

Флуктуации ступеней на гранях кристаллов дигидрофосфата калия в растворе

© Л.Н. Рашкович, О.А. Шустин, Т.Г. Черневич

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

E-mail: rashk@polc49.phys.msu.su

(Поступила в Редакцию 24 января 2000 г.
В окончательной редакции 13 марта 2000 г.)

С помощью *in situ* атомно-силовой микроскопии в режиме сканирования одной строки определена временная зависимость флуктуаций смещения ступеней на гранях призмы и бипирамиды кристаллов дигидрофосфата калия (KDP). Показано, что флуктуации нарастают по закону $t^{1/4}$, а не $t^{1/2}$, как для одной диффундирующей частицы. Опыты проводились при росте и растворении вблизи положения равновесия. Оказалось, что на грани призмы при растворении флуктуации больше, чем при росте. Расчет элементарных параметров кристаллизации и интерпретация результатов проведены на основе теории В.В. Воронкова.

Работа частично поддержана грантом НАТО PST.CLG.975240.

Элементарные акты кристаллизации — присоединение атомов (молекул) из среды к кристаллу изучались *in situ* с использованием сканирующей туннельной и отражательной электронной микроскопии при наблюдении поверхности металлов и росте эпитаксиальных слоев при высокой температуре в вакууме [1–4]. В этих условиях процесс кристаллизации определяется диффузией адсорбированных атомов к местам роста — изломам на ступенях, ограничивающих ростовые слои [5]. Стохастический характер процесса, приводящий к временным и пространственным флуктуациям движения ступеней, теоретически исследован в ряде работ, учитывающих все возможные перемещения адсорбированных строительных единиц [6,7]. Молекулярное разрешение на поверхности растущих в растворе кристаллов с помощью атомно-силового микроскопа было неоднократно реализовано лишь на белках [8–10], но флуктуации ступеней изучались пока в единственной работе [11]. Результаты были интерпретированы с позиций лимитирующей роли поверхностной диффузии, хотя по наблюдаемым изображениям поверхности нельзя понять, присоединяются молекулы из объема или за счет $2D$ диффузии.

Вообще говоря, в растворах (расплавах) поверхностная диффузия не обязательно играет существенную роль, так как прямое встраивание в изломы может обеспечить достаточное "питание". Так, при кристаллизации KDP из водного раствора имеются доказательства отсутствия влияния поверхностной диффузии на кинетику роста [12]. Расчет флуктуаций для прямого встраивания частиц из среды в ступень, насколько нам известно, выполнен лишь в одной работе [13]. Автором [13] показано, что средняя амплитуда флуктуаций участка ступени лишь малое время пропорциональна квадратному корню от времени (как в случае броуновского движения), затем, когда флуктуации захватывают соседние участки ступени, их амплитуда пропорциональна корню четвертой степени от времени.

Молекулярное разрешение на гранях кристаллов KDP было получено нами [14], однако прямое наблюдение

встраивания частиц в кристалл из-за их малых размеров оказалось невозможным. В этом случае исследование флуктуаций позволяет определить плотность изломов на ступени и частоты присоединения и отрыва строительных единиц. Можно также вычислить свободную линейную энергию и кинетический коэффициент ступеней. Знание амплитуды флуктуаций важно также для суждений об образовании макроступеней и захвате примесей.

В настоящей работе с помощью атомно-силового микроскопа *in situ* изучены флуктуации ступеней на гранях призмы и бипирамиды кристаллов KDP в близких к насыщению растворах.

1. Методика

Использовались наноскоп 3 фирмы Digital Instruments и стандартная жидкостная ячейка. Применялись иглы из нитрида кремния с углом при вершине 36° . Сканирование осуществлялось в контактном режиме. Измерительная игла не влияла на амплитуду флуктуаций (в отличие от данных [15], полученных для Ag методом туннельной микроскопии), которая не зависела от частоты сканирования (5–30 Hz, 512 сканов) и силы взаимодействия измерительной иглы с образцом (изменялась в 10 раз). Аппаратурный дрейф изображения мог достигать 10 nm/min и главным образом определялся упругими свойствами резиновой прокладки, герметизирующей ячейку, и тем, насколько удачно эта прокладка крепилась.

