирине повсеместно (рис. 4.2), что с большой вероятностью указывает на отсутствие кластеров в конкретном питающем растворе.

На рис. 4.3 показана поверхность грани (100), на которой виден результат взаимодействия элементарных ростовых ступеней с адсорбированными на поверхности примесями, тормозящими фронт

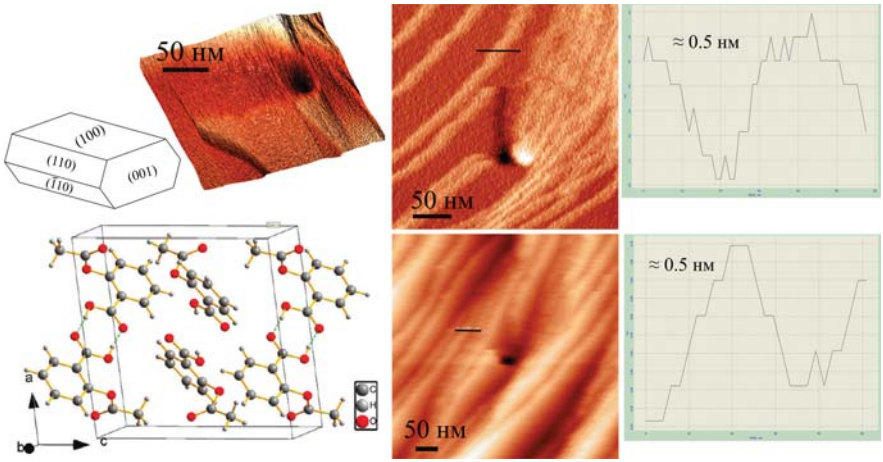


Рисунок 4.1. Выходы винтовых дислокаций на грани (100) кристалла аспирина по данным *ex situ* атомно-силовой микроскопии. Справа показаны замеры высот элементарных ступеней.

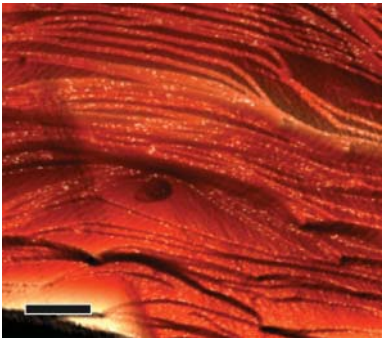


Рисунок 4.2. Каскад ростовых ступеней одинаковой высоты (≈5 Å) на грани (100) кристалла аспирина. Масштабная линейка — 250 нм.

ступеней так, как это должно происходить при растворении (схема на рис. 4.3).

На рис. 4.4 приведены свидетельства растворения кристалла аспирина в точках выхода на поверхность винтовых дислокаций.

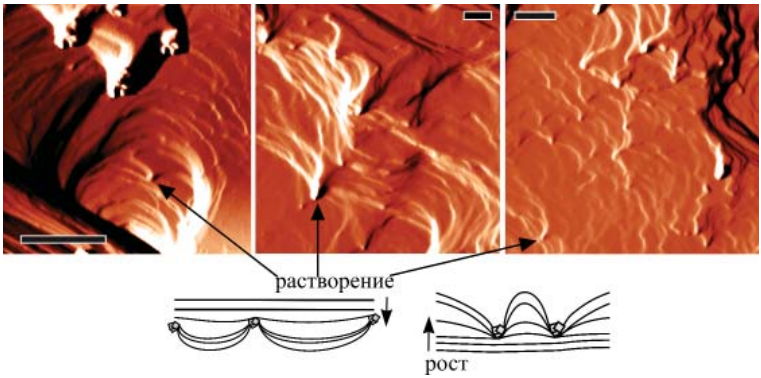


Рисунок 4.3. Форма ростовых ступеней на грани (100) кристалла аспирина как результат их взаимодействия с адсорбированными на поверхности примесями, доказывающая подрастворенное состояние поверхности кристалла. Стрелками на схеме показано направление движения ступеней. Масштабные линейки — 1 мкм.

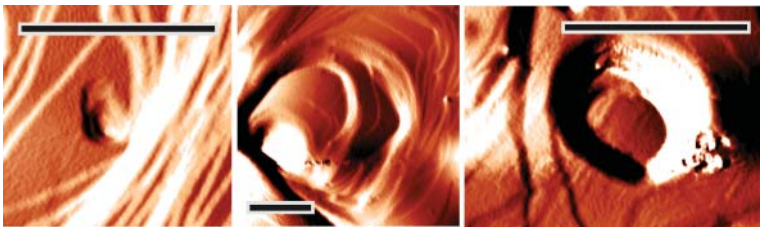


Рисунок 4.4. Ямки на грани (100) кристалла аспирина, имеющие слоистое строение. Масштабные линейки — 500 нм.

Холестерин

Холестерин $C_{27}H_{46}O$ — кристалл, структура которого хорошо изучена (Craven, 1976), она частично отражена на рис. 4.6 (а). В качестве объектов исследования были выбраны кристаллы холестерина, извлеченные из центральной части свежих образцов желчных камней, удаленных хирургическим путем из желчного пузыря (образцы принадлежат Т. П. Марковой). По данным рентгеноструктурного анализа (рис. 4.5), основные пики изученных кристаллов соответствуют одноводному (моногидрату) холестерину $C_{27}H_{46}O{\cdot}H_2O$. Моногидрат холестерина кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа *P*1, параметры кристаллической решетки a = 12.36 Å, *b* = 12.52 Å, *c* = 34.3, α = 93°, β = 89.6°, γ = 92°.

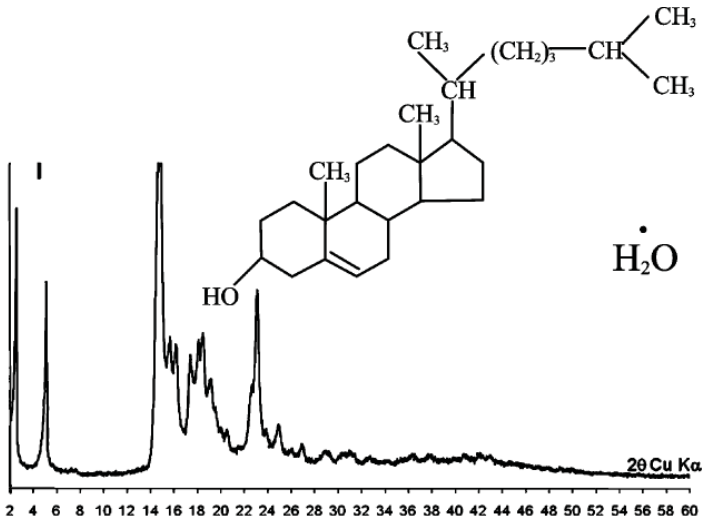


Рисунок 4.5. Рентгенограмма кристалла холестерина (оператор Б. А. Макеев).

По данным атомно-силовой микроскопии, рельеф поверхности кристаллов моногидрата холестерина, соответствующий простой форме {010} (второй пинакоид), типичен для кристалла, выросшего по механизму послойного роста. По данным АСМ, наименьшие ступени на грани (010) имели одинаковую высоту, которая составляла около 35 Å, что с учетом более длинных, чем в глубине структуры, связей на поверхности кристалла практически равно параметру с элементарной решетки, т. е. высоте бислоя в структуре моногидрата холестерина (рис. 4.6). Холестерин обычно заполняет желчные

камни по сферолитному механизму, однако на кристаллах из центральной части удалось обнаружить ростовые следы. Особо следует отметить обнаруженные с помощью АСМ явные признаки дислокационной природы ступеней на таких гранях. Так, на рис. 4.7 представлено изображение элементарных ступеней на ростовой поверхности холестерина, где кружками отмечены выходы винтовых дислокаций на грань. Большим кружком под номером 2 показан ростовой аналог дислокационного источника Франка — Рида. Высота ступеней свидетельствует о том, что исследованная грань принадлежит плоскости {010}, на которую структурно выходят именно бислои (рис. 4.6).

В марте 2025 г. вышло исследование Д. Чакроборти с соавторами (группа Д. Римера), в котором удалось избежать образования побочных продуктов, затрудняющих прямое наблюдение роста моногидрата холестерина, и использованием бинарной смеси воды и изопропанола впервые обеспечить такие скорости роста холестерина, которые хорошо регистрируются с помощью АСМ. Авторы статьи отмечают, что «моногидрат холестерина растет классическим путем за-

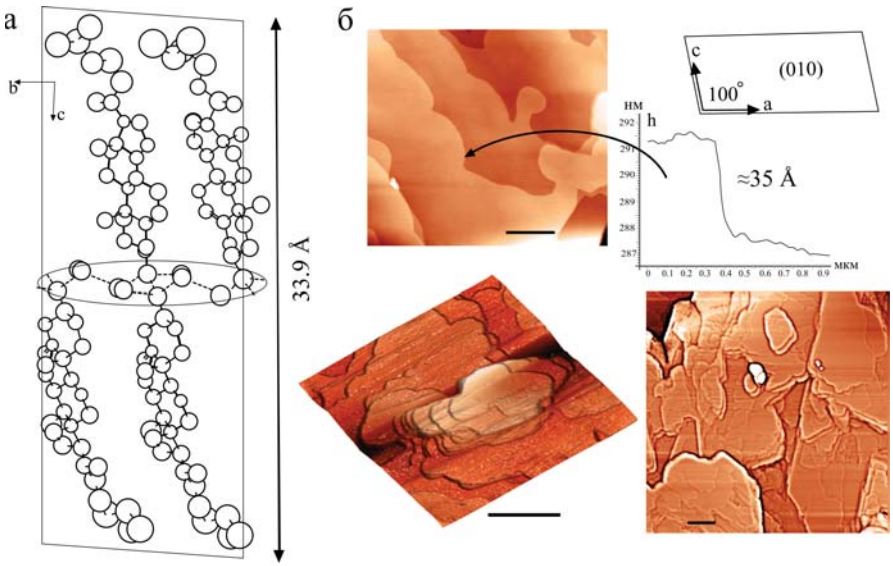


Рисунок 4.6. Бислои в структуре моногидрата холестерина высотой 33.9 Å уложены друг на друга силами Ван-дер-Ваальса вдоль кристаллографической оси с (а); *in situ* изображение ступеней на грани (010) моногидрата холестерина, имеющих высоту около 35 Å (б). Масштабные линейки — 1 мкм.

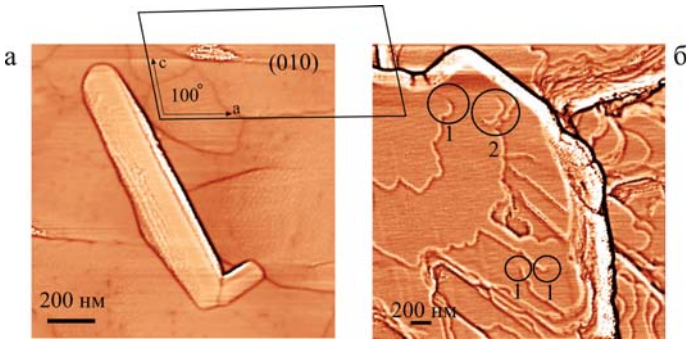


Рисунок 4.7. Двойник срастания моногидрата холестерина, выпавший на поверхность большого кристалла (а); выходы винтовых дислокаций на грань (010) (б). Большим кружком под номером 2 показан ростовой аналог дислокационного источника Франка — Рида.

рождения и распространения кристаллических слоев, а слои, в свою очередь, обеспечиваются дислокациями» (Chakraborti et. al., 2025).

Алмаз

Алмаз кристаллизуется в кубической сингонии, параметр ячейки: a = 3.57 Å, пространственная группа Fd3m. Основным материалом для изучения с помощью АСМ послужили мелкие монокристаллы синтетического алмаза (рис. 4.8, а), составляющие шлифпорошок алмазный АС-32 (ГОСТ 9206-80). Такие кристаллы синтезируются в беспрессовых аппаратах по методу температурного градиента в системе Ni-Fe-C в интервале температур 1300—1600 °С и давлений 5.5—6.5 ГПа. Оптические изображения граней выявили множество ямок травления (рис. 4.8, б). Видно, что некоторые ямки не совсем симметричны. Прямая, проведенная из центра основания пирамидальной ямки к ее вершине, касательна к дислокационной линии. Если ямка симметрична, то дислокационная линия перпендикулярна к поверхности кристалла, если же асимметрична — наклонена. Причины наклона могут быть разные, но иногда это результат увеличения скорости ступеней с возрастанием длины ступени. Угол наклона дислокации к поверхности может быть расчитан из глубины ямки *y* и расстояния a — смещения реальной вершины ямки от средней точки ямки: $\mathrm{tg}\,\alpha = y/a$ (Амелинск, 1968).

АСМ-сканирование кристаллов алмазов выявило типичный для послойного роста рельеф поверхности (рис. 4.9). На гранях куба

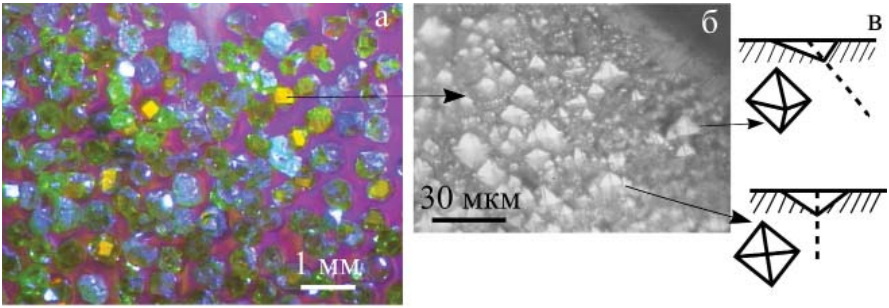


Рисунок 4.8. Синтетические алмазы различного габитуса, составляющие шлифпорошок алмазный АС-32, ГОСТ 9206-80 (а); квадратные ямки на грани (010) синтетического алмаза (б); на схеме (в) показано, как симметричность ямки связана с наклоном линии дислокации к поверхности (Амелинкс, 1968).

различаются плоские островки с различной высотой — от 20 до 500 нм, возможно, обязанные своим появлением двумерному зародышеобразованию. Но по крайней мере некоторые из этих островков имеют свидетельства зарождения на винтовых дислокациях (первый снимок на рис. 4.9).

Только на гранях куба были обнаружены явные признаки травления, представляющие собой пирамидальные ямки с квадратным основанием. Крупные (свыше 5 мкм) ямки часто имели ступенчатые стенки, некоторые менее широкие и глубокие ямки на той же самой грани, наоборот, имеют гладкие стенки (рис. 4.10). Высота ближних к поверхности ступеней в ступенчатых ямках составляет 60 нм, с глубиной высота снижается, что согласуется с механизмом волн раство-

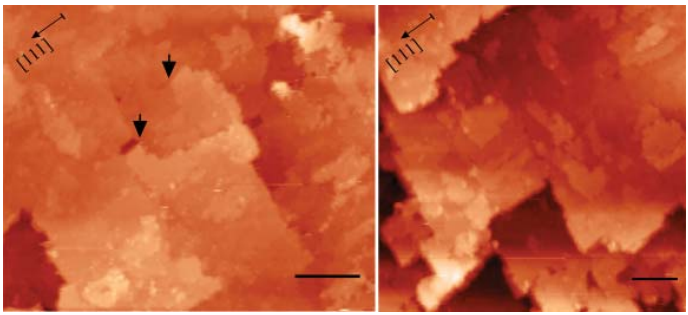


Рисунок 4.9. Рельеф грани куба синтетических кристаллов алмаза, характеризующий послойный рост. Стрелками показаны точки выхода винтовых дислокаций, которые испускают ступени. Масштабные линейки — 5 мкм.

