

Формирование дислокационной спирали на грани (010) кристалла бифталата калия

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

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

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

(Поступила в Редакцию 21 февраля 2002 г.
В окончательной редакции 28 марта 2002 г.)

Методом атомно-силовой микроскопии исследовалась структура поверхности, а также формирование дислокационной спирали на грани (010) бифталата калия, растущего из водно-спиртового раствора. Показано, что грань растет по дислокационному механизму. Обнаружены каналы, окружающие дислокационные источники с большим вектором Бюргерса. Плотность изломов на ступенях оказалась столь большой, что гладких участков между изломами не обнаружено. Скорость ступени флуктуирует, причем флуктуации нарастают пропорционально корню четвертой степени из времени. При образовании спирали сегмент ступени по достижении им критической длины сразу приобретает постоянную скорость, не зависящую от длины сегмента.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 00-02-16701.

Сразу после открытия Франком дислокационного механизма роста кристаллов Бартон, Кабрера и Франк [1], используя соотношение Гиббса–Томсона, показали, что расстояние между витками λ изотропной дислокационной спирали должно составлять 19 радиусов двумерного критического зародыша r_c . Величина r_c и упомянутое соотношение (при малом пересыщении), как известно, записываются в виде

$$r_c = \Omega\alpha/\Delta\mu, \\ V = V_\infty(1 - r_c/r), \quad (1)$$

где Ω — объем строительной единицы в кристалле; α — свободная поверхностная энергия торца ступени; $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов частиц в среде и кристалле; r, V — радиус кривизны и скорость ступени; V_∞ — скорость прямой ступени. В случае полигональной спирали $r_c/r = l/l_c$, где l — длина сегмента m -угольной спирали, $l_c = 2r_c \operatorname{tg}(\pi/m)$.

В дальнейшем на протяжении почти 50 лет расстояние между витками изотропной, эллиптической и полигональных спиралей вычислялось разными методами [2–7]. В этих работах использовалось соотношение (1) и получались величины, примерно равные $19r_c$. Все это время экспериментальная проверка теории не проводилась, приведенная цифра считалась верной и на ее основе вычислялась, в частности, свободная линейная энергия ступеней. Однако еще в 1973 г. Воронков показал [8], что для полигональной спирали должно быть справедливо вместо (1) иное уравнение:

$$\frac{\lambda}{l_c} - 1 = A \frac{V/V_\infty}{\sqrt{1 - (V/V_\infty)^2}} \left(1 - \frac{2}{\pi} \arcsin V/V_\infty \right), \quad (2)$$

где для квадратного критического зародыша $A = \pi kT h / 2\Omega\alpha$, h — расстояние между рядами стро-

ительных единиц. Особенность (2) состоит в том, что при $A < 1$ с увеличением l/l_c V растет очень быстро, намного быстрее, чем следует из (1), В [8] также показано, что при малом пересыщении скорость сегмента не зависит от его длины. Расстояние между витками спирали равно произведению времени оборота спирали T на скорость сегмента V_∞ , а для квадратной спирали $T = 4l_c/V_\infty$; следовательно, $\lambda = 4l_c$. Следовательно [8], при большом пересыщении, когда l_c меньше среднего расстояния между изломами, λ должно быть порядка этого расстояния и не зависеть от пересыщения. Заметим, что при большой плотности изломов последнее условие может не выполняться. Соотношение (2) также экспериментально не проверялось.

Впервые противоречие с формулой Гиббса–Томсона было обнаружено в работе [9], когда оказалось, что скорость ступеней на грани растущего кристалла кальцита возрастает с длиной ступеней значительно быстрее, чем требует (1). Авторы [10] с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) изучали рост сульфата бария в гидротермальных условиях и также показали неприменимость (1) для интерпретации своих результатов. Как в [9], так и в [10] объяснение явления искали на основе развитых Воронковым представлений [8,11], но уравнение (2) было авторам, по-видимому, неизвестно. В [12,13] противоречие с (1) обнаружено при исследовании кристаллизации ромбической и моноклинной модификаций лизоцима.

В настоящей работе также ставилась цель проверить общепризнанное пока соотношение (1), исследуя формирование нового витка дислокационной спирали на грани кристалла бифталата калия (БФК). Отличие БФК от сульфата бария и лизоцима, ступени которых содержит мало изломов и перемещаются путем образования одномерных зародышей (плотность изломов у кальцита неизвестна), заключается в большой плотности изломов.