Образцы размером $\sim 3 \times 3 \times 1$ mm помещались в ячейку, которая заполнялась слабо пересыщенным раствором. Содержание примесей Al, Fe и Cr в соли, используемой для приготовления раствора, составляло 0.6, 0.3 и $0.01 \cdot 10^{-4}$ mass% соответственно (результаты анализа этой соли по 37 элементам приведены в [16]). Раствор готовился на воде с удельным сопротивлением 16 MΩ·cm. С необходимой точностью стабилизировать температуру, чтобы работать в условиях равновесия, не удавалось, поэтому ростовые слои двигались, но их скорость была меньше 1 nm/s. Чтобы измеряемая ступень не вышла из

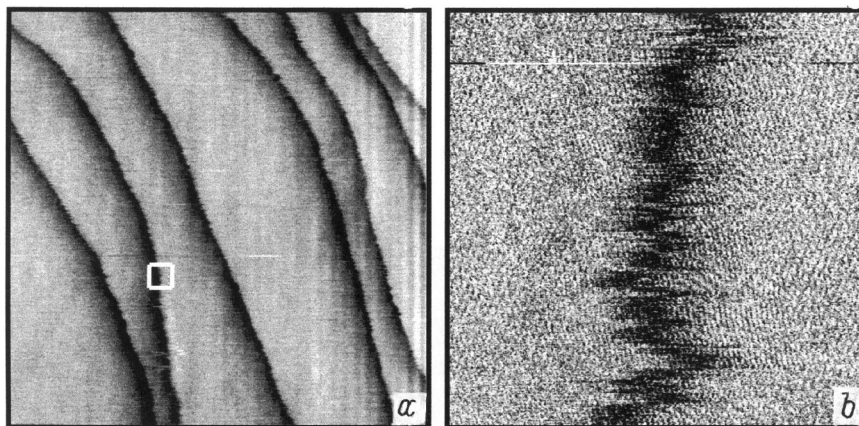


Рис. 1. Ступени на грани призмы, высота ступеней равна 0.37 nm — половина параметра a кристаллической ячейки. Размер изображения, nm^2 : a — 800×800 , b — 40×40 . На рис. 1, b область, отмеченная квадратом на рис. 1, a , просканирована с большим увеличением, здесь видна молекулярная структура поверхности.

