

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

*На правах рукописи*

Пискунова Наталья Николаевна

**Послойный рост и растворение  
кристаллов на дефектах**

Научная специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография.  
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора геолого-минералогических наук

Научный консультант:  
д-р геол.-минерал. наук,  
академик РАН Асхабов А.М.

Сыктывкар

2024

## Оглавление

Введение.....	4
<b>Глава 1. Дефект-стимулированный рост кристаллов и история его изучения с помощью АСМ</b>	
1.1 Дефекты. Послойный рост и растворение в области дефектов.....	15
1.2 Атомно-силовая микроскопия роста кристаллов: новые возможности.....	20
1.3 Атомно-силовая микроскопия роста кристаллов сегодня.....	26
1.4 История изучения с помощью АСМ вопроса обратимости роста-растворения и влияния механического воздействия на рост кристаллов .....	28
<b>Глава 2. Экспериментальное моделирование</b>	
<b>2.1 Приборы.....</b>	<b>32</b>
<b>2.2 Материалы.....</b>	<b>35</b>
2.2.1 Структура и свойства модельного кристалла.....	36
2.2.2 Растворы для экспериментов.....	39
<b>2.3 Прямые наблюдения роста и растворения кристаллов с помощью АСМ</b>	
<b>2.3.1 Условия экспериментов.....</b>	<b>48</b>
<b>2.3.2 Специальное механическое воздействие. Методика подготовки образцов и АСМ-съемок .....</b>	<b>49</b>
2.3.2.1 Рост и растворение в области царапин.....	50
2.3.2.2 Внедрение инородных частиц.....	53
2.3.2.3 Рост в стесненных условиях. ....	56
2.3.2.4 Рост и растворение на трещинах.....	57
2.3.2.5 Методики остальных <i>in-situ</i> экспериментов со специальным механическим воздействием.....	58
<b>2.4 Метод расчета скорости роста и ее флуктуаций.....</b>	<b>61</b>
2.4.1 Снятие данных с изображений АСМ.....	62
2.4.2 Точность снятия координатных данных.....	64
2.4.3 Оптимизация процесса снятия данных.....	66
2.4.4 Расчет скорости и флуктуаций .....	66
<b>2.5 Артефакты. Влияние прибора на процессы на поверхности кристалла и корректность результатов экспериментов</b>	
2.5.1 Артефакты.....	70
2.5.2 Влияние прибора на процессы и кинетику послойного роста.....	75
<b>2.6 Применимость <i>in-situ</i> результатов АСМ к расшифровке роста кристаллов в природе.....</b>	<b>85</b>
<b>2.7 Изготовление видеofilьмов.....</b>	<b>88</b>

<b>Глава 3. Эксперименты <i>in-situ</i> с помощью АСМ</b>	
<b>3.1 Переход от растворения к росту через точку насыщения</b>	90
3.1.1 Ямка на винтовой дислокации	93
3.1.2 Холмик на винтовой дислокации	102
3.1.3 Оценка влияния диффузии и конвекции	110
3.1.4 Переход от растворения к росту через точку насыщения. Выводы	115
<b>3.2 Динамика и кинетика послойного роста и растворения без механического воздействия</b>	
3.2.1 Рост мономолекулярных ступеней на винтовых дислокациях	118
3.2.2 Рост макроступеней и крупных холмиков	130
3.2.3 Растворение без механического воздействия	135
<b>3.3 Влияние царапин</b>	
3.3.1 Влияние царапин на растворение поверхности	136
3.3.2 Влияние царапин на характеристики послойного роста	139
<b>3.4 Внедрение твердых инородных частиц</b>	148
3.4.1 Возникновение дислокации на захваченной частице	148
3.4.2 Прораствание дислокации	152
3.4.3 Образование дислокаций перед герметизацией полости включения	155
3.4.4 Механизм образования дислокации на твердом включении	157
3.4.5 3D-реконструкция включения в кристалле	164
3.4.6 Средние скорости роста и их флуктуации при захвате твердой частицы	166
<b>3.5 Процессы послойного роста на границе срастания</b>	169
<b>3.6 Процессы послойного роста и растворения в области трещины</b>	181
<b>3.7 Наблюдение стесненной грани кристалла в растворе</b>	193
<b>3.8 Процессы послойного роста (регенерация) и растворения на поверхности скола. Взаимное влияние соседних кристаллов</b>	200
 <b>Глава 4. <i>Ex-situ</i> АСМ-изучение кристаллов минералов: свидетельства роста и растворения на дефектах</b>	 206
<b>Заключение</b>	222
<b>Список использованной литературы</b>	226

## Введение

### Актуальность темы

Процессы, протекающие на растущей кристаллической поверхности, последовательное нарастание которой полностью определяет внутреннее строение и управляет дефектностью кристалла, давно привлекают пристальное внимание специалистов. Изучение морфологии природных кристаллов и наблюдения процессов кристаллизации в лабораторных условиях почти сразу подтвердили слоистый характер зарастания поверхности, что вскоре привело к открытию винтовых дислокаций как одной из основных причин возникновения слоев на поверхности (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., 1980 а, 1980 б, Чернов и др. 1986).

Прорывом в визуализации рельефа растущих граней кристалла, стало появление атомно-силовой микроскопии (АСМ), которая позволила получить наномасштабный и молекулярный рельеф поверхности кристалла непосредственно в процессе его роста и растворения (Malkin et al., 1996, Pina et al., 1998 a,b, Kuznetsov et al., 1999, Land et al., 1999). Применение АСМ сделало возможным прямое наблюдение теоретически предсказанных структурных составляющих послойного роста, таких как каналы винтовых дислокаций (De Yoreo, 1997 а). С его помощью зарегистрированы процессы, которые до этого были предметом исключительно теоретического анализа – возникновение и развитие на грани кристалла дислокационных спиральных холмиков, перемещение ступеней элементарной для конкретного вещества высоты, взаимодействие ступеней друг с другом и с примесями, образование и распад макроступеней (Vekilov, Alexander, 2000, De Yoreo et al., 2001, Гвоздев, 2001, Рашкович и др., 2002, McPherson et al., 2003).

Прямые наблюдения таких процессов необходимы для дополнения существующих и выработки новых теоретических механизмов различных явлений роста кристаллов. Метод АСМ является на сегодняшний день единственной возможностью получить информацию о кристаллогенетических процессах, протекающих на поверхности в нано- и молекулярном масштабе.

Прямое слежение за процессами в элементарном масштабе имеет также значение для решения задач кристаллогенетического моделирования и промышленного получения на его основе необходимого качества 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 актуальной задаче 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).

Актуальными прямыми наблюдениями роста в наномасштабе являются и для генетической интерпретации ростового рельефа поверхности кристаллов минералов. Поверхности природных кристаллов сложны для исследования на таком уровне, а реконструкция условий их образования затруднена из-за множества факторов, которые необходимо учесть, включая сложный состав среды, механическое воздействие, РТ-условия и многое другое. Ростовый эксперимент призван установить влияние отдельных условий, чтобы в дальнейшем расширить возможности исследования с добавлением остальных факторов. В этом отношении интересной задачей является установление динамических и кинетических закономерностей движения элементарных слоев под влиянием различных механических факторов. При своем формировании кристаллы минералов контактируют друг с другом и с механическими примесями, упираются в стенки полостей, растрескиваются и подвергаются другому механическому влиянию. Если живые картины таких процессов в оптическом диапазоне хоть в какой-то мере известны исследователям, то в масштабе

элементарной ячейки проследить их редко кому удается (Elhadj et al., 2008, Zhong et al., 2018, Zareeipolgardani et al., 2019). Получение корректных АСМ-изображений для таких процессов, интерпретация обнаруженных явлений с учетом артефактов и расчет по данным АСМ различных кинетических параметров будут 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.

**Целью исследования** является 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.

#### **Задачи исследования:**

(1) Подбор модельных кристаллов, адаптация метода атомно-силовой микроскопии для визуализации и регистрации на наноуровне топографии их поверхности во время роста и растворения из растворов (*in-situ*). Проведение методических экспериментов с целью выяснения приборного влияния на поверхностные процессы для конкретного вещества.

(2) Экспериментальное моделирование с помощью атомно-силовой микроскопии влияния на поверхность кристалла в растворе различных механических факторов и получение адекватного отображения нано- и микроразмерных процессов в области царапин, трещин, на границе срастания индивидов, в области захвата крупных твердых примесей, в стесненных условиях, на поверхности разлома и др.

(3) Анализ экспериментов: установление особенностей зарегистрированных явлений, сравнение с литературными примерами, разработка механизмов явлений.

(4) Снятие с готовых изображений АСМ кинетических характеристик движения ступеней в количестве, достаточном для статистической обработки. Обработка данных и анализ экспериментов с учетом полученных результатов.

(5) Проведение *ex-situ* изучения элементарного рельефа ростовых граней природных кристаллов с опорой на результаты *in-situ* экспериментов.

(6) Изготовление видеофильмов на основе снимков АСМ для использования в образовательном процессе.

### **Научная новизна исследования**

(1) В каждом из представленных в работе экспериментов новизна определяется фактами регистрации конкретных наномасштабных явлений роста и растворения и последующей расшифровкой их механизмов. Некоторые явления зарегистрированы в наномасштабе впервые. Так, например, поэтапно снят процесс прорастания дислокации сквозь накрывшие ее массивные слои.

(2) Впервые проведены прямые АСМ-наблюдения послойных процессов на границе срастания индивидов, в области трещин и на сжатых с противоположных сторон гранях. Зарегистрировано возникновение разных типов дефектов при таких воздействиях, доказано их значительное влияние на морфологию поверхности, динамику и кинетику процессов в микро- и наномасштабе.

(3) Предложен трехстадийный механизм возникновения винтовой дислокации, инициированной внедренной частицей примеси, который заключается в релаксации напряжений вокруг частицы путем формирования одной или нескольких дислокаций еще до ее зарастания на первой стадии, присоединения к ним краевых дислокаций в момент зарастания на второй стадии, появлением результирующей дислокации и ее прорастанием сквозь накрывшие слои на третьей стадии.

(4) Для снятия координатных данных с изображений АСМ разработан авторский метод, полученные данные позволяют проводить масштабные кинетические расчеты. С их помощью установлено, что нанесение царапин провоцирует флуктуационно-диссипативную перестройку поверхности и возникновение автоколебаний скорости, в то время как поверхность, захватившая множество твердых частиц, напротив, характеризуется ровным характером скорости и малыми флуктуациями.

(5) Рост и растворение в наномасштабе, доказаны как необратимые процессы.

**Практическая значимость работы** определяется важностью полученной принципиально новой информации о микро- и нанопроцессах на растущих гранях кристаллов для управления процессами выращивания кристаллов и развития научной базы реконструкции процессов природного минералообразования. Понимание нано- и микроразмерных процессов роста кристаллов является важнейшим условием для установления фундаментальных закономерностей, дополнения и создания новых концепций образования кристаллов минералов, разработки технологий синтеза качественных бездефектных кристаллов для оптоэлектронной промышленности и фармацевтики.

Разработаны методики для определения с помощью АСМ влияния на поверхностные процессы: 1) кратковременного механического воздействия с образованием царапин; 2) крупных частиц примеси; 3) трещин; 4) соседних кристаллов в сростках; 5) сдавливания грани кристалла с разных сторон. Такие исследования могут способствовать разработке научных основ применения механических факторов для ускорения требуемой и подавления нежелательной кристаллизации в различных областях промышленности.

В практику ростовых экспериментов введен новый модельный объект – диоксидин, доступный и удобный в применении. Для него впервые получены значения растворимости при разных температурах, данные о вязкости его насыщенных и ненасыщенных растворов.

Примером прямого применения результатов исследования являются изготовленные по данным АСМ 9 цифровых видеофильмов, демонстрирующих различные явления роста кристаллов, которые используются в учебных программах в Сыктывкарском государственном университете. Видео доступны по ссылке и QR-коду:

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



**Объекты и методы исследования.** Атомно-силовая микроскопия — основной метод настоящей работы, все прямые наблюдения процессов роста и растворения проведены на модельных кристаллах диоксида (гидроксиметилхиноксалиндиоксида)  $C_{10}H_{10}N_2O_4$  с помощью атомно-силового микроскопа Ntegra Prima (НТ-МДТ, Россия). С его помощью также проведено изучение ростовых поверхностей природных кристаллов кварца, пирита, топаза, алабандина, циркона и фенакита, любезно предоставленных коллегами, которые перечислены в *Заключении* в разделе «*Благодарности*». Кроме АСМ, также применялись приборы, принадлежащие Центру коллективного пользования «Геонаука» (Сыктывкар), перечисленные в начале методической главы (стр. 32).

**Апробация работы.** Результаты по различным разделам работы докладывались лично автором на минералогических семинарах Сыктывкарского отделения РМО, на Геологических съездах Республики Коми 2009, 2014 и 2019 гг., на минералогических семинарах с международным участием, проходивших в Сыктывкаре в 2009, 2010, 2011, 2012 гг., минералогических семинарах с международным участием «Юшкинские чтения», проходивших в Сыктывкаре в 2013, 2016, 2018, 2022 гг., на 16-ой Международной конференции по Росту кристаллов в Пекине (2010), 22-ом Конгрессе Международного кристаллографического Союза в Мадриде (2011), Первой Европейской Минералогической конференции во Франкфурте-на-Майне (2012), 17-ой

Международной Конференции по росту кристаллов и эпитаксии в Варшаве (2014), Международном Конгрессе по Микроскопии в Манчестере (2014), Международной конференции «Федоровская сессия» и Годичных собраниях РМО в Санкт-Петербурге 2016, 2017 и 2023 гг., Международной конференции по сканирующей зондовой микроскопии в Екатеринбурге (2019), 18-м Российском Собрании по экспериментальной минералогии в Иркутске (2022), 13-й Всероссийской школе молодых ученых по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии в Черноголовке (2022), Всероссийском Семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ в Москве (2023) и 20-м Международном собрании по кристаллохимии и спектроскопии минералов в Санкт-Петербурге (2024).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 59 работ, в том числе монография, разделы в 6 коллективных монографиях (из них 4 на английском языке, входящие в базу Scopus), 17 статей в реферируемых научных журналах (15 статей из их числа в журналах из списка Scopus и Web of Science) и 35 публикации в российских и международных конференциях.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация содержит следующие разделы: «Введение»; «Глава 1. Дефект-стимулированный рост кристаллов и история его изучения с помощью АСМ»; «Глава 2. Методика экспериментов»; «Глава 3. Эксперименты *in-situ* с помощью АСМ», в которой представлены результаты более сорока экспериментов длительностью от 1.5 до 6 часов; «Глава 4. *Ex-situ* АСМ-изучение кристаллов минералов»; «Заключение» и «Список использованной литературы», включающий 199 источников, из них 34 отечественных и 165 на английском языке. Диссертация изложена на 247 страницах, иллюстрирована 2 таблицами и 132 рисунками.

**Личный вклад автора.** Автору принадлежит постановка задач, подбор модельных объектов, разработка методик и выполнение *in-situ* и *ex-situ* АСМ-экспериментов, сбор кинетических данных и их обработка, интерпретация

полученных результатов, изготовление видеофильмов. До 2021-го года эксперименты проводились в сопровождении оператора АСМ В. А. Радаева, в дальнейшем автор сам стал оператором АСМ.

### **Основные научные результаты:**

1. В работе существенно расширены возможности АСМ-исследования ростовых процессов, в том числе при моделировании влияния на них различных механических факторов и интерпретации наблюдаемых картин, подробно разобраны типы артефактов, проведена оценка приборного влияния на поверхностные процессы роста и растворения, разработаны методы вычисления кинетических характеристик по данным АСМ (Piskunova, Rakin, 2005 (P. e1662), Piskunova, Askhabov, 2007 (P. 1290-1292), Piskunova, 2010 (P. 198, 199), Пискунова, 2018 (С. 98, 99), Piskunova, 2024 b (P. 3, 4, 11)).

2. Впервые в наномасштабе зарегистрирован процесс прорастания (наследования) дислокации сквозь накрывшие ее массивные ростовые слои. Механизм этого явления заключается в передаче упругих напряжений в виде пластических деформаций (сдвига) в продолжении линии дислокации из глубины кристалла до ближайшей точки свободной поверхности и остановке в этой точке малого сегмента ступени, которая заворачиваясь вокруг данной точки, образует новый винтовой холмик. Показано, что винтовая дислокация не может образоваться с поверхности кристалла в результате несовпадения плоских сеток при встречном движении ступеней разной высоты или провисания (Пискунова, 2023 (С. 86), Piskunova, 2023 (P. 5)).

3. 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. Доказано, что технически, во время роста вещество не всегда встраивается именно в те места на поверхности, откуда оно уходило при растворении, что связано с наличием и типом дефектов (Piskunova, 2024 b (P. 5, 7)).

4. Рост и растворение в кинетическом режиме, как по динамике, так и по кинетике доказаны как необратимые процессы в наномасштабе. При плавном переходе от растворения к росту установлена полная обратная несимметричность как тангенциальной, так и нормальной скорости на одних и тех же мономолекулярных ступенях. Рост и растворение также и по характеру флуктуаций скорости не являются обратно симметричными друг другу процессами, соответственно система не вернется в исходное состояние, если запустить процессы в обратном направлении, что означает необратимость роста и растворения в наномасштабе (Piskunova, 2024 b (P. 9, 10)).

5. Установлено, что направленное воздействие на поверхность кристалла иглы АСМ с силой  $\sim 10^{-7} - 10^{-6}$  Н вызывает в слегка пересыщенном растворе диоксида азота возникновение канав-царапин шириной до 1 микрометра, за которые ответственны созданные иглой точечные дефекты. Избирательное растворение по направлению движения иглы в недосыщенном растворе, а также потеря морфологической устойчивости поверхности и акты растворения вдали от зоны контакта в пересыщенном растворе, указывают на то, что сдвиговые напряжения от иглы спровоцировали появление краевых дефектов (Пискунова, Асхабов, 2017 (С. 165-167), Piskunova, 2021 (P.3, 7, 8)).

6. Кинетические расчеты для эксперимента по росту дислокационного холмика, показали, что нанесение царапин на его вершину спровоцировало флуктуационно-диссипативную перестройку поверхности и возникновение автоколебаний скорости ступеней (Piskunova, 2021 (P. 9, 10), Пискунова, 2022 (С. 123, 124)).

7. В АСМ-эксперименте по захвату твердых инородных частиц растущим кристаллом на наноуровне зарегистрирован процесс формирования винтовой дислокации, инициированный частицей примеси. Для теоретического объяснения процесса предложен трехстадийный механизм, который заключается в релаксации напряжений вокруг примесной частицы путем формирования одной или нескольких дислокаций еще до ее зарастания на первой стадии, присоединения к ним краевых дислокаций в момент зарастания на второй стадии, появлением

результатирующей дислокации и ее проращением после герметизации полости с частицей на третьей стадии (Пискунова, 2023 (С. 93)). Показано, что захват большого количества твердых частиц не вызвал скачков скорости ступеней на участке сканирования или увеличения флуктуаций скорости. Предложенный механизм позволяет объяснить парадоксально слабую дефектность поверхности и всего кристалла при значительном количестве захваченных твердых примесей (Piskunova, 2023 (P. 6-8)).

8. В экспериментах по росту на специально созданной трещине, ее граница является препятствием для прохождения ступеней, причиной чего служат возникшие вдоль границы винтовые дислокации. С помощью АСМ зарегистрировано возникновение винтовых дислокаций вдоль границы между кристаллами в сростке, обусловленное взаимным давлением кристаллов. Грань кристалла, стесненная с двух сторон, обнаруживает выделенное направление движения ступеней, как при растворении, так и при росте и это направление совпадает с направлением сдавливания. Вдоль направления сдавливания зарегистрировано возникновение краевых дислокаций. Таким образом, специальное механическое воздействие на поверхность кристалла в растворе сопровождается возникновением новых точечных, линейных и трехмерных дефектов структуры, которые начинают значительно влиять на морфологию поверхности в микро- и наномасштабе, а также на динамику и кинетику процессов кристаллизации (Пискунова, Асхабов, 2017 (С.165-167), Piskunova, 2024 а (P. 637-646)).

