

03,11

Эволюция морфологии алмазных частиц и механизма их роста в процессе синтеза методом газофазного осаждения

© Н.А. Феоктистов^{1,2}, С.А. Грудинкин¹, В.Г. Голубев¹, М.А. Баранов³,
К.В. Богданов³, С.А. Кукушкин²⁻⁴

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: feokt@vgg.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 20 мая 2015 г.)

Исследована эволюция морфологии поверхности алмазных частиц (АЧ), синтезированных методом газофазного осаждения (CVD) на кремниевых подложках. Обнаружено, что по достижении АЧ определенного критического размера, составляющего < 800 нм, происходит структурная перестройка поверхности алмазных граней. Частицы, размер которых не превышает 100–300 нм, обладают хорошо ограниченной поверхностью, покрытой гранями ориентаций $\{100\}$ и $\{111\}$. С увеличением размеров АЧ происходит изменение структуры их поверхности. Поверхность покрывается гранями ориентации $\{100\}$, окруженными разупорядоченной фазой. При еще большем увеличении размеров частиц (до ~ 2000 нм) грани $\{100\}$ исчезают и АЧ покрываются высокоиндексными гранями. Предложена модель, объясняющая эволюцию морфологии поверхности АЧ. Согласно данной модели, в процессе эволюции АЧ с увеличением размера происходит смена механизма от послыонного роста к нормальному росту, что и ведет к существенной перестройке всей поверхности АЧ. Вычислен критический размер двумерного зародыша, образующегося на гранях $\{100\}$ и $\{111\}$, при котором начинается смена механизма роста. Предложен метод управления морфологией АЧ в процессе их синтеза.

М.А. Баранов и К.В. Богданов выражают благодарность Министерству образования и науки РФ (проект № 14.B25.31.0002), С.А. Кукушкин проводил теоретические исследования и анализ экспериментальных результатов при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-12-01102).

1. Введение

Алмаз обладает рядом уникальных свойств, что обуславливает все возрастающее число работ, посвященных исследованию механизмов его роста. Как хорошо известно, алмаз является метастабильной модификацией углерода при низких давлениях. Именно этим и обусловлен интерес к синтезу алмаза методом газофазного осаждения (CVD), который осуществляется при низких давлениях. Данный метод является одним из самых широко используемых для получения алмаза [1,2]. Использование метода CVD позволяет выращивать алмазные частицы (АЧ) высокого кристаллического совершенства. При синтезе алмаза данным методом можно обеспечить как гомоэпитаксиальный, так и гетероэпитаксиальный его рост [1–3]. Методом CVD можно выращивать алмазные пленки и алмазные частицы на подложках, изготовленных из неалмазных материалов [2]. Следует отметить, что метод CVD позволяет контролируемым образом легировать алмаз в процессе его синтеза [4–6]. К настоящему моменту накоплен значительный экспериментальный и теоретический материал по процес-

сам зародышеобразования и механизмам выращивания алмаза методом CVD [3,7–11]. Выявлена корреляция между такими параметрами процесса CVD, как давление, температура и концентрация реагентов, а также структурно-морфологические свойства алмаза [11,12]. Хорошо изучена химия процесса синтеза и подробно исследована кинетика протекания химических реакций в зоне синтеза алмаза [10]. Определены основные характеристики массопереноса при выращивании алмаза методом CVD.

Метод CVD позволяет синтезировать АЧ и алмазные пленки с характерным размером алмазного зерна от нескольких нанометров (ультрананокристаллические пленки) до микронных размеров (поликристаллические пленки) [2]. Морфология алмазной пленки определяется параметрами CVD, плотностью центров зародышеобразования алмаза и временем роста. Разрастание алмазных кристаллитов, составляющих алмазную пленку, происходит в соответствии с моделью конкурентного роста ван дер Дрифта. В соответствии с данной моделью максимальную скорость роста имеют те алмазные кристаллиты, у которых наибольшей скоростью роста

обладает кристаллографическое направление перпендикулярное подложке [13,14]. Размер алмазных кристаллитов и их морфология существенно зависят от интенсивности процесса нуклеации, т.е. от зарождения новых алмазных зародышей на кристаллических гранях растущих АЧ. Поэтому представляют интерес количественное рассмотрение механизма роста алмазных граней и нахождение условий роста, при которых наступает процесс вторичного зарождения новых АЧ на поверхности кристаллических граней исходных (первичных) АЧ при их выращивании методом CVD. Исследование механизма роста алмазных кристаллических граней и определение условий, при которых на поверхности граней изолированных алмазных кристаллитов возможен процесс вторичного зарождения, позволят пролить свет и выработать конкретные рецепты управления свойствами алмаза при его синтезе методом CVD.