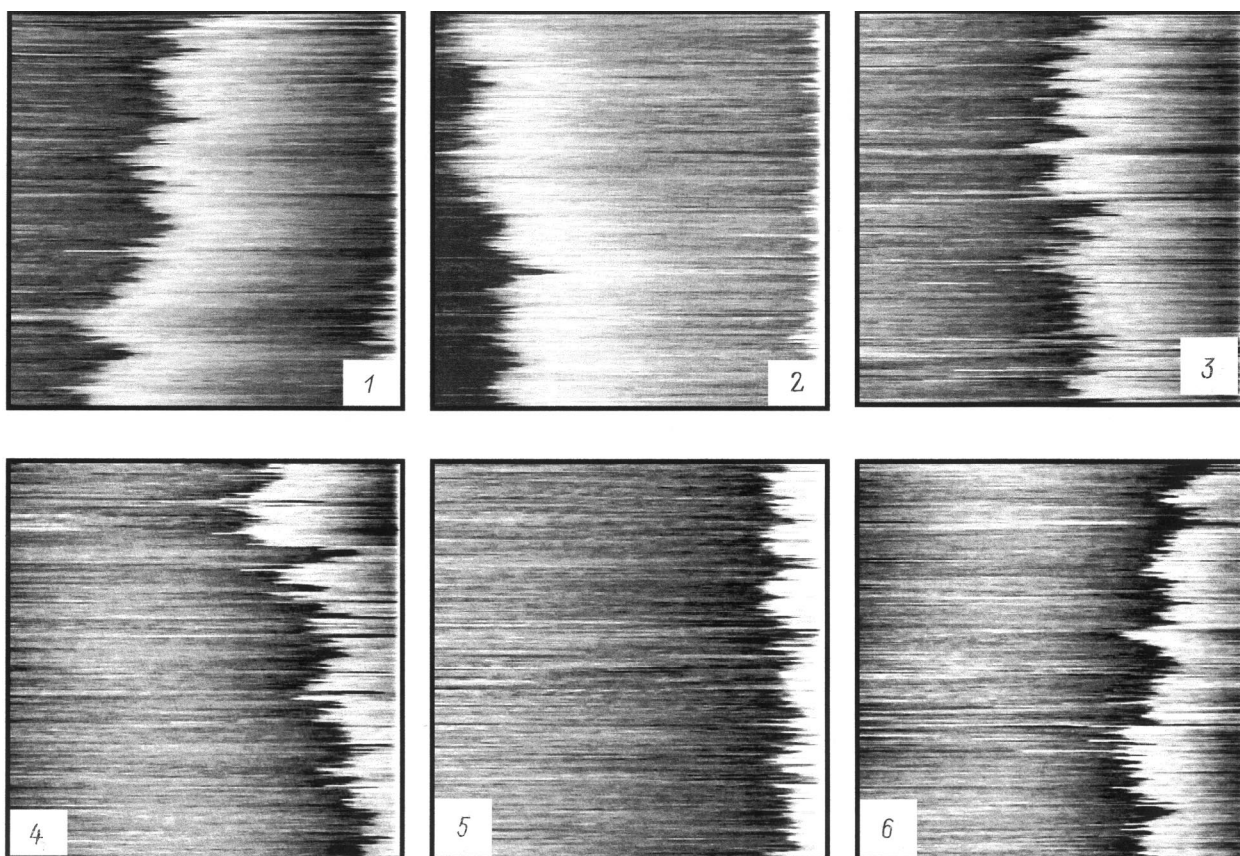


Рис. 2. Изменение положения участка ступени со временем. $150 \text{ nm} \times 50.2 \text{ s}$. Светлые области — верхняя терраса, темные — нижняя, поэтому движение ступени влево соответствует росту (кадры 1, 2, 6), вправо — растворению (кадры 3, 4, 5). Время получения изображений, s : 1 — 0, 2 — 50, 3 — 253, 4 — 304, 5 — 354, 6 — 456.

поля зрения, приходилось слегка менять температуру, поэтому за время опыта кристалл попеременно рос и растворялся. Отметим, что заметной задержки между ростом и растворением для обеих граней не наблюдалось, что говорит об отсутствии истинной мертвой зоны пересыщений для грани призмы. Температура опытов в разные дни была $25\text{--}27^\circ\text{C}$.

2. Эксперимент

На рис. 1 приведено изображение ступени на грани призмы. При достаточно большом увеличении видно, что ступень очень изрезана, т.е. содержит много изломов. Плоских участков между изломами различить не удастся. Наблюдения показывают, что форма ступени