9. При изучении *ex-situ* с помощью АСМ ростовых граней нескольких природных кристаллов, для кристаллов разного генезиса обнаружены одинаковые и схожие с наблюдаемыми в модельных экспериментах свидетельства дефект-стимулированного роста и растворения в нано- и микромасштабе. К ним относятся ступени роста, в том числе элементарные, дислокационные спиральные холмики и ямки растворения на дефектах (Трейвус, Пискунова и др., 2011 б (С. 62, 63), Сокерина, Пискунова, 2011 (С. 183, 184), Сокерина и др., 2013 (С. 96, 97),

Машина и др. 2015 (С. 115-117), Перовский, Пискунова, 2017, (С.7-9), Пискунова, 2020 (С. 32), Пискунова, 2023 (С. 84), Piskunova, 2024 a (P. 634-636)).

### **Защищаемые положения:**

1. Влияние механических факторов во время роста и растворения кристаллов в микро- и наномасштабе выражается в формировании различных типов дефектов структуры, которые препятствуют продвижению слоев, транслируются через макрослои, инициируют колебания скорости, стимулируют появление микроразмерных ямок как во время растворения, так и во время роста, ведут к потере морфологической устойчивости грани вдали от точки прямого механического контакта.

2. Возникновение винтовой дислокации при захвате кристаллом твердой примеси обусловлено релаксацией напряжений вокруг примесной частицы путем создания дислокаций еще до герметизации полости с частицей и проращением результирующей дислокации после полного захвата частицы. Проращение предполагает пластическую передачу напряжения через накрывшие слои, остановку поверхностных ступеней в напряженной точке и закручивания ступеней вокруг этой точки в винтовой холмик.

3. Массив координатных значений, измеряемых на последовательных АСМ-изображениях реального ростового эксперимента, является источником информации о кинетических и динамических закономерностях послойного (дислокационного) роста кристаллов, и поведении системы в целом на временной шкале, позволяет свидетельствовать для одних систем о самоорганизационных процессах, в противопоставление другим системам, имеющим ровный характер скорости и малые флуктуации.

4. Кинетические параметры и динамика непрерывного перехода от растворения к росту через точку насыщения на одних и тех же мономолекулярных ступенях свидетельствует о том, что рост и растворение в кинетическом режиме являются необратимыми процессами в наномасштабе.

## Глава 1. Дефект-стимулированный рост кристаллов и история его изучения с помощью АСМ

### 1.1 Дефекты. Послойный рост и растворение в области дефектов

Дефекты, связанные с поверхностью кристалла определяют, как будет расти или растворяться эта поверхность, особенно в слабо пересыщенных и слегка недосыщенных растворах. В таких растворах поверхность нарастает послойным механизмом. Нормальный рост, когда поверхность нарастает в каждой своей точке, в работе не наблюдался. Послойный рост представляет собой последовательное отложение элементарных или макрослоев вещества, при котором ростовые ступени распространяются от центров роста (рисунок 1.1).

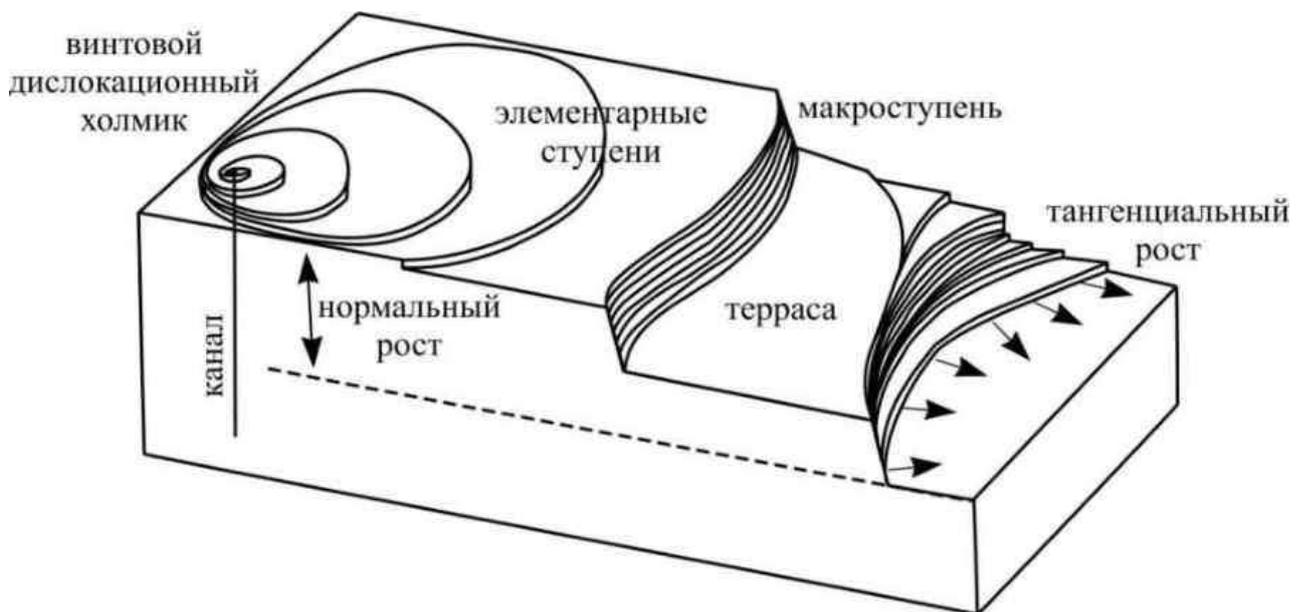


Рисунок 1.1 – Тангенциальный и нормальный рост на кристаллической поверхности

В качестве последних могут выступать выходы на поверхность винтовых дислокаций или двумерные зародыши. Вероятность возникновения двумерных зародышей при пересыщениях ниже 50% мала, тогда как реальные кристаллы

растут с наблюдаемыми скоростями при пересыщениях 1% и ниже. При таких пересыщениях послойный рост имеет исключительно дислокационную природу (рисунок 1.1). Конец ступени в точке выхода дислокации неподвижен, по мере роста ступень сворачивается вокруг этой точки и принимает форму спирали. Из центра спирали постоянно испускаются новые витки, формируя холмик.

Если на грани обнаруживаются элементарные ступени (равные диаметру мельчайшей для данного вещества строительной единицы, либо одному из параметров кристаллической решетки, либо размеру кластера) или макроступени, значит на этой грани должен находиться источник этих ступеней – выход дислокации. Края элементарных ступеней (особенно изломы) являются местом преимущественного присоединения строительных единиц. Чем более закруглена ступень, тем больше изломов она содержит. При малых пересыщениях строительные единицы не присоединяются на террасы между ступенями. Продвижение края ступеней вдоль по грани называют тангенциальным ростом, общий прирост грани вверх – нормальным ростом.

Считается, что из экспериментаторов первым догадку о том, что рост поверхности должен происходить на ступенях винтовых холмиков, высказал английский кристаллограф Фредерик Чарльз Франк в 1949 году. Однако Георгий Глебович Леммлейн еще в 1945 в *Вестнике АН СССР* (№4, с. 119) опираясь на интерферометрические наблюдения, описал обнаруженные «спиральные наслоения», как «первичную форму роста грани». В 1951-м году в журнале *Philosophical Transactions A* Бартоном, Кабрерой и Франком была представлена известная дислокационная теория роста.

Винтовые дислокации, как и краевые, являются линейными (одномерными) дефектам структуры кристалла. К двумерным дефектам относят границы двойников, и сама по себе поверхность кристалла является таким дефектом. Газовые, газовой-жидкие и твердые включения 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 (рисунок 1.2).

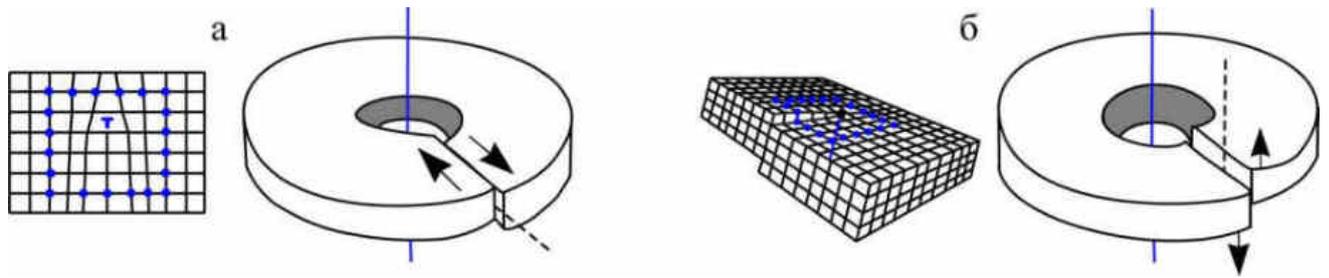


Рисунок 1.2 – Краевая (а) и винтовая (б) дислокации как дефекты в структуре кристалла

За появление краевых и винтовых дислокаций отвечают пластические деформации, в том числе происходящие в результате механических воздействий, рассмотренных в работе. 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 от таких включений могут сформироваться винтовые дислокации. В области напряжений химический потенциал для присоединения вещества повышен.

### *Присоединение вещества на дефектах*

Химический потенциал является адиабатической энергией добавления одной частицы в систему без совершения работы и ассоциируется с готовностью вещества к переходу из одного состояния в другое. В области точечного дефекта, краевой дислокации, как и 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 рисунке 1.3), такую повышенную энергию также приобретают частицы вдоль линии или плоскости сдвига, она даже больше, чем у поверхностных, так как вдоль линии дислокации напряжения могут распространяться на несколько слоев. Равнодействующая сил, оказывающих влияние на молекулу в поверхностном слое («2» и вдоль дислокации «3» на рисунке 1.3) направлена внутрь, а взаимодействие молекул с соседями в объёме («1») примерно равноценно. Но самую большую энергию, по тем же причинам, имеют частицы расположенные вдоль линии (или плоскости) дислокации у самой поверхности («4» на рисунке 1.3).

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

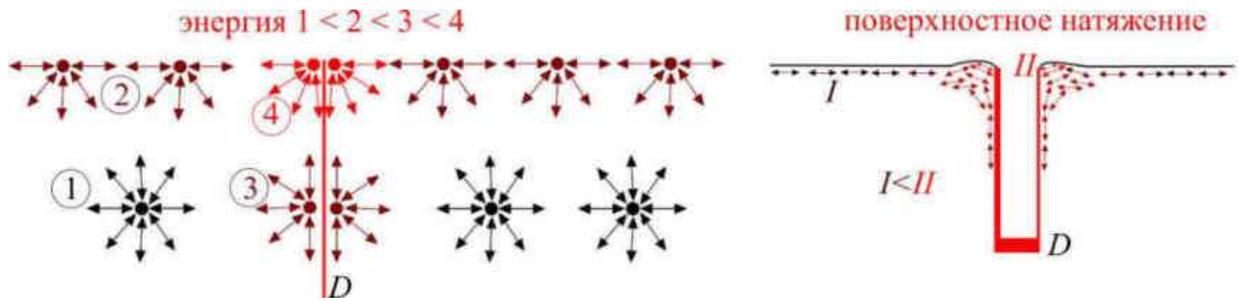


Рисунок 1.3 – Повышенная поверхностная энергия частиц (слева) и повышенное поверхностное натяжение (справа) на выходе дислокации ( $D$ ), препятствующее увеличению межфазной поверхности, то есть присоединению вещества к точке выхода дислокации во время роста

Таким образом, при росте встраивания вещества точно в область дефекта не происходит, но отрыв вещества при растворении, наоборот, начинается именно с дефектов. Образование ямок травления в этих местах разрушает поле напряжений, высвобождая энергию упругого искажения.

### *Отрыв вещества в области дефектов*

Работа образования полых зародышей растворения на дислокации  $\Delta G_{real}$  и работа на идеальной ненарушенной поверхности  $\Delta G_{ideal}$  связаны следующим выражением (Heiman, 1975):

$$\Delta G_{real} = \Delta G_{ideal} \sqrt{1 - \xi}, \quad (1.1)$$

то есть  $\Delta G_{real}$  ровно на множитель  $\sqrt{1 - \xi}$  меньше, чем на совершенной поверхности. Здесь параметр  $\xi$  равен:

$$\xi = \frac{Gb^2 h^2}{2\pi^2 \rho^2 \Omega} \Delta g \quad (1.2)$$

где  $G$  – модуль сдвига дислокации,  $\rho$  – удельная свободная реберная энергия,  $h$  и  $r$  – глубина и радиус полого зародыша,  $b$  – вектор Бюргерса дислокации,  $\Delta g$  – изменение свободной энтальпии при растворении, равное  $kT \ln \left( \frac{c_0}{c} \right)$  плюс

член, отвечающий за деформацию решетки, зависящий от рода дислокации,  $T$  – температура,  $k$  – универсальная Больцмана,  $C$  и  $C_0$  – концентрация раствора возле дефекта и равновесная, и  $\Omega$  – атомный объем.

Для краевой и винтовой дислокаций несколько отличается множитель  $\Delta g$  (изменение свободной энтальпии при растворении), но общий принцип остается неизменным. При малейшем уменьшении концентрации  $C$  растворение на дефектах быстро становится преобладающим и интенсивным, так как  $\xi$  пропорционально  $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ . Графически, работа, которую необходимо совершить, чтобы создать полый зародыш растворения на идеальной поверхности и на выходе дислокации, отображена на рисунке 1.4.

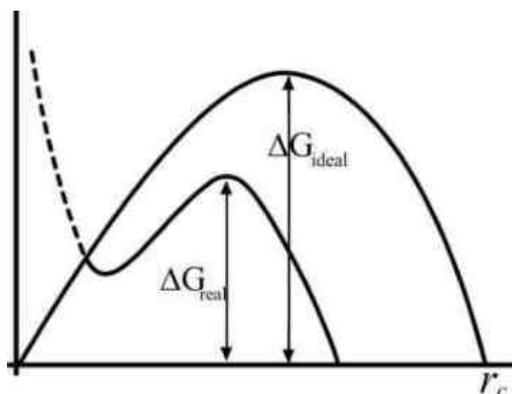


Рисунок 1.4 – Работа образования полого зародыша на дислокации  $\Delta G_{real}$  меньше такой работы на идеальной ненарушенной поверхности  $\Delta G_{ideal}$  (по Johnston, 1962), что делает преимущественным растворение в области дефектов, выходящих на поверхность

## 1.2 Атомно-силовая микроскопия роста кристаллов: новые возможности

До восьмидесятых годов прошлого века большинство ростовых наблюдений проводилось с помощью оптических методов, 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

кристалла, точность составляла  $\approx 3$  мкм. Разрешающая способность Фурье-спектроскопии в ближней инфракрасной области составляла до 25 мкм (Майар, 1972), такие установки позволяли также проводить исследования в жидкости, но при этом разрешение существенно снижалось. Для прямых наблюдений роста иногда использовались одновременно высокотемпературный оптический микроскоп и *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 определяется разрешением фотопластинок или систем регистрации изображения и находится в интервале 1–50 мкм. (Chirawa, 1974; Smolski et al., 1979; Чернов и др., 1980 а). Для прямых наблюдений с успехом применялся также *in-situ* интерференционный микроскоп (Rashkovich, Kronskey, 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, но не позволял детализировать дислокационные источники.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) совершила значительный прорыв в феноменологической регистрации процессов роста кристаллов в микро-, нано- и даже атомном масштабе. В 1993 году 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 году Джиоконди с соавторами (Giocondi et al., 1996) показали, что рост поверхности кристаллов  $6\text{H} - \text{SiC}$  из газовой фазы происходит по спиральному механизму.

Де Йорео с соавторами провели АСМ-измерения скоростей на грани (101) KDP в малом интервале пересыщений раствора, им впервые удалось визуализировать теоретически предсказанные каналы винтовых дислокаций шириной единицы и первые десятки нанометров (De Yoreo et al., 1997a). В том же

году Хонг с соавторами (Qi 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 году вышла первая публикация Л.Н. Рашковича в соавторстве с Де Йорео (De Yoreo et al., 1997б), после которой АСМ появился в Московском государственном университете.

В начале 1998 года 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 предсказывается теорией Хартмана о периодических цепочках связей (ПЦС) (Леммлейн, 1973). Авторами было прослежено двумерное зародышеобразование и показана зависимость направления движения ступеней и ориентации двумерных островков от определенного кристаллографического направления.

Дальнейшие исследования Пина и соавторов (Pina et al., 1998б) обнаружили некоторые ограничения теорий периодических цепочек связи и Бартона-Кабреры-Франка. Далее Тенг с соавторами (Teng et al., 1998) исследовали поверхность растущего кальцита в проточном растворе, зависимость скорости ступеней от их длины, и зависимость критической длины ступеней от пересыщения. Они установили влияние добавки в раствор аспарагиновой кислоты на морфологию и энергию поверхности. Ими отмечалось, что с добавлением кислоты холмик становился несимметричным, углы ступеней сильно скруглялись, а ширина террас становилась меньше.

В конце 1999 года Лэнд, Де Йорео и Мартин продемонстрировали структуру дислокационных холмиков и динамику ступеней в зависимости от пересыщения на гранях KDP, а также влияние примесей на генерацию и движение ступеней (Land et al., 1999).

В 1998 году вышла первая полностью российская публикация на английском

языке Л. Н. Рашковича, Н.В. Гвоздева и И. В. Яминского по АСМ-росту кристаллов (Rashkovich и др., 1998). Авторы описали распространение элементарных слоев по грани (010) ромбического кристалла лизоцима, снятых с молекулярным разрешением.

В 2000 году группа П. Векилова (Yau et al., 2000), не только добилась молекулярного разрешения на кристалле апоферритина, но и зарегистрировала поэтапно процесс встраивания молекулы в изломы ступеней. Специальным манипулятором ими была внедрена инородная молекула, и таким образом создан точечный дефект в решетке апоферритина. По данным АСМ ими рассчитывались флуктуации скорости (Vekilov, Alexander, 2000).

В это же время изучался 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 NaCl и NaF 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 году 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 нарастают по закону  $t^{1/4}$  (где  $t$  – время), а не  $t^{1/2}$ , как для одной диффундирующей частицы. Авторами установлено, что на грани призмы флуктуации при растворении больше, чем при росте (Рашкович и др., 2000).

Чуть позже Бартельт с соавторами (Bartelt et al., 2001) изучили поверхностную динамику при росте KDP из раствора, а кроме него кальцита, брушита, протеинов и вирусов. Неожиданным результатом ими отмечено восстановление грани в «мертвой зоне» с увеличением пересыщения не посредством движения элементарных ступеней (как предсказано моделями Кабреры-Вермилия), а движением макроступеней (объединением сотен

элементарных ступеней) и суперступеней (объединением тысяч элементарных ступеней).

Для таких кристаллов как инсулин и канавалин в растворе также было быстро 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).

Сильникова М.И. и Гвоздев Н. В. в 2001 году исследовали морфологию и кинетику роста лизоцима. Они показали, что принципиальных различий между механизмом роста в растворе кристаллов лизоцима и кристаллов низкомолекулярных соединений нет – те и другие растут по слоисто-спиральному механизму (Сильникова, Гвоздев, 2001).

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 показано, что грань растет по дислокационному механизму, а флуктуации скорости 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; Friddle et al., 2011).

Выводы и полученные закономерности подтверждались также на неорганических веществах, в частности аналогах природных кристаллов, что 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, брусит, 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). Патрисия Дав стала одним из пионеров этого направления (Dove, Platt, 1996), ее группа и сегодня продолжает такие

исследования. Крупный обзор по теме АСМ-сканирования минеральных поверхностей сделан в работе (Jupille, 2014).