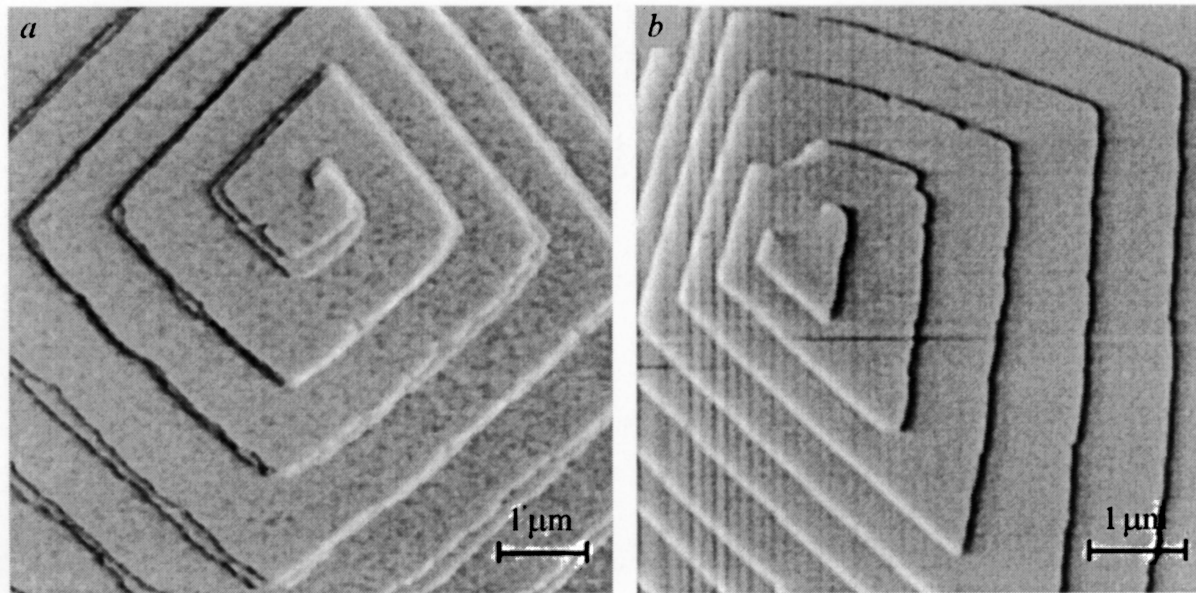


Рис. 1. АСМ-изображение дислокационных холмиков на грани (010) БФК. *a* — двухзаходная спираль, *b* — источник Франка-Рида. Высота ступеней 1.4 нм. Углы между сегментами ступеней искажены из-за малой разницы между скоростями ступеней и измерительной иглы. 512 сканов; 10 (*a*) и 20 Hz (*b*)).

Кристаллы БФК давно выращиваются [14], и их структура известна. Они относятся к ромбо-пирамидальному классу с хорошо развитой гранью бокового пинакоида (010), обладающей совершенной спайностью. Параметры решетки: $a = 0.9609$ нм, $b = 1.3857$ нм, $c = 0.6466$ нм, $z = 4$, пространственная группа симметрии $R\bar{3}c2_1$, ось c является полярной [15,16]. Развитие спиралей роста на грани (010) наблюдалось *in situ* методом фазового контраста с интервалом 2 с, но скорость ступеней была слишком велика, чтобы детально проследить процесс [17,18]. В [15] проведено вычисление энергии цепей сильных связей и сделан вывод, что преимущественной ориентацией ступеней на грани (010) должны быть направления [101] и [102]. Эти же авторы определили кинетический коэффициент (коэффициент пропорциональности между скоростью ступеней и пересыщением) быстро движущихся ступеней в направлении [101], равный $50 \mu\text{m/s}$; ступени той же ориентации, движущиеся в противоположном направлении относительно оси c , перемещались в 10 раз медленнее [19].

Большая скорость ступеней даже при малом пересыщении не позволила авторам недавних работ [20–23] исследовать *in situ* рост рассматриваемой грани в АСМ. Были получены *ex situ* прекрасные изображения спиралей на кристаллах, выращенных при разных пересыщениях в норминально чистых растворах и в растворах, содержащих различные примеси. По зависимости расстояния между витками спирали от пересыщения, считая $\lambda = 19r_c$, авторы определили свободную поверхностную энергию торцов быстро и медленно растущих ступеней (50 и 4 erg/cm^2 соответственно).

1. Методика

Кристаллы размером до 5 мм были получены спонтанной кристаллизацией из водного раствора. Благодаря совершенной спайности по грани (010) поверхность этой грани легко обновлялась с помощью скотча, к которому прилипал слой толщиной несколько десятков μm .

Опыты проводились в жидкостной ячейке АСМ Nanoscope 3 фирмы Digital Instruments в контактном режиме с использованием игл из нитрида кремния. Как и в [20–23], провести надежные измерения в водном растворе *in situ* нам не удалось. Поэтому для уменьшения растворимости и скорости роста кристаллизация осуществлялась из водно-спиртового раствора (восемь весовых частей 96% этилового спирта и две части насыщенного водного раствора БФК). Этот растворитель в присутствии кристаллов несколько суток выдерживался при 30°C ; полученный насыщенный раствор помещался в воздушный термостат, из которого самоотекотом поступал в измерительную ячейку. Постоянство давления и скорости потока достигалось помещением раствора в сосуд Мариотта. Поток подбирался таким, чтобы скорость роста кристалла не зависела от скорости потока раствора. Опыты проводились при температуре на 5 градусов выше комнатной. Пересыщение варьировалось изменением температуры раствора и поддерживалось постоянным в процессе измерений. Температурная зависимость растворимости БФК в водно-спиртовом растворе неизвестна, поэтому величину пересыщения определить было нельзя.