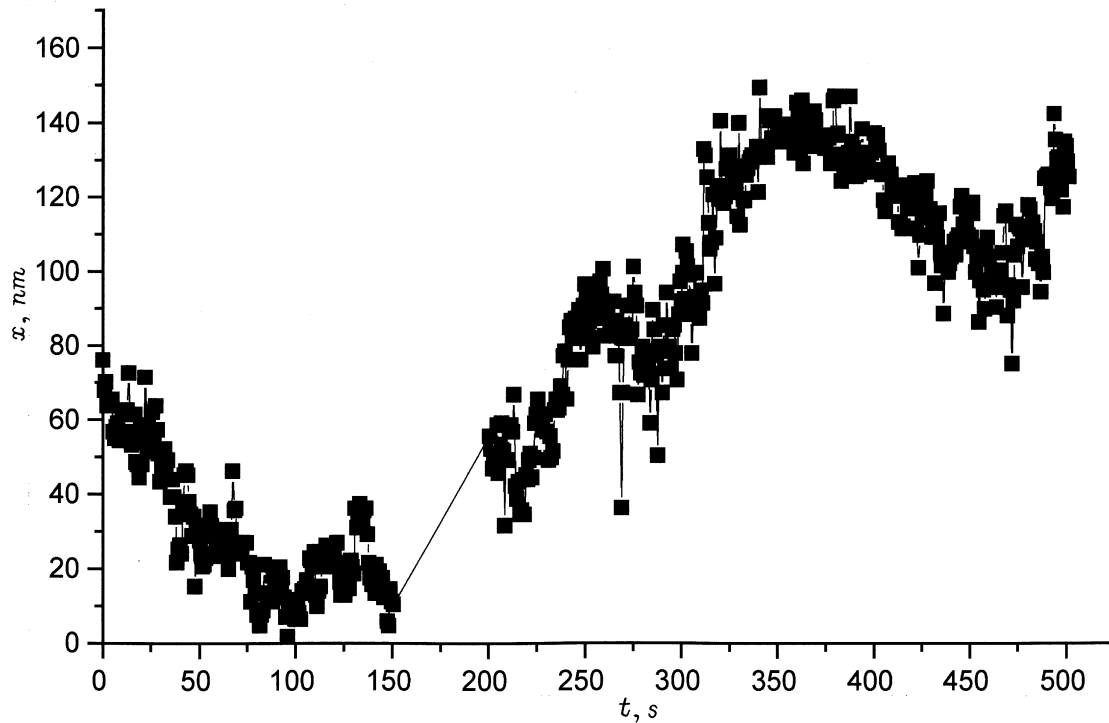


Рис. 3. Зависимость координаты x выбранного участка ступени (за начало координат принят левый край кадров рис. 2) от времени. Флуктуации видны на фоне изменений, связанных с дрейфом, ростом и растворением ступени.

сильно флуктуирует. Для анализа флуктуаций было отключено медленное движение сканера и фиксировалось изменение во времени положения одной точки (участка) ступени. Некоторые из таких изображений показаны на рис. 2. Координата выбранной точки изменяется как в результате флуктуаций, так и вследствие движения ступени и аппаратного дрейфа. Видно, что ступень не стоит на месте, а перемещается влево или вправо, т.е. либо растет, либо растворяется. Как отмечалось выше, смена роста и растворения проводилась, чтобы ступень не вышла из поля зрения. На рис. 3 приведена временная зависимость координаты измеряемой точки. Для соответствующих измерений использовалась программа Фемтоскан [17], позволяющая проводить сечения профиля рельефа по каждому скану. Измерения проводились через один скан — 207 измерений для каждого кадра, аналогичного приведенным на рис. 2. Таким образом, координата измерялась каждые $\Delta t_{\min} = 0.196$ s.

По этим данным отдельно для роста и растворения строилась зависимость $\langle [x(t + \Delta t) - x(t)]^2 \rangle$ от Δt , описывающая нарастание флуктуаций во времени. Усреднение велось для всех значений t при $\Delta t = \text{const}$. Как видно из рис. 3, скорость смещения ступени как целого составляла примерно 0.5 nm/s . На рис. 4, *a* приведена эта зависимость для процесса растворения. Видно, что, начиная примерно с 5 s, сублинейная зависимость сменяется почти линейной. Это, очевидно, связано с движением ступени, так как рассчитанная по последним четырем точкам скорость совпадает со скоростью смещения ступени. Мы не стали элиминировать это движение

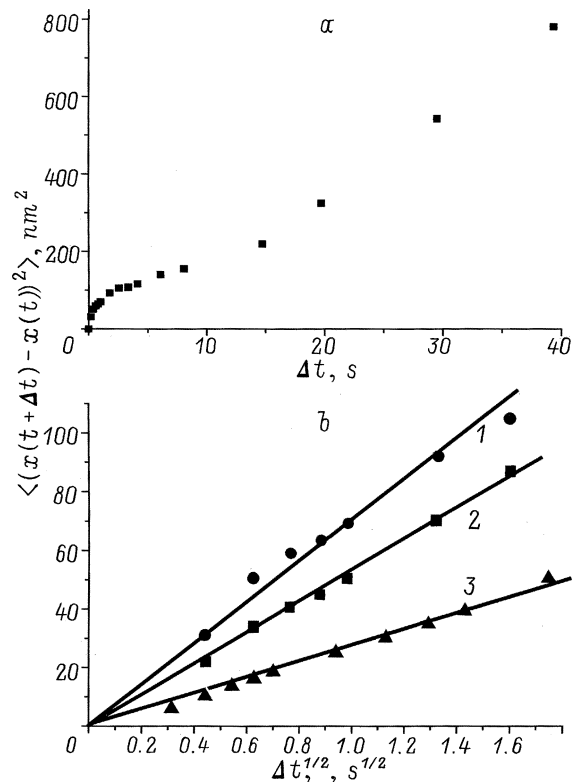


Рис. 4. *a* — корреляционная функция для процесса растворения ступени на грани призмы (по данным рис. 3). *b* — то же, как функция от $\Delta t^{1/2}$: 1 — растворение, 2 — рост, 3 — данные для ступеней на грани бипирамиды (в этом случае разницы между ростом и растворением не обнаружено).