Изучение растущих кристаллов с помощью АСМ показало, что кристаллизующиеся из растворов до 40 °С органические и неорганические, с любым типом связей – ионные, ковалентные или молекулярные кристаллы растут за счет винтовых дислокаций (рисунок 1.5), полигонизация ступеней которых зависит от степени пересыщения и сингонии (De Ng et al., 1997; Yoreo et al., 2001; McPherson et al., 2003; Shōâèè et al., 2008; Karino et al., 2008; Pers et al., 2016; Wenge et al., 2017; Putnis et al., 2021).

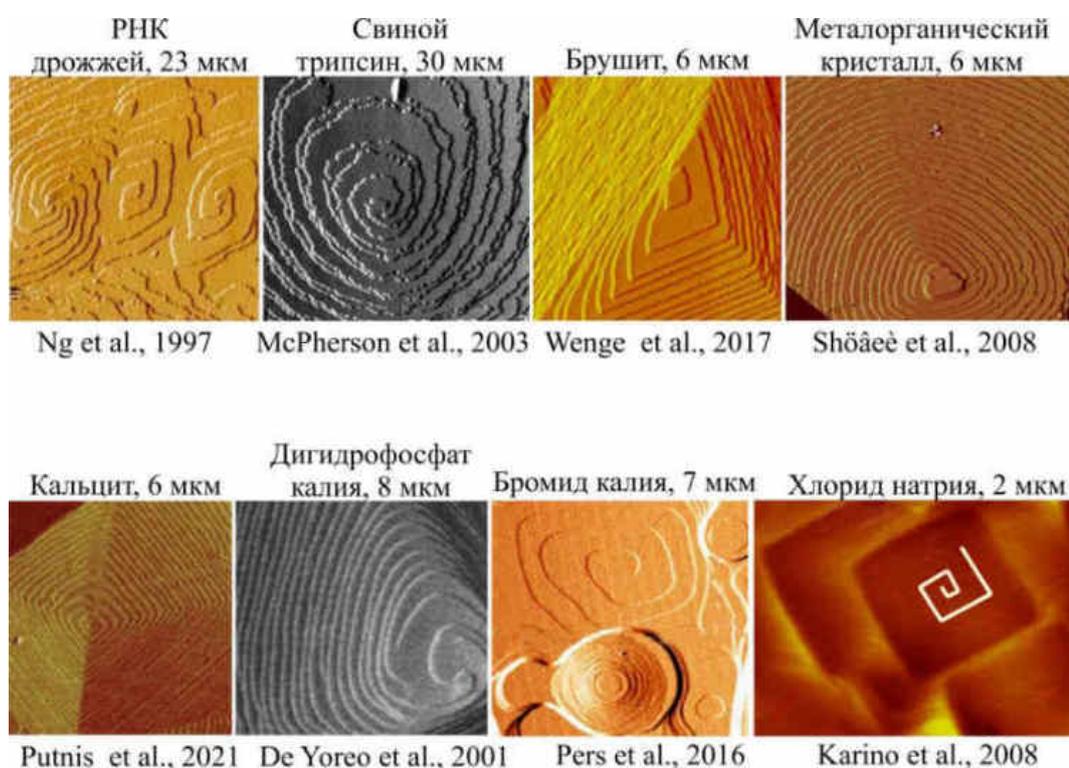


Рисунок 1.5 – АСМ-изображения винтовых дислокаций на разных типах кристаллов (литературные данные). Для каждого изображения отмечена ширина окна сканирования

В России ростовые эксперименты с помощью атомно-силовой микроскопии в растворе проводились в МГУ, в СПбГУ и в Сыктывкарском Институте геологии (Piskunova, 2005, 2007, 2010). Как показано выше, самые крупные 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 Гвоздевым Н.В. (Гвоздев, 2001) и Петровой Е.В. (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 в сотрудничестве с Институтом кристаллографии (Voloshin et al., 2003) и зарубежными исследователями (Woensdregt, Glikin, 2005).

### **1.3 Атомно-силовая микроскопия роста кристаллов сегодня**

АСМ-эксперименты сегодня 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). Есть АСМ-данные о влиянии на рост кристаллов льда блокирующих белков, что частично объяснило механизм выживания организмов во льдах (Chasnitsky, 2023). В области минералогии продолжаются эксперименты по растворению (Liu, 2023), в том числе растворению кальцита для объяснения этого одного из самых важных процессов постростового преобразования минералов (Gershonowitz, 2019; Miyata et al., 2022; Cho et al., 2021). 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<sub>2</sub> (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, 2023). В 2024 году 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 их состоянию 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 фундаментальных особенно выделяются исследования, 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.

В России сегодня основной упор делается на *ex-situ* АСМ-изучение различных свойств поверхности твердых тел для решения проблем микро- и ультрамалого масштаба организации вещества – в основном для создания эффективных ферроэлектрических композиций и для биологического/медицинского применения.

## 1.4 История изучения с помощью АСМ вопроса обратимости роста-растворения и влияния механического воздействия на рост кристаллов

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 в основном результаты *ex-situ* АСМ-сканирования (Pramanick et al., 2009). Точно так же, влияние пластических деформаций, вытягивающих напряжений и сдавливаний, 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 другим методам приведены в соответствующих разделах работы. Ниже дается литературный обзор по АСМ-публикациям в области трех экспериментальных задач, отраженных в основных защищаемых положениях.

### *Царапины*

Впервые воздействие иглой АСМ на поверхность растущего кристалла провели 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 работе (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.

### *Примесные частицы*

Существует достаточно примеров АСМ-изучения добавки примесного раствора в основной раствор. Так в работе Макферсона и Кузнецова (McPherson, Kuznetsov, 2014) показано влияние таких примесей на рост лизоцима, канавалина и других кристаллов. Кроме них влияние добавленных в раствор ионов примесей на динамику поверхностных процессов изучались в работах (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 отмечают остановку ступеней при малых пересыщениях, кинетическую анизотропию и нелинейную кинетику ступеней, что согласуется с теоретическими данными (Lee-Thorp et al., 2017). Известны также эксперименты по добавлению в раствор органических примесей (Nakada et al., 1999; Hendley et al., 2018). Группа П. Векилова в 2000 году (Yau et al., 2000) с помощью манипулятора внедрила частицу, создав точечный дефект в решетке апоферритина и проследив его зарастание.

Когда частицы не зафиксированы, они могут перемещаться с помощью иглы АСМ; а вхождение частиц в кристалл можно идентифицировать по долго не зарастающим отверстиям над ними (Poornachary et al., 2008).

Некоторые авторы 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`se et al., 2019).

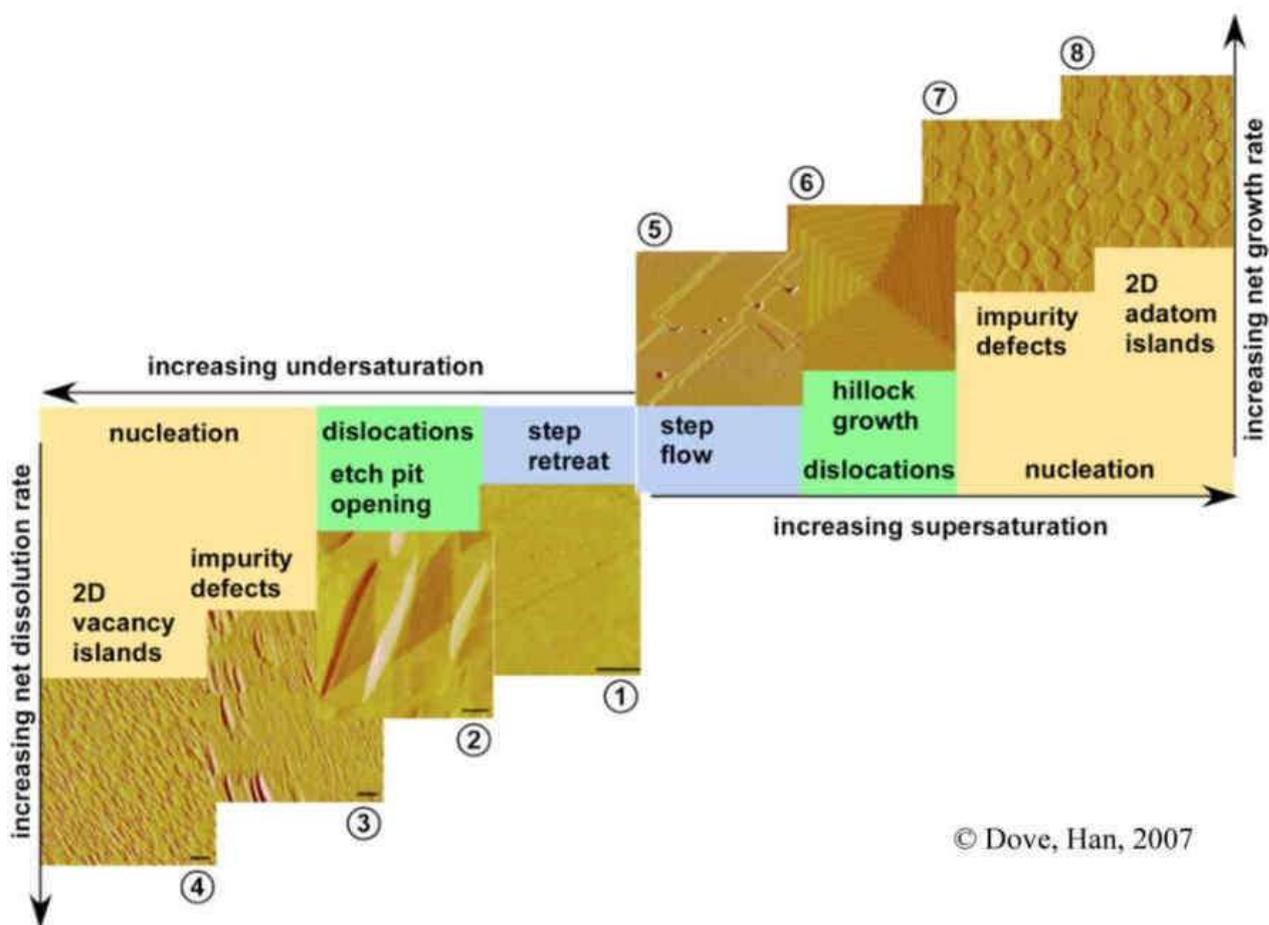
В это же время примеров изучения с помощью АСМ внедрения крупных механических частиц очень мало. Макферсон и Кузнецов в той же работе (McPherson, Kuznetsov, 2014) показали внедрение аффинных кристаллов, которые благодаря своему сродству вросли в кристалл, не образуя дефектов. Сам Макферсон еще в 1995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

Наконец, в 2017 году была опубликована статья о внедрении пирита 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 об общей симметричности и обратимости процессов роста и растворения вытекает из общности физических закономерностей, лежащих в основе этих двух аспектов кристаллизации. Появление АСМ должно было помочь в решении вопроса об обратимости, поскольку в АСМ можно проследить растворение и затем рост на одних и тех же ступенях одного и того же дислокационного холмика. Выше уже отмечалось, что в 2000 году Л.Н. Рашкович с соавторами показали, что при переходе рост-растворение на грани призмы KDP флуктуации при растворении были больше, чем при росте. Но большинство авторов АСМ-публикаций, скорее подтверждают обратимость роста и растворения. Например, Бозе (Bose, 2008) говорит об обратимом механизме адсорбции, контролирующем растворение барита. Пина (Pina, 2009) сравнил кинетику ступеней в растворе вблизи точки насыщения ангидрита и утверждает,

что механизмы ступенчатого растворения и роста практически одинаковы. Но самое большое внимание этому вопросу уделила Дав с соавторами, настаивая на том, что, аналогично росту, выделение вещества в раствор происходит со скоростью, которая определяется преодолением энергетических барьеров с образованием полых зародышей на дислокационных дефектах или зарождением двумерных вакансионных островков на примесях. В работах (Dove et al., 2005, Dove, Han, 2007) они экспериментировали с растворением кварца и кальцита, а затем сопоставили результаты с опубликованными данными о росте и растворении полевого шпата и каолинита. По их данным рост и растворение являются аналогичными, но обратными процессами и в зависимости от факторов, контролирующих их механизмы, каждая стадия роста и растворения дает одинаковую наномасштабную картину (рисунок 1.6).



© Dove, Han, 2007

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

## 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, кроме него в качестве вспомогательных использованы следующие приборы:

1. Дифрактометр Shimadzu XRD-6000, излучение –  $CuK\alpha$ , внутренний стандарт –  $Si$  (оператор – Ю. С. Симакова).
2. 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.
3. Спектрометр комбинационного рассеяния света (модификация спектрометра ДФС-24, Ломо, Россия), оператор – А. А. Кряжев. Полуширина аппаратной функции не более  $1\text{ см}^{-1}$ , 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.
4. Оптический микроскоп Nikon Eclipse E400 с флуоресценцией.
5. Сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega 3 (Чехия). Элементный анализ производился энергодисперсионным детектором X-Max (площадь  $50\text{ мм}^2$ ) (Oxford Diffraction). Оператор – А. А. Кряжев.

6. Сканирующий электронный микроскоп Axia ChemiSEM (ThermoFisher Scientific, США). Оператор – В. А. Радаев.

7. Весы аналитические SHINKO VIBRA HT-224RCE (Япония), точность 0.0001 г, размер платформы 80 мм, встроенная калибровка.

8. Вакуумный сушильный шкаф JAVOS VS-10.

Приборы и оборудование принадлежат Центру коллективного пользования «Геонаука» (Институт геологии, Сыктывкар).

### *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 (рисунок 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, она в свою очередь, для поддержания постоянной силы взаимодействия, подает пьезосканеру сигнал, к примеру, приподнять иглу, наткнувшуюся на возвышение. При отталкивании (в контактном режиме), если расстояние от поверхности изменилось на величину  $x$ , то соответствующая сила изменилась не обратно пропорционально, а обратно пропорционально  $x$  в степени  $n$ , где  $n$  больше двух, что и дает АСМ такую чувствительность в нормальном направлении. Поэтому

реальная разрешающая способность АСМ в растворе в латеральной плоскости— первые единицы нанометров, а по нормали можно надежно регистрировать высоту молекулы.

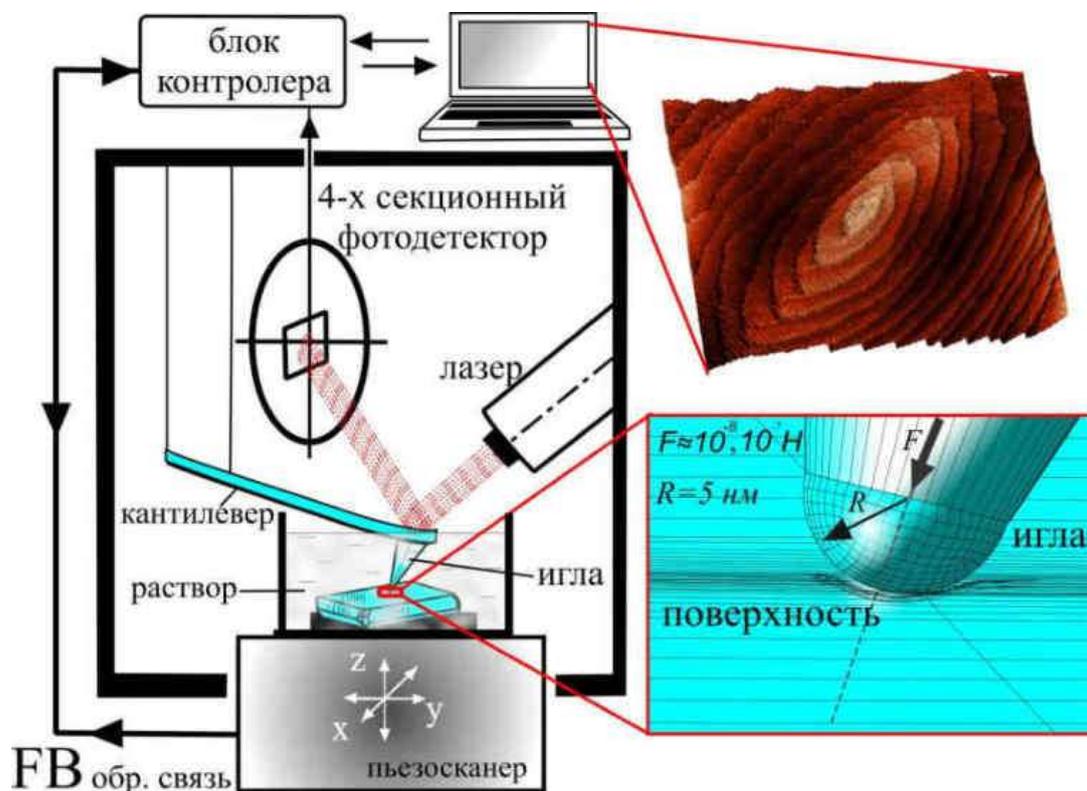


Рисунок 2.1 – Принцип атомно-силовой микроскопии

Сканирование осуществляется образцом под иглой, но физически это все же выглядит как «пробегание» иглой строчка за строчкой квадратной площадки на поверхности. 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. Таким образом, формируется изображение рельефа поверхности, схожее с оптическим.



В *контактном* режиме, известном иначе 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 растворах были получены в контактном режиме.

## 2.2 Материалы



Все *in-situ* эксперименты в работе проведены на растворах и кристаллах диоксида (гидроксиметилхиноксилдиоксида,  $C_{10}H_{10}N_2O_4$ ), который впервые введен автором в практику ростовых исследований (Пискунова, 2011).

Другие объекты, которые были изучены с помощью *ex-situ* АСМ представлены 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 хиноксалина, разработанных в результате фундаментальных поисковых исследований в период с 1960 по 1980 гг. 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:  $a = 8.795$ ,  $b = 15.745$ ,  $c = 7.994 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.29^\circ$ ,  $V = 1081.58 \text{ \AA}^3$  (по нашим данным). Его кристаллическая структура (рисунок 2.2) включена коллективом Дворянцевой Г.Г. в Кембриджскую структурную базу данных SOKGAA. Молекула диоксидина (1,4-ди-N-окись 2,3-бис (оксиметил) хиноксалин) представляет собой син-изомер (рисунок 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 гидроксильных 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 (рисунок 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 Н-связи с атомом кислорода группы N(1)–O(1). Таким образом, гидроксильный атом водорода оксиметильной группы при C(1) участвует в образовании несимметричной вилочной Н-связи. В ней участвует и гидроксильный атом водорода оксиметильной группы при C(2), образующий кроме указанной внутримолекулярной Н-связи еще межмолекулярную Н-связь O(4)H с атомом кислорода O(2) другой молекулы (нижнее изображение рисунка 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. Вторым атомом водорода молекулы воды образует Н-связь с O(1) другой молекулы.

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

В цепях кроме Н-связывания через молекулы воды между молекулами диоксидина осуществляется стэкинг-взаимодействие с расстояниями 3.3 и 3.7 Å между плоскостями расположенных антипараллельно хиноксалиновых ядер (рисунок 2.2 (д)). Молекулы диоксидина и кристаллизационной воды, относящиеся к различным слоям (010) образуют в кристалле трехмерный каркас.

С помощью АСМ на диоксидине наблюдались интересные явления послойного роста наименьших элементарных слоев. Например, на грани (010) они составляли в среднем 3.5 Å (рисунок 2.3). Измерение такой малой высоты из-за артефактов изображения имеет невысокую точность, составляющую 0.5 Å. Таким образом значение высоты ступени на грани (010), равное  $3.5 \pm 0.5$  Å и равное одному из размеров молекулы диоксидина, в дальнейшем, позволяет называть эти ступени *мономолекулярными*.