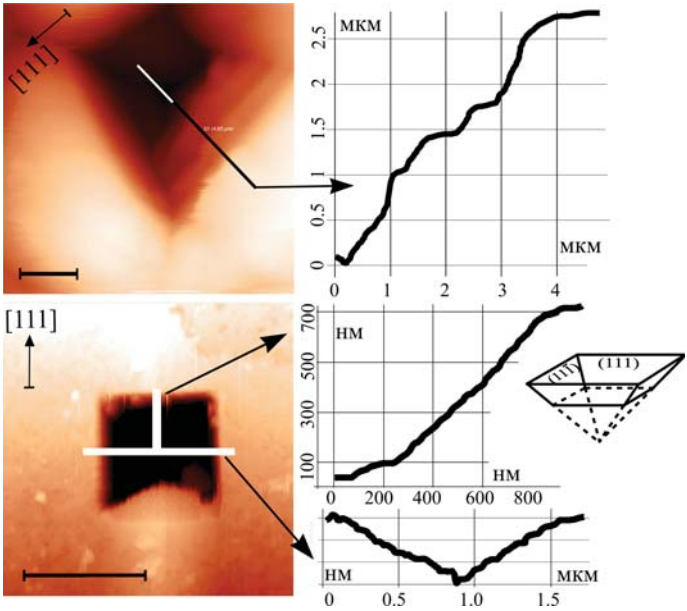


Рисунок 4.10. Ямки травления на гранях (010) синтетического алмаза, имеющие ступенчатые (верхний снимок) и гладкие (нижний снимок) стенки. Масштабные линейки — 2 мкм.

рения на ступенях (*dissolution stepwave)* (Lasaga, Luttge, 2001). Ямки на рис. 4.10 хотя и размещаются на одной грани, но образовались в разное время, верхняя ямка начала растворяться при больших недосыщениях, о чем говорит ступенчатое строение верхней части ее стенок. Стенки в нижней части ямки более гладкие, что делает их схожими со стенками нижней ямки на рис. 4.10, когда растворение происходило при малых значениях недосыщения в течение долгого времени, т. е. практически в равновесных условиях, из-за чего достигаются кристаллографически верные ориентации стенок ямок травления. Действительно, если скорости на грани куба такие, что у ямки формируются долго и имеют ровные склоны, то они должны быть ориентированы по плоскостям (111) (Heiman, 1975; Сангвал, 1990).

Проведенные нами профильные разрезы таких ямок (нижняя схема на рис. 4.10) показали, что в среднем угол между внутренними стенками ямки и гранью {100} составляет 54.3°, что весьма близко к характеристическому углу пересечения осей в кубической сингонии.

Помимо микроразмерных ямок на гранях куба алмаза встречаются также наноразмерные квадратные ямки (рис. 4.11). Они ориентированы в одном кристаллографическом направлении и имеют размеры от 30 до 70 нм. При относительно близком расположении выходов двух дислокаций образованные ими ямки могут конкурировать и сливаться (центральный участок на первом снимке рис. 4.11).

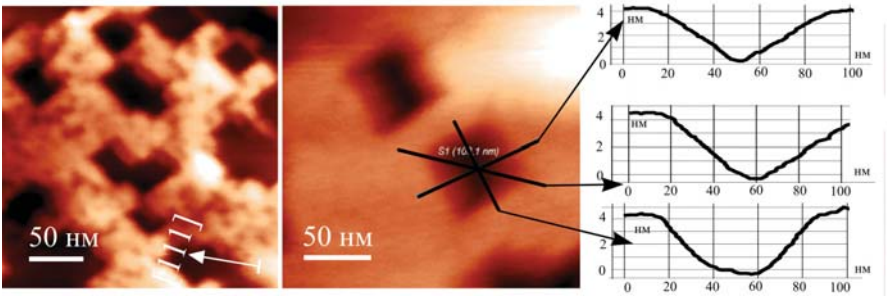


Рисунок 4.11. Наноразмерные ямки травления на гранях (010) синтетического алмаза.

Для исследования рельефа ямок наноразмерной ширины необходимо использовать в качестве зондов АСМ узкие «усы» — вискеры. Стандартные зонды пирамидальной формы с радиусом закругления кончика 5 нм вносят искажения в изображение дна наноразмерной ямки и занижают значение ее реальной глубины.

Таким образом, помимо микрометровых дислокационных ямок на поверхности синтетического алмаза присутствуют ямки размером первые десятки нанометров. На рис. 4.11 видно, что террасы между такими ямками могут содержать углубления еще меньшего масштаба (6—9 нм), однако трудно сказать, что они из себя представляют. Но даже без их учета, простой подсчет количества наноразмерных ямок дает плотность дислокаций, равную $2 \cdot 10^{10}$ см^2, что соответствует сильно дислокационным алмазам коричневой окраски (Винс и др., 2009).

Появление ямок на ростовых поверхностях кристаллов синтетических алмазов связано с явлением термического травления, когда при выводе кристаллообразующей системы из режима роста непроизвольно возникают условия для кратковременного растворения в результате дегазации остаточного расплава. Ямки травления обнаружены только на гранях куба, имеющих меньшую по сравнению с гранями октаэдра ретикулярную плотность.

Натисит

Кристаллы каркасного титаносиликата со структурой натисита Na_2TiSiO_5 (тетрагональная симметрия, a = 6.5 Å, *c* = 5.07 Å) были синтезированы (автоклавный синтез при температуре 250 °C) И. А. Перовским из кремнисто-титановых отходов процесса обогащения лейкоксеновых руд Ярегского нефтетитанового месторождения на территории Республики Коми (Перовский, Пискунова, 2017). Показано, что с увеличением времени синтеза от 6 до 9, 12 и далее до 24 часов образовывались частицы натисита с различной морфологией. Частицы в образце с маркировкой «6 часов» не имели четкой формы (Перовский, Пискунова, 2017); в порошке с маркировкой «9 часов» встречены редкие фрагменты четких форм; образцы с маркировкой «12 часов» представляли собой кристаллы-двойники и четверники нечеткого габитуса, но с различимой разнонаправленной комбинационной штриховкой и множественными «присыпками». Образцы с маркировкой «24 часа» представляли собой хорошо сформированные кристаллические двойники прорастания типа «крест». В данном порошке не было агрегатов неясной формы, что означает, что все исходное вещество успело полностью перейти в кристаллическую форму. Такие образцы представляются наиболее перспективными для изготовления керамики с суперионной проводимостью. Именно они оказались наиболее интересными с точки зрения демонстрации следов послойного дислокационного роста, на них обнаружено множество свидетельств двойникования даже в масштабе 1—2 мкм (рис. 4.12).

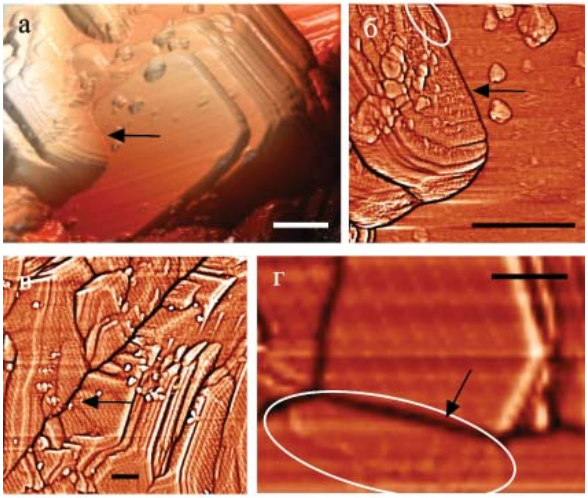


Рисунок 4.12. Двойниковые границы (отмечены стрелками) в кристаллах натисита, синтезированных в течение 24 часов. Овалами на (б) и (г) отмечены ступени, испускаемые границей (двойниковыми дислокациями). Масштабные линейки — 500 нм.

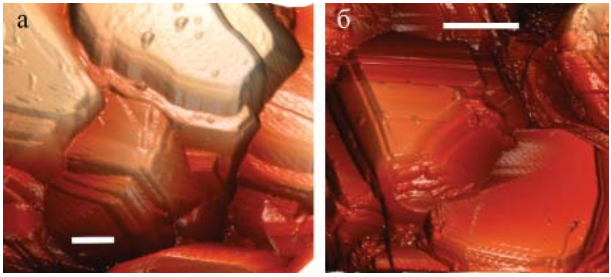


Рисунок 4.13. Форма граней пинакоида кристаллов натисита, синтезированных в течение 12 часов (а) и 24 часов (б). Масштабные линейки — 500 нм.

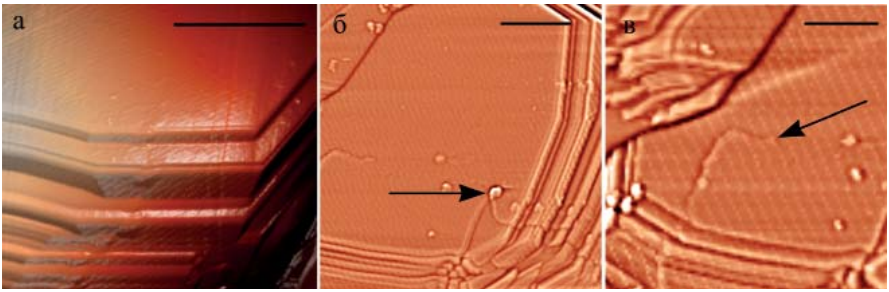


Рисунок 4.14. Штриховка на кристаллах натисита, образованная попеременным ростом тетрагональной призмы и тетрагональной дипирамиды (а); изгиб ростовой ступени на твердом включении диаметром около 50 нм (б); точка выхода винтовой дислокации (показана стрелкой), из которой берет начало ростовая ступень высотой в 10 нм (в). Масштабные линейки — 1 мкм.

По данным АСМ, поверхности пинакоида (001) в образце с маркировкой «24 часа» представляли собой гладкие и практически изометричные в размерах грани, в отличие от вытянутых граней в образцах менее длительной выдержки (рис. 4.13). На рис. 4.14 представлены дислокационные выходы и ростовые ступени на поверхности натисита, взаимодействующие с твердыми примесями.

4.2. Природные кристаллы

Кристаллы большинства минералов и все породообразующие минералы — вещества с ионно-ковалентным (оксиды, силикаты) или металлическим типом химической связи, и для реконструкции роста кристаллов в природе вполне логично изучать живые процессы на кристаллах с подобными типами связей, а не на медленнорастущих молекулярных кристаллах. Конечно, исследования на неорганических кристаллах ведутся, это показано в литературном обзоре. Также монография (Пискунова, 2007) посвящена *in situ*-изучению с помощью АСМ роста некоторых неорганических водорастворимых солей. Однако возможности, которые открываются с применением молекулярных органических кристаллов для моделирования различных процессов кристаллогенезиса с помощью атомно-силовой микроскопии, несомненно шире. Для целей данной главы важно, что на неорганических кристаллах, в том числе ионных, например NaCl, встречаются схожие признаки послойного дислокационного роста и процессы развиваются по схожим для всех типов кристаллов механизмам. Так, на рис. 4.15 показаны ступени роста на кристалле NaCl в растворе пересыщением 1 %. Ступени имеют высоту от 6—10 Å и выше, видно, как они тормозятся на ямках (показаны стрелками), которыми, скорее всего, являются выходы винтовых дислокаций. Любые другие ямки на поверхности не стали бы настолько серьезным препятствием для ступеней по причине низких энергий. На рис. 4.16 приведены две пары последовательных изображений ямок на грани хлорида на-

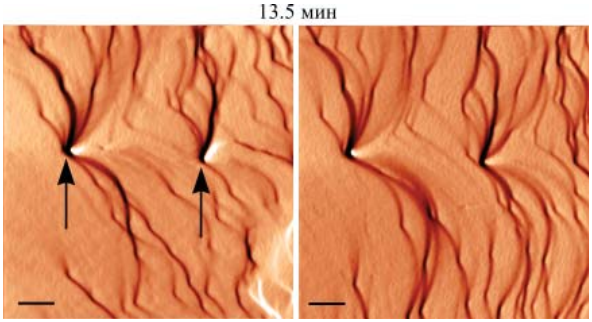


Рисунок 4.15. Ступени роста на кристалле NaCl в растворе пересыщением 1 %. Сверху указано время, прошедшее между снимками. Ступени тормозятся на выходах винтовых дислокаций (показаны стрелками). Масштабные отрезки — 1 мкм.

трия, растворяющихся по волновому механизму (а), и переход к медленному росту на ступенях аналогичной ямки (б). Ступени на данных рисунках не являются элементарными, также трудно ожидать регистрации элементарных ступеней на природных кристаллах. Поэтому АСМ-изображения граней природных кристаллов в микро- и наномасштабе должны быть ближе скорее к приведенным на рис. 4.15 и 4.16, чем к АСМ-изображениям роста молекулярных кристаллов, которыми наполнены предыдущие главы. Но главное, будут ли эти изображения свидетельствовать о процессах послойного дислокационного роста и растворения.

АСМ-исследование природных кристаллов представляет собой очень сложную задачу, ведь даже самые идеальные из них испытали какого-либо рода перенос, который сразу обнаруживается при высокоразрешающих исследованиях рельефа. Визуально блестящая ростовая поверхность в микрометровом масштабе оказывается покрытой пленками окисления, следами растворения, сколами, потертостями и т. д. (Сокерина, 2011, 2013). На финальном этапе, который для гидротермальных кристаллов может составлять десятки–сотни лет, кристаллы минералов медленно растут в условиях угасающего пита-

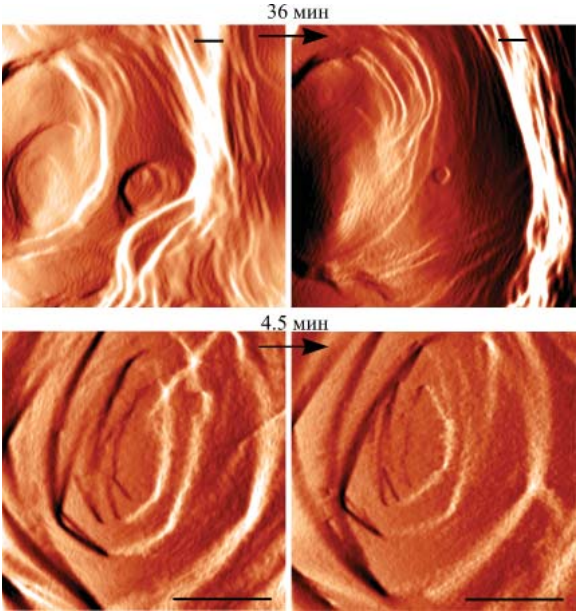


Рисунок 4.16. Ямки на поверхности NaCl, растворяющиеся по волновому механизму в растворе недосыщением 0.5—1 % (а); переход к медленному росту на ступенях аналогичной ямки (б). Сверху указано время, прошедшее между снимками. Масштабные отрезки — 1 мкм.

ния. В этих условиях ступени на их поверхности имеют тенденцию к группированию и образованию макроступеней. Особенно сильно в этом случае влияют примеси, которые из-за малых скоростей успевают блокировать изломы на ступенях, и дислокационные холмики растут преимущественно вверх, а не вширь, становясь слишком высокими для сканирования в АСМ. Хотя на АСМ-снимках природных кристаллов и не встретить аккуратных дислокационных спиралей, они ценны тем, что свидетельствуют об общности процессов кристаллообразования в природе и в лаборатории.

Пирит (Полярный Урал, Россия)

Кубические метакристаллы пирита размером до 1.5 см, отобранные В. И. Силаевым из полярноуральских массивных алевроаргиллитов (среднепалеозойские отложения Восточной (палеоокеанической) структурной зоны), были переданы в фонды геологического музея Института геологии Коми научного центра предположительно М. Н. Костюхиным (рис. 4.17, а). Точная геологическая привязка

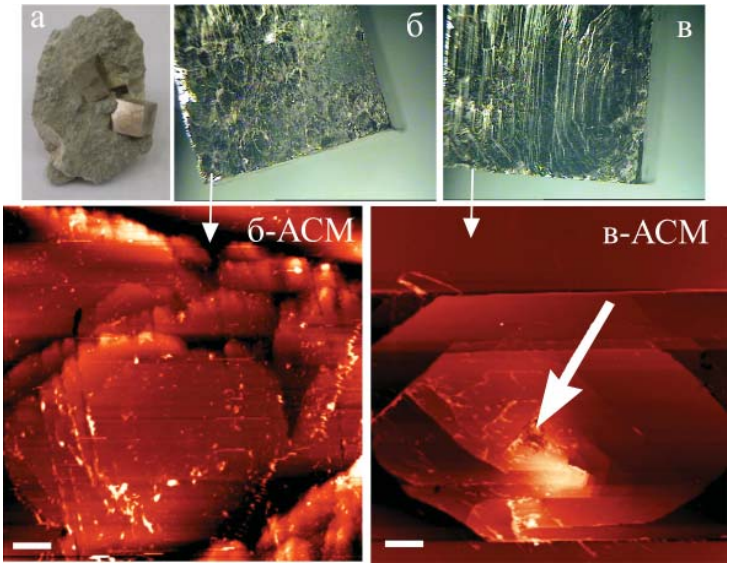


Рисунок 4.17. Пирит из полярноуральских алевроаргиллитов (а) с разной скульптурой граней на одном кристалле (б, в). Внизу — АСМ-изображение холмиков роста, обнаруженных на данных типах граней. Стрелкой на «в-АСМ» показана полурастворенная вершина полигонального холмика в точке выхода дислокации. Масштабные линейки — 10 мкм.