В настоящей работе исследуется изменение морфологии и фазового состава изолированной алмазной частицы в зависимости от времени выращивания методом CVD. На основе теории роста кристаллов и эволюции ансамблей зародышей новой фазы при фазовых переходах первого рода предлагается объяснение наблюдаемого в эксперименте изменения морфологии изолированных АЧ.

2. Методика эксперимента

Алмазные частицы выращивались методом микроволнового плазмохимического газофазного осаждения (MWPECVD) из исходных частиц наноалмаза, которые были получены при помощи детонационного синтеза [15]. Частицы детонационного наноалмаза (ДНА) использовались в качестве центров зародышеобразования для дальнейшего роста алмазных зерен. Наноалмазы контролируемо наносились на кремниевые подложки методом аэрозольного распыления [16]. Весовая концентрация ДНА в суспензии составляла $5 \cdot 10^{-6}\%$. Параметры процесса нанесения агломератов ДНА на кремниевую подложку были следующими: давление распыляющего газа 3 kg/cm^2 , расход распыляющего газа $6000\text{--}8000 \text{ cm}^3/\text{min}$, расход суспензии $0.1\text{--}0.2 \text{ cm}^3/\text{min}$, температура подложки $70\text{--}150^\circ\text{C}$, заряжающее напряжение 1.7 kV , расстояние от сопла инжектора до центра подложки $150\text{--}200 \text{ mm}$, время нанесения составляло около 30 min .

Поверхностная плотность АЧ варьировалась в пределах $10^6\text{--}10^8 \text{ cm}^{-2}$. Параметры процесса MWPECVD были следующими: микроволновая мощность 600 W (2.45 GHz), температура подложки 700°C , расход водорода $500 \text{ cm}^3/\text{min}$, концентрация метана 2.8% , рабочее давление в реакторе 15 Torr . Время роста АЧ варьировалось от 5 до 60 min . Предварительный нагрев подложки и выход на режим установки осуществлялись в течение $10\text{--}15 \text{ min}$. В этом случае зажигался микроволновый разряд в потоке чистого водорода. После стабилизации параметров процесса подавался поток метана и начинался рост АЧ.

Контроль роста АЧ *in situ* осуществлялся методом измерения интенсивности отраженного от подложки света на фиксированной длине волны 650 nm [17].

Изображения АЧ были получены при помощи сканирующего электронного микроскопа (SEM) Merlin (KarlZeiss, Германия). Измерение спектров комбинационного рамановского рассеяния проводилось с использованием микрорамановского спектрометра InVia (Renishaw, Великобритания). Длина волны возбуждающего излучения составляла 488 nm . Излучение возбуждающего лазера фокусировалось объективом $\times 50$ с численной апертурой 0.75 в пятно на образце диаметром $\sim 2 \mu\text{m}$.

3. Результаты исследований и их обсуждение

В работе исследовалась эволюция морфологии отдельных АЧ в зависимости от времени роста. Параметры процесса CVD при этом не менялись. На рис. 1 представлены SEM-микрофотографии, демонстрирующие эволюцию АЧ. Так, из рис. 1 можно видеть, что с течением времени роста одновременно с увеличением размера АЧ претерпевает заметные изменения и их морфология. АЧ с характерным размером $200\text{--}300 \text{ nm}$, время синтеза которых составляло 10 min , имеют хорошо ограниченную