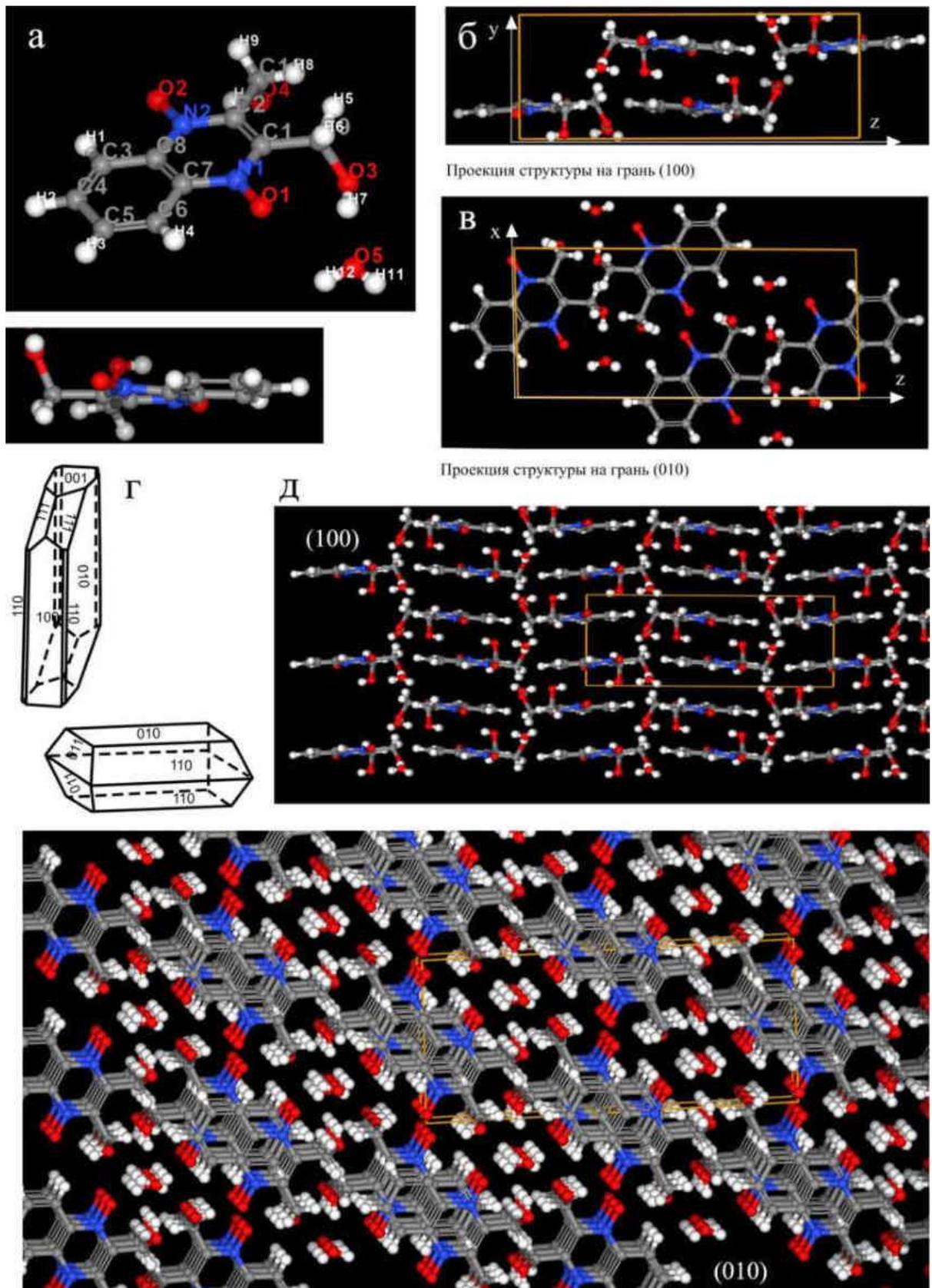


Рисунок 2.2 – Структура кристалла диоксидина (1,4-ди-N-окись 2,3-бис (оксиметил) хиноксалина)  $C_{10}H_{10}N_2O_4$ , изображения Cambridge Crystallographic Data Centre, (г) – габитус кристаллов диоксидина

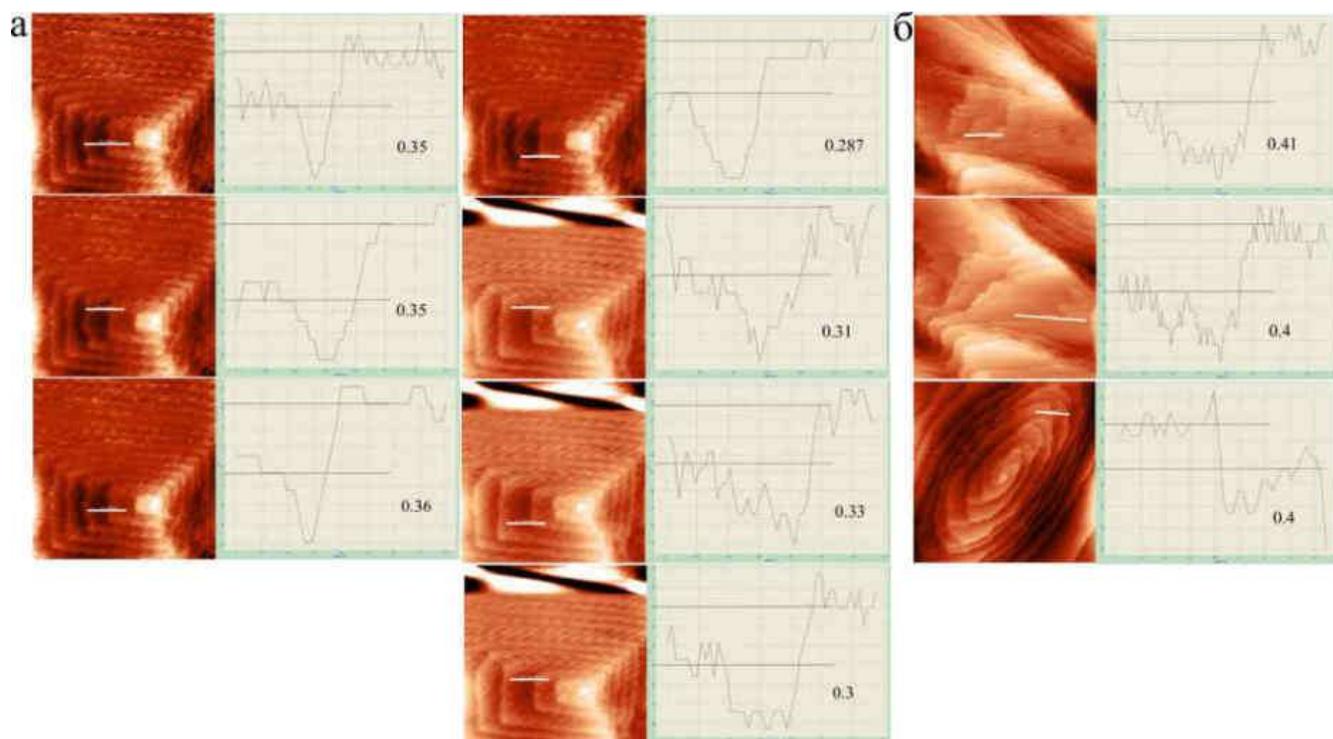


Рисунок 2.3 – Замеры высоты в нанометрах элементарных ступеней на грани (010): (а) – на одной ступени в разное время одного эксперимента, (б) – в двух других экспериментах

### 2.2.2 Растворы для экспериментов

Выбор диоксида 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 диоксида до сих пор недоступны, однако в медицинской литературе и в патентах повсеместно отмечается, что диоксид малорастворимое вещество. Возможно, единственным источником данных по растворимости можно считать работу (Kustov, Smirnova, 2017). В ней приведено значение 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 °С, 24 °С и 18.6 °С, то есть в диапазоне условий 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 сушился в вакуумном сушильном шкафу. Высушивание проводилось при 75 °С в течении 12 часов, затем еще 4 часа температура повышалась, для извлечения капиллярной воды. Вес определялся с точностью до 4-го знака. Растворимость диоксидина для 35 °С составила 1.69 грамм на 100 грамм воды, для 24 °С – 1.13 г/100 г. H<sub>2</sub>O, а для температуры 18.6 °С – 0.87 г/100 г. H<sub>2</sub>O (рисунок 2.4). Для сравнения растворимость KDP при таких температурах в 22 раза выше, а NaCl и KCl почти в 30 раз выше.

Если концентрация аптечных растворов составляет 10 мг/мл, то ниже 20 °С в ампулах должны выпадать кристаллы. Этого не происходит, потому что старт зародышеобразования кристаллогидратов 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 разная – 0.55, 0.87, 0.89 и 0.82 г/100 г. H<sub>2</sub>O соответственно. Сухие кристаллы диоксидина, выдержанные в сушильном шкафу, в течение 12 часов из 40 грамм своего веса потеряли еще 0.42 грамма, 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.

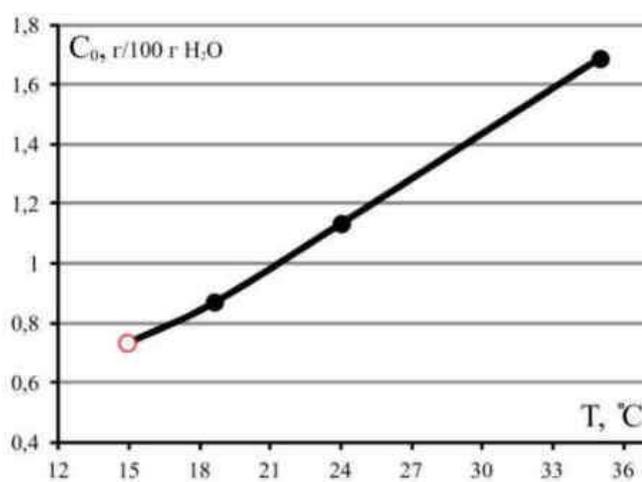
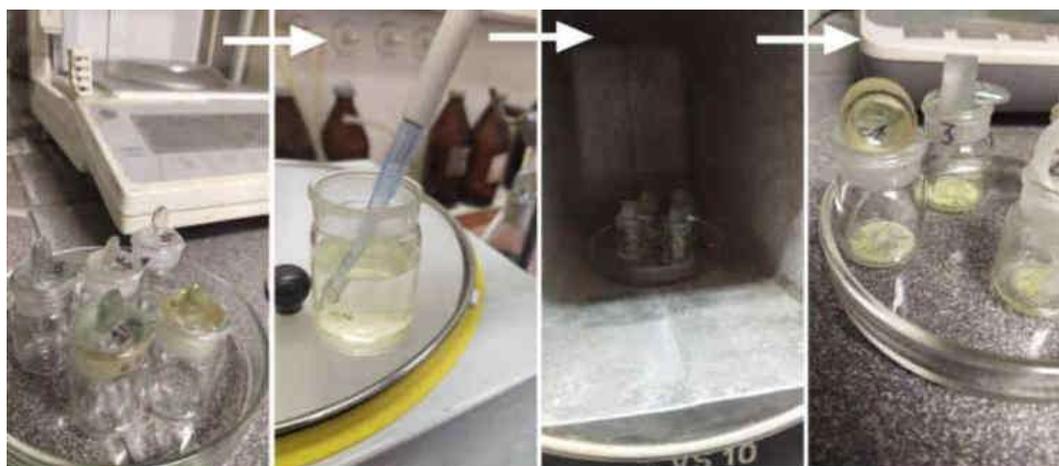


Рисунок 2.4 – Кривая растворимости диоксидина  $C_{10}H_{10}N_2O_4$  в воде по данным высушивания до постоянного веса в течение 16 часов. Точка «15.15 °C» соответствует значению из работы (Александров и др., 2015)

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 и часто выводит из поля сканирования. 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 приготавливался насыщенный для определенной температуры раствор, очень важным условием было выпадение лишнего вещества в кристаллы.

- раствор над кристаллами отбирался, в него добавлялось определенное количество сухого вещества или несколько капель воды, вычислялось стартовое пересыщение/недосыщение, затем раствор заливался в ячейку АСМ сверху на закрепленный кристалл.

- «шагом» недосыщения была одна капля (0.005 мл) дважды деионизированной воды из инсулинового шприца, добавляемая в 1 мл раствора. Когда получалась удачная съемка поверхности, это пересыщение/недосыщение считалось с этого момента рабочим в остальных однотипных экспериментах.

### *Вязкость*

Вязкость растворов диоксида определена 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 по отношению к температуре экспериментов  $-18.6^{\circ}\text{C}$ , к тому же раствор прогонялся насыщенный. Тем не менее, полученное значение сравнимо со значением для вязкости воды. Вязкость слегка недосыщенного раствора диоксида оказалась близка к вязкости воды (рисунок 2.5). Для сравнения вязкость недосыщенного раствора NaCl при температуре  $20^{\circ}\text{C}$  в два раза больше. То есть наибольшее значение для увеличения вязкости используемых растворов диоксида играет не концентрация раствора, а температура.

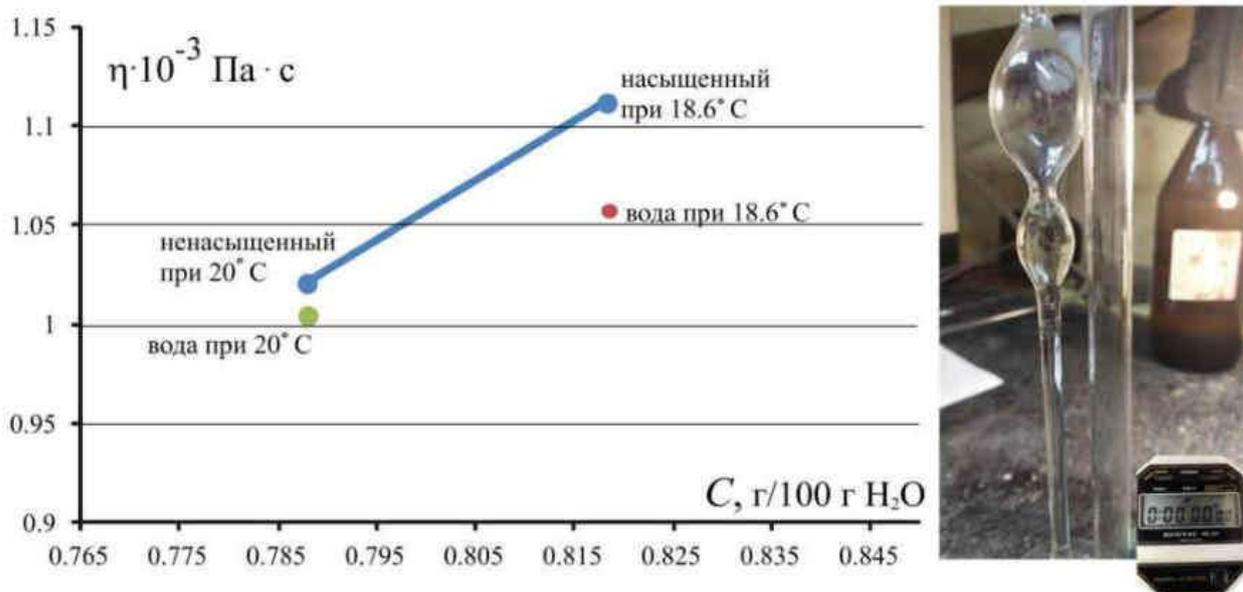


Рисунок 2.5 – Динамическая вязкость растворов диоксидина по сравнению с вязкостью воды

Эксперимент по сравнению процессов роста и растворения вблизи точки насыщения, описанный в разделе 3.1.2 Главы 3 (рисунок 3.5) проведен при температуре 25°C. Для данного эксперимента важно было показать, что вязкость слегка недосыщенного раствора не отличается 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°C до 18.6°C. Температура контролировалась погружением вискозиметра в термостат. Начальный раствор имел концентрацию чуть выше равновесной для 18.6°C, то есть сначала при 24°C он был недосыщенный, а в конце при 18.6°C стал слегка пересыщенным. Результаты в сравнении с соответствующими данными для воды показаны на рисунке 2.6. Если вычесть температурный наклон из кривой вязкости, то видно, что при переходе от растворения к росту вязкость практически не меняется.

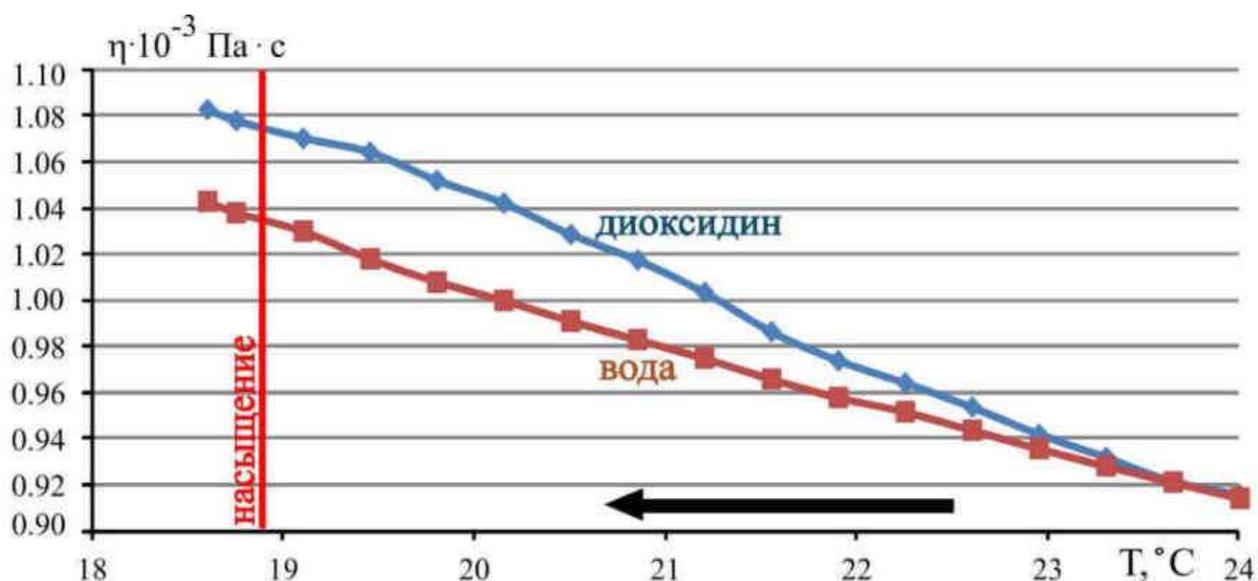


Рисунок 2.6 – Динамическая вязкость раствора диоксидина при переходе от 24 °C (недосыщенный раствор) к температуре 18.6 °C (пересыщенный). Для сравнения приведена соответствующая кривая для воды

### *Чистота растворов*

В работе изучается 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), было уделено особое внимание доказательству чистоты растворов. Диоксидин действительно производится достаточно чистым, это доказано тестированием его растворов с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой. Исследовались три типа растворов: аптечный раствор из ампулы, дважды деионизированная вода с растворенным в ней кристаллом и обедненный аптечный раствор, оставшийся после извлечения выросшего кристалла. Концентрации рассчитывались по калибровочным кривым, построенным с помощью стандартных растворов High

Purity Standards с концентрацией 10 мг/л. Результаты показали (Таблица 1), что все растворы диоксида содержат следовые концентрации примесей, которые при кристаллизации не входят в кристалл.

**Таблица 1.** Концентрация примесей в растворе диоксида

Элементы с концентрацией выше нулевой	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	нпо <sup>1</sup>	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

нпо – ниже предела обнаружения.

Так как кластеры также могут выступать в качестве примесей, блокируя изломы на ступенях, необходимо было установить, свойственна ли растворам диоксида различной концентрации кластеризация. С помощью спектроскопии

комбинационного рассеяния света было установлено, что кластеры в растворах диоксида не образуются.