2. Морфология растущей поверхности и флуктуации скорости ступеней

Источниками роста являлись винтовые дислокации, генерирующие спиральные холмики со ступенями, высота которых равна параметру b элементарной ячейки (рис. 1). В точке выхода дислокаций наблюдались предсказанные Франком [24] каналы (рис. 2), впервые обнаруженные на одной из граней дигидрофосфата калия [7].

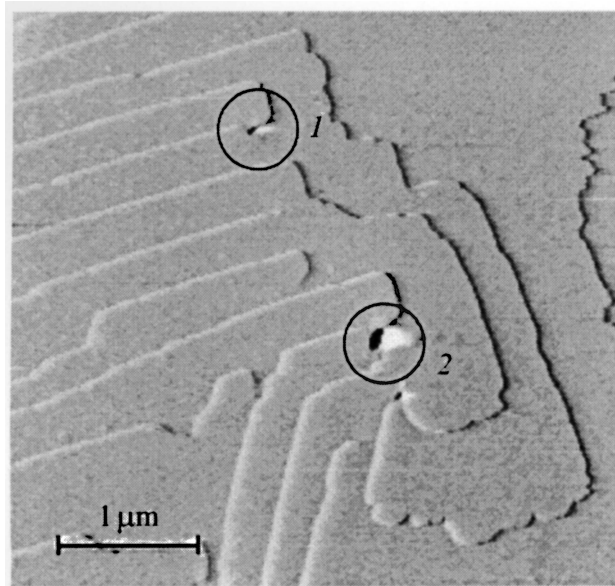


Рис. 2. Участок грани с выходом нескольких дислокаций. Видны каналы, окружающие источники двух- (1) и трехзаходной (2) спирали.

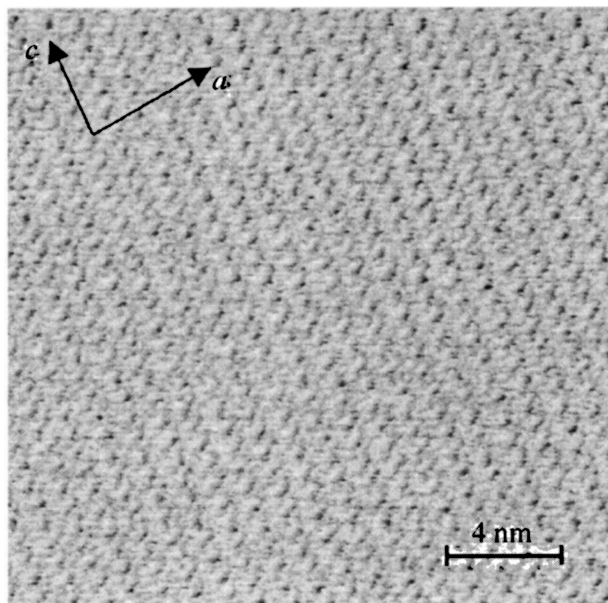


Рис. 3. Структура грани с высоким разрешением. Элементарные ячейки хорошо видны даже без фильтрации шумов фурье-преобразованием. 512 сканов; 60 Hz.

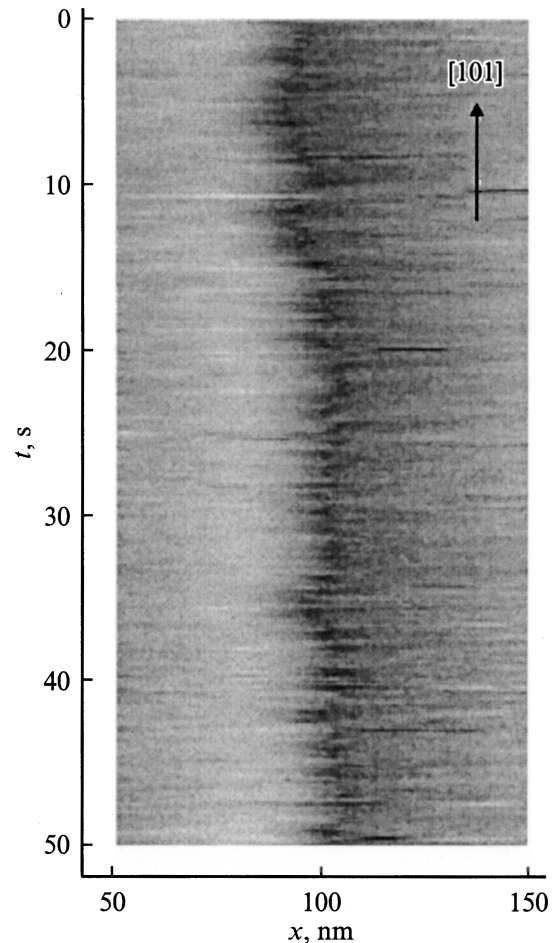


Рис. 4. Изменение координаты участка ступени со временем. Ступень перемещается слева направо. 512 сканов; 10 Hz.

Радиус каналов был примерно пропорционален квадрату вектора Бюргерса дислокационного источника. Однако каналы были видны не всегда, например: нет канала на рис. 1, a и на рис. 2 у источников однозаходных спиралей.