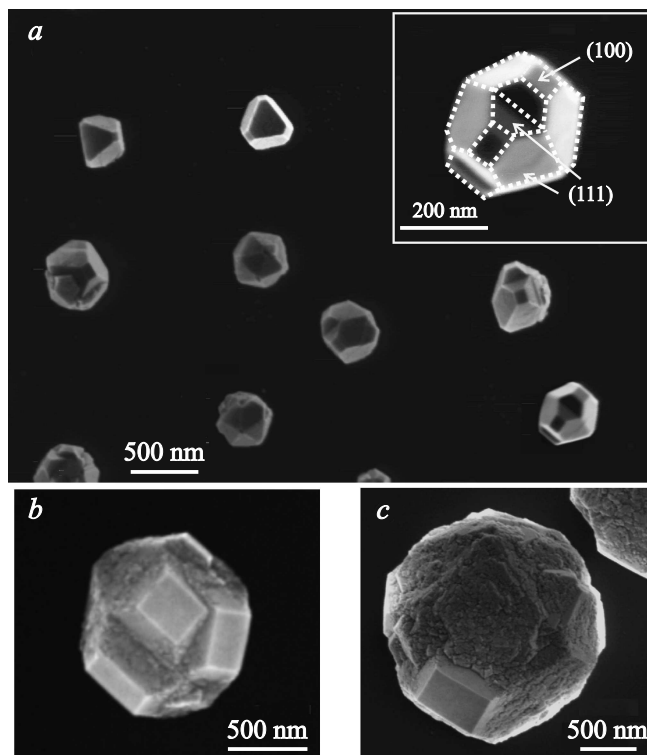


Рис. 1. Микрофотографии алмазных частиц с различным характерным размером. *a* — 300 nm (время роста 10 min), *b* — 800 nm (25 min), *c* — 2000 nm (60 min). Алмазные частицы выращены при концентрации метана в водороде 2.8% .

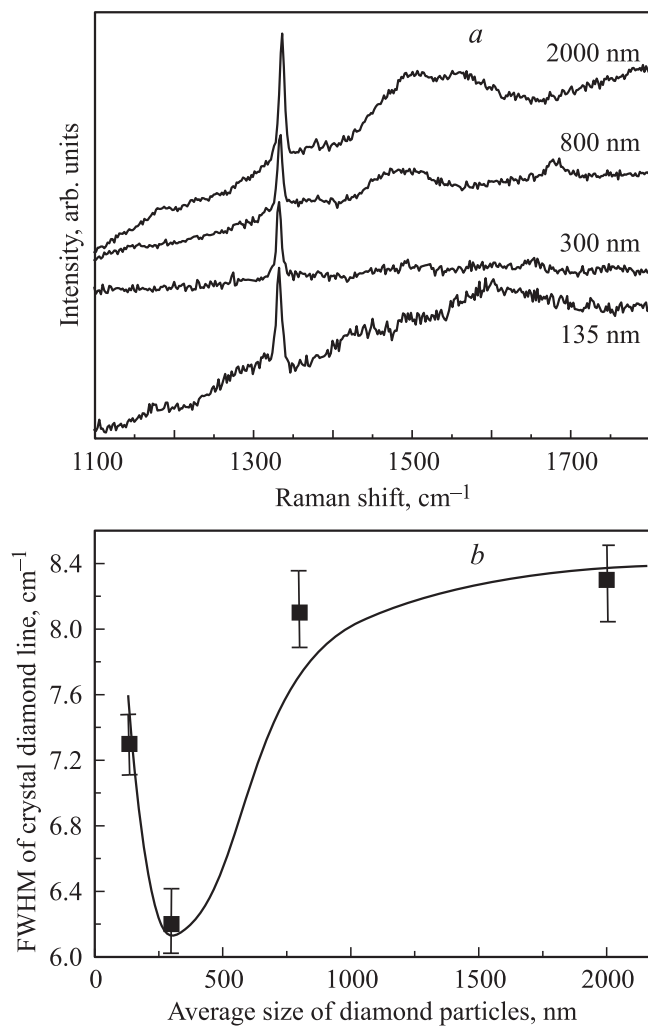


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния (*a*) и зависимость ширины на половине высоты пика алмаза в спектре комбинационного рассеяния алмазных частиц от их характерного размера (*b*).