Рамановская спектроскопия позволяет с высокой точностью зарегистрировать сдвиг по оси частот колебаний, а склейка молекул даже в димеры уменьшает частоту колебаний, что сдвигает 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 °С. Полученные пики разлагаются на три гауссовы 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 диоксида. При съемке соблюдались одни и те же приборные условия, положение кюветы не менялось, растворы менялись прокачиванием.

Диоксид оказался одним из немногих изученных веществ, у которого не было обнаружено какого-либо частотного сдвига (рисунок 2.7), т.е. какой-либо кластеризации. К примеру  $\text{KNO}_3$  имеет кластеры даже в недонасыщенных растворах.

Пик  $\text{NO}$  был выбран в качестве иллюстрации из-за его наиболее контрастного поведения. В структуре диоксида ожидаемое изменение частоты колебаний связи  $\text{NO}$  должно характеризоваться наибольшим сдвигом, поскольку кислороды  $\text{O}(1)$  и  $\text{O}(2)$  (рисунок 2.2 (а)) первыми связываются с соседними молекулами.

При использовании данного метода важно одновременно наблюдать пик  $\text{OH}$ : для  $\text{KNO}_3$  расширение этого пика в какой-то момент свидетельствовало о высвобождении  $\text{OH}$ -групп вследствие объединения вещества в кластеры. Диоксид этого не продемонстрировал, как не продемонстрировал и малейшего сдвига частоты ни одного из своих пиков. Способность чистых растворов диоксида 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.

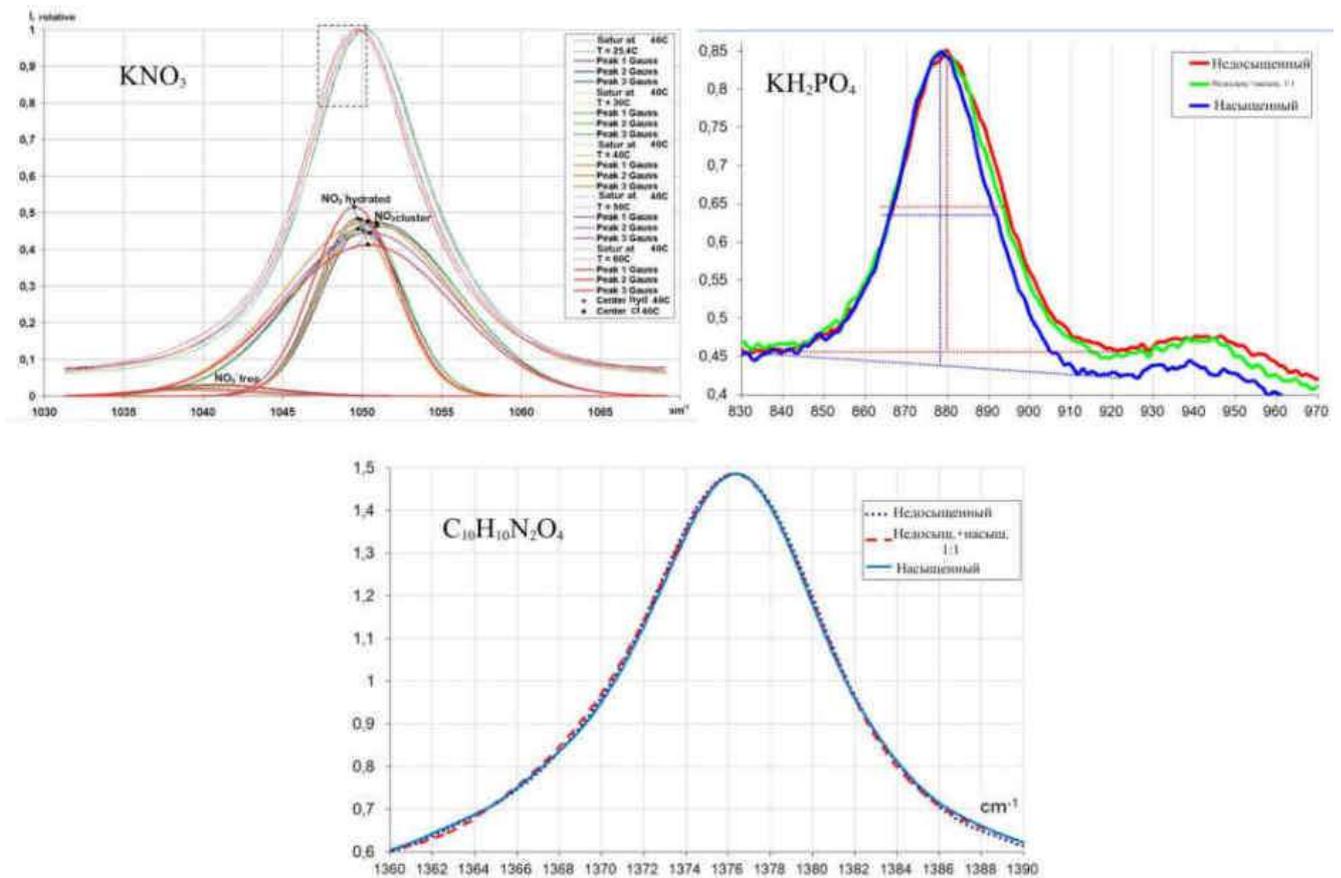


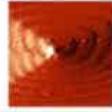
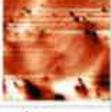
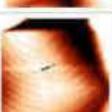
Рисунок 2.7 – Спектры комбинационного рассеяния света нитрата калия, KDP и диоксидина различных концентраций: слева – сдвиг частоты аниона  $\text{NO}_3$  нитрата калия (с разложением на три гауссовы компоненты); справа – три пика KDP растворов разного насыщения; внизу – три пика (N-O) разной концентрации диоксидина, которые не меняют своего положения при движении системы к насыщению, что свидетельствует об отсутствии кластеров

## 2.3 Прямые наблюдения роста и растворения кристаллов с помощью АСМ

### 2.3.1 Условия экспериментов

Исследования проводились при комнатной температуре, данные по температуре и влажности для разных экспериментов приведены в Таблице 2.

**Таблица 2.** Задача и условия (температура (Т) и влажность воздуха (RH – relative humidity)) для каждого эксперимента в растворе

Точка насыщения 0 нм/с РАСТВОРЕНИЕ РОСТ		RH=25.0 % T=25.0 °C	Царапина  РОСТ		RH=26.2 % T=24.0 °C	Холмики на дислокациях  РОСТ		RH=40.5 % T=24.0 °C	Холмики на дислокациях  РОСТ		RH=40.0% T=25.0 °C
Точка насыщения 0 нм/с РАСТВОРЕНИЕ РОСТ		RH=25.0 % T=25.0 °C	Царапина  РОСТ		RH=30.0 % T=24.5 °C	Холмики на дислокациях  РОСТ		RH=43.0% T=25.4 °C	Холмики на дислокациях  РОСТ		RH=34.0% T=24.0 °C
Иноородные примеси  РОСТ		RH=27.0 % T=26.0 °C	Царапина  РАСТВОРЕНИЕ		RH=26.0 % T=24.1 °C	Прорастание дислокации  РОСТ		RH=36.7% T=28.5 °C	Холмики на дислокациях  РОСТ		RH=36.0% T=27.1 °C
Иноородные примеси  РОСТ		RH=27.2 % T=24.0 °C	Совместный рост индивидов  РАСТВОРЕНИЕ		RH=45.0 % T=27.00 °C	Холмики на дислокациях  РАСТВОРЕНИЕ РОСТ		RH=45.0% T=27.1 °C	Рост на дефектах  РОСТ		RH=26.0 % T=25.2 °C
Иноородные примеси  РОСТ		RH=27.2 % T=26.0 °C	Форма канала  РОСТ		RH=26.5 % T=24.3 °C	Холмики на дислокациях  РОСТ		RH=43.0% T=28.1 °C	Рост на дефектах  РОСТ		RH=25.2 % T=25.4 °C
Трещины  РАСТВОРЕНИЕ РОСТ		RH=45.1 % T=26.7 °C	Холмики на дислокациях  РОСТ		RH=40.0 % T=33.7 °C	Холмики на дислокациях  РОСТ		RH=27.7% T=24.0 °C	Холмики на дислокациях  РОСТ		RH=35.1 % T=26.0 °C
Трещины  РАСТВОРЕНИЕ РОСТ		RH=46.6 % T=28.6 °C	Степенные условия  РАСТВОРЕНИЕ РОСТ		RH=51.5 % T=26.9 °C	Холмики на дислокациях  РОСТ		RH=28.0% T=22.1 °C	Холмики на дислокациях  РОСТ		RH=25.0% T=25.9 °C
Граница двойной  РОСТ		RH=36.9% T=28.4 °C	Степенные условия  РАСТВОРЕНИЕ РОСТ		RH=51.5 % T=26.9 °C	Холмики на дислокациях  РОСТ		RH=27.6% T=25.7 °C	Холмики на дислокациях  РОСТ		RH=40.0% T=25.8 °C
Регенерация  РАСТВОРЕНИЕ РОСТ		RH=50.0% T=27.0 °C	Степенные условия  РОСТ		RH=44.2 % T=30.3 °C	Холмики на дислокациях  РОСТ		RH=30.2 % T=26.6 °C	Холмики на дислокациях  РОСТ		RH=26.0% T=23.1 °C
Регенерация  РАСТВОРЕНИЕ РОСТ		RH=50.8% T=26.4 °C	Степенные условия  РОСТ		RH=44.6 % T=30.0 °C	Холмики на дислокациях  РОСТ		RH=30.2 % T=26.6 °C	Растворение на дефектах  РАСТВОРЕНИЕ РОСТ		RH=25.2 % T=30.0 °C
Регенерация  РАСТВОРЕНИЕ РОСТ		RH=50.9% T=27.3 °C	Степенные условия  РОСТ		RH=50.0 % T=26.0 °C	Степенные условия  РОСТ		RH=50.4 % T=25.9 °C	Степенные условия  РАСТВОРЕНИЕ РОСТ		RH=38.8 % T=27.6 °C

Температура и влажность в непосредственной близости от ячейки АСМ снимались с соответствующих дисплеев (точность – два знака после запятой). Эти параметры поддерживались постоянными для одного 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.

В Таблице 2 отмечены условия, в которых протекали эксперименты в зависимости от поставленных задач. Некоторые из них не требуют отдельного методического раздела, как например, эксперименты в которых наблюдался рост на дефектах, в частности на винтовых дислокациях. 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 компонентов, которые нужно воссоздать, как химических, физических, так и временных (Пискунова, 2018, Перовский, 2017). В работе моделируется влияние только механических факторов – царапин, крупных инородных частиц, сломов, трещин, стесненных условий, 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 «эталонном» (Piskunova, 2024 a). 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 регистрирует какие-либо необычные явления или сдвиг кинетических характеристик, то их причиной будет 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 от 0.5 до 2 мм, то все подготовительные манипуляции проводились под биноклем. 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  $10 \times 10$  мкм<sup>2</sup> до  $0.5 \times 0.5$  мкм<sup>2</sup>. Получившийся маленький квадрат (рисунок 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 поверхности, оказалось достаточным принудительно перетащить иглу на более высокий участок и без нового приведения иглы в контакт сразу отрисовать ею траекторию будущей царапины. Так как передвигать иглу можно только в промежутках между сканированиями, когда обратная связь не работает,

и 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 (рисунок 2.8 (а, б, в)). Связано это с преимуществом дефектных участков поверхности при растворении близ равновесия (Heiman, 1975). Затем регистрировалось взаимодействие растущих ступеней с этими царапинами, ступени со временем тормозились, их профиль изгибался, наблюдалась потеря морфологической устойчивости поверхности и даже явление одновременного растворения и роста на близких участках в пределах одной ступени.

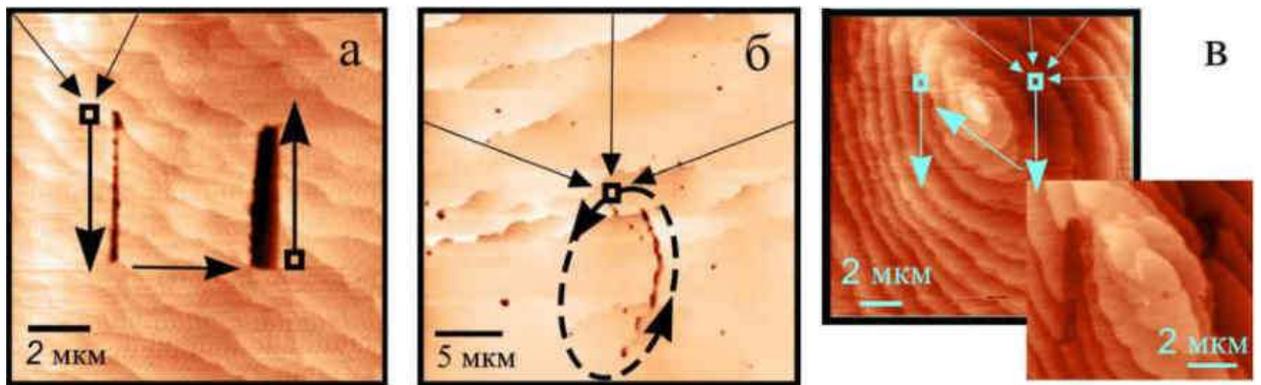


Рисунок 2.8 – Процедура нанесения царапины (разъяснения в тексте).

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 зависит 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, которое создает дефекты типа *I*, место которых показано на рисунке 2.9 (вакансии и винтовые дислокации), сколько сдвиговое напряжение, которое он создает при направленном движении, создавая дефекты типа *II* (краевые дислокации и междоузельные атомы).

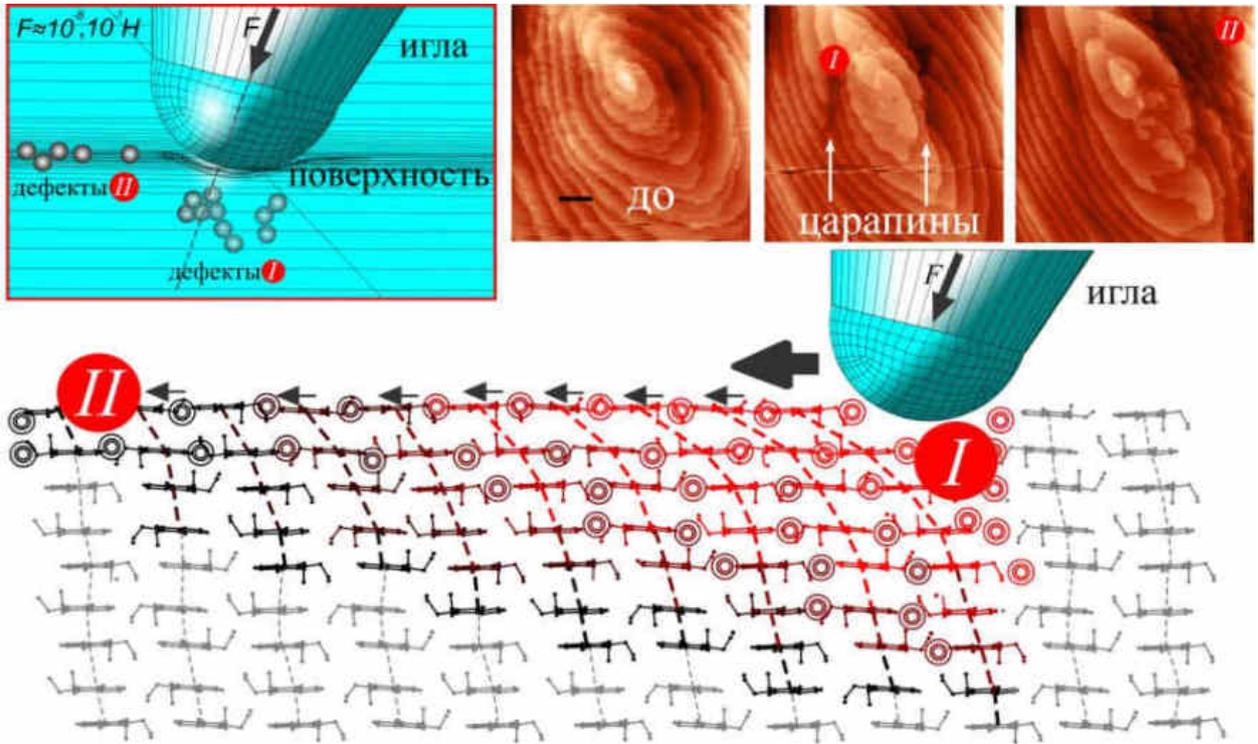


Рисунок 2.9 – Игла АСМ, воздействуя с малой силой по нормали к поверхности, вызывает появление дефектов типа *I* (точечные), на которых возникает растворение и царапина (показана стрелками на втором снимке сверху, масштабные отрезки – 2 мкм). В нижней части рисунка приведена проекция структуры диоксида 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 сверху)

Из-за вертикального давления иглы возникают точечные дефекты, их повышенный химический потенциал инициирует локальное растворение и

образуется царапина. Упор иглы и дальнейшая передача сдвиговых напряжений стимулирует возникновение краевых дислокаций на некотором расстоянии от места контакта, что в дальнейшем обуславливает потерю морфологической устойчивости поверхности на большой площади.

Возникновение краевых дислокаций вдали от царапины в эксперименте, приведенном на рисунке 2.8 (в), привело к локальному растворению во время продолжающегося роста поверхности (Пискунова, 2017, Piskunova, 2021). Возможно именно стэкинг-взаимодействие между плоскостями хиноксалиновых ядер в плоскости  $\{100\}$ , позволяет передать напряжение при движении иглы по грани (010) на некоторую глубину, при последующем росте это напряжение релаксируется созданием краевой дислокации.

Еще в 1934-м году Г.Г. Леммлейн задавался вопросом создания дефектов посредством механического воздействия на кристалл. Слегка потеряв 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 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 давления иглы по нормали недостаточно для создания винтовых дислокаций.

### 2.3.2.2 Внедрение инородных частиц

В результате захвата кристаллом твердых включений в природе получают впечатляющие по своей красоте кристаллы, такие, например, как кварц-волосатик. Чтобы зарегистрировать влияние входящей в кристалл твердой инородной примеси на уровне элементарной ячейки, 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 тонет и не фиксируется на поверхности, а незафиксированные частицы перемещаются иглой АСМ и часто вовсе выводятся ею из зоны наблюдения. Вростать в кристалл за короткое время такие частицы не успевают из-за низкого пересыщения, характерного для съемок в АСМ. Следовательно, инородную частицу необходимо специально прижимать. Были предприняты множество попыток прижимания частиц, в том числе с помощью магнита и намагничиваемых частиц. Ни один из них не привел к желаемому результату. Например, магнитные частицы (сплав оксидов магния и железа), из-за своих размеров облепляли кантилевер и иглу быстрее, чем притягивались к слабому магниту и вросли в кристалл. Главным выводом из методических экспериментов стало то, что инородная частица для наблюдения 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 (рисунок 2.10).