При большом увеличении удалось визуализировать элементарные ячейки на поверхности. Расстояния между ними соответствуют рентгеновским данным (рис. 3). Фрагмент ступени при таком увеличении оказывается сильно изрезанным и занимает все поле зрения. Это свидетельствует как о большой плотности изломов, так и о значительных флуктуациях скорости отдельных участков ступени.

Была проведена запись изображения малого участка ступени в режиме сканирования одной строки. В этом режиме медленное движение сканера АСМ (по вертикали) отключается и наблюдается изменение со временем положения выбранного на ступени участка малой длины (равной одному скану, в нашем случае ~ 0.6 nm; рис. 4). Координата этого участка измерялась на каждом из 512 сканов с интервалом времени 0.1 s. Полученная зависимость $x(t)$ представлена на рис. 5. Из рисунка видно, что наряду с перемещением ступени в целом со

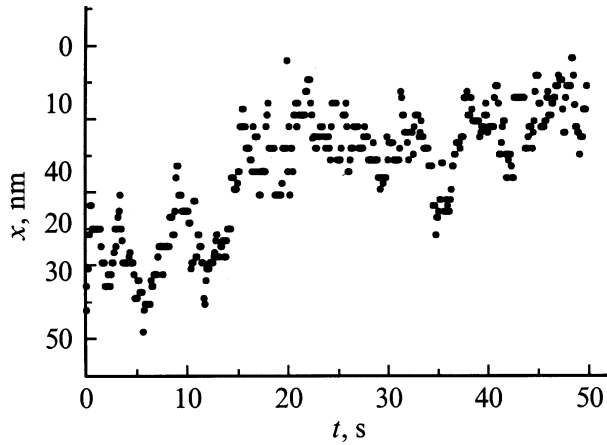


Рис. 5. Зависимость $x(t)$, построенная по данным рис. 4.

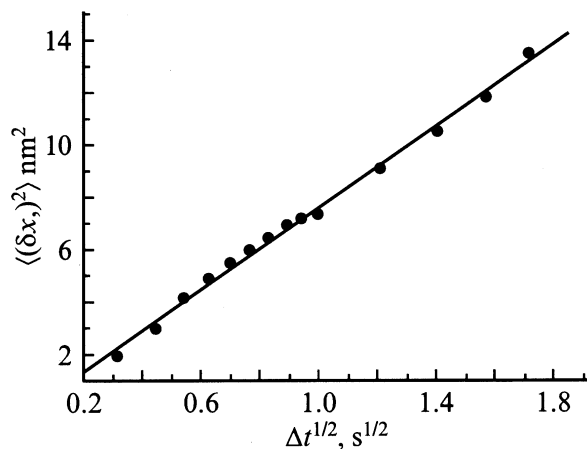


Рис. 6. Автокорреляционная функция (4) зависимости флуктуаций положения участка ступени от времени. Наклон прямой $7.82 \pm 0.15 \text{ nm}^2/\text{s}^{1/2}$.

средней скоростью порядка 0.3 nm/s участок ступени то отступает назад, то продвигается вперед на расстояние $dx \approx \pm 4 \text{ nm}$ ($\sim \pm 7$ параметров решетки).

Для анализа флуктуаций положения участка ступени мы в первом приближении считали скорость движения ступени постоянной и аппроксимировали данные рис. 5 линейной зависимостью. Величина флуктуаций положения ступени от ее среднего значения δx как функция времени была вычислена вычитанием координаты действительного положения ступени из координаты соответствующей точки на аппроксимирующей прямой. Затем была построена автокорреляционная функция зависимости $\langle(\delta x)^2\rangle$ от времени Δt

$$\langle(\delta x)^2\rangle = \langle[\delta x(t) - \delta x(t + \Delta t)]^2\rangle. \quad (3)$$

Выражение (3) определяет среднее значение изменения квадрата амплитуды флуктуаций положения ступени за время Δt : для каждого момента t вычисляется изменение координаты ступени за интервал времени Δt ,

полученные величины усредняются по всем значениям текущего времени t . В связи с плохой аппроксимацией данных рис. 5 линейной зависимостью пришлось ограничиться максимальной величиной $\Delta t \approx 3 \text{ s}$, так как при $\Delta t > 4 \text{ s}$ уже сказывается движение ступени как целого. Изображения в двойном логарифмическом масштабе зависимость (3) оказалась линейной с тангенсом угла наклона, равным 0.54 ± 0.02 , т. е. близким к 0.5. Поэтому можно считать, что $\langle(\delta x)^2\rangle$ нарастает пропорционально квадратному корню из времени Δt (рис. 6). Этот факт отражает следующая зависимость, в которой вместо Δt пишем t , имея в виду теперь время, характеризующее темп нарастания флуктуаций:

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

Величина коэффициента пропорциональности была найдена по наклону прямой на рис. 6: $\chi = 61.2 \pm 0.3 \text{ nm}^4/\text{s} = (6.12 \pm 0.3) \cdot 10^{-27} \text{ cm}^4/\text{s}$. Пропорциональность δx корню четвертой степени из времени была предсказана Воронковым [25] и ранее обнаружена нами для ступеней на гранях дигидрофосфата калия [26], ромбического [27] и моноклинного [13] лизоцима. По величине χ можно было бы определить ряд фундаментальных параметров кристаллизации, если бы было известно, что является строительной единицей кристалла и каковы ее размеры.