форму с выходящими на поверхность гранями ориентации $\{100\}$ и $\{111\}$. С увеличением времени синтеза, когда характерный размер АЧ достигает значения, составляющего ~ 800 nm, их поверхность перестраивается. Частицы данных размеров покрываются гранями ориентации $\{100\}$, которые окружены разупорядоченным материалом (рис. 1, *b*). Дальнейший рост (до ~ 2000 nm) приводит к еще большему разупорядочению морфологии поверхности АЧ. Относительные размеры граней $\{100\}$ на поверхности таких АЧ уменьшаются, и они при этом приобретают форму полусферического сегмента.

Нами были измерены спектры рамановского рассеяния для отдельных АЧ. Анализ спектров рамановского рассеяния показал, что в спектрах АЧ различаются полосы с максимумами на частотах 1150, 1332, 1480, 1560 cm^{-1} . Полоса 1332 cm^{-1} соответствует поперечному ТО-фонону симметрии F_{2g} и указывает на присутствие кристаллической алмазной фазы (sp^3 -гибридизованного углерода) [18]. Полоса 1560 cm^{-1} обусловлена

присутствием sp^2 -гибридизованного углерода и характерна для разупорядоченного графита. Две полосы в области 1150 и 1480 cm^{-1} связаны с наличием на гранях АЧ структур в виде трансполиацетиленовых цепей [18]. Наименьшая ширина на половине высоты полосы 1332 cm^{-1} (~ 6.2 cm^{-1}) наблюдалась в спектрах АЧ размером ~ 300 nm. Оказалось, что в спектрах этих же частиц линии, связанные с sp^2 -гибридизованным углеродом, имеют минимальную интенсивность по отношению к линии алмаза. Увеличение среднего размера АЧ приводит к увеличению ширины линии алмаза (рис. 2) и росту содержания sp^2 -гибридизованного углерода. Известно, что sp^2 -гибридизованный углерод находится преимущественно на поверхности алмазных граней [19]. Поэтому наблюдаемое увеличение их числа (рис. 1, *b, c*) может приводить к росту относительного содержания sp^2 -гибридизованного углерода.

Таким образом, начиная с некоторого размера АЧ их морфология претерпевает значительные изменения. Эти изменения проявляются в увеличении количества граней на поверхности АЧ и уменьшении их характерного размера. Такие изменения можно объяснить перестройкой кристаллической структуры и соответственно изменением механизма роста. При изменении структуры поверхности АЧ может измениться механизм роста граней, что, как показано далее, может привести ко вторичному зарождению алмаза на поверхности граней.

Из теории роста кристаллов [20–22] известно, что существует три основных механизма роста кристаллов: механизм нормального роста, механизм послыонного роста и механизм роста кристаллов за счет движения ступеней. Первый из них реализуется для так называемых шероховатых на атомарном уровне межфазных поверхностей, когда достаточно велико количество дефектов кристаллической структуры в виде изломов и ступеней. При росте кристалла за счет нормального механизма атомы присоединяются к каждой точке кристаллической поверхности. В результате поверхности становятся шероховатыми на атомарном уровне. Кристаллы при этом, как правило, не имеют четко выраженной огранки. Механизм роста за счет движения ступеней реализуется, если кристаллы специальным образом ориентированы. При послыонном росте кристаллиты имеют хорошую огранку и растут за счет выхода винтовой дислокации на поверхности грани зарождения. Для послыонного роста необходимо зарождение двумерных зародышей, которые, разрастаясь, обеспечивают рост грани. Как правило, большинство полупроводниковых соединений растет посредством данного механизма. На рис. 3 схематично показаны все три описанных выше механизма роста кристаллов.