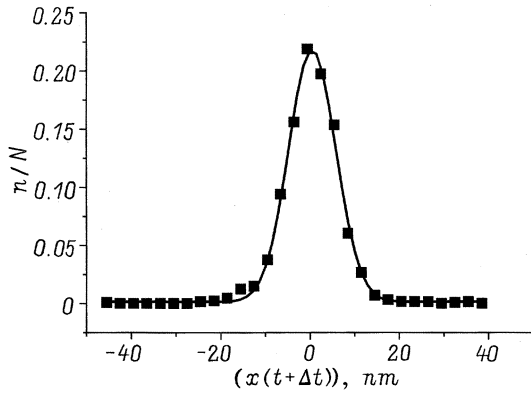


Рис. 5. Функция распределения величин флуктуаций для случая роста грани призмы при $\Delta t = 0.59$ s.

и ограничиваемся анализом кривой лишь для первых секунд.

Из рис. 4, *b*, где приведены данные по росту и растворению, видно, что средняя величина квадрата флуктуаций пропорциональна $\Delta t^{1/2}$. Аналогичный результат получен для флуктуаций ступеней на грани бипирамиды, но в этом случае различия в величине флуктуаций для роста и растворения не обнаружено, соответствующая зависимость также приведена на рис. 4, *b*. Можно видеть, что на грани призмы флуктуации ступеней при росте меньше, чем при растворении, а на грани бипирамиды они меньше, чем на грани призмы. К сожалению, поведение кривых при малых и больших временах (< 0.2 и > 5 s) остается неизвестным.

Для обеих граней при всех значениях Δt функция распределения величин флуктуаций близка к гауссовой. В качестве примера на рис. 5 приведена одна из таких зависимостей.

3. Обсуждение

Меньшие флуктуации при росте по сравнению с растворением на грани призмы можно понять, исходя из наличия на поверхности адсорбированных примесных стопоров, тормозящих ступени [18]. Кажется ясным, что если концы ступени закреплены, то ее середина флуктуирует тем сильнее, чем длиннее ступень. Известно, что ступень на грани призмы при росте выгибается между примесными стопорами и поэтому движется медленнее [16]. При растворении же эти стопоры не тормозят ступени [19]. Меньшие флуктуации на грани бипирамиды, вероятно, связаны с меньшей плотностью изломов по сравнению с гранью призмы: известно, что ступени на этой грани существенно менее округлы [12].

Теория флуктуаций ступени при росте из расплава и раствора была разработана Воронковым четверть века назад [13]. В качестве независимых в теорию входят три феноменологических параметра: β — кинетический коэффициент ступени, α — свободная линейная энергия

ступени и $\alpha_e = \alpha + d^2\alpha/d\varphi^2$ — коэффициент устойчивости, характеризующий возрастание свободной энергии при малом отклонении ступени от прямолинейной формы (здесь φ — угол наклона ступени к плотно упакованному ряду строительных единиц, а производная берется при $\varphi = 0$). На микроуровне эти параметры можно выразить через элементарные характеристики процесса кристаллизации: плотность изломов на ступени (ρ) и частоту отрыва строительной единицы от излома (ω^-)

$$\beta = h^2\omega^-\rho, \quad (1)$$

$$\alpha_e = k_B T/h^2\rho, \quad (2)$$

где h — расстояние между рядами строительных единиц, образующих ступень. Исследование флуктуаций позволяет определить эти фундаментальные для теории параметры.

Заметим, что частота присоединения строительных единиц к изломам (ω^+) при равновесии равна частоте отрыва, причем пересыщение $s = \omega^+/\omega^- - 1$, а скорость ступени

$$v = \beta\Omega C_e s, \quad (3)$$

где Ω — объем молекулы в кристалле, C_e — равновесная объемная концентрация молекул в растворе, для KDP при 27°C $\Omega C_e \approx 0.1$.