3. Образование дислокационной спирали

На рис. 7 приведены АСМ-изображения нескольких из полученных кадров, характеризующих развитие одного витка дислокационной спирали. Условия записи изображений были следующими. Размер кадра $5 \times 5 \mu\text{m}$, при этом записывалась только половина кадра, содержащая 64 скана при частоте сканирования 30.5 Hz . Время записи одного изображения 2.097 s , точность измерения расстояний — шаг дискретизации — 39 nm . Выбор таких условий диктовался необходимостью компромисса между минимальным временем записи и максимально возможной точностью измерений. Улучшить точность мы не могли, так как при большем увеличении в кадре умещался слишком малый участок спирали. Скорость медленного движения измерительной иглы составляла 1192 nm/s . Как показано далее, эта величина была примерно в 50 раз больше скорости движения ступеней. Несмотря на такую разницу, некоторое искажение ориентации ступеней при последовательном сканировании вверх и вниз имело место. Поэтому на рис. 7 приведены изображения, полученные при одном направлении сканирования. На кадре 6 приведена принятая нами нумерация сегментов ступени, а на кадре 1 обозначены углы между сегментами.

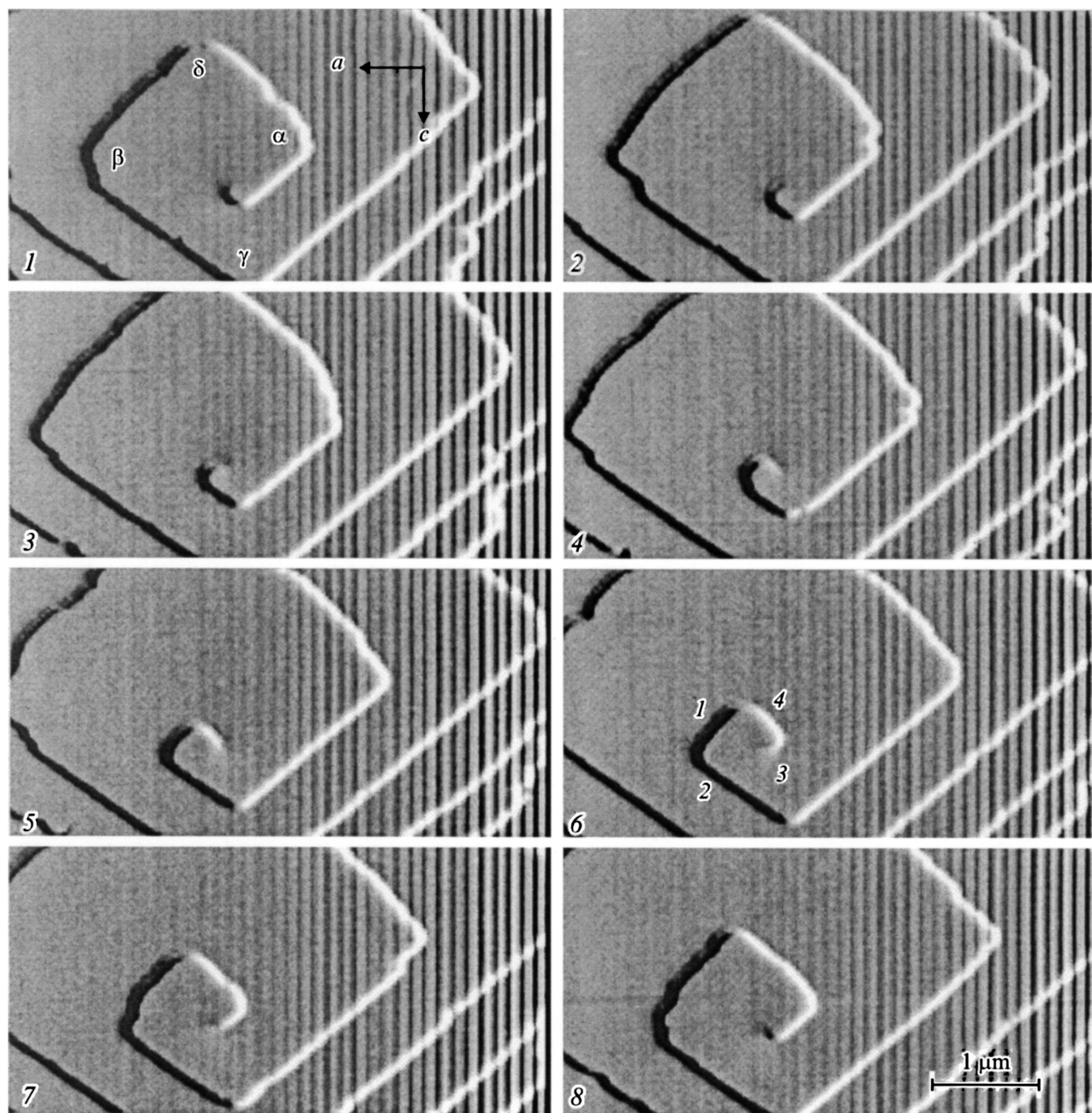


Рис. 7. АСМ-изображения последовательных стадий образования нового витка дислокационной спирали. Интервал времени между кадрами 4.2 s. 64 скана; 30.5 Hz. На кадре 1 показано начало движения второго сегмента, появление и удлинение первого сегмента. После достижения критической длины (кадр 2) он начинает двигаться, и на кадре 3 появляется четвертый сегмент. На кадре 4 четвертый сегмент достигает критической длины. На кадрах 5 и 6 видно образование третьего сегмента. На кадрах 7 и 8 формируется и достигает критической длины второй сегмент. Виток завершен, холмик вырос на толщину одной элементарной ступени, и все повторяется. Образование витка заканчивается через 2.1 s после кадра 8, и с этим связано большое расстояние между первым и последним положением спирали на рис. 8.

