

11,13

Кинетика роста нитевидных кристаллов KN_2PO_4 на затравочном кристалле

© Е.К. Титаева¹, М.С. Курицын², А.Н. Носкова¹, В.Н. Портнов¹

¹ Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

² Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия

E-mail: zhe_1604@mail.ru

(Поступила в Редакцию 16 августа 2016 г.
В окончательной редакции 20 декабря 2016 г.)

При пересыщениях, превышающих конец инертного интервала для грани $\{101\}$, вызванного присутствием примеси $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, наблюдается новая форма образующейся при росте грани в виде нитевидных кристаллов. Получены экспериментальные зависимости скорости роста нитевидных кристаллов дигидрофосфата калия KN_2PO_4 от пересыщения при различных концентрациях примеси. Рост нитевидных кристаллов протекает по механизму двумерного зародышеобразования. Формирование определяется влиянием комплексов $[\text{AlHPO}_4]^+$ в виде стопоров Кабреры и Вермили.

DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44763.332

1. Введение

Механические, электрические, магнитные, оптические и другие свойства нитевидных кристаллов существенно отличаются от свойств массивных кристаллов. В них по-иному протекают фазовые превращения. Нитевидные кристаллы применяются в виде наполнителей высокопрочных композиционных материалов, в качестве резонансных датчиков температур и давлений, тензометрических датчиков и т. п. [1]. В связи с этим большой интерес вызывают условия и механизм образования нитевидных кристаллов и возможности управления их ростом.

Кристаллы дигидрофосфата калия KN_2PO_4 (KDP) принадлежат к точечной группе симметрии $42m$. Они имеют грани призмы $\{100\}$ и бипирамиды $\{101\}$. Особенностью роста кристаллов KDP является высокая чувствительность к примесям с высокозарядными ионами Sr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} [2] и т. п. Присутствие указанных примесей вызывает появление инертного интервала пересыщений, в котором не растут грани призмы $\{100\}$ [3].

Грани бипирамиды $\{101\}$ менее чувствительны к примесям такого рода, и для них инертный интервал обычно не обнаруживается [4]. Но если содержание активных примесей велико, то грани бипирамиды $\{101\}$ также имеют инертный интервал и растут лишь при некотором достаточно высоком пересыщении. В этом случае грани бипирамиды разделяются на отдельные растущие участки микронных размеров, являющиеся основаниями нитевидных кристаллов [5]. Рост нитевидных кристаллов KDP изучался в работе [6], где были измерены скорости роста и поперечные размеры при постоянном пересыщении в зависимости от концентрации активной примеси. Их средний поперечный размер зависел как от концентрации примеси, так и от пересыщения. Однако подробного изучения кинетики роста проведено не было.

Понимание механизма образования и роста нитевидных кристаллов KDP позволяет, в частности, управлять изготовлением регулярных кристаллических структур на их основе для приборного применения.

Целью настоящей работы является исследование образования и кинетики роста нитевидных кристаллов KDP на затравочном кристалле в растворе с различными количествами активной адсорбирующей примеси.

2. Кинетические измерения

Для приготовления растворов в 100 г дистиллированной воды в качестве примеси растворялось вещество $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в количествах 50, 70 и 90 мг, а затем добавлялись различные количества аналитически чистого KDP для получения пересыщенного раствора. Такая последовательность связана с тем, что при введении примеси в раствор KDP она полностью не растворяется, и раствор мутнеет. Это вызвано химическим взаимодействием примеси и раствора KDP. Объемная концентрация $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ составляла соответственно 45, 61 и 77 мг/100 мл раствора. Раствор имел значение $\text{pH} = 4.1\text{--}4.2$. После нагревания до 60°C он заливался в стеклянную ячейку с двойными стенками, в которой с помощью ультратермостата поддерживалась постоянная температура $21 \pm 0.1^\circ\text{C}$. В крышку ячейки вертикально ввинчивался цилиндр с окошком. Под окошком на горизонтальном стержне укреплялся затравочный кристалл KN_2PO_4 так, чтобы ось Z была горизонтальна и параллельна окошку. После остывания раствора до температуры 21°C цилиндр ввинчивался и кристалл погружался в раствор. При наличии достаточно высокого пересыщения на гранях бипирамиды затравочного кристалла в направлении $[001]$ тесным

пучком начинали расти нитевидные кристаллы с поперечными размерами от 5 до $100 \mu\text{m}$, причем чем выше содержание примеси, тем меньше поперечные размеры кристаллов. Боковыми гранями растущих нитевидных кристаллов являются грани призмы $\{100\}$, а вершина покрыта гранями бипирамиды $\{101\}$.