образцов не сохранилась. Сразу обнаружилось, что парные грани метакристаллов значительно различаются по микроморфологии (рис. 4.17, б и в), хотя все грани куба принадлежат одной простой форме и должны являться идентичными по скульптуре. Было проведено рентгеновское исследование и доказано, что образцы принадлежат именно пириту, а также доказано отсутствие псевдоморфоз.

АСМ-сканирование выявило полигональные спирали роста, сложенные ступенями с относительно ровным фронтом на гранях одного типа (рис. 4.17, в-АСМ), и холмики со ступенями округлой формы на гранях другого типа (рис. 4.17, б-АСМ). Обнаружены признаки неравновесной адсорбции примесей, поверхность с округлыми холмиками имела значительно больше твердых включений (рис. 4.18, а). Размер включений на таких гранях (кварца, иллита и кальцита по данным Раман-спектроскопии) не превышал 4 мкм. Для граней типа, представленного на рис. 4.17, в, напротив, были характерны относительно крупные (до 20 мкм) включения иллита, ангидрита и кальцита (Трейвус и др., 2011а). Очевидно, одно из таких включений оставило характерный отпечаток со слоистым рельефом, зарегистрированным в АСМ (рис. 4.18, б).

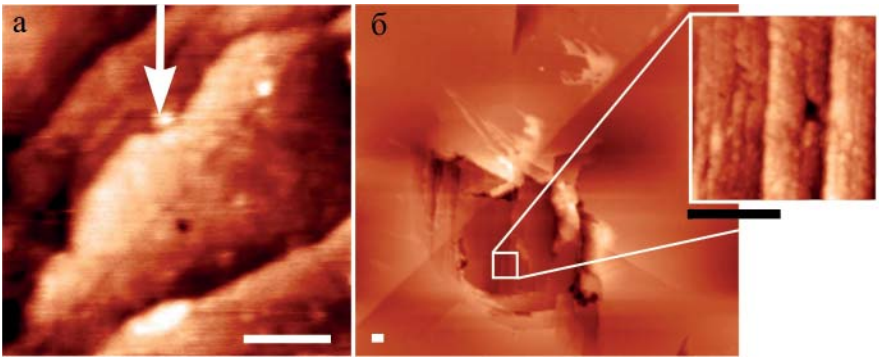
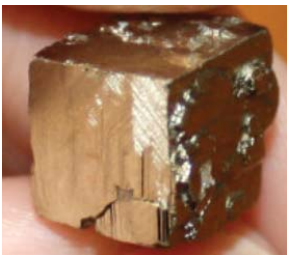


Рисунок 4.18. АСМ-снимки граней разной скульптуры одного кристалла пирита из полярноуральских алевроаргиллитов: а — ростовой изгиб ступени при торможении на твердой частице на грани с округлыми холмиками (с рис. 4.17 (б)). В центре снимка видно отверстие от дислокационного канала; б — ямка от выпавшего твердого включения со слоистым рельефом стенок на грани с полигональными холмиками (с рис. 4.17, в). Масштабные линейки — 500 нм.

Пирит (Иберийские горы, Испания)



Кубические кристаллы из Навахуна в Иберийских горах (30 км северо-восточнее г. Сориа, Испания) были переданы для изучения академиком Н. П. Юшкиным. Горная порода, содержащая описываемые кристаллы пирита, характеризуется как метапелит мезозойского возраста, отличающийся низкой степенью метаморфизма. На данных кристаллах пирита также обнаружилась разная скульптура противоположных пар граней: плоские полигональные ступени на одной грани и крутобокие холмики высотой до 2 мм на другой. По предложению Е. Б. Трейвуса, типы граней были обозначены как *плоские* и *бугорчатые*. По данным АСМ, на первом типе граней ступени высотой от 9 до 200 нм имели дислокационную природу (рис. 4.19). Многие участки граней пиритов были покрыты пленками, которые в наномасштабе показали глобулярную структуру (рис. 4.20). В СЭМ такая толщина пленок не доступна элементному анализу, но есть основания предполагать, что обнаруженные пленки представлены оксидами железа.

Бугорчатые пары граней кристаллов из Навахуна показали сложные сочетания дислокационных выходов на вершинах крутобоких холмиков (рис. 4.21).

Данные АСМ, а также измерения на гониометре и составление карты плоскостей сколь-

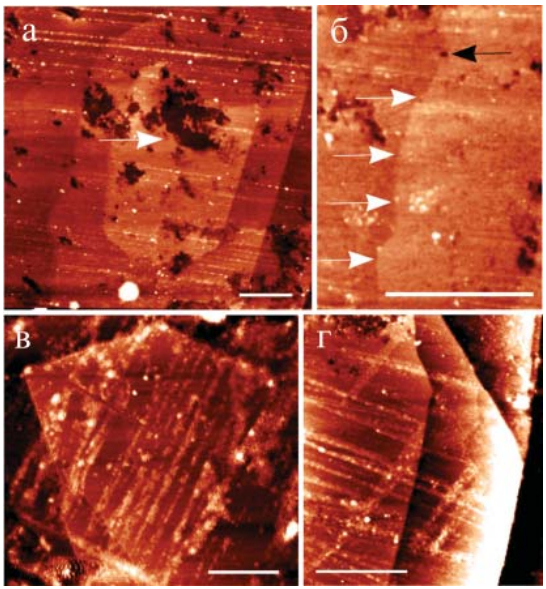


Рисунок 4.19. АСМ-снимки полигональных дислокационных холмиков (а, в, г) на *плоских* гранях пирита (Навахун, Испания). Стрелкой на (а) показано растворение на выходе дислокационной спирали. На (б) белыми стрелками показана тонкая ступень, испущенная из дислокационного выхода (черная стрелка). Масштабные линейки — 20 мкм.

жения для каждого кристалла позволили Е. Б. Трейвусу для коллекции пиритов (Полярный Урал, Россия) из предыдущего раздела и для всех 20 образцов пиритов из Иберийский гор (Испания) предположить влияние направленного давления (Трейвус и др., 2011а, 2011б). Для некоторых кристаллов давление было ориентированным строго перпендикулярно к одной из трех пар их граней. На таких кристаллах выявлены самые яркие различия пар граней, в отличие от кристал-

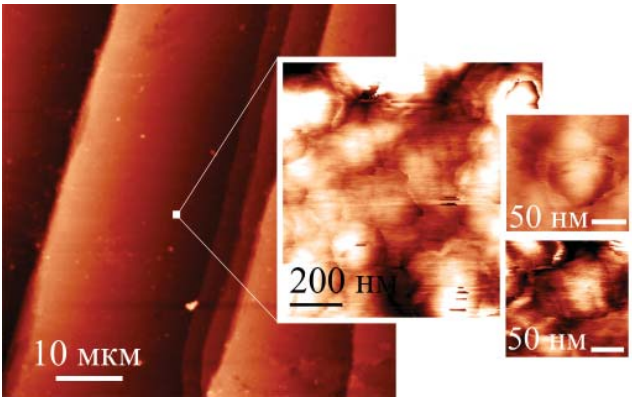


Рисунок 4.20. Ступени на поверхности пирита, террасы между которыми покрыты глобулярными оксидными пленками.

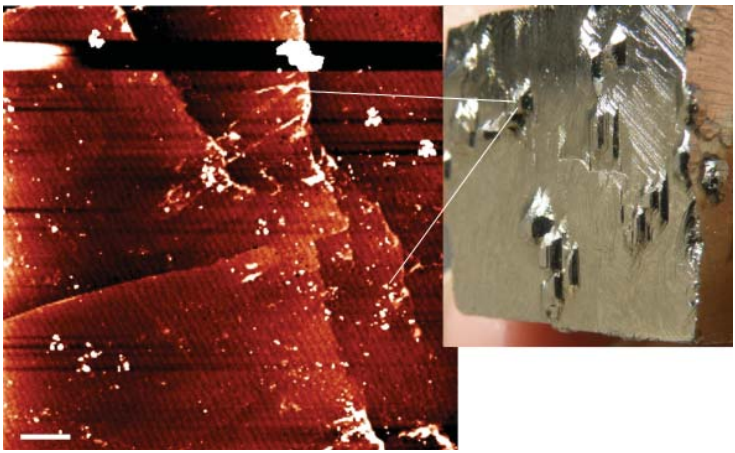


Рисунок 4.21. АСМ-изображение вершины холмика на *бугорчатой* грани пирита (Навахун, Испания): сложное строение вершины холмика из выходов нескольких дислокаций и испускаемые ими крупные ступени. Масштабная линейка — 5 мкм.

лов, которые, очевидно, были ориентированы не так строго по направлению давления. Следствием пластических деформаций в процессе несвободного роста данных кристаллов пирита являются обнаруженные среди них двойники, разориентация микроблоков, в три раза превышающая по углу таковую для относительно совершенных граней, различия в микроскульптуре граней и характере вхождения в них примесей.

Топаз

Топаз $Al_2[SiO_4]$ $(F,OH)_2$ кристаллизуется в ромбической сингонии, изученный образец топаза был раствор-расплавного генезиса из гранитных пегматитов забайкальского месторождения Шерловогорское (образец предоставлен О. В. Удоратиной). На рис. 4.22 показано включение на грани топаза, имеющее, по данным АСМ, глобулярное строение.

АСМ-изображение поверхности кристалла топаза с микрорельефом, свидетельствующим о растворении в направленном потоке среды,

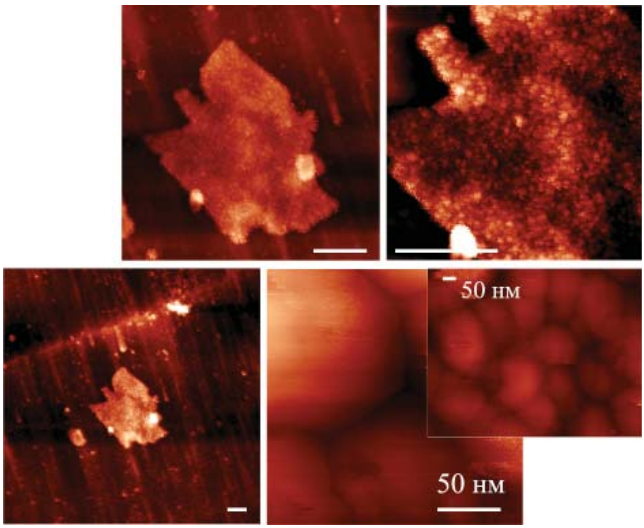


Рисунок 4.22. Глобулярное строение ксеноминерального включения на грани (120) кристалла топаза (размер глобул ~150 нм). Неподписанные масштабные линейки равны 4 мкм.

приведено на рис. 4.23. О направленном потоке свидетельствует край полигональной ямки на грани призмы (120), который изрезан гораздо сильнее, так как встречал поток (направление [110]) (рис. 4.23, г), чем тот край ямки (д), который находился с «подветренной» стороны (направление [010]).

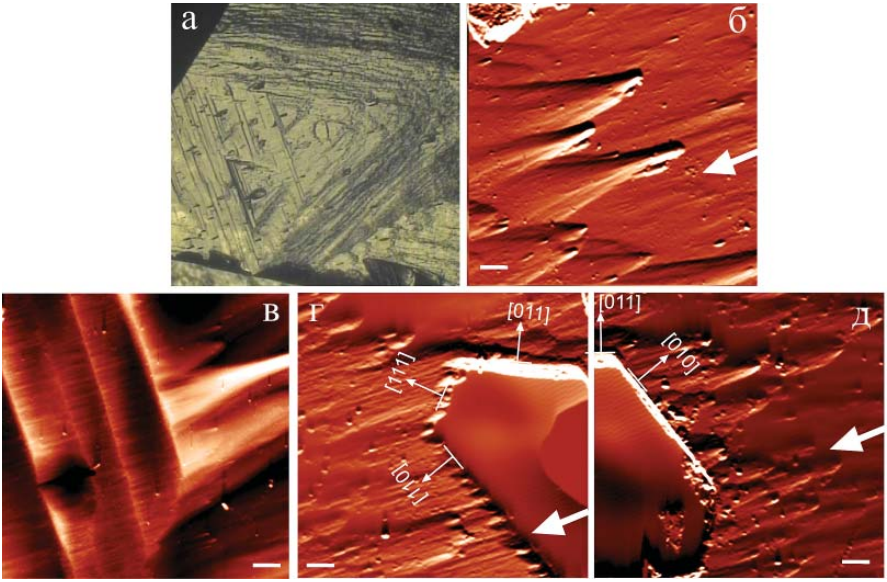


Рисунок 4.23. Рельеф растворения на грани (120) топаза (м. Шерловогорское, Забайкалье), предположительное направление потока среды показано белой стрелкой снизу. Край ямки, который встречал раствор, изрезан гораздо сильнее (г), чем ее подветренный край (д). Масштабные отрезки — 10 мкм. Снимок (а) — оптическое изображение массивных ступеней, на снимке (б) данные ступени показаны с помощью АСМ.

Алабандин

Кристаллы алабандина, переданные для изучения В. И. Силаевым, добыты на месторождении Высокогорном, расположенном в пределах Охотского вулканического пояса Южно-Верхоянской металлогенической провинции. Это очень крупные кристаллы кубической сингонии, они

имеют октаэдрический и гексаоктаэдрический габитус и достигают 7 см в диаметре. Кристаллы росли из гидротермальных растворов и насыщены огромным количеством примесей, среди которых есть промышленно-ценные (Silaev et al., 2013). Например, примеси индия представлены микрометровыми (1—250 мкм) включениями, равномерно распределенными в алабандине. Ростовые поверхности алабандина оказались покрыты пористыми пленками, однако некоторые свидетельства дефект-стимулированного роста и растворения на кристаллах алабандина все же были обнаружены с помощью АСМ (рис. 4.24). Среди таких свидетельств — ступени высотой 4—7 нм (рис. 4.24, а), одинаково ориентированные ямки растворения, инициированные твердыми примесями (рис. 4.24, б), не полностью растворенное твердое кубическое включение (рис. 4.24, г). Судя по ямкам травления, один из изученных кристаллов алабандина подвергся небольшому растворению, но на финальном этапе сменившемуся ростом: на снимке «в» показаны полузаросшие ямки со слоистым строением.

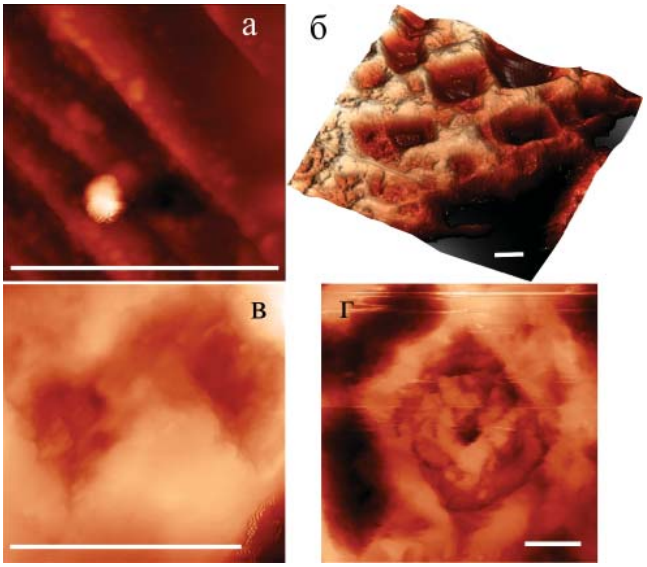


Рисунок 4.24. АСМ-снимки грани (100) алабандина (м. Высокогорное, Якутия): а — ступени роста высотой 4—7 нм, б — одинаково ориентированные ямки растворения, инициированные твердыми примесями, г — не полностью растворенное твердое кубическое включение. На снимке (в) видны следы зарастания ямки травления. Масштабные линейки — 5 мкм.