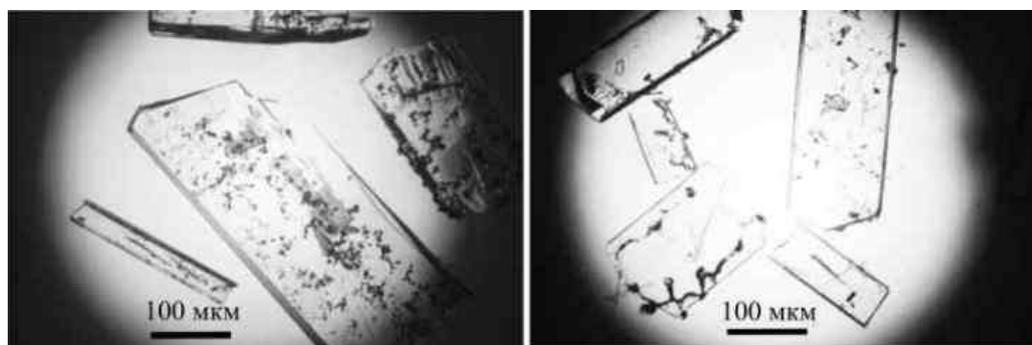


Рисунок 2.10 – Кристаллы диоксидина с вросшими инородными частицами

После того как кристаллы достигали размера около 500 мкм, они обсушивались и подклеивались в ячейку АСМ. После этого в нее заливался чистый раствор диоксида, находился участок с внедрившимися частицами (на рисунке 2.11. примесные частицы возвышаются над поверхностью на 400 нм) и начиналось наблюдение. Обязательным было убедиться, что вещество в процессе роста к данным частицам не присоединяется.

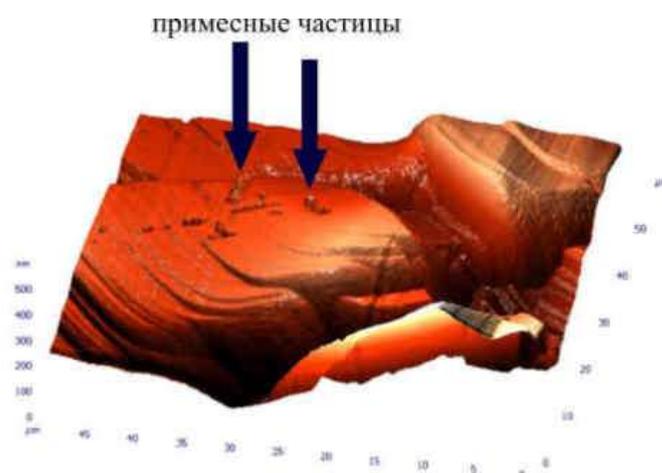


Рисунок 2.11 – Участок поверхности диоксида 50×50 мкм с полувросшими инородными частицами

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 были вымыты в ультразвуковой ванне, с помощью СЭМ вещество было идентифицировано как минеральный вид шерл  $\text{NaFe}_3(\text{Al,Fe})_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ . Частицы турмалина не имели определенной формы, их размер варьировался от 0.5 до 5 мкм. Выбор примесного вещества определялся желанием достичь минимальной адгезии 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 в

проходящем свете (рисунок 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 призваны имитировать условия в природных полостях, каким-либо образом ограничивающих пространство для продвижения растущих граней кристаллов. АСМ-сканирование производилось на грани (010), а пара диаметрально расположенных граней по ее сторонам полностью блокировались (рисунок 2.12).

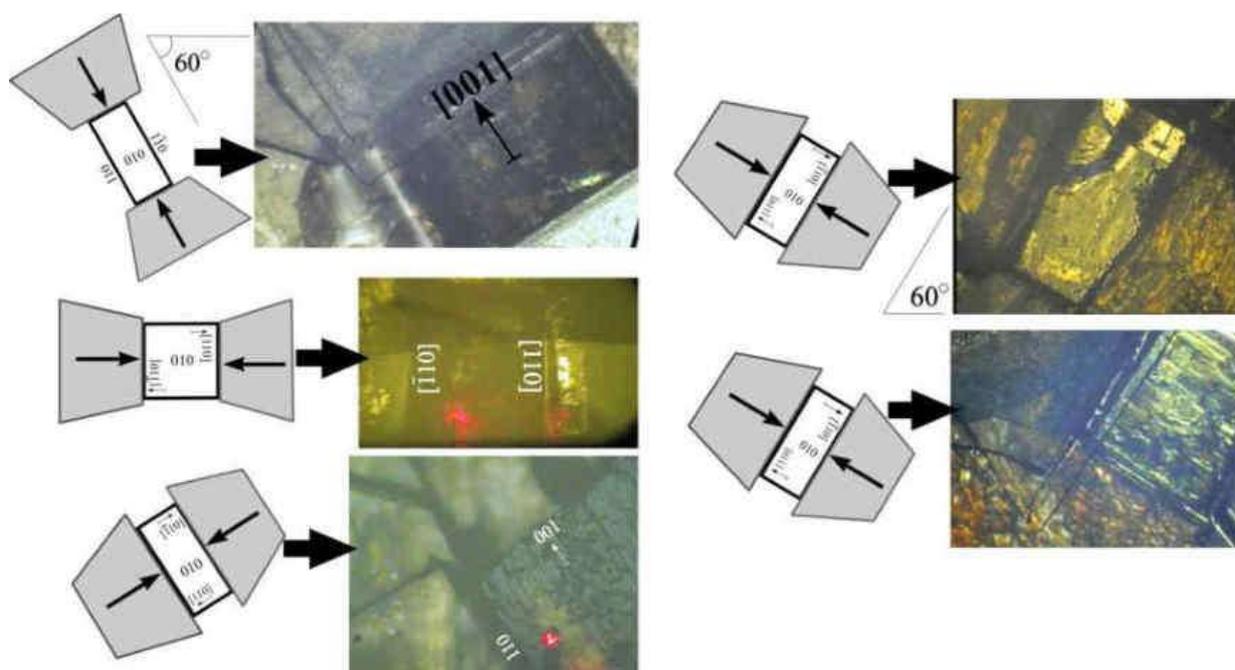


Рисунок 2.12 – Подготовленные для съемки стесненные кристаллы

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

напиленные стеклянные блочки, полностью повторяющие профиль кристалла сбоку (рисунок 2.13 (а)) или наборные блоки из тончайших стекол, наклеенных слой за слоем для равномерного давления (рисунок 2.13 (б) и первое и последнее изображения рисунок 2.12).

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.

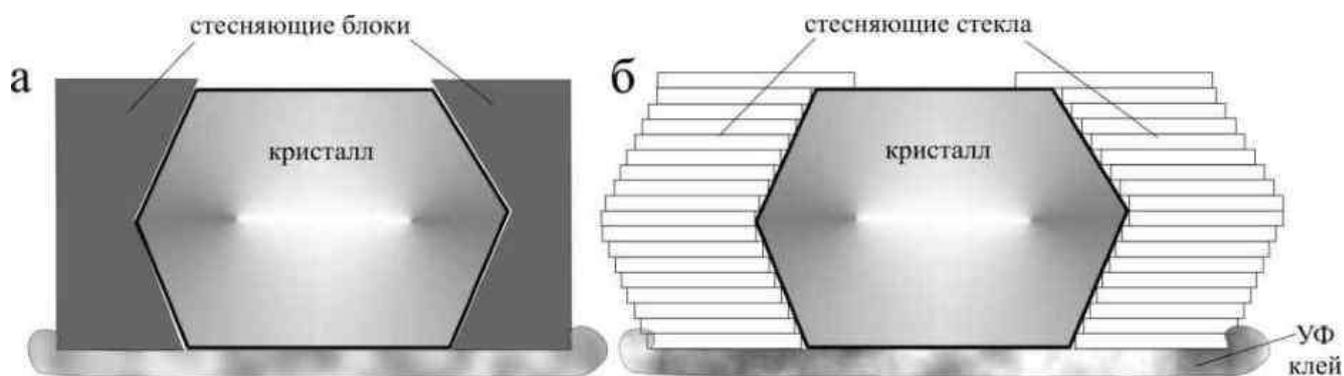


Рисунок 2.13 – Два типа стесняющих блоков, ограничивающих рост боковых граней

#### 2.3.2.4 Рост и растворение на трещинах

С помощью АСМ планировалось зарегистрировать элементарные процессы на поверхности кристалла в растворе, 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 (рисунок 2.14). Сверху заливался раствор, с помощью оптической системы АСМ выбиралось место, и начиналась съемка.

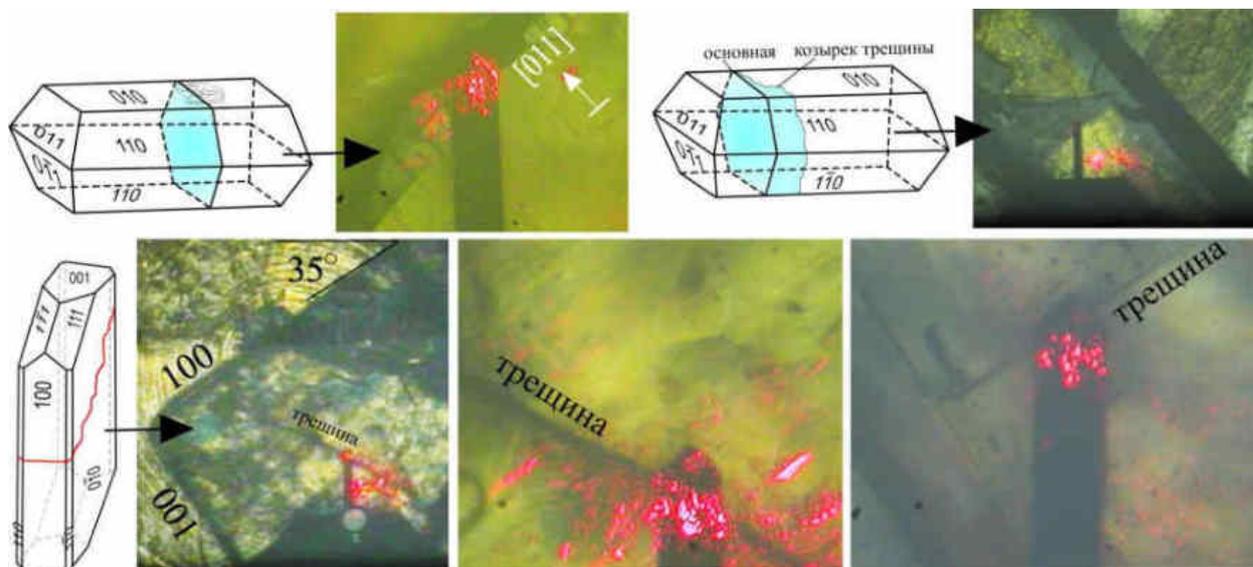


Рисунок 2.14 – Расположение трещин на кристалле диоксидина, в области которых проводилась съемка. На оптических изображениях видны консоли кантилевера и отблеск лазерного луча

### 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  $\{001\}$  (рисунок 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 рисунок 2.16.

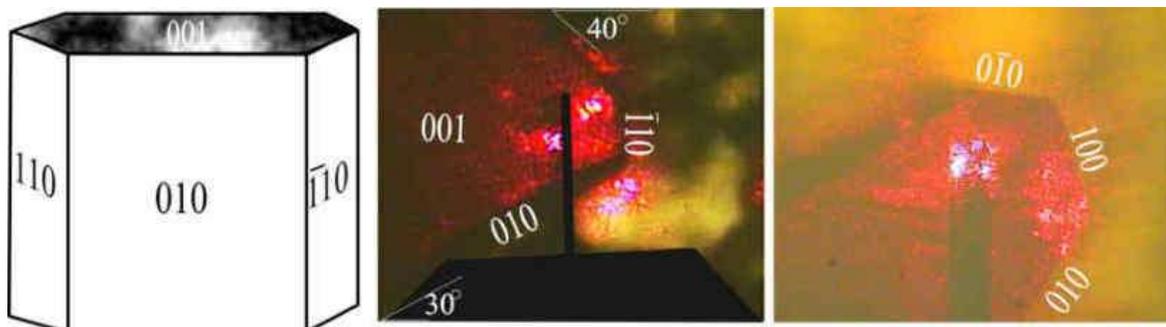


Рисунок 2.15 – Обломанный по плоскости  $\{001\}$  кристалл диоксида и его изображение в камере АСМ

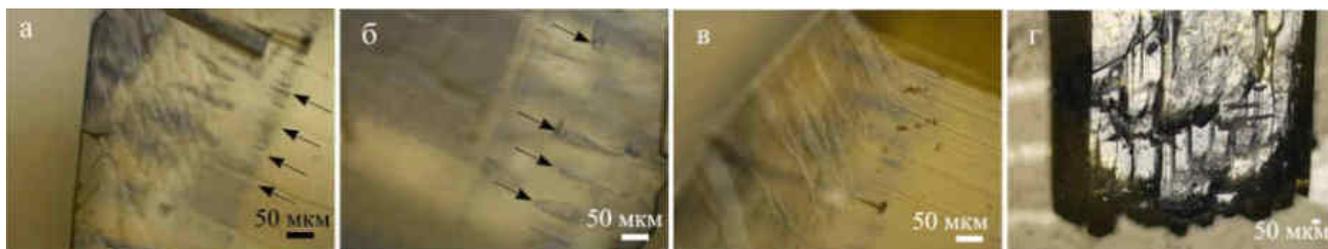


Рисунок 2.16 – Захват включений с раствором (показаны стрелками на (а) и (б)) между многими головками роста (г) в результате регенерации

Так как одновременный рост множества головок растущих в нормальном направлении снять быстрыми движениями вправо-влево 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.

### *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 (рисунок 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.

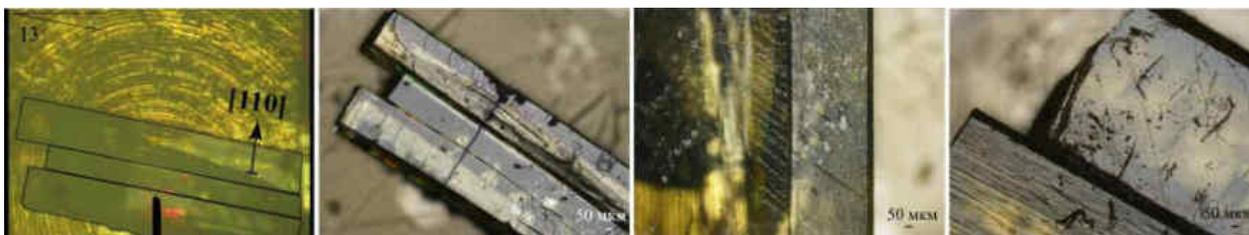


Рисунок 2.17 – Образцы, подготовленные к съемке по изучению влияния соседних индивидов

### *Граница двойников*

Среди множества выращенных из сильно пересыщенного раствора мелких кристаллов отбирались двойники. Угол между двойниками часто составлял 120 градусов, но так как рентгеновских исследований проведено не было, то вернее всего, называть их сrostками кристаллов в двойниковом положении. Кристаллы подклеивались под таким углом, чтобы при подведении иглы к границе сrostков между гранью (010) одного и гранью (010) второго кристалла, не задеть консолью какую-либо из них (рисунок 2.18).



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

В одном из экспериментов (рисунок 2.19), длительностью почти 6 часов удалось зарегистрировать явления дислокационного роста на такой границе между индивидами.

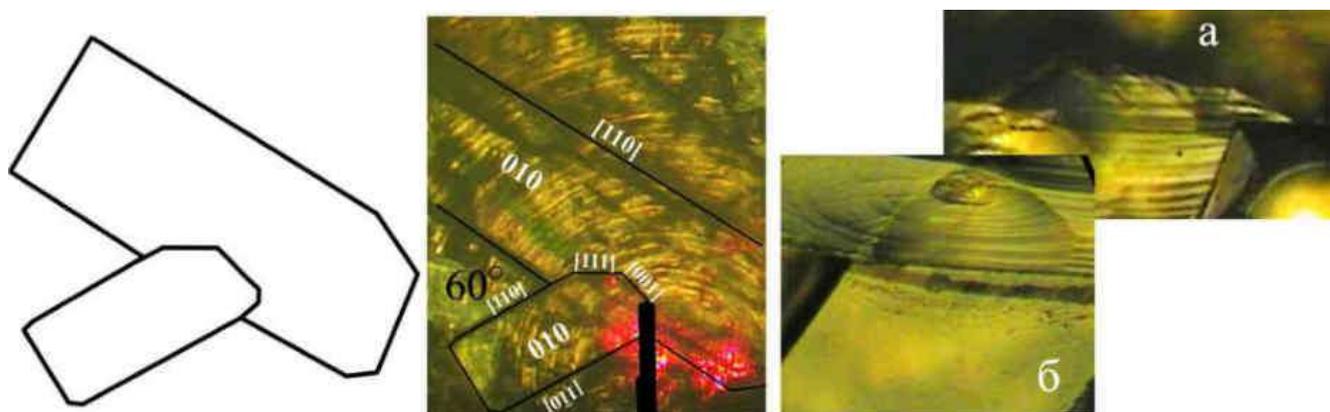


Рисунок 2.19 – Подготовленный сросток кристаллов и оптическое изображение границы между двумя кристаллами в сростке перед съемкой (а) и после 6 часов съемки в АСМ (б)

#### 2.4 Метод расчета скорости роста и ее флуктуаций

Важным результатом работы является расчет по изображениям АСМ скорости роста и растворения элементарных ступеней вдоль по поверхности (тангенциальной скорости), а также скорости нормального роста 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 него 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 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 *x*-*y*-координат всех пройденных  $256 \times 256$  точек. Однако вычленив в этом массиве только координаты точек на краях ступеней, и тем более найти их в следующем массиве, нельзя. Скорость не получится считать в автоматическом режиме: количество, профиль ступеней, а также направление их движения в каждом случае уникальны. Поэтому необходимо вручную ставить точки для снятия координат на каждом изображении.

#### 2.4.1 Снятие данных с изображений АСМ

1. Определялись направление движения ступеней, их форма и принцип распространения. Это требовалось для разработки специальной сетки, которая накладывалась на каждое изображение (рисунок 2.20). Сетка представляла собой систему нумерованных 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 35, 43, 55, 100 и 500 нанометров.

2. Принималось, что точка на пересечении контура ступени и *i*-той линии сетки в момент времени  $t_1$  в момент времени  $t_2$  оказывается на пересечении нового положения этой же ступени с этой же *i*-той линией сетки.

3. Снимались данные по координатам  $(x_i, y_i)$  каждой точки на профиле каждой ступени через каждые 35, 43, и т.д. нанометров. В зависимости от количества ступеней для каждого изображения количество координат могло достигать полутора тысяч. Данные вносились в таблицы Excel в ячейки, положение которых определялось в соответствии с тремя параметрами: номером линии сетки, номером снимка и номером ступени.

Иногда, данные для разных частей участка сканирования снимались отдельно и даже скорости по ним отражались на разных графиках. Так, например, царапины по разному влияли на поведение ступеней слева и справа от вершины холмика, потому что в одном случае игла двигалась по ходу движения ступеней, а в другом против, и создала разное количество дефектов. Распределение по скоростям получилось бимодальное и данные пришлось разделить на данные «слева» и «справа».

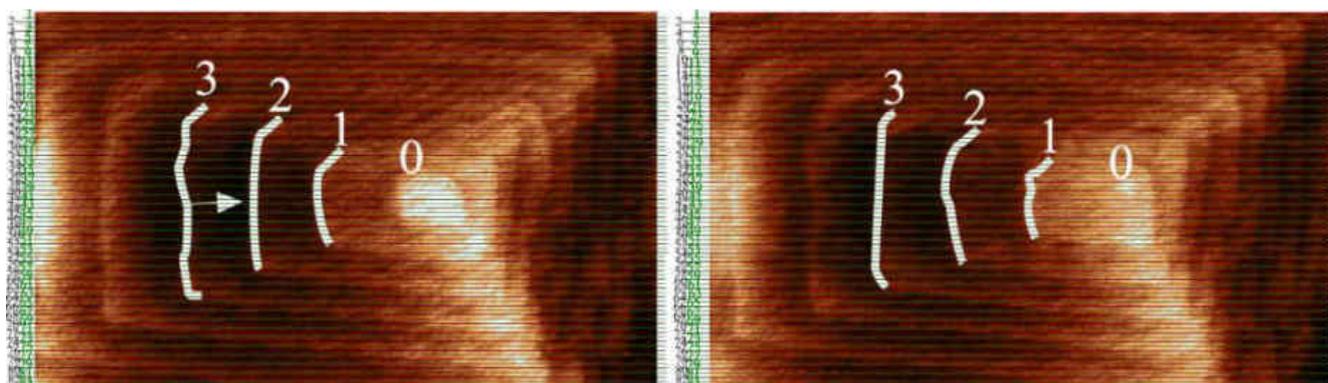


Рисунок 2.20 – Растворение на 0-ой, 1-ой, 2-ой и т.д. ступенях – стяжение ступеней к центру дислокации. Промежуток времени между снимками 4.5 мин. Показана простая нумерованная сетка, для измерения роста верхних и нижних частей ступеней накладывалась аналогичная вертикальная сетка

На холмике на рисунке 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

рисунке 2.20 видно, что на следующем снимке ступень могла стать короче и начинаться с другой линии сетки, что сразу отражалось в таблицах (рисунок 2.21): когда ступень при растворении втягивается обратно к испутившей ее вершине, становясь все короче, столбик цифр тоже становится короче.