Наблюдение роста и измерение скорости роста нитевидных кристаллов проводились с помощью микроскопа с окулярным микрометром. Для каждого измерения выбирался изолированный нитевидный кристалл с поперечным размером около $30 \pm 5 \mu\text{m}$. Результаты измерений представлены на рис. 1.

3. Скорость роста нитевидных кристаллов

Из рис. 1 следует, что рост нитевидных кристаллов возбуждается (подъем кривых) при определенном критическом пересыщении тем более высоком, чем больше примеси введено в раствор. С учетом высоких пересыщений, при которых начинали расти нитевидные кристаллы, было сделано предположение о росте граней бипирамиды $\{101\}$ посредством двумерного зародышеобразования. Следует обратить внимание на то, что скорость роста зависит от пересыщения, но практически не зависит от содержания примеси.

Как известно, нормальная скорость роста грани R площадью S путем образования двумерных зародышей приближенно равна [7]

$$R = hSJ, \text{ если } S^{1/2} < (v/J)^{1/3}, \quad (1)$$

или

$$R = h(v^2J)^{1/3}, \text{ если } S^{1/2} > (v/J)^{1/3}, \quad (2)$$

где $v = \omega C_0 \beta \sigma$ — скорость перемещения ступеней роста, возникающих в результате появления двумерных зародышей на грани $\{101\}$, h — высота ступеней, J — ско-

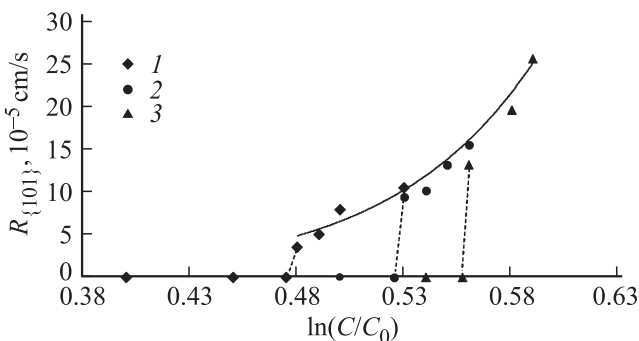


Рис. 1. Зависимость усредненной по граням бипирамиды скорости роста $R_{\{101\}}$ от логарифмического пересыщения $\ln(C/C_0)$ при различном содержании примеси в растворе: 1 — 45, 2 — 61, 3 — 77 $\text{mg Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на 100 ml раствора. Сплошной линией показана кривая для полицентрического роста граней по механизму двумерного зародышеобразования для площади грани $S = 10^{-5} \text{ cm}^2$.

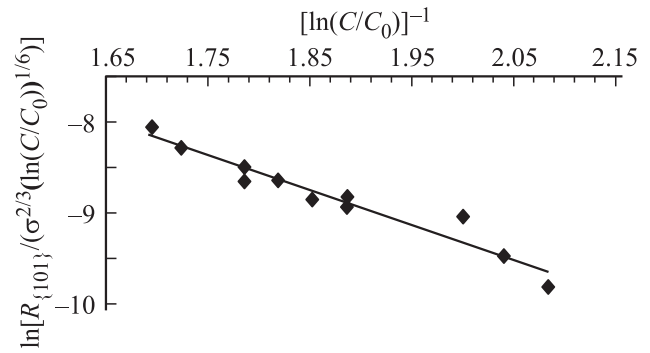


Рис. 2. Зависимость $\ln[R_{\{101\}}/(\sigma^{2/3}(\ln(C/C_0))^{1/6})]$ от $[\ln(C/C_0)]^{-1}$.

рость зародышеобразования, ω — объем частицы роста, β — кинетический коэффициент ступени, C_0 — равновесная концентрация, $\sigma = \frac{C-C_0}{C_0}$ — относительное пересыщение.

Для анализа данных измерений взяты $R_{\{101\}} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$, $S = 10^{-5} \text{ cm}^2$, $h = 5.1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, $\omega = 9.68 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$, $\beta = 0.2 \text{ cm/s}$, $C_0 = 1.4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $\sigma = 0.7$.

Оценочные расчеты подтвердили корректность применения выражения (2) для описания экспериментальных данных. В [7] экспериментальные данные были описаны зависимостью

$$R_{\{101\}} = B\sigma^{5/6} \exp\left\{(-\pi\alpha^2 h\omega)/(3(kT)^2\sigma)\right\}, \quad (3)$$

где α — средняя по азимуту удельная поверхностная энергия торца ступени зародыша на грани $\{101\}$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, взятого в виде диска.