Горный хрусталь

В данном разделе представлены результаты АСМ-изучения кристаллов кварца гидротермального генезиса. Микроморфология грани отрицательного ромбоэдра кристалла горного хрусталя из кварцевых жил месторождения Желанное (Кожимский район Приполярного Урала) показана на рис. 4.25.

Микро- и наноморфология граней положительных ромбоэдров мелких переотложенных кристаллов кварца золоторудных кварцевых жил проявления Синильга показаны на рис. 4.26 и 4.27. Данное проявление расположено в центральной части Приполярного Урала,

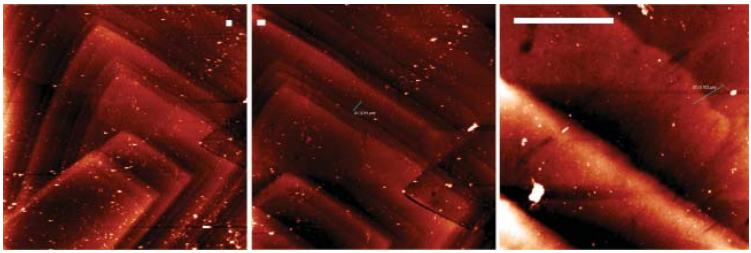


Рисунок 4.25. Крупные (до 50 нм) и тонкие (3 нм) ступени на холмике роста на грани $(01\bar{1}1)$ кристалла кварца (м. Желанное, Приполярный Урал). Масштабные линейки — 2 мкм.

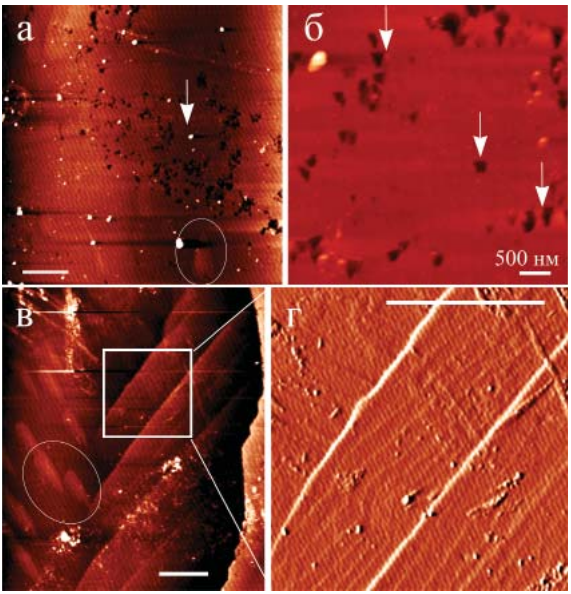


Рисунок 4.26. Грани $(10\bar{1}1)$ кристаллов кварца (проявление Синильга, Приполярный Урал); а, б — треугольные ямки (показаны стрелками), острый конец которых направлен к вершине кристалла; в, г, — крупные ступени сложены тонкими ступенями высотой 1.2 нм. Овалами показаны дислокационные холмики, тупой конец которых ориентирован к вершине кристалла. Масштабная линейка на снимке 2 — 500 нм, на остальных — 4 мкм.

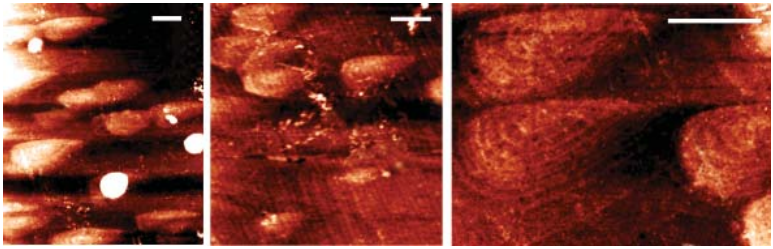


Рисунок 4.27. Грань $(10\bar{1}1)$ кристалла кварца (проявление Синильга, Приполярный Урал), ориентированные треугольные спиральные холмики, сложенные ступенями высотой 5.5—6 Å. Масштабные линейки — 2 мкм.

в верховье р. Пелингичей. Кристаллы кварца Синильги переданы для изучения Н. В. Сокериной. Наименьшая высота ростовых ступеней, обнаруженных на грани $(10\bar{1}1)$, по данным АСМ, составила около 4 Å (рис. 4.28, а). Нужно отметить большую погрешность в определении высоты на снимках *ex-situ*, которая составляет 0.5 Å, иногда до 1 Å. С учетом этого и возможности для адсорбции на поверхности кварца слоя воды, размер 4 Å хорошо согласуется с межслоевым расстоянием по нормали к грани $(10\bar{1}1)$, составляющем $d_{10\bar{1}1} = 3.341$ Å. На некоторых кристаллах кварца Синильги обнаружены четкие однозаходные дислокационные спирали роста, ориентированные в направлении вершины кристалла, имеющие у подножья ширину до 3.5 мкм и форму, близкую к треугольной (рис. 4.28, б). Такие холмики удалось найти благодаря малому размеру кристаллов и тому, что они инкрустировали стенки каверны, под защитой которой хорошо сохранились. Даже грубый подсчет количества ориентированных ямок и винтовых холмиков, а соответственно винтовых дислокаций, дает значение их концентрации на некоторых участках порядка 10^6 см$^{-2}$.

Интересно, что высота ступеней на винтовых холмиках составила, по данным АСМ, около 5.5—6 Å. По рис. 4.28 (в, г), приведенному из работы М. Шлегеля с соавторами (Schlegel et al., 2002), которые применяли для характеристики поверхностных слоев кварца рентгеновскую рефлектометрию, видно, что два межслоевых расстояния, перпендикулярных грани $(10\bar{1}1)$, занимают почти 7 Å. С учетом того, что конкретные образцы выдерживались несколько часов в ультразвуковой ванне, в измеренную высоту ступеней на винтовом холмике, составляющую больше одного, но меньше двух межслоевых расстояний, вносит свой вклад слой воды, адсорбированной на поверхности. Авторы работы (Schlegel et al., 2002) показали, что слой адсорбирован-

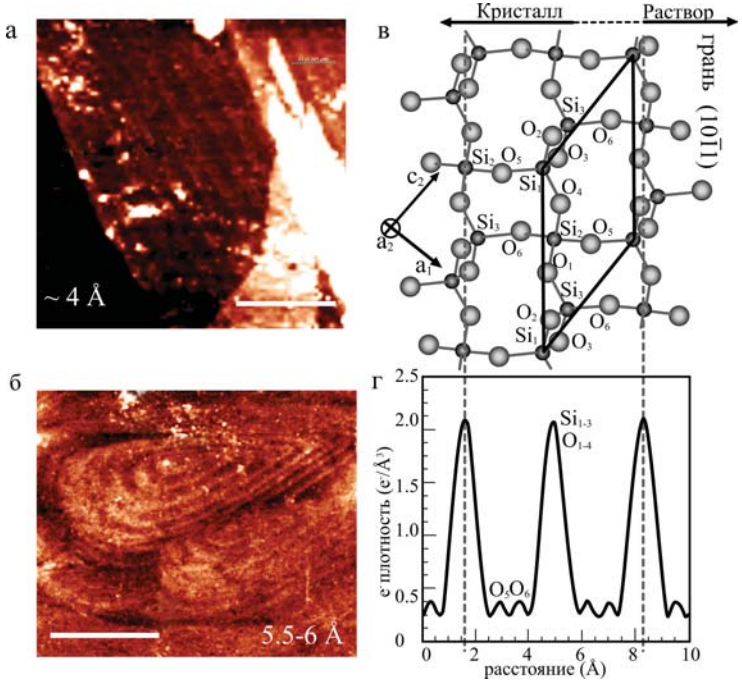


Рисунок 4.28. Ступени роста на грани (10$\bar{1}$1) высотой около 4 Å (а); ступени на винтовых холмиках высотой 5.5—6 Å на других кристаллах кварца (10$\bar{1}$1) (б); структура кварца в проекции вдоль направления a_2 для понимания толщины слоев, выходящих на грань (10$\bar{1}$1) (в); усредненный по горизонтали профиль электронной плотности, параллельный плоскости (10$\bar{1}$1) (г) (по данным Schlegel et al., 2002).

ной воды присутствует даже на прокаленных образцах кварца. Этот слой удерживается на поверхности благодаря водородным мостикам между силанольными группами и кислородом молекул воды и, следовательно, считается структурированной поверхностной водой.

Датолит

С помощью АСМ на грани (011)/(122?) моноклинного кристалла датолита $CaB(SiO_4)(OH)$ обнаружены очень крупные холмики на винтовых дислокациях, вытянутые в направлении [001], на которых различимы только волны плотности ступеней (рис. 4.29). На АСМ-снимках видно крупное отверстие на вершине холмика (снимок 3 рис. 4.29), а значит, мощность ступеней обусловлена не большим

вектором Бюргерса одной дислокации, а несколькими единичными дислокациями, выходящими на вершину. Растущие ступени обходят все дислокационные выходы по внешнему контуру, формируя через некоторое время крупное отверстие. Кристаллы датолита росли из высокотемпературных растворов (флюида) и привезены О. В. Удоратиной с Дальнегорского скарнового боросиликатного месторождения (Приморье).

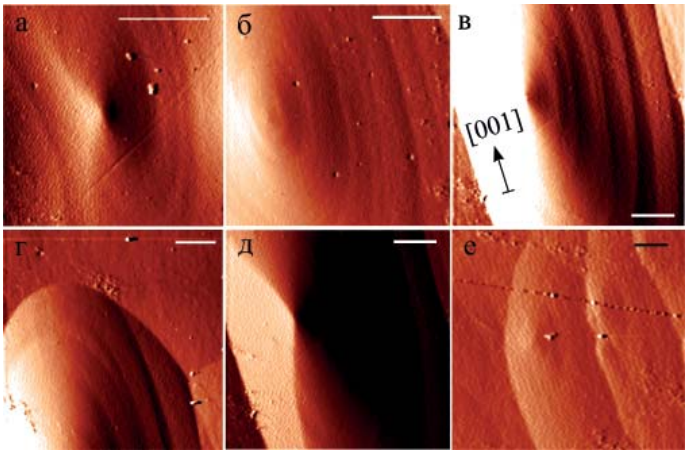


Рисунок 4.29. Крупные дислокационные холмики на грани (011)/(122?) датолита (Дальнегорское боросиликатное месторождение, Приморье), вытянутые в направлении [001]. Масштабные линейки — 10 мкм.

Фенакит

Кристаллы фенакита (Be_2SiO_4 тригональная сингония) Уральских изумрудных копей (Мариинское (Малышевское) и Сретенское (Свердловское) изумрудно-бериллиевые месторождения) принадлежат А. Г. Николаеву и М. П. Попову. Данные кристаллы фенакита выросли из высокотемпературных пневматолит-гидротермальных растворов. АСМ-снимки на рис. 4.30 демонстрируют нано- и микромасштабные свидетельства послойного роста и растворения на дефектах на грани $(11\bar{2}0)$ фенакита. Наименьшая измеренная высота ступени составила 2.5 нм.

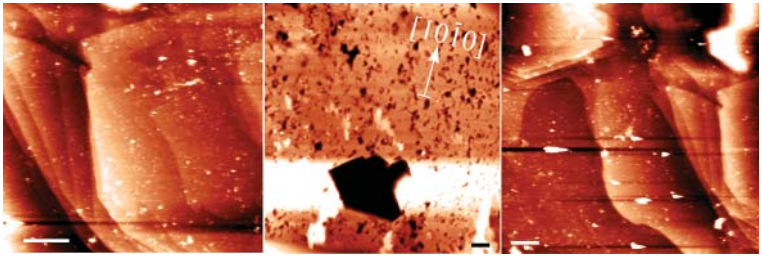


Рисунок 4.30. Грань $(11\bar{2}0)$ кристалла фенакита, свидетельства послойного роста и растворения на дефектах. Ступени высотой 2.5, 4, 9, 20, 26 нм. Масштабные линейки — 5 мкм.

Циркон

Циркон $ZrSiO_4$ (образец О. В. Удоратиной) из гранитоидов массива Маньхамбо (Приполярный Урал), как и большинство кристаллов из расплава, мог иметь на ростовой грани остаточные продукты кристаллизации, что обычно затрудняет изучение тонкого рельефа поверхности. Однако с помощью АСМ на гранях (100) данного кристалла были обнаружены треугольные и гексагональные ямки травления на дислокациях (рис. 4.31), а также элементарные ступени роста (рис. 4.32, б).

В структуре циркона, который имеет тетрагональную сингонию, додекаэдры ZrO_8 формируют цепи, параллельные направлениям <100>, и каждый додекаэдр соединен с четырьмя соседними додекаэдрами. Додекаэдры цепей <100> соединяются между собой тетраэдрами SiO_4, с которыми они имеют общие вершины (рис. 4.32, а). Параметры ячейки циркона составляют 6.6 и 5.9 Å, в то время как высота ступеней на грани (100), по данным АСМ, составила 2.61—2.65 Å

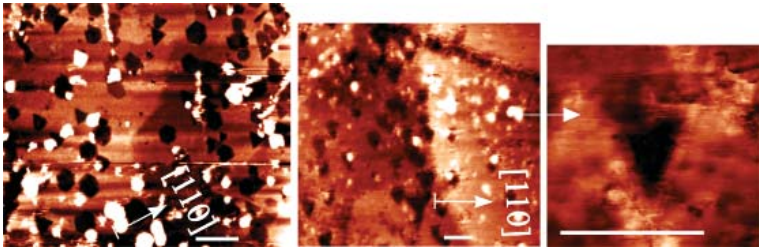


Рисунок 4.31. Грань (100) кристалла циркона (массив Маньхамбо, Приполярный Урал), треугольные и гексагональные ямки травления на дефектах. Масштабные линейки — 1 мкм.

(рис. 4.32, б). Даже с учетом большой (до 0.5 Å) погрешности определения высоты в таких исследованиях, данные ступени соответствуют высоте лишь половины додекаэдра, т. е. никак не связаны с законченными структурными мотивами и размером элементарной ячейки. В природных расплавах и растворах при росте циркона цирконий часто переносится в комплексах со фтором (Микляева и др., 2025), и нельзя сказать на каком этапе происходит его освобождение, а также какую роль при росте циркона играют катионы ZrO^{2+}, анионы ZrO_4^{4-} и аквааанионы $Zr(OH)_2^{2+}$. Рост грани (100) циркона, скорее всего, происходит сложными заряженными комплексами, в которых кислород координирует сразу и кремний, и цирконий, но точно можно сказать, что размер этих комплексов в ориентировке, соответствующей встраиванию в грань (100), не намного превышает длину одной связи Zr–O в цирконе или диоксиде циркония (2.1—2.3 Å).

Финальный этап для большинства кристаллов минералов протекал при слабых пересыщениях, а значит, на естественных гранях должны быть свидетельства послойного роста. Однако слои могут

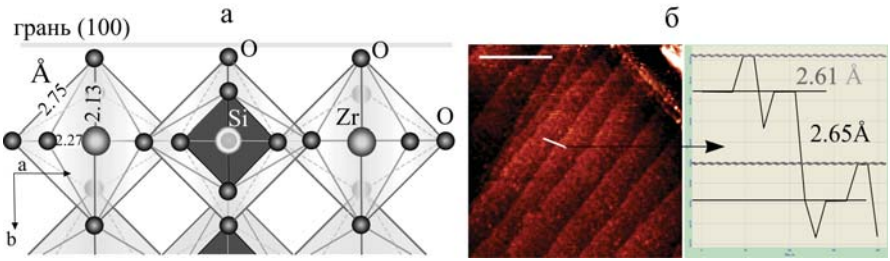


Рисунок 4.32. Проекция структуры циркона на плоскость {001}, показаны длины связей (Å) (а), высота ростовых ступеней по данным *ex situ* АСМ, для грани (100) кристалла циркона (массив Маньхамбо, Приполярный Урал) (б). Масштабная линейка — 500 нм.