Рассмотрим процесс роста ансамбля частиц (островков) с точки зрения изложенного подхода [20–22] и теории, развитой в работах [23,24]. Пусть линейный размер грани частицы $x \approx 2R \sin \theta$, где θ — краевой угол, R — радиус частицы. Отметим, что, как и в [23–26], мы аппроксимируем частицу на подложке шаровым сегментом

с краевым углом θ и радиусом R . Согласно результатам, полученным в работах [23,24], для обеспечения роста граней частицы за счет послойного механизма необходимо, чтобы удовлетворялось следующее условие:

$$x > 4r_{cr}, \tag{1}$$

где

$$r_{cr}(R) = \frac{\sigma_{st}v_s}{\Delta\mu(R)} \tag{2}$$

— критический размер двумерного зародыша, зарождающегося на грани кристаллической частицы радиуса R в месте выхода на поверхность грани винтовой дислокации; $\Delta\mu(R)$ — разность химических потенциалов газовой и кристаллической фаз частицы новой фазы радиуса R , рассчитанная на один атом; σ_{st} — поверхностная энергия ступени двумерного зародыша; v_s — объем на атом в островке. Условие (1) означает, что образующийся на поверхности грани двумерный зародыш ступени должен иметь более чем в 4 раза меньший критический размер, чем линейный размер грани. В противном случае данный механизм не сможет реализоваться.

Пусть, например, частицы растут посредством механизма диффузии в газовой фазе, а их скорость роста лимитируется встраиванием атомов в кристаллическую структуру частицы. Пусть также внешний поток поступающих в систему атомов вещества постоянен во времени. В этом случае при нормальном механизме роста все вещество, поступающее в систему, будет поглощаться ансамблем частиц и их эволюция не нарушится [23,24]. Если частицы при тех же самых условиях будут расти посредством послойного механизма, то скорость „поглощения“ вещества частицами будет медленнее, и при постоянном потоке вещества оно может накапливаться на подложке. При этом распределение частиц по размерам будет более узким, а со временем станет возможным и процесс вторичного зародышеобразования. В случае алмазных частиц (островков) процесс будет происходить подобным образом, за исключением одного. Поскольку появление алмазных зародышей при данных условиях синтеза не может происходить на подложке, а происходит только на поверхности центров кристаллизации, смена механизма роста приведет к зарождению высокоиндексных граней на поверхности алмазной частицы. В результате поверхность алмазных частиц (островков), первоначально покрытая гладкими низкоиндексными гранями, превратится в шероховатую поверхность, покрытую множеством высокоиндексных граней. Останутся только отдельные, наиболее плотно упакованные грани с большой поверхностной энергией. Для алмаза это грань $\{100\}$.

Оценим величину двумерных зародышей, образующихся на грани $\{111\}$ и на грани $\{100\}$, исходя из формулы (2). Поскольку плотность алмаза $\rho_D = 3.5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, объем на атом в алмазе $v_s = 6 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$. Для оценок примем, что разность химических потенциалов $\Delta\mu(R) \sim \Delta\mu$. Согласно теории нуклеации, развитой для многокомпонентных пленок [25,26], при росте зародыша алмаза, образующегося