В настоящей работе использовано выражение

$$R_{\{101\}} = B\sigma^{2/3}(\ln(C/C_0))^{1/6} \times \exp\left\{(-\kappa\alpha^2 h\omega)/(3(kT)^2 \ln(C/C_0))\right\}. \quad (4)$$

В (4) превышение химического потенциала ростовой частицы в растворе над ее химическим потенциалом в кристалле ввиду сильного отклонения C от C_0 взято в более точном виде: $kT \ln(C/C_0)$, где $\ln(C/C_0)$ — логарифмическое пересыщение, от которого зависят размер критического зародыша и величина J . Между тем скорость перемещения ступени v зависит от σ . Коэффициент κ учитывает форму двумерного зародыша.

Выражение (4) по экспериментальным точкам построено в линейной форме (рис. 2)

$$\ln\left[R_{\{101\}}/(\sigma^{2/3}(\ln(C/C_0))^{1/6})\right] = \ln B - \{\kappa\alpha^2 h\omega\}/\{3(kT)^2 \ln(C/C_0)\}. \quad (5)$$

Были найдены наклон прямой и предэкспоненциальный коэффициент B , которые равны 3.8 ± 0.3 и $0.2 \pm 0.06 \text{ cm/s}$ соответственно.

Дислокационный холмик роста на грани $\{101\}$ в чистом растворе имеет вид неравностороннего треугольника с тремя разными наклонами и различными значениями удельной поверхностной энергии ступеней [8].

Можно считать, что двумерный зародыш в растворе без примеси имеет такую же форму. Поскольку выше критического пересыщения действие примеси снимается, можно предположить, что треугольная форма зародыша сохраняется. Для расчета использовался зародыш в равностороннем приближении. Тогда сторона критического зародыша равна

$$L_k = (2\sqrt{3}\alpha\omega)/(kT \ln(C/C_0)), \quad (6)$$

и работа его образования

$$A_2 = (3\sqrt{3}\alpha^2\omega h)/(kT \ln(C/C_0)). \quad (7)$$

В этом случае $\kappa = 3\sqrt{3}$, а вычисленная из наклона G удельная свободная поверхностная энергия торца ступени зародыша треугольной формы получается равной $\alpha = 27 \pm 1 \text{ erg/cm}^2$, что сопоставимо со значением 20 erg/cm^2 [9], полученным ранее при низких пересыщениях.

Измеренное в настоящей работе повышенное среднее значение удельной свободной поверхностной энергии торцов ступеней можно объяснить их усиленной кинетической шероховатостью при очень высоких пересыщениях.

С применением найденных значений α и B на рис. 1 построена кривая 4 для полицентрического роста вершинных граней $\{101\}$ нитевидных кристаллов по механизму двумерного зародышеобразования. Эта кривая хорошо согласуется с расположением экспериментальных точек. Коэффициент корреляции равен 0.94.

4. Отсутствие роста и адсорбция примеси

Как следует из [3], в растворах KDP с $\text{pH} = 4.1\text{--}4.2$ образуются комплексы алюминия в разных химических формах. Доминирующими по концентрации являются комплексы $[\text{Al}(\text{PO}_4)]^-$, $[\text{AlH}(\text{PO}_4)]^+$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{2+}$. Кроме того, для адсорбции на кристаллах большую роль играет размерное соответствие комплекса тем позициям на грани, где идет адсорбция.

Адсорбцией комплексов объясняется наличие инертного интервала пересыщений, в котором вплоть до критического пересыщения не растут грани бипирамиды. Тем не менее на гранях бипирамиды двумерные зародыши образуются также при пересыщении ниже критического, но их распространение невозможно, поскольку здесь критический размер зародыша больше, чем расстояние между прочно адсорбированными примесями — так называемыми стопорами Кабреры и Вермили [9] или Куботы и Маллина [10]. В [9] рассматривается

образование стопоров на террасах, а в [10] — на ступенях. Поскольку при росте кристалла его поверхность обновляется, на формирование нитевидного кристалла заметно влияет неравновесная адсорбция примеси [11]. При превышении критического пересыщения ступени зародышей двигаются до тех пор, пока в условиях неравновесной адсорбции не достигается плотность стопоров, останавливающих их. Так ограничивается поперечный размер нитевидных кристаллов. Разные размеры получаются путем слияния нескольких соседних кристаллов, а также из-за неравномерности расположения стопоров. При дальнейшем росте постоянный поперечный размер удерживается блокированием роста примесями граней призмы $\{100\}$.