Согласно Воронкову, средняя величина квадрата флуктуаций зависит от времени по закону

$$\langle(\delta x)^2\rangle = (\chi t)^{1/2}, \quad (4)$$

$$\chi = 2\beta k_B T/\pi q \alpha_e, \quad (5)$$

где q — поверхностная плотность строительных единиц в монослое, откладываемом при движении ступени; k_B — константа Больцмана; T — температура. С учетом (1) и (2) выражение (5) можно записать иначе:

$$\chi = 2h^4\omega^-\rho^2/\pi q. \quad (6)$$

Для тетрагональных кристаллов KDP параметры кристаллической решетки равны $a = 7.45 \cdot 10^{-8}$, $c = 6.97 \cdot 10^{-8}$ cm, следовательно, для грани призмы $q = (ac)^{-1} = 19.3 \cdot 10^{14}$ cm $^{-2}$ и для ступеней, движущихся в направлении оси c , $h = c$. Для этих ступеней, по данным рис. 4, мы определили $\chi \approx 5 \cdot 10^{-25}$ cm 4 /s, отсюда при $T \approx 300$ K ($k_B T \approx 410 \cdot 10^{-16}$ erg) из (5) и (6) находим

$$\begin{aligned} \beta/\alpha_e &= 3.7 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{erg}; \\ \omega^-(a\rho)^2 &\approx 3.6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}. \end{aligned} \quad (7)$$

Судя по рис. 1 и 2, можно положить, что степень покрытия ступени изломами $a\rho \approx 0.3$. Тогда $\beta = 0.078$ cm/s, $\alpha_e = 2.1 \cdot 10^{-6}$ erg/cm и $\omega^- = 4 \cdot 10^6$ s $^{-1}$, величину свободной поверхностной энергии торца ступени можно примерно оценить как $\alpha_e/a \approx 28$ erg/cm 2 . Приняв скорость ступени равной 0.5 nm/s (см. выше), находим, что пересыщение (и недосыщение) было не выше $s = v/\beta\Omega C_e \approx 6 \cdot 10^{-6}$.

Все приведенные цифры достаточно правдоподобны. Так, для свободной поверхностной энергии грани призмы в литературе приводится значение 33 erg/cm^2 [20], а для кинетического коэффициента при 31°C — $(7.8 \pm 1.7) \cdot 10^{-2} \text{ cm/s}$ [12].

В то же время из приведенных формул можно определить лишь комбинацию двух неизвестных величин. Теория [13] позволяет найти и каждую из них, если известна не временная, а пространственная зависимость флуктуаций. В этом случае должно выполняться соотношение

$$\langle (x_i - x_k)^2 \rangle = |y_k - y_i| k_B T / \alpha_e = |y_k - y_i| h^2 \rho. \quad (8)$$

Здесь средний квадрат разности смещений концов отрезка ступени с координатами y_i и y_k , измеренный в один и тот же момент времени, пропорционален длине этого отрезка. Пока такие измерения невозможны, так как координаты двух точек ступени определяются наноскопом в разные моменты времени. Поэтому актуальной является дальнейшая разработка теории с целью получить уравнение типа (8), когда координаты точек i и k определяются в разное время. Отметим также, что пока нет теории, учитывающей наличие на поверхности примесных стопоров.

Используя полученное значение χ , можно оценить расстояние между ступенями, сравнимое со смещением ступеней в результате флуктуаций (δx). Участок ступени остается на одном месте в течение времени, которое примерно равно величине t_f , определяемой из условия $(\delta x) \approx v t_f$. Из (4) имеем $t_f \approx (\chi/v^4)^{1/3}$. Подставив v из (3), окончательно получим

$$t_f \approx 5.1 \cdot 10^{-6} / s^{4/3}. \quad (9)$$

За это время флуктуации разовьются до величины $\delta x = 4 \cdot 10^{-8} / s^{1/3} \text{ cm}$. При типичных пересыщениях это малая величина по сравнению с расстоянием между ступенями в их эвидистантном эшелоне, и ожидать коагуляции соседних ступеней в результате флуктуаций можно только, если соседние ступени случайно сблизятся на такое расстояние.