Основное отличие формы спирали от изображений, полученных ранее в [20–23], состоит в существенно меньшей (в ~ 5 раз) разнице расстояний между витками вдоль положительного и отрицательного направлений оси c . Скорее всего, это связано с применением в качестве растворителя вместо воды водно-спиртового раствора.

Чтобы лучше представить механизм образования нового витка дислокационной спирали, на рис. 8 показаны кадры рис. 7, наложенные друг на друга. Каждый вновь появляющийся сегмент ступени сначала удлиняется за счет движения соседнего сегмента, а затем по достижении критической длины начинает перемещаться сам. С этого момента возникает новый сегмент. Когда послед-

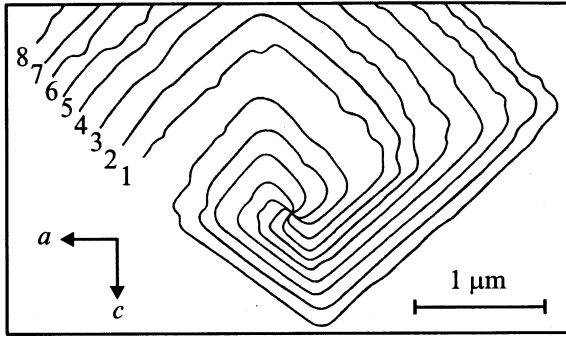


Рис. 8. Изменение положения спирали за 4.2 с. Цифры соответствуют кадрам на рис. 7.

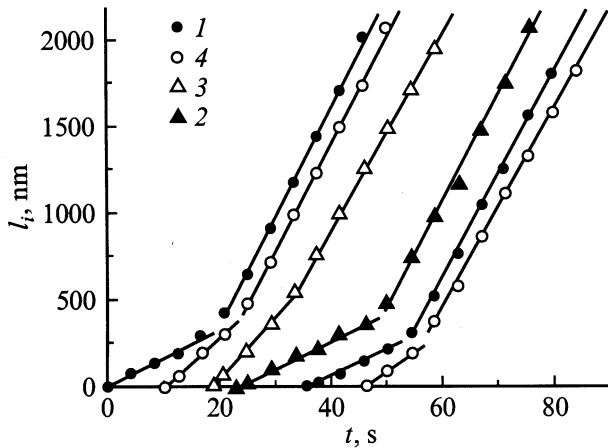


Рис. 9. Зависимость длины сегментов ступени от времени. Номера кривых соответствуют номерам сегментов.

ний достигнет своей критической длины и начнет двигаться, скорость удлинения первого сегмента возрастет и будет определяться перемещением уже двух соседних с ним сегментов. Этот процесс можно записать следующим образом. Обозначим длину сегментов и их скорость через l_i и v_i , где значения $i = 1, 2, 3, 4$ соответствуют нумерации сегментов на рис. 7; $l_{c,i}$ — критическая длина, t — время. Тогда $l_i = 0$ пока $l_{i+1} < l_{c,i+1}$ и $l_i = l_{c,i}$ при $l_{i-1} = 0$,

$$dl_i/dt = v_{i+1}, \quad l_{i-1} < l_{c,i-1},$$

$$dl_i/dt = v_{i+1} + v_{i-1}, \quad l_{i-1} > l_{c,i-1}. \quad (5)$$

Отметим, что при $i = 1$ индекс $i - 1$ соответствует четвертому сегменту следующего витка, а при $i = 4$ индекс $i + 1$ отвечает первому сегменту предыдущего витка.

Зависимость длины сегментов от времени, измеренная по изображениям ступени (см. рис. 7), приведена на рис. 9. Эти данные характеризуют образование одного витка и начало формирования следующего. Время оборота спирали равно $T = 36 \pm 1$ с.