иметь разную высоту, и в данной главе для некоторых природных кристаллов впервые определены слои минимальной высоты. Также элементарные ступени визуализированы и для некоторых синтетических кристаллов. Полученные результаты показывают, что и микрокристаллы, и кристаллы-исполины начинают свой рост ступенями, размеры которых были отнесены когда-то к «миру обойденных величин» Освальда, при этом часто и заканчивают свой рост ступенями таких же масштабов. Высота наименьших для определенного кристалла

ростовых ступеней косвенно соотносится с размерами его элементарной ячейки. По данным АСМ, часто наименьшая высота ступеней на кристаллах равна одному соответствующему ориентации конкретной грани межслоевому расстоянию, иногда — толщине бислоев в структуре, а иногда соотнесение высоты элементарных ступеней с длиной соответствующих связей в структуре не так однозначно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для микро- и наномасштаба сегодня атомно-силовой микроскоп является важным источником данных и уникальным инструментом, позволяющим вести прямые (*in situ*) наблюдения процессов в растворе, протекающих на поверхности кристалла при его росте и растворении. В настоящей работе описаны результаты свыше сорока АСМ-экспериментов длительностью от 1.5 до 6 часов по изучению процессов послойного роста и растворения на поверхности молекулярного кристалла диоксидина в комнатных условиях. В ходе исследования изучены микро- и наноразмерный рельеф и эволюция кристаллической поверхности в околоравновесных растворах в различных условиях, прослежены процессы, сопровождающие движение мономолекулярных и макрослоев (ступеней) роста по поверхности, их взаимодействие друг с другом и с препятствиями, в том числе при воздействии на поверхность различных механических факторов. В АСМ не существует сколько-нибудь стандартизированных методик моделирования влияния на рост кристаллов посторонних факторов. Для проведенных экспериментов были разработаны методики по определению влияния на поверхностные процессы: 1) кратковременного механического воздействия с образованием царапин; 2) внедрения крупных частиц примеси; 3) создания трещин; 4) сдавливания грани кристалла с разных сторон; 5) взаимного влияния кристаллов в двойниках и сростках и т. д.

Обработкой координат тысяч точек на краю каждой ступени по изображениям АСМ рассчитаны средние скорости ступеней и их флуктуации. Поэтапно зарегистрированы процессы возникновения и развития холмиков роста на винтовых дислокациях разных типов и в разных масштабах. Разобраны механизмы прорастания (наследования) дислокации сквозь массивные ростовые слои, механизмы возникновения краевых дислокаций при сдавливании грани, при направленном влиянии иглы на поверхность при росте и растворении, механизмы возникновения винтовых дислокаций на границе между кристаллами в сростках и при зарастании трещин. Для теоретического объяснения процесса возникновения винтовой дислокации на твердой частице предложен трехстадийный механизм, суть которого заключается в релаксации напряжений вокруг примесной частицы

путем формирования дислокаций еще до ее зарастания. Таким образом, установлено, что различные виды специального механического воздействия на поверхность кристалла в растворе, по данным АСМ, сопровождаются возникновением новых точечных, линейных и трехмерных дефектов структуры, которые начинают значительно влиять на морфологию кристаллической поверхности в микро- и наномасштабе, а также на динамику и кинетику процессов роста и растворения.

Прослежен переход от растворения к росту через точку насыщения на ступенях одной и той же дислокационной ямки и на мономолекулярных ступенях одного и того же дислокационного холмика. В результате наблюдений такого перехода рост и растворение как по динамике, так и по кинетике показаны необратимыми, неэквивалентными процессами в наномасштабе.

Установлено, что для диоксидина направление движения и давление сканирующей иглы не оказывают влияния на очертания мономолекулярных ступеней и процессы их распространения по поверхности. Приборное влияние состоит главным образом из влияния иглы, лазерного нагрева и перемешивания слоя раствора над поверхностью в результате движений иглы вперед-назад. Анализ этого влияния показал, что приборный нагрев и перемешивание не генерируют новых явлений на поверхности, а лишь ослабляют те явления, которые зарегистрированы в экспериментах. Учет лазерного нагрева и перемешивания в результатах экспериментов делает несимметричное и невзаимообратное поведение роста и растворения еще более контрастным.

Анализ влияния диффузии и конвекции в ячейке АСМ показал, что в растворах диоксидина, имеющего низкую вязкость, малую растворимость и отсутствие кластеров, такие физические факторы, как объемная диффузия, испарение и конвекция, не играют роли при регистрации с помощью АСМ процессов послойного роста и растворения. Лимитирующими зарегистрированные процессы послойного роста и растворения являются только те потоки, которые создаются градиентами в непосредственной близости от поверхности и на самой поверхности, т. е. согласно кинетическому механизму роста, что позволяет корректно проводить сравнение роста и растворения.

При изучении *ex situ* с помощью АСМ ростовых граней природных и синтетических кристаллов, выросших в разных средах, обнаружены одинаковые свидетельства дефект-стимулированно-

го роста и растворения в нано- и микромасштабе — ступени роста, в том числе элементарные для данного вещества, дислокационные спиральные холмики, ямки растворения на линейных и трехмерных дефектах и т. д.

Дальнейшее изучение с помощью АСМ элементарных процессов роста и растворения кристаллов и влияния на них различных факторов, помимо установления новых теоретических механизмов ростовых явлений на наноуровне и расшифровки процессов природного кристаллообразования, может способствовать эффективному решению проблем, стоящих сегодня перед специалистами из разных отраслей ростовой промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

Александров, В. Д. Анализ процессов плавления и кристаллизации кристаллогидратов по термограммам плавкости / В. Д. Александров, Ш. К. Амерханова, В. А. Постников [и др.] // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». — Тверь: Тверской государственный университет, 2015. — Вып. 7. — С. 5—15.

Амелинкс, С. Методы прямого наблюдения дислокаций / С. Амелинкс. — М. : Мир. — 1968. — 440 с.

Андреев, В. К. Термокапиллярная неустойчивость / В. К. Андреев, В. Е. Захватаев, Е. А. Рябицкий. — Новосибирск : Наука, 2000. — 126 с.

Блецкан, Д. И. Механизм роста слоистых монокристаллов $A^{IV}B^{VI}$ $A^{IV}B_2^{VI}$ из газовой фазы / Д. И. Блецкан // Украинский физический журнал. — 1979. — Т. 24, № 9. — С. 1321—1324.

Болховитянов, Ю. Б. О зарождении дислокаций несоответствия с поверхности при выращивании пленок GeSi / Si (001) методом низкотемпературной (300–400 °C) молекулярной эпитаксии / Ю. Б. Болховитянов, А. С. Дерябин, А. К. Гутаковский [и др.] // Физика и техника полупроводников. — 2006. — Т. 40, вып. 3. — С. 324—331.

Винс, В. Г. Физические основы современных методов облагораживания природных алмазов и бриллиантов / В. Г. Винс, А. П. Елисеев, В. А. Сарин // Драгоценные металлы. Драгоценные камни. — 2009. — № 3(183). — С. 127—148.

Воронков, В. В. О структуре поверхности раздела кристалл — идеальный раствор / В. В. Воронков, А. А. Чернов // Кристаллография. — 1966. — Т. 11, вып. 4. — С. 662—667.

Гвоздев, Н. В. Атомно-силовая микроскопия кристаллов лизоцима ромбической модификации / Н. В. Гвоздев: дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07. — М., 2001. — 87 с.

Гликин, А. Э. Микромозаичное распределение компонентов и особенности генезиса смешанных кристаллов в растворах / А. Э. Гликин, Л. Ю. Крючкова, Ю. А. Плоткина // ДАН. — 2010. — Т. 433, № 1. — С. 85.

Леммлейн, Г. Г. Экспериментальное получение вициналей на растущем кристалле / Г. Г. Леммлейн // Доклады АН СССР. — 1934. — Т. 2. — С. 554.

Леммлейн, Г. Г. Морфология и генезис кристаллов / Г. Г. Леммлейн. — М. : Наука, 1973. — 327 с.

Леммлейн, Г. Г. Образование винтовых дислокаций в процессе роста кристаллов / Г. Г. Леммлейн, Е. Д. Дукова // Кристаллография. — 1956. —Т. 1, № 3. — С. 352—355.

Майар, Ж.-П. Применение фурье-спектроскопии в ближней инфракрасной области к астрономическим проблемам / Ж.-П. Майар — М. : Мир, 1972. — С. 128—200.

Машина, Е. В. Механизм роста кристаллов моногидрата холестерина в холелитах / Е. В. Машина, Н. Н. Пискунова, А. М. Асхабов [и др.] // ЗРМО. — 2015. — № 5. — С. 112—119.

Микляева, Е. П. Геохимия циркония в позднемагматическом процессе в ультрамафит-мафитовых интрузивах на примере Киваккского расслоенного массива (Северная Карелия) / Е. П. Микляева, А. Ю. Бычков, И. Ю. Николаева [и др.] // Вестник Моск. ун-та. Серия 4. Геология. — 2025. — № 2. — С. 57—64.

Перовский, И. А. Наноразмерные морфологические характеристики синтетических порошков из продуктов переработки лейкоксена / И. А. Перовский, Н. Н. Пискунова // Стекло и керамика. — 2017. — № 4. — С. 6—10. Переводная версия: Perovskii I. A., Piskunova N. N. Nanosize morphological characteristics of synthetic powders obtained using the products of leucoxene reprocessing // Glass and Ceramics. — 2017. — V. 74, № 3—4. — P. 118—122.

Петрова, Е. В. Рост и растворение кристаллов моногидрата оксалата кальция / Е. В. Петрова: дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 : — М. — 2004. — 120 с. — РГБ ОД, 61:05—1/142.

Пискунова, Н. Н. Исследование процессов роста и растворения кристаллов с помощью методов атомно–силовой микроскопии / Н. Н. Пискунова. — Екатеринбург : УрО РАН, 2007. — 135 с.

Пискунова, Н. Н. Кристаллы из лекарственных растворов как модельные объекты для изучения элементарных процессов роста и растворения / Н. Н. Пискунова // Материалы Международного минералогического семинара «Минералогические перспективы». — Сыктывкар, 2011. — С. 132—134.

Пискунова, Н. Н. Влияние механических деформаций на рост кристаллов (по данным атомно-силовой микроскопии) / Н. Н. Пискунова, А. М. Асхабов // ДАН. Науки о Земле. — 2017. — Т. 474, № 2. — С. 164—167.

Пискунова, Н. Н. Возможности атомно-силовой микроскопии в решении задач исследования кристаллов и процессов их роста / Н. Н. Пискунова // Известия Коми научного центра УрО РАН. — 2018. — № 4. — С. 39—45.

Пискунова, Н. Н. Наночастицы оксидов железа в тонких пленках на поверхности природных кристаллов кварца / Н. Н. Пискунова // ДАН. Науки о Земле. — 2020. — Т. 492, № 2. — С. 31—34.

Пискунова, Н. Н. Изучение процессов самоорганизации на поврежденной поверхности кристалла с помощью атомно-силовой микроскопии / Н. Н. Пискунова // ЗРМО. — 2022. — Ч. CLI, № 5. — С. 112—127.

Пискунова, Н. Н. Прямое наблюдение процессов роста на кристаллической поверхности, инициируемых захватом примеси / Н. Н. Пискунова // ЗРМО. — 2023. — Т. 152, № 3. — С. 82—97.

Пригожин, И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди. — М. : Мир, 2002. — 461 с. — ISBN 5-03-003538-9.

Рашкович, Л. Н. Флуктуации скорости движения ступеней и формирование дислокационной спирали на грани (101) моноклинной модификации лизоцима / Л. Н. Рашкович, Н. В. Гвоздев, М. И. Сильникова [и др.] // Кристаллография. — 2002. — Т. 47, № 5. — С. 925—932.

Рашкович, Л. Н. Флуктуация ступеней на гранях кристаллов дигидрофосфата калия в растворе / Л. Н. Рашкович, О. А. Шустин, Т. Г. Чернявич // Физика твердого тела. — М. — 2000. — Т. 42, № 10. — С. 1869—1873.

Сангвал, К. Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение / К. Сангвал — М. : Мир, 1990. — С. 179.

Себиси, Т. Конвективный теплообмен. Физические основы и вычислительные методы / Т. Себиси, П. Брэдшоу / пер. с англ. — М. : Мир, 1987. — 589 с.

Сильникова, М. И. Атомно-силовая микроскопия ромбической и моноклинной модификации лизоцима / М. И. Сильникова, Н. В. Гвоздев // Международная конференция им. Г. Г. Леммлейна «Кристаллография и минералогенезис». — СПб., 2001. — С. 360.

Смольский, И. Л. Влияние морфологии растущих граней на ориентацию ростовых дислокаций в кристаллах KDP / И. Л. Смольский, Е. Б. Руднева // Кристаллография. — 1993. — Т. 38, № 4. — С. 248—256.

Сокерин, М. Ю. Типоморфизм аутигенного золота рифейских песчаников Кыввожского золотороссыпного поля (Вольско-Вымская гряда, Средний Тиман) / М. Ю. Сокерин, Ю. В. Глухов, Б. А. Макеев, [и др.] // ЗРМО. — 2023. — № 152(1). — С. 50—61.

Сокерина, Н. В. Условия роста кристаллов кварца на месторождении Желанное, Приполярный Урал (по данным изучения флюидных и твердых включений) / Н. В. Сокерина, Н. Н. Пискунова // Геохимия. — 2011. — № 2. — С. 192—201.

Сокерина, Н. В. Условия формирования золоторудной минерализации на проявлении Синильга, Приполярный Урал (по данным изучения флюидных включений) / Н. В. Сокерина, С. Н. Шанина, Н. Н. Пискунова [и др.] // ЗРМО. — 2013. — № 6. — С. 89—105.

Трейвус, Е. Б. Метакристаллы пирита с Приполярного Урала с признаками пластических деформаций / Е. Б. Трейвус, Н. Н. Пискунова, В. И. Силаев // Материалы междунар. минерал. семинара «Минералогические перспективы». — Сыктывкар. — 2011а. — С. 150—153.

Трейвус, Е. Б. Скульптура кубических граней кристаллов пирита из Испании и возможная причина ее возникновения / Е. Б. Трейвус, Н. Н. Пискунова, Ю. С. Симакова // Известия Коми научного центра УрО РАН. — 2011б. — № 8. — С. 60—64.

Чернов, А. А. Современная кристаллография. Том 3 / А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров [и др.] — М. : Наука. — 1980 а. — 407 с.

Чернов, А. А. Рентгенотопографическое исследование процесса роста кристаллов ADP / А. А. Чернов, И. Л. Смольский, В. Ф. Парвов // Кристаллография. — 1980 б. — Т. 25, № 4. — С. 821—828.

Чернов, А. А. Процессы роста кристаллов из водных растворов (группа KDP) / А. А. Чернов, Л. Н. Рашкович, И. Л. Смольский [и др.] // в кн. «Рост кристаллов. Том 15». — М. : Наука. — 1986. — С. 43—88.

Яминский, И. Кристаллы из белка / И. Яминский // Наука и жизнь. — 2004. — № 1. — С. 58—60.

Abbona, F. Morphology of crystals grown from solutions / F. Abbona, D. Aquilano // In: Dhanaraj, Byrappa, Prasad, Dudley (Eds.). Handbook of Crystal Growth. — Heidelberg : Springer, 2010. — V. 1084 (3). — P. 70.

Adobes-Vidal, M. Multiscale visualization and quantitative analysis of l-cystine crystal dissolution / M. Adobes-Vidal, A. G. Shtukenberg, M. D. Ward [et al.] // Cryst. Growth & Des. — 2017. — V. 17, № 4. — P. 1766—1774.

Amit, S. Interfacial diffusion aided deformation during nanoindentation / S. Amit, E. Weinan // AIP Advances. — 2016. — № 6. — P. 075002 (1—8).

Araki, Y. Atomic-resolution imaging of aragonite (001) surface in water by frequency modulation atomic force microscopy / Y. Araki, K. Tsukamoto, N. Oyabu [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. — 2012. — V. 51. — 08KB09.

Astier, J. P. a **Aswal, D. K.** *In situ* observation of melting/dissoution, nucleation and growth of $NdBa_2Cu_3O_x$ by high temperature optical microscopy / D. K. Aswal, M. Shinmura, Y. Hayakawa [et al.] // J. Cryst. Growth. — 1998. — V. 193. — P. 61—70.