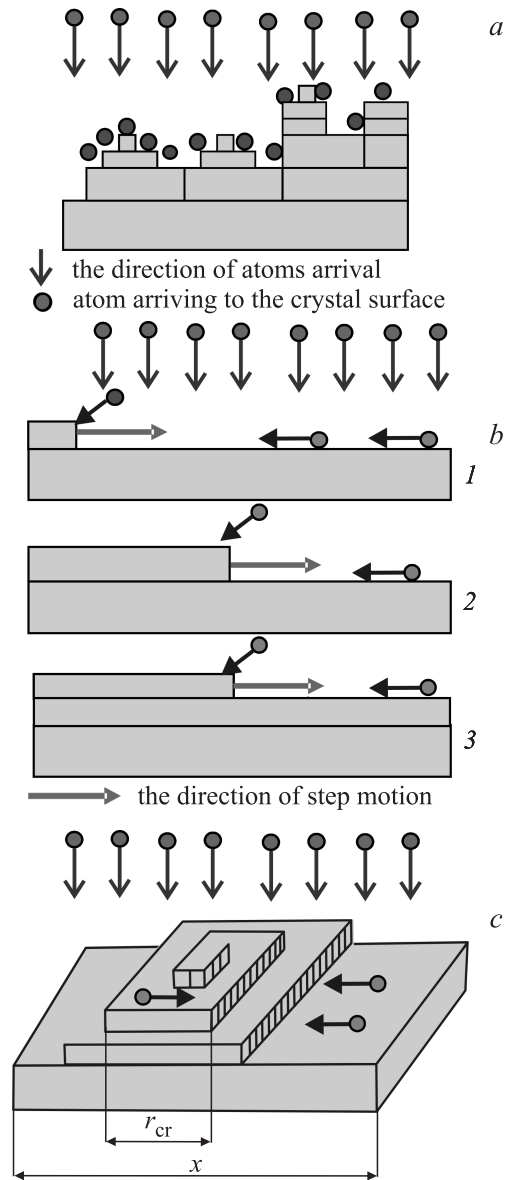


Рис. 3. Схематическое представление основных механизмов роста кристаллов. *a* — механизм нормального роста, *b* — механизм роста кристаллов за счет движения ступеней (1–3 — последовательные стадии роста кристалла за счет движения ступеней), *c* — механизм послойного роста кристаллов. x — линейный размер грани растущей кристаллической частицы, r_{cr} — критический размер двумерного зародыша, образующегося на поверхности грани кристаллической частицы в месте выхода винтовой дислокации.

в результате химической реакции



$\Delta\mu$ можно представить в виде

$$\Delta\mu = k_B T \ln \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2}^{\text{eq}}}{P_{\text{CH}_4}^{\text{eq}} P_{\text{H}_2}}, \tag{3}$$

где P_{CH_4} — плотность молекул CH_4 в зоне химической реакции, P_{H_2} — плотность молекул продукта реакции

в зоне реакции, а $P_{\text{CH}_4}^{\text{eq}}$ и $P_{\text{H}_2}^{\text{eq}}$ — соответственно их равновесные плотности.

Для расчета $\overline{\Delta\mu}$ необходимо знать значения $P_{\text{CH}_4}^{\text{eq}}$ и $P_{\text{H}_2}^{\text{eq}}$, которые в общем случае неизвестны. Согласно основным положениям термодинамики зарождения новой фазы [25], разумное значение величины $\ln \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2}^{\text{eq}}}{P_{\text{CH}_4}^{\text{eq}} P_{\text{H}_2}}$ имеет порядок величины ~ 0.1 . Примем это значение и для данного случая. Поскольку рост алмазных пленок происходит при температуре $T = 700^\circ\text{C}$, имеем $k_B T \approx 1.7 \cdot 10^{-20}$ J. В этом случае

$$k_B T \ln \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2}^{\text{eq}}}{P_{\text{CH}_4}^{\text{eq}} P_{\text{H}_2}} \sim 2 \cdot 10^{-21} \text{ J.}$$

Подставляя данное значение $\overline{\Delta\mu}$, а также значения $v_s = 6 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ и $\sigma_{100} \cong 9 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ в формулу (2), получим оценку величины критического зародыша, образующегося на грани $\{100\}$. Он будет приблизительно равен $r_{\text{cr}}(R) \approx 30 \text{ nm}$. Для грани $\{111\}$ соответствующее значение будет примерно в 2 раза меньше, т.е. $r_{\text{cr}}(R) \approx 15 \text{ nm}$. Отметим, что сделанные оценки весьма приблизительны и имеют только качественное значение. Тем не менее они отражают тенденцию смены огранки зародыша в процессе его роста. Сначала алмазной частице выгоднее расти за счет роста граней $\{111\}$. Затем происходит зарождение высокоиндексных граней, поскольку на поверхность частицы поступает постоянный поток атомов углерода. Зарождение высокоиндексных граней в свою очередь ведет к смене механизма роста частицы с послыонного на нормальный. В результате частица покрывается множеством граней и ее поверхность становится шероховатой. Внешний поток атомов, который неизменен во времени, из формально затухающего (затухающего с точки зрения механизма роста) вновь становится постоянным. Скорость роста частицы при этом увеличивается, она покрывается гранями $\{100\}$, которые являются наиболее плотно упакованными. Как только одна из граней достигает размеров, больших чем 120–200 nm, на ее поверхности становится возможным зарождение двумерных островков. Однако для роста грани $\{100\}$ пересыщение, при котором росли грани $\{111\}$, а тем более высокоиндексные грани, может быть недостаточным для появления двумерного зародыша. Он может образоваться, только если на поверхность грани выходит винтовая дислокация. Как видно из экспериментальных данных, только отдельные грани $\{100\}$ „выклиниваются“. Остальная поверхность частицы является шероховатой.