Из рис. 9 видно, что в пределах нашей точности измерений (± 20 нм) все экспериментальные точки хорошо

укладываются на прямые (5). В ромбо-пирамидальном классе перпендикулярно грани (010) вдоль оси c проходит зеркальная плоскость симметрии, поэтому должны выполняться соотношения

$$\alpha = \beta, \quad v_1 = v_4, \quad v_2 = v_3, \quad v_1 + v_3 = v_2 + v_4, \quad (6)$$

а наклоны соответствующих прямых на рис. 9 должны быть равны. Соотношения (6) выполняются достаточно точно, если учесть, что истинный угол θ между ориентацией сегмента и горизонтальной осью на рис. 7, 8 зависит от того, движется измерительная игла вверх (θ_\uparrow) или вниз (θ_\downarrow): $\text{ctg } \theta = (\text{ctg } \theta_\uparrow + \text{ctg } \theta_\downarrow)/2$. Кроме того, при движении иглы вниз длина второго и третьего сегментов изображается короче истинной, а первого и четвертого сегментов — длиннее. При движении иглы вверх ситуация обратная. С учетом этих поправок и нашей точности измерений было найдено

$$\alpha = \beta = 85^\circ, \quad \gamma = 107^\circ, \quad \delta = 83^\circ,$$

$$v_1 = v_4 = 38 \text{ nm/s}, \quad v_2 = v_3 = 19 \text{ nm/s},$$

$$l_{c,1} = l_{c,4} = 240 \text{ nm}, \quad l_{c,2} = l_{c,3} = 180 \text{ nm}.$$

Судя по приведенным углам, ориентация второго и третьего сегментов несколько отличается от направлений $\langle 101 \rangle$, для которых $\gamma = 112^\circ$. Ориентация первого и четвертого сегментов близка, но также отличается от $\langle 102 \rangle$ (для этих направлений $\delta = 73^\circ$).

Главная особенность рис. 9 заключается в постоянстве dl/dt для каждого сегмента. Рассмотрим для примера удлинение четвертого сегмента. Он появляется, когда первый сегмент достигает критической длины, и сразу начинает удлиняться с постоянной скоростью, равной скорости роста первого сегмента. Это значит, что скорость первого сегмента при $l_1 > l_{c,1}$ не зависит от его длины. В дальнейшем удлинение четвертого сегмента резко ускоряется, но продолжается с постоянной скоростью (равной $v_1 + v_3$). Ускорение происходит, когда достигает критической длины третий сегмент (и возникает второй); следовательно, скорость и этого сегмента не зависит от его длины (при $l_3 > l_{c,3}$). То же самое можно сказать и про другие сегменты.

Если скорость сегментов не зависит от их длины, время, за которое спираль делает один оборот, складывается из суммы времен достижения каждым сегментом критической длины

$$T = l_{c,1}/v_2 + l_{c,4}/v_1 + l_{c,3}/v_4 + l_{c,2}/v_3.$$

Подставляя сюда приведенные выше значения $l_{c,i}$ и v_i , получим $T = 33.1$ с, что лишь на 7% меньше действительного периода вращения спирали. Для квадратной спирали расстояние между витками равнялось бы $\lambda = 4l_c$; в нашем же случае $\lambda_i = Tv_i$ и различается в 2 раза для первого, четвертого и второго, третьего сегментов. Это соответствует измеренным по рис. 7 величинам $\lambda_{2,3} \approx 680$ нм ($= 35.6 \text{ s} \cdot 19 \text{ nm/s}$) и $\lambda_4 \approx 1350$ нм ($= 35.6 \text{ s} \cdot 38 \text{ nm/s}$).

Сопоставим факты с выражениями (1) и (2). Пусть $l/l_c = 1.5$, что примерно имеет место через 4.2 s после достижения сегментами критической длины (рис. 8). Тогда из (1) получаем $V/V_\infty = 0.33$. Теперь примем, что при $l/l_c = 1.5$ в согласии с опытом $V/V_\infty \sim 0.95$, и найдем из (2) величину $A = 0.813$. Зная A , можно определить поверхностную энергию $\alpha = \pi k T h / 2 \Omega A$. Считая объем строительной единицы равным объему элементарной ячейки $\Omega = 0.861 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$ и полагая расстояние между рядами строительных единиц вдоль направления $[101]$ $h = 0.537 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$, при $T = 300 \text{ K}$ ($k = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/K}$) получим $\alpha = 4 \text{ erg/cm}^2$. Если же строительной единицей является молекула, то Ω будет в 4 раза меньше, а h в 2 раза меньше и $\alpha = 8 \text{ erg/cm}^2$. Оба значения α принято считать минимально возможными для границы раздела с раствором низкомолекулярных кристаллов. Если же поверхностная энергия больше этих величин, то A будет еще меньше и V/V_∞ еще ближе к единице.

Таким образом, опыт подтверждает уравнение (2). Отметим здесь, что вывод (2) основан на том, что при большой плотности изломов сегмент критической длины имеет равновесную форму и представляют собой искривленную линию. От равновесной формы отклоняется только малый центральный участок сегмента с низкими индексами Миллера. При удлинении сегмента этот участок имеет наименьшую кривизну и определяет скорость. Длина центрального участка растет значительно быстрее длины сегмента, поэтому скорость быстро достигает максимального значения [8]. Из рис. 7 и 8 хорошо видно, что, как и предсказывает теория, сегмент критической длины действительно представляет собой закругленную линию, закруглены и углы между смежными сегментами.