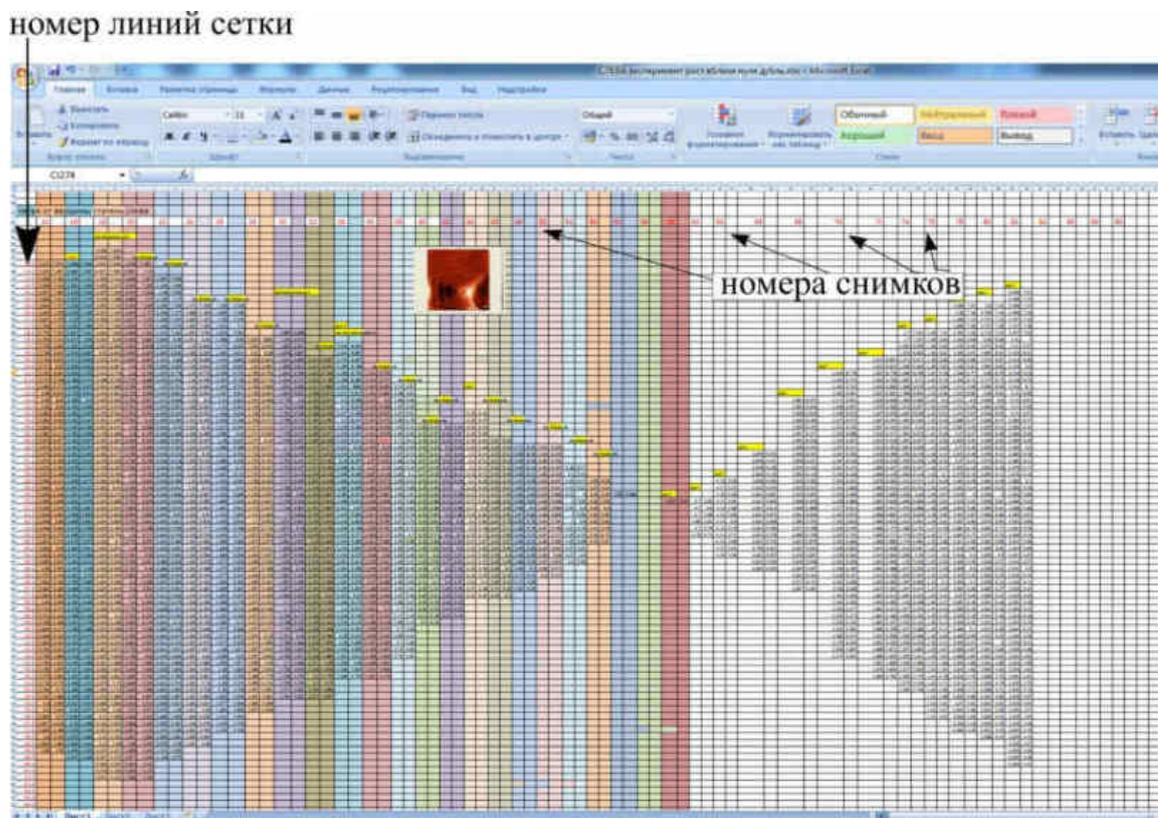


Рисунок 2.21 – Пример таблицы с данными для точек на левом краю пятой от вершины ступени на рисунке 2.17. Перемычка в центре показывает, что ступень совсем исчезает, но после прохождения системой точки насыщения (58-й снимок), появляется вновь и начинает расти, ее левый край удлиняется, и столбик цифр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

#### 2.4.2 Точность снятия координатных данных

Для монитора 1920×1680 минимальное расстояние, которое различит сенсор мыши (с CPI 400), составляет 0.0625 мм. Таким образом, для занимающего почти половину экрана АСМ-изображения соответствующему АСМ-размеру 15×15 мкм<sup>2</sup>

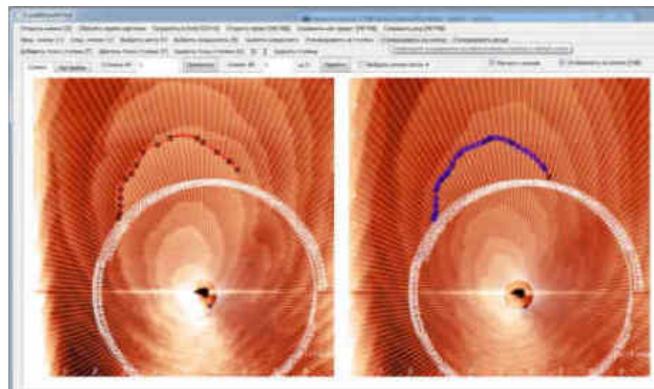
(эксперимент с царапиной) этот шаг мыши соответствовал 6 нм. Это и есть точность снятия данных в плоскости ХУ. Для холмика на рисунке 2.1, который рос без какого-либо воздействия, точность снятия данных составила 2 нм. В эксперименте с примесями размер области сканирования был достаточно большой –  $50 \times 50$  мкм<sup>2</sup> 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  $2.5 \times 2.5$  мкм<sup>2</sup> и составляла 0.01 нм, но в работе это единственный короткий эксперимент, когда были получены качественные изображения роста настолько маленькой площадки (рисунок 2.29). В разделе 2.6. объясняется, почему не всегда получается сканировать процесс роста и растворения на маленьких площадках.

Если не снять данные на каких-либо ступенях в окне сканирования, это сдвинет значение средней скорости, поэтому, для достоверности необходимо максимально захватить все детали на изображении и снять каждую одинаково подробно. В эксперименте с царапинами координаты снимались вдоль каждой ступени через каждые 55 нм, в эксперименте, приведенном на рисунке 2.20 – через каждые 35 нм, в некоторых экспериментах – через каждые 100 и т.д.

Экспоненциальный характер связи между расстояниями от поверхности и силой взаимодействия игла-образец, дает очень высокую разрешающую способность АСМ в нормальном направлении. Тогда и точность снятия данных в нормальном направлении оказывается не в пример выше, чем в латеральной плоскости – 0.1 Å. Но большого смысла в такой точности нет, так на рисунке 2.3. видно насколько помехи мешают измерению высоты элементарной ступени на грани (010), которая определена по среднему значению и составляет 3.5 Å.

### 2.4.3 Оптимизация процесса снятия данных

В сотрудничестве с математиками Сыктывкарского государственного университета на языке Python разработано приложение, позволяющее не записывать координаты каждой точки, а генерировать их в местах пересечения нарисованного оператором с помощью гораздо меньшего количества точек профиля ступени с линиями сетки. Так как сетку машинным способом можно нарисовать очень плотную, то приложение позволяет получить множество координат за небольшое время, но пока оно в стадии отладки. Все данные представленные в работе, получены вручную.



### 2.4.4 Расчет скорости и флуктуаций

1. Используя координаты  $i$ -ой 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  $i$ -ой точки вводилась временная поправка  $c(y)$  зависящая от вводных данных эксперимента и  $y$ -ой координаты:

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

2. Для каждой пары снимков строились эмпирические распределения (вероятности) тангенциальных скоростей всех ступеней. Например, для эксперимента на рисунке 2.20 это заняло 38 листов Excel. Каждое распределение методом наименьших квадратов аппроксимировалось кривой логнормального

распределения (рисунок 2.22). Логнормальное распределение выбрано, опираясь на примеры его использования в естественнонаучных задачах, из-за несимметричного вида распределения и влияния факторов, которые односторонне влияют на разброс значений. В данном случае таким односторонним фактором является пересыщение раствора. Средние тангенциальные скорости  $\bar{v}$  определялись как значения математического ожидания распределения в каждый момент времени. Их флуктуации  $\delta v$  представляют собой стандартное среднеквадратичное отклонение логнормального распределения.

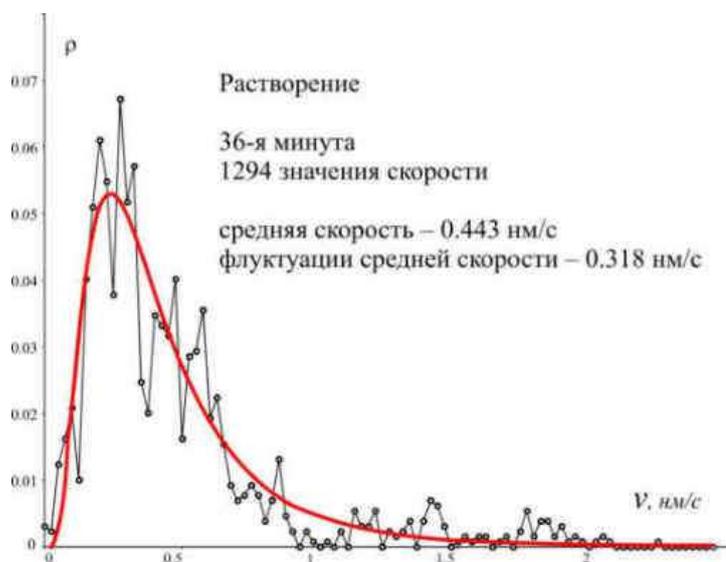


Рисунок 2.22 – Пример построения распределения точек на ступенях по скоростям. Аппроксимировано логарифмически нормальным распределением (красная линия). Близ равновесия флуктуации скорости нередко сравнимы с самим значением скорости

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 (рисунок 2.23). Вблизи равновесия в наномасштабе флуктуации велики и 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 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.

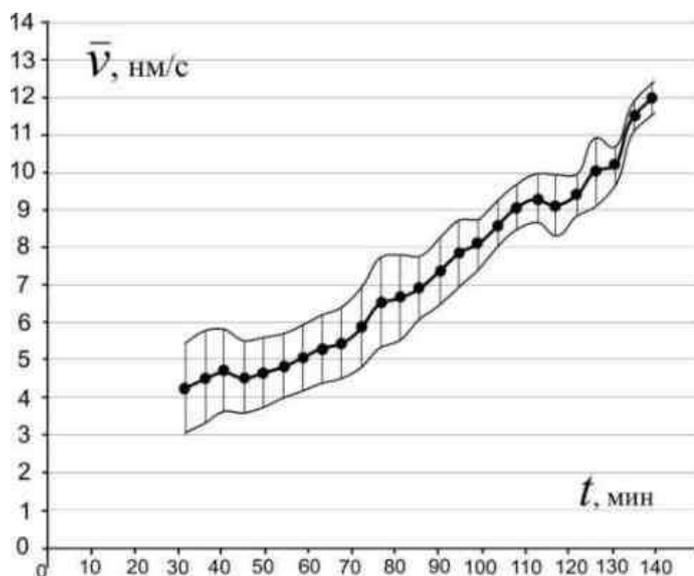


Рисунок 2.23 –Пример графика средней тангенциальной скорости ступеней в течение 140 минут эксперимента с примесями. Каждая выделенная точка рассчитана способом, показанным на рисунке 2.22. Всего для построения графика использовано более 16 тысяч значений скорости

Так как полученная в каждой точке скорость является характеристикой пересыщения непосредственно у растущей поверхности, и масштаб замеров при этом наноразмерный, то атомно-силовой микроскоп способен зарегистрировать термодинамические флуктуации в рамках подхода Гиббса (Rudoï, Sukhanov, 2000).

4. Таким же образом, для каждого снимка рассчитывались расстояния между ступенями (ширина террас) для каждой точки на линиях сетки. Так же как показано на рисунке 2.22. строились распределения по ширине террас – еще 38 листов для эксперимента, который приведен как пример. Вычислялись средние

расстояния  $\bar{x}$  и их флуктуации  $\delta x$ . Они были необходимы для вычисления нормальной скорости роста.

5. Нормальная скорость  $R$  равна произведению тангенциальной скорости  $v$ , высоты  $h$  и частоты ступеней  $\varepsilon$ :

$$R = v \cdot \varepsilon \cdot h \quad (2.2)$$

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  $\delta R$ , то она пропорциональна погрешности потока к ступеням  $\delta J_s$ , который постоянен и значит его погрешность равна нулю. Таким образом, флуктуации нормальной скорости роста  $\delta R$  равны 0 в стационарном состоянии.

Для того чтобы найти  $\delta R$  формулу (2.2) надо преобразовать по формуле относительной погрешности произведения:

$$\frac{\delta R}{\bar{R}} = \frac{\delta v}{\bar{v}} + \frac{\delta \varepsilon}{\bar{\varepsilon}} \quad (2.3)$$

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

$$\frac{\delta \varepsilon}{\bar{\varepsilon}} = \frac{h \cdot \delta x \cdot \bar{x}}{\bar{x}^2 \cdot h} \cdot \frac{\delta x}{\bar{x}} \quad (2.4)$$

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

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

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

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, но сравнивать эту координату на двух соседних снимках нельзя, так как на каждом снимке прибор заново выбирает ноль по оси  $z$ . Можно приблизительно вычислить нормальную скорость, 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. Формально, по правилам вычисления погрешностей для формульной величины, составляющие которой измеряются, погрешность для нормальной скорости для эксперимента с царапиной на вершине холмика составляет 0.01 нм/с.

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

### **2.5.1 Артефакты**

Артефактом АСМ-изображения является любая деталь, не присущая в данный момент кристаллической поверхности, но присутствующая на изображении. Изображение формируется считыванием движений иглы, и если игла делает ложные движения, то появляются ложные объекты и эффекты. В первую очередь к ним относятся *затемнения* и *засветления*. Они связаны с подскоками (засветление на рисунке 2.24, показанное черной стрелкой) иглы из-за необходимости взобраться на препятствие и ее провалами (затемнение на рисунке 2.24, показанное белой стрелкой) из-за резкого опускания при соскакивании со ступени или «приседания» перед подскоком. Физически игла, конечно, не опускается ниже уровня ступени, как это показано красной кривой на рисунке, по сути, это резкое уменьшение силы взаимодействия при соскакивании иглы.

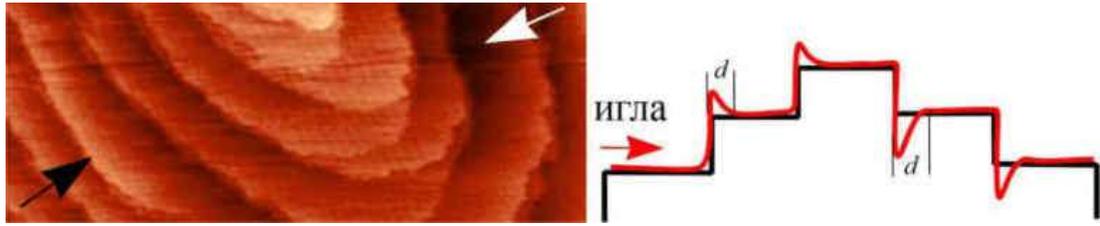


Рисунок 2.24 – Объяснение появления всеподнятий (светлых участков) и псевдоспусков (темных участков) при движении иглы слева направо. Перед высокими препятствиями профиль также понижается, что хорошо видно при измерении высоты ступеней на рисунке 2.3

Сила взаимодействия меняется так резко, что при прохождении очень глубоких отверстий игла формирует *протяжки* в обе стороны (рисунок 2.25)

Артефактами, причины появления которых надо хорошо понимать, являются также *поджимания*. Кантилевер с иглой крепится на конец гибкой консоли, игла приводится в контакт, и консоль больше не поднимается, она способна только выгибаться. Если поверхность кристалла сильно выросла вверх, консоль настолько поджата, что выгибаться уже не может и рельеф в самом высоком месте практически не отрисовывается – появляется мыльный участок или засвет (стрелки на рисунке 2.26), который по мере роста грани расширяется все больше.



Рисунок 2.25 – Артефакты, генерируемые проваливанием иглы в дислокационные каналы значительной ширины

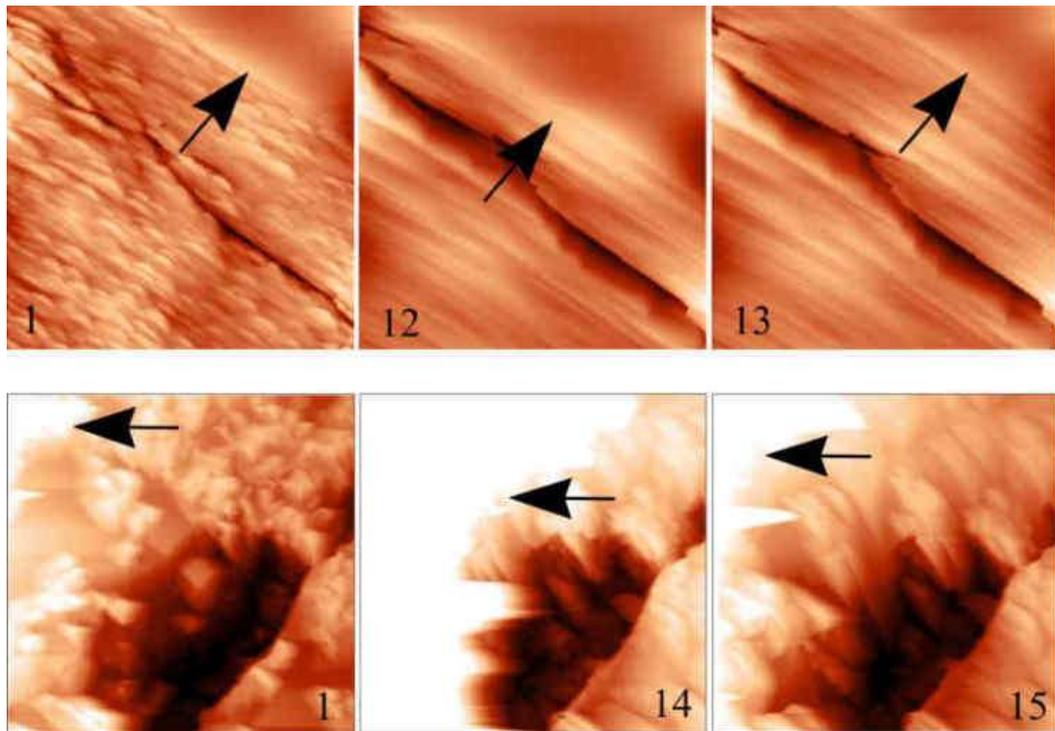


Рисунок 2.26 – Возникновение артефактов из-за поджимания консоли кантилевера сильно приподнятой частью участка сканирования (показаны стрелками). Верхние снимки – граница срастания с приподнятым верхним двойником, нижние снимки – рост слева от трещины происходит очень интенсивно, и поверхность приподнимается

Чтобы продолжить эксперимент иногда помогает выйти и снова войти 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 рисунке 2.26).

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 рисунке 2.27. 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 очень 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 микрометров, то результатом сканирования и будет такое неподдающееся интерпретации изображение, как показано выше на первом снимке рисунка. Хотя небольшое время назад на том же участке изображение получалось четким (рисунок 2.27 справа). Еще спустя время холмик снова хорошо регистрировался, только в другом масштабе и на рисунке не приведен.