Bai, J. Study of the defect elimination mechanisms in aspect ratio trapping Ge growth / J. Bai, J.-S. Park, Z. Cheng [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 2007. — V. 90, № 10. — P. 101902 (3).

Bartelt, M. Growth and dissolution morphology and surface dynamics of molecular crystals: experiments and modeling / M. Bartelt, C. Orme, A. Vilacampa [et al.] // G. G. Lemmlein's International Conference "Crystallography and Mineralogenezis". — S.-Pb. — 2001. — P. 40—41.

Belabbas, I. Atomic structure and energy of threading screw dislocations in wurtzite GaN / I. Belabbas, M. A. Belkhir, Y. H. Lee [et al.] // Phys. Stat. Sol. — 2005. — V. 2, № 7. — P. 2492—2495.

Bisker-Leib, V. Modeling crystal shape of polar organic materials: applications to amino acids / V. Bisker-Leib, M. F. Doherty // Cryst. Growth Des. — 2003. — V. 3, №2. — P. 221—237.

Bozhilov, K. N. Time-resolved dissolution elucidates the mechanism of zeolite MFI crystallization / K. N. Bozhilov, T. T. Le, Z. Qin [et al.] // Sci. Adv. — 2021. — V. 7, № 25. — eabg0454.

Bose, S. Dissolution kinetics of sulfate minerals: linking environmental significance of mineral-water interface reactions to the retention of aqueous CrO_4^{2-} in natural waters / S. Bose // PhD thesis. Environmental Sciences PhD : Wright State University. — 2008. — https://corescholar.libraries.wright.edu/etd_all/230M.Sc.

Bredikhin, V. I. Mass transfer processes in KDP crystal growth from solutions / V. I. Bredikhin, V. P. Ershov, V. V. Korolikhin [et al.] // J. Cryst. Growth. — 1987. — V. 84, № 3. — P. 509—514.

Capellades, G. Impurity incorporation in solution crystallization: diagnosis, prevention, and control / G. Capellades, J. O. Bonsu, A. S. Myerson // Cryst. Eng. Comm. — 2022. — V. 24. — P. 1989—2001.

Chakrabarti, R. Dual mode of action of organic crystal growth inhibitors / R. Chakrabarti, P. G. Vekilov // Cryst. Growth Des. — 2021. — V. 21, № 12. — P. 7053—7064.

Chakrabarti, R. The elementary reactions for incorporation into crystals / R. Chakrabarti, L., V. G. Verma, Hadjiev [et al.] // PNAS. — 2024. — V. 121, № 7. — e2320201121.

Chakraborti, D. Direct observation of cholesterol monohydrate crystallization / D. Chakraborti, W. Ma, X. Wang. [et al.] // PNAS. — 2025. — V. 122, № 10. — e2415719122.

Chaliha, D. *In situ* atomic force microscopy (AFM) investigation of kaolinite dissolution in highly caustic environments / D. Chaliha, J. F. Gomes, P. Smith [et al.] // CrystEngComm. — 2022. — V. 24. — P. 2042—2049.

Chang, Y.-R. Atomic step-induced screw dislocation driven spiral growth of SnS / Y.-R. Chang, N. Higashitarumizu, H. Kawamoto [et al.] // Chem. Mater. — 2021. — V. 33. — P. 186—194.

Chasnitsky, M. Atomic force microscopy imaging of ice crystal surfaces formed in aqueous solutions containing ice-binding proteins / M. Chasnitsky, S. R. Cohen, Y. Rudich [et al.] // J. Cryst. Growth. — 2023. — V. 601. — 126961.

Chassagne, M. Atomic-scale simulation of screw dislocation/coherent twin boundary interaction in Al, Au, Cu and Ni / M. Chassagne, M. Legros, D. Rodney // Acta Materialia. — 2011. — V. 59, № 4. — P.1456—1463.

Chauhan, V. P. Accelerants of calcium oxalate monohydrate crystal dissolution / V. P. Chauhan, J. D. Rimer // Cryst. Growth Des. — 2025. — V. 25, № 14. — 5406—5415.

Chernov, A. A. Regular and irregular growth and dissolution of (101) ADP faces under low supersaturations / A. A. Chernov, A. I. Malkin // J. Cryst. Growth. — 1988. — V. 92, № (3—4). — P. 432—444.

Chernov, A. A. Steps in solution growth: dynamics of kinks, bunching and turbulence / A. A. Chernov , L. N. Rashkovich , P. G. Vekilov // J. Cryst. Growth. — 2005. — V. 275, № (1—2). — P. 1—18.

Chernov, A. A. Fluctuations and Gibbs-Thomson law — the simple physics / A. A Chernov, J. J. De Yoreo, L. N. Rashkovich // J. Optoelectr. Adv. Mat. — 2007. — V. 9. — P. 1191 — 1197.

Chernov, A. A. Modern crystallography III: crystal growth (Springer Series in Solid-State Sciences, 36) / A. A. Chernov. With Contribution of E. J. Givargizov, K. S. Bagdasarov, V. A. Kuznetsov [et al.] // Softcover reprint of the original 1st ed. — 1984 (— https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-81835-6). Berlin : Springer, 2011. — ISBN-13: 978—3642818370; ISBN-10: 3642818374. — 537 p.

Choudhary, M. K. *In situ* imaging of two-dimensional surface growth reveals the prevalence and role of defects in zeolite crystallization / M. K. Choudhary, R. Jain, J. D. Rimer // PNAS. — 2020. — V. 117, № 4. — P. 28632—28639.

Chi, J. Face-specific occlusion of lipid vesicles within calcium oxalate monohydrate / J. Chi, W. Zhang, C. V. Putnis [et al.] // Cryst. Growth Des.– 2021. — V. 21. — P. 2398—2404.

Chi, G. Common problems and pitfalls in fluid inclusion study: a review and discussion / G. Chi, L.W. Diamond, H. Lu [et al.] // Minerals. — 2021. — V. 11, № 7.

Chirawa, J.-I. Technique for the video display of X — RAY topographic images and its application to the study of crystal growth / J.-I. Chirawa // J. Cryst. Growth. — 1974. — № (24—25). — P. 61—68.

Choudhary, M. K. *In situ* imaging of two-dimensional surface growth reveals the prevalence and role of defects in zeolite crystallization / M. K. Choudhary, R. Jain, J. D. Rimer // PNAS. — 2020. — 202011806.

Cho, K. R. Mechanistic pathways for the molecular step growth of calcium oxalate monohydrate crystal revealed by *in situ* liquid-phase atomic force microscopy / K. R. Cho, J.-H. Lee, H.-S. Seo [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2021. — V. 13, № 31. — P. 37873—37882.

Cho, K. R. *In situ* liquid-phase AFM observation of the molecular step spiral generation on the (1–1–01) surface of calcium oxalate monohydrate crystal / K. R. Cho // Crystals. — 2023. — V. 13, № 6. — P. 889.

Clark, J. N. Three-dimensional imaging of dislocation propagation during crystal growth and dissolution / J. N. Clark, J. Ihli, A. S. Schenk [et al.] // Nat. Mater. — 2015. — V. 14. — P. 780—784.

Corrias, M. Automated real-space lattice extraction for atomic force microscopy images / M. Corrias, L. Papa, I. Sokolović [et al.] // Machine Learning Science and Technology. — 2023. — V. 4, № 1. — 015015.

Darkins, R. Critical step length as an indicator of surface supersaturation during crystal growth from solution / R. Darkins, I. J. McPherson, I. J. Ford [et al.] // Cryst. Growth Des. — 2022. — V. 22. — P. 982—986.

Derksen, A. J. Behavior of steps on the (001) face of $K_2Cr_2O_7$ crystals / A. J. Derksen, W. J. P. van Enckevort, M. S. Couto // J. of Phys. D: Applied Physics. — 1994. — V. 27, № 12. — P. 2580—2591.

De Yoreo, J. J. Limits on surface vicinality and growth rate due to hollow dislocation cores on KDP {101} / J. J. De Yoreo, T. A. Land, J. D. Lee // Phys. Rev. Lett. — 1997a. — V. 78, № 23. — P. 4462—4465.

De Yoreo, J. J. The effect of dislocation cores on growth hillock vicinality and normal growth rates of KDP {1 0 1} surfaces / J. J. De Yoreo , T. A. Land, L. N. Rashkovich [et al.] // J. Cryst. Growth. — 1997b. — V. 182, № (3—4). — P. 442—460.

De Yoreo, J. J. Using atomic force microscopy to investigate solution crystal growth / J. J. De Yoreo, C. A. Orme, T. A. Land // Adv. Cryst. Growth Res. — 2001. — P. 361—380.

Dove, P. M. Compatible real-time rates of mineral dissolution by atomic force microscopy (AFM) / P. M. Dove, F. M. Platt // Chem. Geol. — 1996. — V. 127, № 4 (31). — P. 331—338.

Dove, P. M. Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behavior / P. M. Dove, N. Han, J. J. De Yoreo // PNAS. — 2005. — V. 102, № 43. — P. 15357—15362.

Dove, P. Kinetics of mineral dissolution and growth as reciprocal microscopic surface processes across chemical driving force / P. Dove, N. Han // Perspectives on Inorganic, Organic and Biological Crystal Growth : From Fundamentals to Applications Directions : based on the lectures presented at the International Summer School on Crystal Growth, Park City, Utah — 2007 / Ed. by Skowronski M., De Yoreo J. J., Wang C. A. — Melville; N.Y. : Am. Inst. Phys. Conf. Ser., 2007. — № 916. — P. 215—234.

Dong, S. An atomic force microscopy study of calcite dissolution in seawater / S. Dong, W. M. Berelson, J. F Adkins [et al.] // Geochim. Cosmochim. Acta. — 2020. — V. 47. — 149.

Dvoryantseva, G. G. Connection between the structure and the antibacterial activity of the n-oxides of quinoxalines. Molecular Structure of Dioxidine and Quinoxidine / G. G. Dvoryantseva, S. V. Lindeman, M. S. Aieksanyan [et al.] // Pharm Chem J. — 1990. — V. 24, № 9. — P. 672—677.

Dudley, M. The Mechanism of micropipe nucleation at inclusions in silicon carbide / M. Dudley, X. R. Huang, W. Huang [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 1999. — V. 75, № 6. — P. 784—786.

Elts, E. In silico prediction of growth and dissolution rates for organic molecular crystals: a multiscale approach / E. Elts, M. Greiner, H. Briesen // Crystals. — 2017. — V. 7, № 10. — P. 288—311.

Elhadj, S. Solvent-mediated repair and patterning of surfaces by AFM / S. Elhadj, A. A. Chernov, J. De Yoreo // Nanotechnol. — 2008. — V. 19. — 105304 (1—9).

Forty, A. I. Direct observations of dislocations in crystals / A. I. Forty // Advances Phys. — 1954. — V. 3. — P. 1—60.

Frank, F. C. The kinematic theory of crystal growth and dissolution processes / F. C. Frank // In Growth and Perfection of Crystals, R. H. Doremus, B. W. Roberts, and D. Turnbull (Eds.). — New York : Wiley, 1958. — P. 411—419.

Frank, F. C. Multiplication processes for slow moving dislocations / F. C. Frank, W. T. Read // Phys. Rev. — 1950. — V. 79, № 4. — P. 722—723.

Friddle, R. W. Subnanometer atomic force microscopy of peptide-mineral interactions links clustering and competition to acceleration and catastrophe / R. W. Friddle, M. L. Weaver , S. R. Qiu [et al.] // PNAS. –2010. — V. 107, № 1. — P. 11—15.

Gasperino, D. Mass transfer limitations at crystallizing interfaces in an atomic force microscopy fluid cell: a finite element analysis / D. Gasper-

ino, A.Yeckel, B. K. Olmsted [et al.] // Langmuir. — 2006. — V. 22, № 15. — P. 6578—6586.

Geng, X. Alginate as a green inhibitor of barite nucleation and crystal growth / X. Geng, R. D. Sosa, Mi. A. Reynolds [et al.] // Mol. Syst. Des. Eng. — 2021. — V. 6. — P. 508.

Geng, Y. L. Atomic force microscopy studies on growth mechanisms of LAP crystals grown in solution containing excessive amount of l-arginine / Y. L. Geng, D. Xu, D. L. Sun [et al.] // Materials Chem. Phys. — 2005. — V. 90, № 1. — P. 53—56.

Gershonowitz, J. B. Hillock interactions during calcite growth observed using *in situ* atomic force microscopy / J. B. Gershonowitz // Thesis Presented to the Faculty of the Graduate School of Cornell University. — 2019.

Giocondi, J. An atomic force microscopy study of super-dislocation micropipe complexes on the 6H — SiC (0001) growth surface / J. Giocondi, G. S. Rohrer, M. Skowronski [et al.] // J. Cryst. Growth. — 1997. — V. 181, № 4. — P. 351—362.

Glikin, A. E. On the genetic nature of isomorphism: Mechanism of component selection during crystal growth / A. E. Glikin // Geol. Ore Deposits. — 2007. — V. 49. — P. 806—810.

Craven, B. M. Crystal structure of cholesterol monohydrate / B. M. Craven // Nature. — 1976. — V. 260(5553). — P. 727—729.

Gurena, M. G. Direct imaging of coupled dissolution-precipitation and growth processes on calcite exposed to chromium-rich fluids / M. G. Gurena, C. V. Putnis, G.Montes-Hernandez [et al.] // Chemical Geology. — 2020. — V. 552. — 119770.

Hadjittofis, E. Influences of crystal anisotropy in pharmaceutical process development / E. Hadjittofis, M. A. Isbell, V. Karde [et al.] // Pharm. Res. — 2018. — V. 35, № 5. — P. 100—122.

Heiman, R. B. Auflösung von Kristallen. Theorie und technische Anwendung / R. B. Heiman // Springer-Verlag : Wien, New York, USA. — 1975. — P. 45—65.

Hendley, C. Mechanistic insights into diblock copolymer nanoparticle-crystal interactions revealed via *in situ* atomic force microscopy / C. Hendley, T. Fielding, A. Lee [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 2018. — V. 140, № 25. — P. 7936—7945.

Hill, A. R. CrystalGrower*:* a generic computer program for Monte Carlo modeling of crystal growth / A. R. Hill, P. Cubillas, J. T. Gebbie-Rayet [et al.] // Chem. Sci. — 2021. — V. 12, № 3. — P. 1126—1146.

Hillner, P. E. Atomic force microscope: a new tool for imaging crystal growth processes / P. E. Hillner, S. Manne, P. K. Hansma [et al.] // Faraday Discuss. — 1993. — V. 95. — P. 191—197.

Jiang, W. Switchable chiral selection of aspartic acids by dynamic states of brushite / W. Jiang, H. Pan, Z. Zhang [et al.] // J. American Chem. Soc. — 2017. — jacs.7b03116.

Johnson, E. One-dimensional random walk of nanosized liquid Pb inclusions on dislocations in Al / E. Johnson, M. T. Levinsen, S. Steenstrup [et al.] // Phil. Mag. — 2004. — V. 84, № (25—26). — P. 2663—2673.

Johnston, W. G. Dislocation etch pits in nonmetallic crystals / W. G. Johnston // In: Progress in Ceramic Science. J. E. Burke (Ed.). — New York : Pergamon Press, Inc., 1962. — 11. — 245 p.

Jupille, J. Analysis of mineral surfaces by atomic force microscopy / J. Jupille // Rev. Mineral. Geochem. — 2014. — V. 78, № 1. — P. 331—369.

Kamiya, N. Effect of trace lanthanum ion on dissolution and crystal growth of calcium carbonate / N. Kamiya, H. Kagia, F. Tsunomoria [et al.] // J. Cryst. Growth. — 2004. — V. 267. — P. 635—645.

Karino, W. Atomic force microscopic studies of stabilization of NaCl (1 1 3), (1 1 2) and (1 1 0) surfaces in ethanol, $CdCl_2$/ethanol and $HgCl_2$/ethanol / W. Karino, H. Koda, K. Nakamura [et al.] // J. Cryst. Growth. — 2008. — V. 310. — P. 676—681.

Kim, D. Bio-inspired multifunctional disruptors of calcium oxalate crystallization / D. Kim, V. P. Chauhan, B. G. Alamani [et al.] // Nat. Commun. — 2025. — V. 16, № 1. — 60320-4.