Приведенные оценки позволяют дать некоторые рекомендации для достижения заданных технологических целей. Так, если необходим синтез ограненных частиц алмаза с огранкой, неизменной в процессе синтеза, нужно, чтобы поток метана CH_4 затухал в процессе роста АЧ. В этом случае будет уменьшаться плотность метана P_{CH_4} и в соответствии с формулой (3) будет уменьшаться значение разности химических потенциалов $\Delta\mu(R)$, а следовательно, будет повышаться размер критического зародыша r_{cr} в соответствии с (2). Сделать

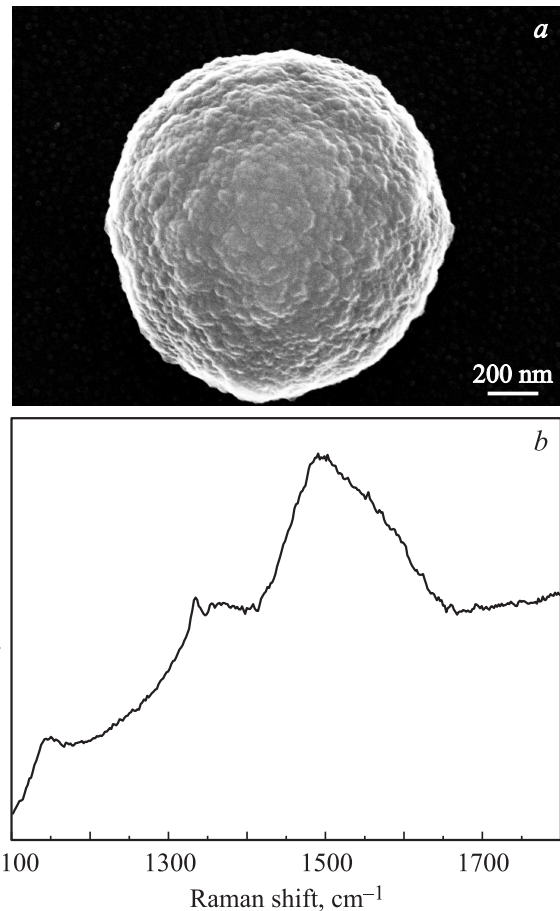


Рис. 4. Микрофотография (а) и спектр комбинационного рассеяния (b) алмазной частицы, выращенной при концентрации метана в водороде, равной 4%.

поток затухающим можно, аппроксимируя затухание пульсирующей во времени подачей CH_4 , которую можно моделировать периодической функцией. При необходимости получения АЧ, по форме близкой к сферической, наоборот, следует увеличить поток метана. Это приведет к уменьшению размера критического зародыша и более интенсивному процессу вторичной нуклеации. На рис. 4 изображена АЧ размером около 2000 nm, выращенная при увеличенной (до 4%) концентрации метана в водороде. Видно, что ее поверхность обладает неупорядоченной структурой, обусловленной высокой интенсивностью вторичного зародышеобразования, при котором не происходит разрастания отдельных граней АЧ.

4. Заключение

Методом MWPECVD на кремниевых подложках синтезированы изолированные алмазные частицы с характерным размером от 200 до 2000 nm. Алмазные частицы субмикронных размеров имеют хорошо ограненную поверхность с гранями ориентации $\{100\}$ и $\{111\}$. С увеличением размеров АЧ их поверхность составляют грани ориентации $\{100\}$, окруженные разупорядоченной кри-

сталлической структурой. Построена модель, объясняющая эволюцию морфологии поверхности АЧ. Согласно данной модели, с увеличением размера АЧ происходит смена механизма роста от послойного к нормальному, что ведет к существенной перестройке поверхности АЧ. Сделаны оценки величины критического размера двумерного зародыша, образующегося на гранях $\{100\}$ и $\{111\}$, при котором начинается смена механизма роста и начинается процесс вторичного зародышеобразования.