Если адсорбция комплексов примеси подчиняется изотерме Генри и происходит на ступенях роста, то критические пересыщения $\ln(C/C_0)$ будут пропорциональны концентрациям примеси в растворе C_i . Когда же адсорбция идет на террасах между ступенями, критические пересыщения будут пропорциональны $C_i^{1/2}$. Концентрациям примеси C_i — 45, 61 и 77 mg $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на 100 ml раствора — соответствуют критические пересыщения $\ln(C/C_0)$, равные 0.48, 0.53 и 0.56 (рис. 1). Действительно, имеющаяся зависимость $\ln(C/C_0)$ от C_i ближе к корневой, чем к линейной. Поэтому можно предположить, что комплекс $[\text{AlH}(\text{PO}_4)]^+$ адсорбируется на террасах между ступенями роста граней $\{101\}$ подобно комплексу $[\text{MnH}(\text{PO}_4)]^+$ [12].

Остановка ступени происходит, когда критический размер зародыша L_k и расстояние между стопорами L_s становятся равными друг другу. Таким образом, L_s можно вычислить, используя (6) и подставляя в него $\alpha = 27 \text{ erg/cm}^2$ и критические пересыщения $\ln(C/C_0) = 0.48, 0.53$ и 0.56 . Средние расстояния между стопорами L_s получаются равными 47, 43 и 41 Å соответственно. Как следует из анализа структуры KDP, максимальная плотность центров адсорбции (ионов $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ на террасах граней $\{101\}$ равна $2.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, а максимальная плотность стопоров получается равной $0.06 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

При учете величин периодов сетки KDP на гранях $\{101\}$, составляющих 7.43 и 10.19 Å, последнее значение является вполне разумным. Данная оценка дает степень адсорбционного покрытия грани комплексами, равную всего 0.023.

5. Заключение

Из результатов измерений следует, что нитевидные кристаллы растут на двумерных зародышах и их объединениях. Скорость роста определяется как скоростью образования двумерных зародышей, так и скоростью распространения ступеней. Измеренное среднее значение удельной свободной поверхностной энергии торцов ступеней на гранях $\{101\}$ согласуется со значением,

полученным другими авторами [8]. Действующей примесью являются адсорбированные комплексы $[\text{AlH}(\text{PO}_4)]^+$ в виде стопоров на террасах грани $\{101\}$. Результаты настоящей работы использованы в [13] для получения монокристаллических метаструктур на основе нитевидных кристаллов KDP для терагерцевого излучения.

Авторы выражают благодарность В.Б. Федосееву за обсуждение результатов и ценные замечания.

Список литературы

- [1] Г.В. Бережкова. Нитевидные кристаллы. Наука, М. (1969). 155 с.
- [2] Л.Н. Рашкович, О.А. Шустин, Т.Г. Черневич. ФТТ **42**, 10, 1869 (2000).
- [3] T.N. Thomas, T.A. Land, J.J. De Yoreo, W.H. Casey. Langmuir **20**, 18, 7643 (2004).
- [4] В.Н. Портнов. Кристаллография **12**, 3, 530 (1967).
- [5] В.Н. Портнов, Г.Н. Созонтова, Т.М. Рыжкова, А.В. Белюстин. Неорганические материалы **7**, 2497 (1971).
- [6] Д.А. Воронцов, Е.Л. Ким, В.Н. Портнов, Е.В. Чупрунов. Кристаллография **48**, 2, 372 (2003).
- [7] А.И. Малкин, А.А. Чернов, И.В. Алексеев. Кристаллография **34**, 4, 968 (1989).
- [8] J.J. DeYoreo, T.A. Land, B. Dair. Phys. Rev. Lett. **73**, 6, 838 (1994).
- [9] N. Cabrera, D.A. Vermilyea. In: Growth and perfection of crystals / Eds R.H. Doremus, V.W. Roterts, D. Turnbull. Wiley, N.Y. (1958). P. 393.
- [10] N. Kubota. Cryst. Technol. **36**, 8–10, 749 (2001).
- [11] А.А. Чернов. Физико-химические проблемы кристаллизации. Изд-во Казах. ун-та, Алма-Ата (1969). 40 с.
- [12] А.А. Алыбаков, С.Я. Иохин. В сб.: Докл. IV Всесоюз. совещ. по росту кристаллов. Изд-во АН Арм. ССР, Ереван (1972). Ч. 2. С. 318.
- [13] А.Н. Носкова, В.Н. Портнов. 14-я Междунар. науч. конференция-школа „Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение“. Изд-во Мордов. гос. ун-та, Саранск (2015). С. 112, 134.