Klapper, H. X-ray topography of organic crystals / H. Klapper // In: Crystals : Growth, Properties and Applications. Karl (Ed.). — Berlin : Springer, 1991. — V. 13. — P. 109—162. — http://doi.org/10.1007/978-3-642—76253-6_3.

Klapper, H. Generation and propagation of defects during crystal growth / H. Klapper // In: Handbook of Crystal Growth. Dhanaraj, Byrappa, Prasad, Dudley (Eds.). — Heidelberg : Springer, 2010. — 1084(4). — P. 93—132.

Klapper, H. Defect generation and interaction during crystal growth / H. Klapper, P. Rudolph // In: Handbook of Crystal Growth. Rudolph (Ed.). — Shenefield : Springer, 2015. — P. 1093—1141.

Klasa, J. An atomic force microscopy study of the dissolution of calcite in the presence of phosphate ions / J. Klasa, E. Ruiz-Agudo, L. J. Wang [et al.] // Geochim. Cosmochim. Acta. 2013. — V. 117. — P. 115—128.

Klepikov, I. V. Growth nature of negative relief forms of diamonds from ural placer deposits / I. V. Klepikov, E. A. Vasilev, A. V. Antonov // Cryst. Rep. — 2020. — V. 65, № 2. — P. 300—306.

Konnert, J. H. Observation of growth steps, spiral dislocations and molecular packing on the surface of lysozyme crystals with the atomic force

microscope / J. H. Konnert, P. d'Antonio, K. B. Ward // Acta Cryst. — 1994. — DS0. — P. 603—613.

Kryazhev, A. A. Investigation of substance aggregation effect on variation of NO_3 anions and OH-groups vibrations in aqueous solution by Raman spectroscopy / A. A. Kryazhev // Chapter in Book "Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. XIII General Meeting of the Russian Mineralogical Society and the Fedorov Session" Y. Marin (Ed.) : SPEES, 2023. — P. 646—653.

Kustov, A. V. Thermodynamics of solution and partition of dioxidine n water and the water/1-octanol biphasic system / A. V. Kustov, N. L. Smirnova // J. Mol. Liq. — 2017. — V. 248. — P. 842—846.

Kuwahara, Y. *In situ* AFM study of crystal growth on a barite (001) surface in $BaSO_4$ solutions at 30 °C / Y. Kuwahara, W. Liu, M. Makio [et al.] // Minerals. — 2016. — V. 6, № 4. — P. 117.

Kuznetsov, Y. G. AFM studies of the nucleation and growth mechanisms of macromolecular crystals / Y. G. Kuznetsov, A. J. Malkin, A. McPherson // J. Cryst. Growth. — 1999. — V. 196. — P. 489—502.

Kuwahara, Y. AFM study on surface microtopography, morphology and crystal growth of hydrothermal illite in izumiyama pottery stone from Arita, Saga Prefecture, Japan / Y. Kuwahara, S. Uehara // Open Mineral. J. — 2008. — V. 2, №1. — P. 34—47.

Land, T. A. Recovery of surfaces from impurity poisoning during crystal growth / T. A. Land, T. L. Martin, S. Potapenko [et al.] // Nature. — 1999. — V. 399, №3. — P. 442—445.

Land, T. A. The evolution of growth modes and activity of growth sources on canavalin investigated by *in situ* atomic force microscopy / T. A. Land, J. J. De Yoreo // J. Cryst. Growth. — 2000. — V. 208. — P. 623—637.

Lasaga, A. C. Variation of crystal dissolution rate based on a dissolution stepwave model / A. C. Lasaga, A. Luttge // Science. — 2001. — V. 291, № 5512. — P. 2400—2404.

Lee, H.-J. Nonclassical modes to inhibit β-hematin crystallization / H.-J. Lee, D. J. Sullivan, J. D. Rimer [et al.] // Adv. Funct. Mater. — 2025. — P. e21179 (13).

Lee-Thorp, J. P. Effect of step anisotropy on crystal growth inhibition by immobile impurity stoppers / J. P. Lee-Thorp, A. G. Shtukenberg, R. V. Kohn // Cryst. Growth & Des. — 2017. — V.17, № 10. — P. 5474—5487.

Li, N. Quantification of dislocation nucleation stress in TiN through high-resolution *in situ* indentation experiments and first principles calculations / N. Li, S. K. Yadav, X.-Y. Liu [et al.] // Sci. Rep. — 2015. — V. 5. — P. 15813 (1—8).

Liu, Q. Progress in the applications of atomic force microscope (AFM) for mineralogical research / Q. Liu, Y. Fu, Z. Qin [et al.] // Micron. — 2023. — V. 170. — 103460.

Lovette, M. A. Crystal shape modification through cycles of dissolution and growth: Attainable regions and experimental validation / M. A. Lovette, M. Muratore, M. F. Doherty // American Institute of Chem. Eng. J. — 2012. — V. 58, № 5. — P. 1465—1474.

**Lucre`ce, H.** The influence of impurities and additives on crystallization / H. Lucre`ce, A. Nicoud, S. Myerson // In: Handbook of Industrial Crystallization. Myerson, Erdemir, Lee (Eds.). — 2019. — V. 4. — P. 115—135.

Luttge, A. Crystal dissolution kinetics and Gibbs free energy / A. Luttge // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. — 2006. — V. 150. — P. 248—259.

Ma, W. A nonclassical pathway of β-hematin crystal nucleation enables its suppression by antimalarials / W. Ma, L. Verma, H.-J. Lee [et al.] // Commun. Chem. — 2025. — V. 8, №1. — 101612—0.

Madras, G. Reversible crystal growth–dissolution and aggregation–breakage: numerical and moment solutions for population balance equations / G. Madras, B. J. McCoy // Powder Technol. — 2004. — № (143—144). — P. 297 — 307.

Malkin, A. J. Atomic force microscopy studies of surface morphology and growth kinetics in thaumatin crystallization / A. J. Malkin, Yu. G. Kuznetsov, W. Glantz [et al.] // J. Phys. Chem. — 1996. — V. 100, №28. — P. 11736—11743.

Malkin, A. J. Viral capsomer structure, surface processes and growth kinetics in the crystallizaton of macromolecular crystals visualized by *in situ* atomic force microscopy / A. J. Malkin, Yu. G. Kuznetsov, A. McPherson // J. Cryst. Growth. — 2001. — V. 232. — P. 173—183.

McPherson, A. Macromolecular crystal growth as revealed by atomic force microscopy / A. McPherson, Yu. G. Kuznetsov, A. Malkin [et al.] // J. Struct. Biol. — 2003. — V. 142. — P. 32—46.

McPherson, A. Mechanisms, kinetics, impurities and defects: consequences in macromolecular crystallization / A. McPherson, Y. G. Kuznetsov // Acta Crystallogr F Struct Biol Commun. — 2014. — V. 70, № 4. — P. 384—403.

Miyata, K. Atomic-scale structures and dynamics at the growing calcite step edge investigated by high-speed frequency modulation atomic force microscopy / K. Miyata , Y. Kawagoe, N. Miyashita [et al.] // Faraday Discuss. — 2022. — V. 235. — P. 551—561.

Nakada, T. Direct AFM observations of impurity effects on a lysozyme crystal / T. Nakada, G. Sazaki, S. Miyashita [et al.] // J. Cryst. Growth. — 1999. — V. 196. — P. 503—510.

Nakano, K. Direct visualization of kinetic reversibility of crystallization and dissolution behavior at solution growth interface of SiC in Si-Cr solvent / K. Nakano, S. Maruyama, T. Kato [et al.] // Surf. Interfaces. — 2022. — V. 8. — 101664.

Nelea, V. Mechanisms of interaction of biomolecule phosphate side chains with calcite during dissolution / V. Nelea, J. Paquette, M. D. McKee // Cryst. Growth Des. — 2021. — V. 21, № 5. — P. 2898—2910.

Neuroth, G. The generation of growth dislocations by inclusions and growth-face damages: an experimental study / G. Neuroth, H. Klapper // Cryst. Res. Technol. — 2020. — V. 55, № 2. — P. 1900159 (5).

Ng, J. D. Visualization of RNA crystal growth by atomic force microscopy / J. D. Ng, Y. Kuznetsov, A. J. Malkin [et al.] // Nucleic Acids Research. — 1997. — V. 25, № 9. — P. 2582—2588.

Neugebauer, P. Crystal shape modification via cycles of growth and dissolution in a tubular crystallizer / P. Neugebauer, J. Cardona, M. O. Besenhard, // Cryst. Growth Des. — 2018. — V. 18, № 8. — P. 4403—4415.

Pambudi, F. Crystal growth of the core and rotated epitaxial shell of a heterometallic metal-organic framework revealed with atomic force microscopy / F. Pambudi, M. W. Anderson, M. P. Attfield // Faraday Discuss. — 2021. — P. 231.

Pastero, L. Morphology of calcite ($CaCO_3$) crystals growing from aqueous solutions in the presence of Li+ ions. Surface behavior of the {0001} form / L. Pastero, E. Costa, M. Bruno [et al.] // Cryst. Growth Des. — 2004. — V. 4. — P. 485—490.

Pers, J. AFM studies of pits formation on KBr (100) during its dissolution by water / J. Pers, B. Barwinski, M. Grodzicki [et al.] // Materials Science-Poland. — 2016. — V. 34, № 4. — P. 863—86.

Pina, C. Molecular-scale mechanisms of crystal growth in barite / C. Pina, U. Becker, P. Risthaus [et al.] // Letters to Nature. — 1998a. — P. 483—486.

Pina, C. Microtopography of the barite (001) face during growth: AFM observations and PBC theory / C. Pina, D. Bosbach, M. Prieto [et al.] // J. Cryst. Growth. — 1998b. — V. 187. — P. 119—125.

Pina, C. M. Nanoscale dissolution and growth on anhydrite cleavage faces / C. M. Pina // Geochim. Cosmochim. Acta. — 2009. — V. 73, № 23. — P. 7034—7044.

Piskunova, N. N. Statistical analysis of dynamics of elementary processes on the surface of the growing crystal (by the AFM data) / N. N. Piskunova, V. I. Rakin// J. Cryst. Growth. — 2005. — V. 275, № (1—2). — P. 1661—1664.

Piskunova, N. N. AFM-observation of elementary processes of crystal growth from solution / N. N. Piskunova, A. M. Askhabov // J. Optoelectr. Adv. Mat. — 2007. — V. 9, № 5. — P. 1290—1293.

Piskunova, N. N. AFM study of instability of growing crystal surface morphology / N. N. Piskunova // Funct. Materials. — 2010. — V. 17, № 2. — P. 196—200.

Piskunova, N. N. Combining *in situ* and *ex situ* atomic-force microscopy studies to reconstruct natural crystallogenetic processes / N. N. Piskunova, V. Sokerina, L. Y. Kruychkova // In : Atomic Force Microscopy Principles, Developments and Applications. Bessie Moss and Clayton Stone (Eds). — New York : Nova Science Publishers, Inc. — ISBN: 978-1-53613-496-4. — 2018 a. — P. 47—66.

Piskunova, N. N. The role of defects in crystal dissolution processes (AFM data) / N. N. Piskunova // In : Atomic Force Microscopy Principles, Developments and Applications. Bessie Moss and Clayton Stone (Eds). — New York : Nova Science Publishers, Inc. — ISBN: 978-1-53613-496-4. — 2018 b. — P. 101—116.

Piskunova, **N. N.** The effect of nanoindentation on crystal growth rate fluctuations investigated by *in situ* atomic force microscopy / N. N. Piskunova // J. Cryst. Growth. — 2021. — V. 575. — 126359

Piskunova, N. N. Nanoscale crystal growth processes triggered by captured solid impurity particles / N. N. Piskunova // J. Cryst. Growth. — 2023. — V. 603. — 127013.

Piskunova, N. N. Non-reversibility of crystal growth and dissolution: nanoscale direct observations and kinetics of transition through the saturation point / N. N. Piskunova // J. Cryst. Growth. — 2024 b. –V. 631. –127614.

Piskunova, N. N. Study of the effects of different factors on crystal growth from solution: data of atomic force microscopy / N. N. Piskunova // Geochem. International. — 2024 a. — V. 62, №. 6. — P. 634—646.

Poornachary, S. K. Impurity effects on the growth of molecular crystals: experiments and modeling / S. K. Poornachary, P. S. Chow, R. B. H. Tan // Adv. Powder Technol. — 2008. — V. 19. — P. 459—473.

Pramanick, A. K. Near-grain-boundary characterization by atomic force microscopy / A. K. Pramanick, A. Sinha, G. V. S. Sastry [et al.] // Ultramicroscopy. — 2009. — V. 109, № 6. — P. 741—747.

Putnis, C. V. Crystallization via nonclassical pathways : nanoscale imaging of mineral surfaces crystallization via nonclassical pathways volume 2 : aggregation, biomineralization / C. V. Putnis, L. Wang, E. Ruiz-Agudo [et al.] // Imaging & Application ACS Symposium Series. — Washington : American Chemical Society. — DC. — 2021.

Qi, H. Mechanism of solid/liquid interfacial reactions. The maleic acid driven dissolution of calcite: an atomic force microscopy study under defined hydrodynamic conditions / H. Qi, M. F. Suarez, B. A. Coles [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 1997. — V. 101. — P. 5557—5564.

Rashkovich, L. N. Influence of Fe^{3+} and Al^{3+} ions on the kinetics of steps on the {100} faces of KDP / L. N. Rashkovich, N. V. Kronsky // J. Cryst. Growth. — 1997. — V. 182. — P. 434—441.

Rashkovich, L. N. The mechanism of step motion in growth of lysozyme crystals / L. N. Rashkovich , N. V. Gvozdev, I. V. Yaminsky // Cryst. Rep. — 1998. — V. 43, № 4. — P. 696—700.

Rashkovich, L. N. *In situ* atomic force microscopy of layer-by-layer crystal growth and key growth concepts / L. N. Rashkovich, J. J. De Yoreo, C. A. Orme [et al.] // Cryst. Rep. — 2006. — V. 51, № 6. — P. 1063—1074.

Rekhviashvili, S. Sh. On the thermodynamics of contact interaction in an atomic force microscope / S. Sh. Rekhviashvili // Tech. Phys. — 2001. — V. 46. — P. 1335—1338.

Rimer, J. D. Crystal growth inhibitors for the prevention of L-cystine kidney stones through molecular design / J. D. Rimer, Z. An, Z. Zhu [et al.] // Science. — 2010. — V. 330. — P. 337—341.

Ristic, R. I. The influence of tensile strain on the growth of crystals of potash alum and sodium nitrate / R. I. Ristic, J. N. Sherwood, T. Shripathi // J. Cryst. Growth. — 1997. — V. 179, № (1—2). — P. 194—204.

Risthaus, P. Barite scale formation and dissolution at high ionic strength studied with atomic force microscopy / P. Risthaus, D. Bosbach, U. Becker [et al.] // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. — 2001. — V. 191. — P. 201—214.

Rivzi, A. K. Nucleation, growth and dissolution of faceted single crystals / A. K. Rivzi // Doctoral thesis, Eng D Chemical Engineering. — Newcastle : Newcastle University, 2020. — http://theses.ncl.ac.uk/jspui/handle/10443/5175.

Rudoi, Y. G. Thermodynamic fluctuations within the Gibbs and Einstein approaches / Y. G. Rudoi, A. D. Sukhanov // Phys. Usp. — 2000. — V. 12, № 43. — P. 1169—1199.

Rusli, I. T. Raman spectroscopic study of $NaNO_3$ solution system — solute clustering in supersaturated solutions / I. T. Rusli, G. L. Schrader, M. A. Larson // J. Cryst. Growth. — 1989. — V. 97, № 2. — P. 345—351.

Samaee, V. Deciphering the interactions between single arm dislocation sources and coherent twin boundary in nickel bi-crystal / V. Samaee, V. Dupraz, N. Pardoen [et al.] // Nature Communications. — 2021. — V. 12. — 962.

Sangwal, K. Etching of crystals: theory, experimental and application / K. Sangwal. — Amsterdam : North-Holland, 1987. — 283 p.

Shen, Z. Free energy landscape of the dissolution of gibbsite at high pH / Z. Shen, S. N. Kerisit, A. G. Stack [et al.] // J. Phys. Chem. Lett. — 2018. — V. 9, № 7. — P. 1809—1814.