Отметим два основных результата настоящей работы.

1) Экспериментально показано, что в случае полигональной дислокационной спирали, когда плотность изломов на ступени велика, зависимость скорости сегментов ступеней от их длины не подчиняется формуле Гиббса–Томсона (1), а определяется полученным Воронковым соотношением (2). Этот вывод требует пересмотра сложившихся представлений не только о связи расстояния между витками спирали с поверхностной энергией и пересыщением, но и о взаимодействии ступени с частотолом адсорбированных на поверхности кристалла примесных стопоров.

2) БФК — четвертый кристалл, на котором изучены флуктуации скорости ступеней. Показано, что они нарастают пропорционально корню четвертой степени из времени. Исследование флуктуаций позволяет определить феноменологические и микроскопические характеристики процесса кристаллизации. Препятствием является отсутствие информации о том, что представляет собой строительная единица кристалла.

Список литературы

- [1] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **243**, 299 (1951).
- [2] N. Cabrera, M.M. Levine. *Phil. Mag. Ser. 8* **1**, 5, 450 (1956).
- [3] E. Budevski, G. Staikov, V.J. Bostanov. *J. Cryst. Growth* **29**, 3, 316 (1975).
- [4] A.A. Chernov, L.N. Rashkovich. *J. Cryst. Growth* **84**, 3, 389 (1987).
- [5] Г.Т. Аванесян. *Кристаллография* **33**, 6, 1492 (1988).
- [6] А.С. Михайлов, Л.Н. Рашкович, В.В. Ржевский, А.А. Чернов. *Кристаллография* **34**, 2, 439 (1989).
- [7] J.J. De Yoreo, T.A. Land, L.N. Rashkovich, T.A. Onischenko, J.D. Lee, O.V. Monovskii, N.P. Zaitseva. *J. Cryst. Growth* **182**, 3–4, 442 (1997).
- [8] В.В. Воронков. *Кристаллография* **18**, 1, 32 (1973).
- [9] H.H. Teng, P.M. Dove, Ch.A. Orme, J.J. De Yoreo. *Science* **282**, 724 (1998).
- [10] S.H. Higgins, D. Bosbach, C.M. Eggleston, K.G. Knauss. *J. Phys. Chem. B* **104**, 30, 6978 (2000).
- [11] В.В. Воронков. *Кристаллография* **15**, 1, 13 (1970).
- [12] Л.Н. Рашкович, Н.В. Гвоздев, М.И. Сильникова, И.В. Яминский, А.А. Чернов. *Кристаллография* **46**, 5, 934 (2001).
- [13] Л.Н. Рашкович, Н.В. Гвоздев, М.И. Сильникова, А.А. Чернов. *Кристаллография* **47**, в печати (2002).
- [14] Л.М. Беляев, Г.С. Беликова, А.Б. Гильварг, И.М. Сильвестрова. *Кристаллография* **14**, 6, 645 (1969).
- [15] M.H.J. Hottenhuis, C.B. Lucasius. *J. Cryst. Growth* **94**, 3, 708 (1989).
- [16] P. Murugakoothan, R.M. Kumar, P.M. Ushasree, R. Jayavel, R. Dhanasekaran, P. Ramasamy. *J. Cryst. Growth* **207**, 4, 325 (1999).
- [17] W.J.P. van Enkevort, L.A.M.J. Jetten. *J. Cryst. Growth* **60**, 2, 275 (1982).
- [18] L.A.M.J. Jetten, B. van der Hoek, W.J.P. van Enkevort. *J. Cryst. Growth* **62**, 3, 603 (1983).
- [19] M.H.J. Hottenhuis, C.B. Lucasius. *J. Cryst. Growth* **91**, 4, 623 (1988).
- [20] G.R. Ester, R. Price, P.J. Halfpenny. *J. Cryst. Growth* **182**, 1, 95 (1997).
- [21] G.R. Ester, P.J. Halfpenny. *J. Cryst. Growth* **187**, 1, 111 (1998).
- [22] R. Price, G.R. Ester, P.J. Halfpenny. *Proc. R. Soc. Lond. A* **456**, 4117 (1999).
- [23] G.R. Ester, R. Price, P.J. Halfpenny. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, 10, A128 (1999).
- [24] F.C. Frank. *Acta Cryst.* **4**, 6, 497 (1951).
- [25] V.V. Voronkov. In: *Crystal. Growth, Properties and Application*. Vol. 9 / Ed. A.A. Chernov, H. Muller-Krumbhaar. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–N.Y. (1983). P. 7.
- [26] Л.Н. Рашкович, О.А. Шустин, Т.Г. Черневич. *ФТТ* **42**, 10, 1869 (2000).
- [27] L.N. Rashkovich, T.G. Chernevich, N.V. Gvozdev, O.A. Shustin, I.V. Yaminsky. *Surf. Sci. Lett.* **492**, 1–2, L717 (2001).