Список литературы

- [1] R.J. Nemanich, J.A. Carlisle, A. Hirata, K. Haenen. *MRS Bull.* **39**, 490 (2014).
- [2] J.J. Gracio, Q.H. Fan, J.C. Madaleno. *J. Phys. D* **43**, 374 017 (2010).
- [3] T. Teraji. *Phys. Status Solidi A* **203**, 3324 (2006).
- [4] S.A. Grudinkin, N.A. Feoktistov, A.V. Medvedev, K.V. Bogdanov, A.V. Baranov, A.Ya. Vul', V.G. Golubev. *J. Phys. D* **45**, 062 001 (2012).
- [5] M. Nesládek, D. Tromson, C. Mer, P. Bergonzo, P. Hubik, J. Mares. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 232 111 (2006).
- [6] S. Yamasaki, E. Gheeraert, Y. Koide. *MRS Bull.* **39**, 499 (2014).
- [7] H. Liu, D.S. Dandy. *Diamond. Relat. Mater.* **4**, 1173 (1995).
- [8] J.E. Butler, Y.A. Mankelovich, A. Cheesman, J. Ma, M.N.R. Ashfold. *J. Phys.: Condens. Matter.* **21**, 364 201 (2009).
- [9] Д.В. Федосеев, В.П. Варнин, Б.В. Дерягин. *Успехи химии* **53**, 753 (1984).
- [10] А.П. Руденко, И.И. Кулакова, В.Л. Скворцова. *Успехи химии* **62**, 99 (1993).
- [11] K.E. Spear, M. Frenklach. *Synthetic diamond. Emerging CVD science and technology.* John Wiley and Sons, Inc., N.Y. (1994). Ch. 2. P. 243–304.
- [12] М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.Г. Голубев, С.А. Грудинкин, В.Г. Мелехин, Н.А. Феоктистов, А. Крюгер. *ФТП* **36**, 651 (2002).
- [13] C. Wild, N. Herres, P. Koidl. *J. Appl. Phys.* **68**, 973 (1990).
- [14] O.A. Williams. *Diamond Relat. Mater.* **20**, 621 (2011).
- [15] I.B. Yanchuk, M.Y. Valakh, A.Ya. Vul', V.G. Golubev, S.A. Grudinkin, N.A. Feoktistov, A. Richter, B. Wolf. *Diamond Relat. Mater.* **13**, 266 (2004).
- [16] Н.А. Феоктистов, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, В.А. Толмачев, И.В. Коркин, А.Е. Алексенский, А.Я. Вуль, В.Г. Голубев. *ЖТФ* **81**, 5, 124 (2011).
- [17] N.A. Feoktistov, V.G. Golubev, S.A. Grudinkin, T.S. Perova, R.A. Moore, A.Ya. Vul'. *Proc. SPIE Opto-Ireland 2005: Nanotechnology and Nanophotonics* **5824**, 157 (2005).
- [18] S. Praver, R. Nemanich. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* **362**, 2537 (2004).
- [19] J. Michler, Y. von Kaenel, J. Stiegler, E. Blank. *J. Appl. Phys.* **83**, 187 (1998).
- [20] R.L. Parker. *Solid State Phys.* **25**, 151 (1970).
- [21] K.A. Jackson, D.R. Uhlmann, J.D. Hunnt. *J. Cryst. Growth* **1**, 1 (1967).
- [22] W.K. Burton, N. Cabrera, F.S. Frank. *Phil. Trans. Roy. Lond. Soc. A* **243**, 299 (1951).
- [23] S.A. Kukushkin, T.V. Sakalo. *Acta Met. Mater.* **41**, 1237 (1993).
- [24] S.A. Kukushkin, T.V. Sakalo. *Acta Met. Mater.* **42**, 2797 (1994).
- [25] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *Prog. Surf. Sci.* **151**, 1 (1996).
- [26] S.A. Kukushkin. *Thin Solid Films* **207**, 302 (1992).