Выражение (9) можно использовать для суждения о вероятности перевода примеси, находящейся в поверхностном слое, в объем кристалла. Если время жизни примеси в поверхностном слое меньше t_f , то она покинет этот слой раньше, чем ее накроет ступень. При малых s это время достаточно велико, например при пересыщении 10^{-3} $t_f = 0.05 \text{ s}$.

Таким образом, исследование флуктуационных смещений ступеней при росте кристаллов KDP в растворе показало, что таким образом можно получить важные для теории и практики результаты, которые нельзя узнать иными способами. В этой работе была сделана оценка элементарных параметров кристаллизации — частот присоединения и отрыва строительных единиц, плотности изломов, свободной линейной энергии ступеней.

Авторы благодарят А.А. Чернова и В.В. Воронкова за интерес к работе и полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] M. Giesen-Seibert, R. Jentjens, M. Poensgen, H. Ibach. Phys. Rev. Lett. **71**, 21, 3521 (1993).
- [2] L. Kuipers, M.S. Hoogeman, J.W.M. Frenken. Phys. Rev. Lett. **71**, 21, 3517 (1993).
- [3] L. Kuipers, M.S. Hoogeman, J.W.M. Frenken, H. van Beijeren. Phys. Rev. **B52**, 15, 11 387 (1995).
- [4] K. Sudoh, T. Yoshinobu, H. Iwasaki, E.D. Williams. Phys. Rev. Lett. **80**, 23, 5152 (1998).
- [5] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank. Phil. Trans. R. Soc. **A243**, 299 (1951).
- [6] A. Pimpinelli, J. Villain, D.E. Wolf, J.J. Metois, J.C. Heyraud. Surf. Sci. **295**, 143 (1993).
- [7] T. Ihle, C. Misbah, O. Pierre-Louis. Phys. Rev. **B58**, 4, 2289 (1998).
- [8] A.I. Malkin, Y.G. Kuznetsov, T.A. Land, J.J. DeYoreo, A.P. Barba, J. Konnert. Biophysical Journal **72**, 5, 2357 (1997).
- [9] Yu.G. Kuznetsov, A.I. Malkin, A. McPherson. J. Crystal Growth **196**, 489 (1999).
- [10] Л.Н. Рашкович, Н.В. Гвоздев, И.В. Яминский. Кристаллография **43**, 4, 745 (1998).
- [11] S.-T. Yau, B.R. Thomas, P.G. Vekilov. Submitted to Phys. Rev. Lett.
- [12] L.N. Rashkovich. KDP — family Single Crystals. Adam Hilger, Bristol–Philadelphia–N.Y. (1991). 212 p.
- [13] В.В. Воронков. В сб.: Рост кристаллов. Т. 11 / Под ред. А.А. Чернова, Х.С. Багдасарова, Е.И. Гиваргизова, Р.О. Шархатуняна. Изв-во Ереван. ун-та, Ереван (1975). С. 357; V.V. Voronkov. In: Crystal Growth, Properties, and Applications. Vol. 9. Modern Theory of Crystal Growth I / Ed. by A.A. Chernov, H. Muller-Krumbhaar. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–N.Y. (1983). P. 7.
- [14] L.N. Rashkovich, O.A. Shustin, T.G. Chernevich. J. Crystal Growth **206**, 3, 252 (1999).
- [15] F. Mugele, A. Rettenberger, J. Boneberg, P. Leiderer. Surf. Sci. **400**, 1–3, 80 (1998).
- [16] L.N. Rashkovich, N.V. Kronsny. J. Crystal Growth **182**, 434 (1997).
- [17] А.С. Филонов, И.В. Яминский. Программа обработки и построения для зондовой микроскопии. Центр перспективных технологий, М. (1999). С. 42; <http://spm.genebee.msu.su>.
- [18] N. Cabrera, D.A. Vermilyea. In: Growth and Perfection of Crystals. Wiley, N.Y. (1958). P. 393.
- [19] A.A. Chernov. Progr. Crystal Growth and Charact **26**, 121 (1993).
- [20] Т.А. Лэнд, Дж.Дж. Де Йорео, Т.Л. Мартин. Кристаллография **44**, 4, 704 (1999).