Schlegel, M. L. Structures of quartz (1010) and (1011) water interfaces determined by X-ray reflectivity and atomic force microscopy of natural growth surfaces / M. L. Schlegel, K. L. Nagy, P. Fenter [et al.] // Geoch. Cosm. Act. — 2002. — V. 66, № 17. — P. 3037—3054.

Schott, J. Can accurate kinetic laws be created to describe chemical weathering? Comptes Rendus / J. Schott, E. H. Oelkers, P. Bénézeth [et al.] // Géoscience. — 2012. — V. 344, № (11, 12). — P. 568—585.

Shekunov, B. Y. *In- situ* optical interferometric studies of the growth and dissolution behavior of paracetamol (acetaminophen). 1. Growth kinetics / B. Y. Shekunov, D. J. Grant // J. Phys. Chem. B. — 1997. — V. 101. — P. 3973—3979.

Shindo, H. Atomic force microscopic observation of surface processes on salts in humid air / H. Shindo, A. Seo, M. Ohashi [et al.] // Proceeding of 8th World Salt Symposium. — Haaha. — 2000. — V. 2. — P. 719—724.

Shluger, A. L. Theoretical and experimental investigation of force imaging at the atomic scale on alkali halide crystals / A. L. Shluger, R. M. Wilson, R. T. Williams // Phys. Rev. B. — 1994. — V. 49, № 7. — P. 4915—4930.

Shöâeè, M. Crystal form, defects and growth of the metal organic framework HKUST-1 revealed by atomic force microscopy / M. Shöâeè, J. R. Agger, M. W. Anderson [et al.] // CrystEngComm. — 2008. — V. 10, № 6. — P. 646.

Shtukenberg, A. G. Dislocation-actuated growth and inhibition of hexagonal L-cystine crystallization at the molecular level / A. G. Shtukenberg, L. N. Poloni, Z. Zhu [et al.] // Cryst. Growth Des. — 2015. — V. 15, № 2. — P. 921—934.

Shtukenberg, A. G. Disrupting crystal growth through molecular recognition: designer therapies for kidney stone prevention / A. G. Shtukenberg, L. Hu, A. Sahota [et al.] // Acc Chem Res. — 2022. — V. 55, № 4. — P. 516—525.

Silaev, V. I. New potentially industrial type of indium sulfide-manganese ore / V. I. Silaev, A. V. Kokin, D. V. Kiseleva, N. N. Piskunova [et al.] // Chapter in Book "Indium. Properties, Technological Applications and Health Issues". — ISBN: 978-1-62257-700-2. — Woo, Choi (Eds.). — New York : Nova Science Publishers Inc., 2013. — P. 261—272.

Smolski, I. L. *In situ* X-ray topography for investigation of the ADP crystal growth kinetics / I. L. Smolski, A. A. Chernov, V. F. Parvov [et al.] //

Abstracts of the Second European Conference on Crystal Growth. — Lancaster, 1979. — P. 31.

Snyder, R. C. Manipulation of crystal shape by cycles of growth and dissolution / R. C. Snyder, S. Studener, M. F. Doherty // American Institute of Chem. Eng. J. — 2007. — V. 53, № 6. — P. 1510—1517.

Söngen, H. Quantitative atomic force microscopy / H. Söngen, R. Bechstein, A. Kühnle // J. Phys.: Condens. Matter. — 2017. — V. 29, № 27. — 274001.

Sours, R. E. An *in situ* atomic force microscopy study of uric acid crystal growth / R. E. Sours, A. Z. Zellelow, J. A. Swift // J. Phys. Chem. B. — 2005. — V. 109, № 20. — P. 9989—9995.

Stack, A. G. Accurate rates of the complex mechanisms for growth and dissolution of minerals using a combination of rare-event theories / A. G. Stack, P. Raiteri, J. D. Gale // J. American Chem. Soc. — 2012. — V. 134, № 1. — P. 11—14.

Stipp, S. L. S. Calcite surface structure observed at microtopographic and molecular scales with atomic force microscopy (AFM) / S. L. S. Stipp, C. M. Eggleston, B. S. Nielsen // Geochim. Cosmochim. Acta. — 1994. — V. 58, №14. — P. 3023—3033.

Su, Y. Tartronic acid as a potential inhibitor of pathological calcium oxalate crystallization / Y. Su, S. Li, X. Li [et al.] // Adv. Sci. — 2024. — 11, №21. — 000642.

Teng, H. H. Thermodynamics of calcite growth: baseline for understanding biomineral formation / H. Teng, P. Dove, C. Orme [et al.] // Science. — 1998. — V. 282. — P. 724—727.

Teng, H. H. Controls by saturation state on etch pit formation during calcite dissolution / H. H. Teng // Geochim. Cosmochim. Acta. — 2004. — V. 68, № 2. — P. 253—262.

Tilbury, C. J. Enhancing mechanistic crystal growth models / C. J. Tilbury, // PhD thesis in Chemical Engineering. — Santa Barbara : University of California, 2017. — https://escholarship.org/content/qt9n15495g/qt9n15495g_noSplash_4edf78f25bcbb0b79767ab1fb77b8f74.pdf.

Thürmer, K. Onset of step antibanding instability due to surface electromigration / K. Thürmer, D. J. Liu, E. D. Williams [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1999. — V. 83, № 26. — P. 5531—5534.

Thürmer, K. Formation of hexagonal and cubic ice during low-temperature growth / K. Thürmer, S. Nie // PNAS. — 2013. — V. 110, № 29. — P. 11757—11762.

Van der Putte, P. Surface morphology of HCl etched silicon wafers: II. Bunch formation / P. Van der Putte, W. J. P. van Enckevort, L. J. Giling [et al.] // J. Cryst. Growth. — 1978. — V. 43, № 6. — P. 659—675.

Van Driessche, A. E. S. Ultraslow growth rates of giant gypsum crystals / A. E. S. Van Driessche, J. M. Garcia-Ruiz, K. Tsukamoto [et al.] // PNAS. — 2011. — V. 108, № 38. — P. 15721—15726.

Van Driessche, A. E. S. Cluster-mediated stop-and-go crystallization / A. E. S. Van Driessche, J. Lutsko, D. Maes [et al.] // J. Cryst. Growth. — 2023. — V. 603. — 127024.

Vavouraki, A. I. Crystal growth and dissolution of calcite in the presence of fluoride ions: an atomic force microscopy study / A. I. Vavouraki, C. V. Putnis, A. Putnis [et al.] // Cryst. Growth Des. — 2010. — V. 10, № 1. — P. 60—69.

Vegge, T. Atomistic simulations of dislocation processes in copper / T. Vegge, K. W. Jacobsen // J. Phys.: Condens. Matter. — 2002. — V. 14, № 11. — P. 2929—2956.

Vekilov, P. G. Dissolution morphology and kinetics of (101) ADP face; Mild etching of possible surface defects / P. G. Vekilov, Yu. G. Kuznetzov, A. A. Chernov // J. Cryst. Growth. — 1990. — V. 102, № 4. — P. 706—716.

Vekilov, P. G. Dynamics of layer growth in protein crystallization / P. G. Vekilov, J. I. D. Alexander // Chem. Rev. — 2000. — V. 100. — P. 2061—2089.

Viti, C. Transmission electron microscopy applied to fluid inclusion investigations / C. Viti, M.-L. Frezzotti // Lithos. — 2001. — V. 55, № (1—4). — P. 125—138.

Voloshin, A. E. Morphological effects in liquid phase epitaxy (the $C_8H_5O_4K$-$C_8H_5O_4Rb$-H_2O system) / A. E. Voloshin, A. E. Glikin, S. I. Kovalev, E. Б. Rudneva [et al.] // Cryst. Rep. — 2003. — V. 48. — P. 1064—1075.

Waizumi, K. Atomic force microscopy studies on growing surfaces of bovine insulin crystals / K. Waizumi, M. Plomp, W. van Enckevort // Colloids and Surfaces B : Biointerfaces. — 2003. — V. 30. — 73/86.

Wang, L. Direct observations of the modification of calcite growth morphology by Li+ through selectively stabilizing an energetically unfavourable face / L. Wang, E. Ruiz-Agudo, C. V. Putnis [et al.] // CrystEngComm. — 2011. — V. 13, № 12. — P. 3962—3966.

Woensdregt, C. F. *Ex situ* scanning force microscopic observation of growth and dissolution phenomena on {010} surfaces of potassium hydrogen phthalate crystals (KAP) caused by isomorphic exchange reactions / C. F. Woensdregt, A. E. Glikin // J. Cryst. Growth. — 2005. — V. 283, № (3—4). — P. 523—532.

Xu, M. Dissolution kinetics of calcite at 50—70°C: An atomic force microscopic study under near-equilibrium conditions / M. Xu, X. Hu, K. G. Knauss [et al.] // Geochim. Cosmochim. Acta. — 2010. — V. 74, № 15. — P. 4285—4297.

Yaminsky, I. V. Atomic force microscopy study of lysozyme crystallization / I. V. Yaminsky, N. V. Gvozdev , M. I. Sil'nikova [et al.] // Cryst. Rep. — 2002. — V. 47. — P. S149–S158.

Yau, S.-T. Molecular Mechanisms of crystallization and defect formation / S.-T. Yau, B. R. Thomas, P. G. Vekilov // Phys. Rev. Lett. — 2000. — V. 85, № 2. — P. 353—356.

Yanagiya, S. Joint operation of atomic force microscope and advanced laser confocal microscope for observing surface processes in a protein crystal / S. Yanagiya, N. Goto // J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol. — 2012. — V. 2. — P. 210—214.

Zaitseva, N. Growth mechanisms of large, faceted crystals grown from solutions / N. Zaitseva, L. Carman, H. Klapper // J. Cryst. Growth. — 2022. — V. 597. — 126841.

Zareeipolgardani, B. Tuning biotic and abiotic calcite growth by stress / B. Zareeipolgardani, A. Piednoir, J. Colombani // Cryst. Growth Des. — 2019. — V. 19. — P. 5923—5928.

Zhai, H. Inhibition of spiral growth and dissolution at the brushite (010) interface by chondroitin 4-sulfate / H. Zhai, L. Wang, C. V. Putnis // J. Phys. Chem. B. — 2019. — V. 123(4). — P. 845—851.

Zhang, R. Steady-state crystal nucleation rate of polyamide 66 by combining atomic force microscopy and fast-scanning chip calorimetry / R. Zhang, E. Zhuravlev, J. W. P. Schmelzer [et al.] // Macromolecules. — 2020. — V. 13. — 202053.

Zhong, X. Screw dislocation generation by inclusions in molecular crystals / X. Zhong, A. G. Shtukenberg, T. Hueckel [et al.] // Cryst. Growth Des.– 2018. — V.18, № 1. — P. 318—323.

Zhong, X. Dislocation generation by microparticle inclusions / X. Zhong, A. G. Shtukenberg, M. Liu [et al.] // Cryst. Growth Des. — 2019. — V. 19, № 11. — P. 6649—6655.

Zhu, T. Predictive modeling of nanoindentation-induced homogeneous dislocation nucleation in copper / T. Zhu, J. Lib, K. J. Van Vliet [et al.] // J. Mech. Phys. Solids. — 2004. — V. 52. — P. 691—724.

Zikic, A. M. An instrument for *in situ* growth rate characterization of mechanically strained crystals / A. M. Zikic, R. I. Ristic, J. N. Sherwood // Rev. Sci. Instrum. — 1998. — V. 69, № 7. — P. 2713—2719.

Содержание

Введение 3

Глава 1
ДЕФЕКТ-СТИМУЛИРОВАННЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ И ИСТОРИЯ ЕГО ИЗУЧЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ АСМ 8

1.1. Дефекты. Послойный рост и растворение в области дефектов 8

1.2. Атомно-силовая микроскопия роста кристаллов: новые возможности 13

1.3. Атомно-силовая микроскопия роста кристаллов в первой половине 2020-х годов 18

1.4. История изучения с помощью АСМ влияния механического воздействия на рост кристаллов и проблемы обратимости процессов роста-растворения 20

Глава 2
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ 27

2.1. Приборы 27

2.2. Материалы 29

2.2.1. Структура и свойства модельного кристалла 30

2.2.2. Растворы для экспериментов 33

2.3. Прямые наблюдения роста и растворения кристаллов с помощью АСМ 41

2.3.1. Условия экспериментов 41

2.3.2. Специальное механическое воздействие. Методика подготовки образцов и АСМ-съемок 42

2.3.2.1. Рост и растворение в области царапин 42

2.3.2.2. Внедрение инородных частиц 45

2.3.2.3. Рост в стесненных условиях 47

2.3.2.4. Рост и растворение на трещинах 49

2.3.2.5. Методики остальных *in situ* экспериментов со специальным механическим воздействием 49

2.4. Метод расчета скорости роста и ее флуктуаций 52

2.4.1. Снятие данных с изображений АСМ 52

2.4.2. Точность снятия координатных данных 55

2.4.3. Расчет скорости и флуктуаций 56

2.5. Артефакты. Влияние прибора на процессы на поверхности кристалла и корректность результатов экспериментов 59
2.5.1. Артефакты 59
2.5.2. Влияние прибора на процессы и кинетику послойного роста 64
2.6. Применимость *in situ*-результатов АСМ к расшифровке роста кристаллов в природе 77
2.7. Изготовление видеофильмов 80

Глава 3
ЭКСПЕРИМЕНТЫ *IN SITU* С ПОМОЩЬЮ АСМ 82
3.1. Переход от растворения к росту через точку насыщения 82
3.1.1. Ямка на винтовой дислокации 83
3.1.2. Холмик на винтовой дислокации 89
3.1.3. Оценка влияния диффузии и конвекции 99
3.1.4. Переход от растворения к росту через точку насыщения. Выводы 104
3.2. Динамика и кинетика послойного роста и растворения без механического воздействия 106
3.2.1. Рост мономолекулярных ступеней на винтовых дислокациях 106
3.2.2. Рост макроступеней и крупных холмиков 117
3.2.3. Растворение без механического воздействия 121
3.3. Влияние царапин 125
3.3.1. Влияние царапин на растворение поверхности 125
3.3.2. Влияние царапин на характеристики послойного роста 127
3.4. Внедрение твердых инородных частиц 135
3.4.1. Возникновение дислокации на захваченной частице 138
3.4.2. Прорастание дислокации 138
3.4.3. Образование дислокации перед герметизацией полости включения 142
3.4.4. Механизм образования дислокации на твердом включении 144
3.4.5. 3D-реконструкция включения в кристалле 152
3.4.6. Средние скорости роста и их флуктуации при захвате твердой частицы 153

3.5. Процессы послойного роста на границе срастания кристаллов 156
3.6. Процессы послойного роста и растворения в области трещины 167
3.7. Наблюдение стесненной грани кристалла в растворе 179
3.8. Процессы послойного роста и растворения на поверхности скола (регенерация). Взаимное влияние соседних кристаллов 187

Глава 4
***EX SITU* АСМ-ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ МИНЕРАЛОВ И СИНТЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ: СВИДЕТЕЛЬСТВА РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ НА ДЕФЕКТАХ** 195
4.1. Синтетические кристаллы 196
4.2. Природные кристаллы 206

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 222

ЛИТЕРАТУРА 225

Научное издание

Наталья Николаевна Пискунова

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ДЕФЕКТ-СТИМУЛИРОВАННОГО РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Печатается по решению Ученого совета Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (протокол № 1 от 24 февраля 2026 г.).

Работа подготовлена в рамках реализации государственного задания ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме: «Фундаментальные проблемы минералогии и минералообразования, минералы как индикаторы петро- и рудогенеза, минералогия рудных районов и месторождений Тимано-Североуральского региона и арктических территорий» (№ 0333-2022-0044).

Редактор — К. А. Попова
Корректура английского текста — Е. С. Кузьмина
Оригинал-макет, дизайн обложки — А. Ю. Перетягин

Лицензия № 0047 от 10.01.99.
Подписано в печать 20.07.2026. Формат 60 × 84 1/16.
Уч.-изд. л. 14.0. Тираж 500. Заказ № 26.

Редакционно-издательский центр ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167982, ГСП-2, Российская Федерация, Республика Коми,
г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 24.