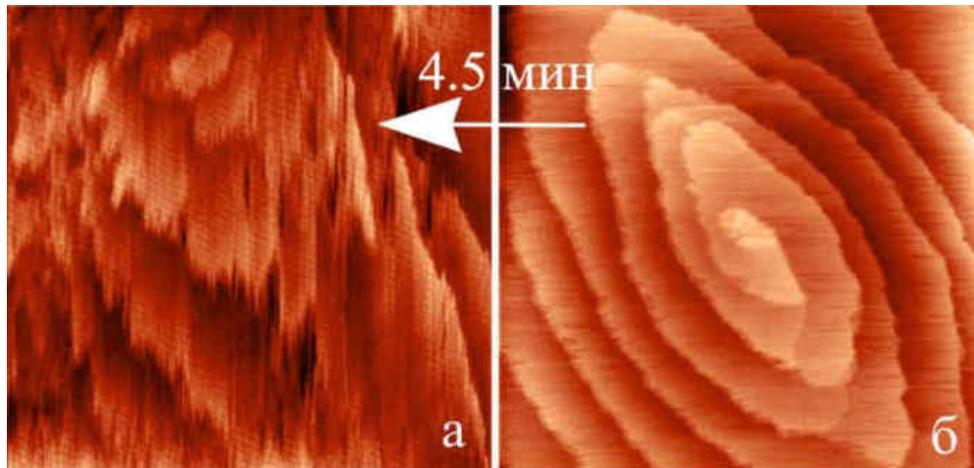


Рисунок 2.27 – Некачественное изображение из-за незавершенного процесса присоединения (а) и этот же участок 4.5 минуты назад (б). Размер окна  $7 \times 7$  мкм<sup>2</sup>

Если над мономолекулярными ступенями создается 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 (стрелки на рисунке 2.28 (а)). Через 4.5 минуты окончание процесса присоединения или отрыва совпало с моментом прохождения иглы, и размытые участки ступени снова приобрели четкие очертания (рисунок 2.28 (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 рисунке 2.29 приведены качественные изображения диоксида, на которых на малых площадках растут ступени высотой в одну молекулу.

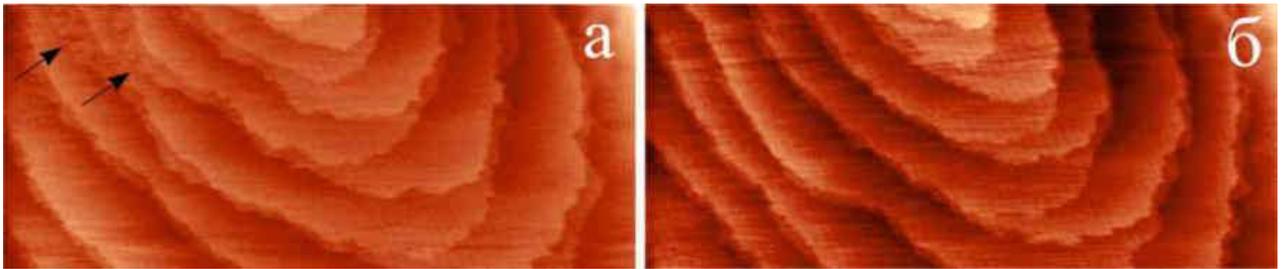


Рисунок 2.28 – Размытый край ступени (стрелки на (а)) из-за локальной флуктуации и эти же ступени спустя 4.5 минуты (б). Ширина окна 10 мкм

В монографии автора по АСМ-изучению роста и растворения неорганических солей приведены эксперименты по росту на участках  $1.4 \times 1.4$  и  $3.5$  и  $3.5$  мкм<sup>2</sup> (Пискунова, 2007). Для длительных экспериментов с диоксидами лучше не ставить размер окна ниже  $7 \times 7$  мкм<sup>2</sup>. Даже при условии качественного отображения процессов, в малом окне сканирования не очень много пользы для выяснения механизма явлений, ведь ступени быстро уходят из зоны наблюдения.

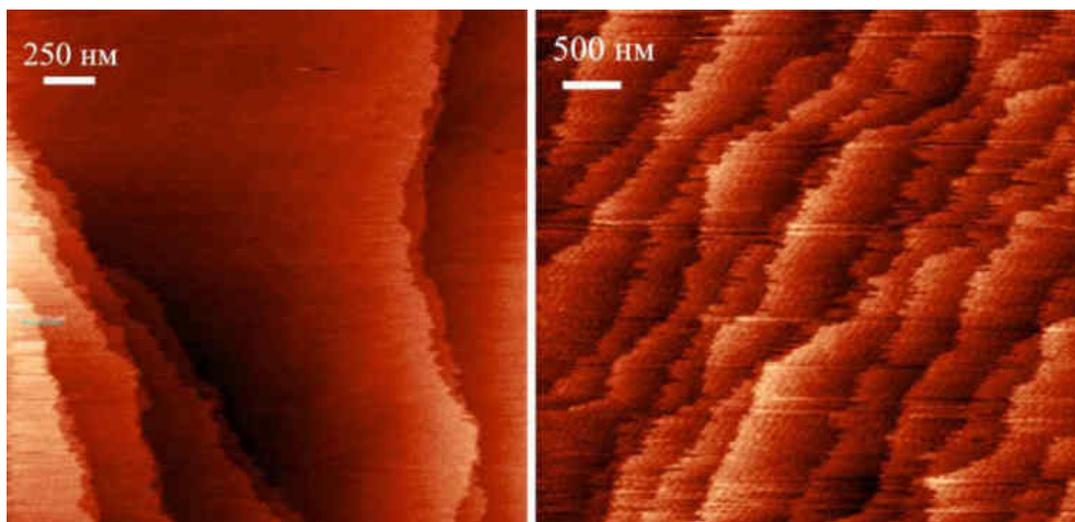


Рисунок 2.29 – Качественные изображения растущих в растворе диоксида ступеней на участках  $2.5 \times 2.5 \text{ мкм}^2$  и  $4.7 \times 4.7 \text{ мкм}^2$

### 2.5.2 Влияние прибора на процессы и кинетику послойного роста

Помимо артефактов (генерирования на изображении нереальных деталей), атомно-силовой микроскоп, как и любой прибор для прямого наблюдения за процессами, может влиять на сами эти процессы. В случае АСМ ситуация еще более осложняется из-за иногда физического контакта с иглой и малых масштабов, на которых ведется съемка. Понимая, что другого, более бережного метода для съемок в растворе в молекулярном масштабе пока нет и, добавляя к результатам влияние прибора для каждого конкретного случая, можно сказать, что суммарный результат основные выводы работы поддерживает.

#### *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-и 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 адсорбционного слоя вдоль края ступени беспрепятственно присоединяются к поверхности диоксида 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.

Игла движется направленно (например, слева направо) и кажется, что ее упирание по ходу движения в возвышенные участки рельефа и торцы ступеней генерирует дефекты, в первую очередь, краевые дислокации. Однако, из-за обратной связи, описанного эффекта даже на диоксиде – кристалле с достаточно слабыми связями, не возникает. Это не относится к специальному воздействию, как в экспериментах по созданию царапин, когда в отсутствие обратной связи из-за жесткого направленного ведения иглы действительно возникали краевые дислокации.

### Влияние испарения

Ячейка с раствором имеет вместимость чуть больше 1 мл, ее диаметр 1.9 см, в центральную часть обычно располагают кристалл и над в раствор погружается призма с укрепленным кантилевером (рисунок 2.30 (а)). Для оценки количества испаренной жидкости через свободную поверхность раствора за время экспериментов, был поставлен эксперимент, в котором над ячейкой на весах располагалась конструкция, воссоздающая условия экспериментов (рисунок 2.30 (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 тоже длилась 360 минут. Установлено, что испарение происходит равномерно, и оно не сильно зависит от того недосыщенный или пересыщенный раствор испаряется. Испарение сильнее при повышении температуры, всего за 6 часов испарилось 11 % жидкости при 19 °С, и 14 % при 29 °С.

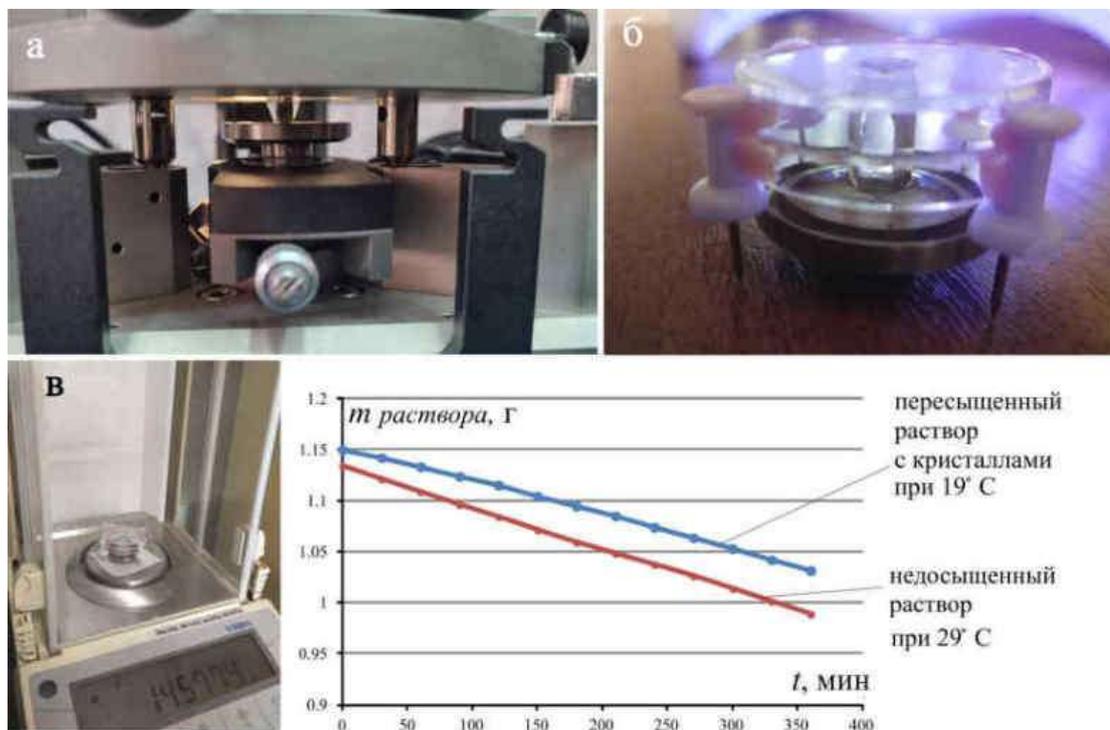


Рисунок 2.30 – Оценка потери влаги в ячейке АСМ за 6 часов в результате испарения

Синяя кривая на рисунке 2.30 воссоздает условия эксперимента из раздела 3.1.2 Главы 3, когда слегка недосыщенный раствор наливался на большое количество кристаллов, они сначала 2 часа растворялись, затем происходил переход к росту на этих же кристаллах в течение часа. Кривые растворения и роста в описываемом эксперименте не показали тенденции к росту (рисунок 2.31), что говорит о том, что испарение не имеет драматического влияния на наблюдаемые процессы, оно лишь двигает кристаллизацию. Причем достаточно деликатно, судя по численным значениям скоростей нормального роста к концу третьего часа около 0.001 нм/с. Для эксперимента на рисунке 2.31 истощение раствора должно было снижать скорость к концу эксперимента, но как видно по графику, испарение было таким, что позволило держать скорость на постоянном уровне.

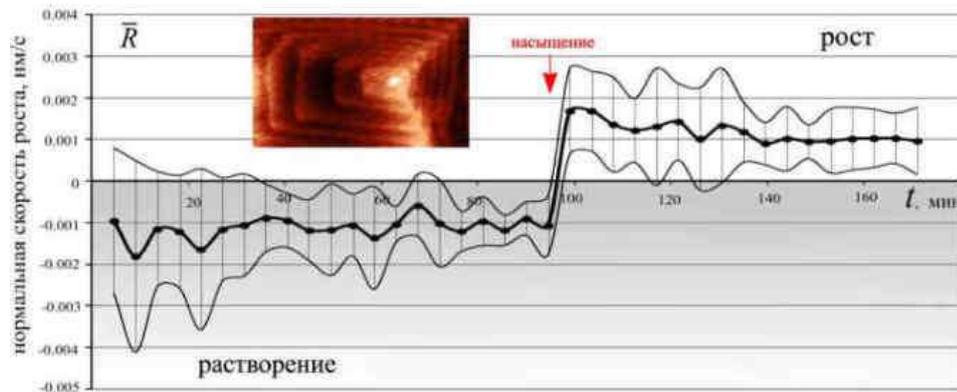


Рисунок 2.31 – Поведение скоростей растворения (левая часть) и роста (правая часть графика), которое свидетельствует, что испарение в ячейке АСМ не оказывает серьезного влияния на процессы на поверхности

#### *Влияние движений иглы на столб раствора и на процессы на поверхности*

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

Более заметные колебания сканирующей головки, перемещающей иглу, должны влиять на регистрируемые процессы. 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  $2\pi$  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 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, невозможны, 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 влияют на процессы диффузии в растворе. Оценим их вклад. Главное следствие значительного перемешивания раствора – быстрое восполнение недостатка вещества при росте и отвод его избытка над ступенью при растворении, то есть быстрое выравнивание градиентов концентрации. Значит, в отличие от измеренного значения (черная средняя кривая на рисунке 2.32), рост с перемешиванием должен быть более ровный (сглаженная красная кривая на рисунке 2.32, знак «1»). Флуктуации скорости при перемешивании не просто более ровные, они должны быть меньше по амплитуде (знаки «2» рисунке 2.32). Так как полученная в эксперименте черная кривая это рост в условиях приборного перемешивания, то чтобы

представить результаты эксперимента в отсутствии перемешивания необходимо сложить черные и красные кривые с рисунка 2.32 (а). На рисунке 2.32 (б) показан результат сложения: действительно, если колебания черной кривой на рисунке 2.32 (а) на самом деле являются сглаженными и уменьшенными по величине, то в отсутствии перемешивания ее колебания должны быть более выражены и еще больше по значению. Таким образом, по рисунку 2.32 (б) видно, что если убрать перемешивание раствора, то вывод эксперимента о колебательном характере скорости зарастания поверхности вокруг царапин и беспрецедентных флуктуациях скорости, становится еще более очевидным.

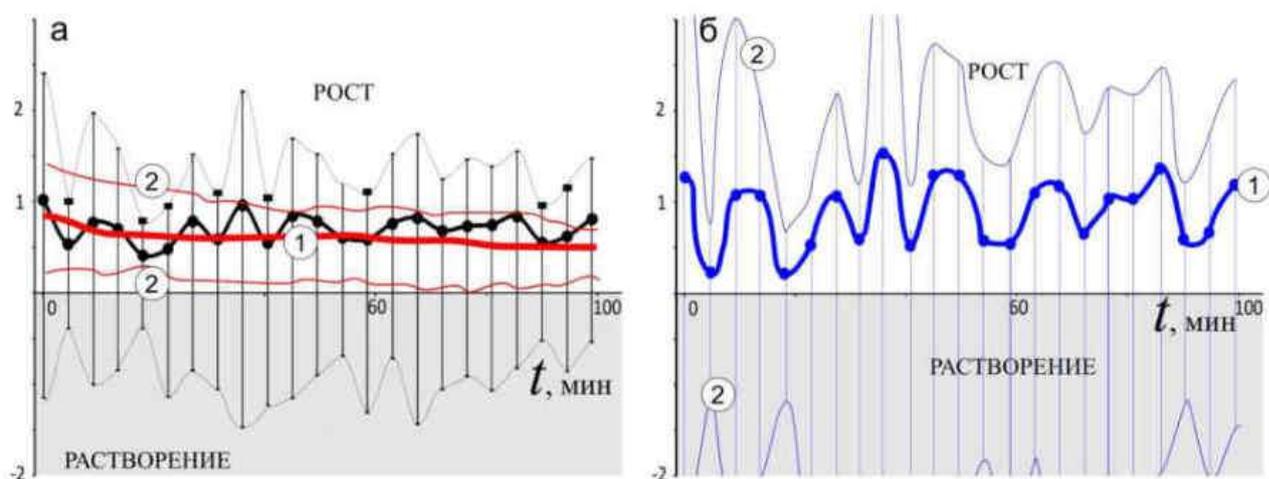


Рисунок 2.32 – Влияние перемешивания раствора вследствие быстрого движения иглы АСМ на скорость послойного роста и ее флуктуации: (а) – черные линии отражают результаты эксперимента, красные линии показывают, что гипотетически при перемешивании рост должен быть более равномерным и с гораздо меньшими флуктуациями; (б) – результирующие кривые скорости и флуктуаций, если убрать влияние прибора

Следующий эксперимент – переход от растворения через точку насыщения к росту на одних и тех же ступенях дислокационного холмика. На рисунке 2.33 показано, что перемешивание влияет на растворение начиная с первой минуты – не дает веществу скапливаться над поверхностью, а значит, растворение с самого

начала происходит более интенсивно (красная кривая ниже черной) и не имеет существенных колебаний (рисунок 2.33 (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 – рисунок 2.33 (а), знак «2». Рост также должен быть более равномерный (рисунок 2.33 а, знак «3»), поскольку дефицит вещества восполняется за счет притока вещества из объема раствора за счет перемешивания. Сложение красной и черной кривых показано на рисунке 2.33 (б): если колебания черной кривой на рисунке 2.33 (а) на самом деле выровнены, то это означает, что в действительности эти колебания еще более интенсивны, что демонстрирует синяя кривая на рисунке 2.33 (б). Рисунок 2.33 (б) подкрепляет основной вывод эксперимента о необратимости роста-растворения: колебания скорости при растворении стали еще более интенсивными (указаны стрелками), скачок роста после точки насыщения стал еще выше (рисунок 2.33 (б), знак «4»).

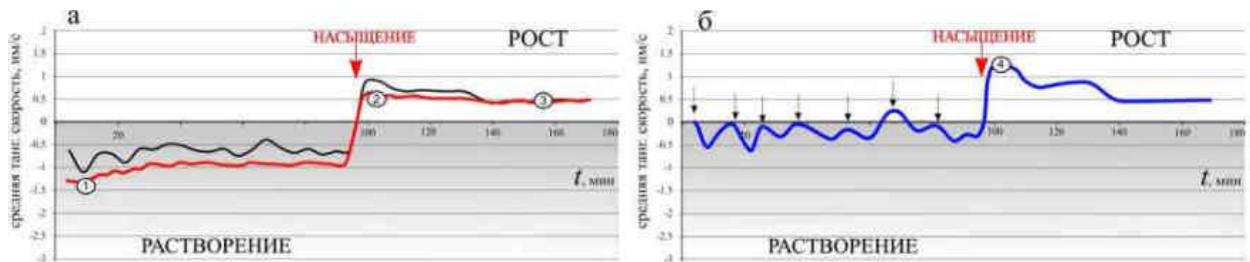


Рисунок 2.33 – Влияние быстрого движения иглы АСМ на тангенциальную скорость: (а) – черная линия – результат эксперимента, красная линия показывает, что гипотетическое растворение при принудительном перемешивании происходит более интенсивно и равномерно, скачок при начале роста, наоборот, ниже, потому что вещество не скопилось над поверхностью; (б) – новая кривая средней тангенциальной скорости при отсутствии приборного перемешивания раствора

Учет перемешивания раствора изменит также и графики флуктуаций. На рисунке 2.34 (а) рядом с черной кривой эксперимента изображена красная кривая, показывающая гипотетическое влияние перемешивания на флуктуации:

неизвестно, меньшие ли они по амплитуде, но они наверняка не испытывают столь значительных колебаний (рисунок 2.34 (а), знаки «1»), поскольку уровни концентрации своевременно выравниваются. К концу третьего часа красная кривая совпадает с кривой эксперимента – рисунок 2.34 (а), знаки «2».

На рисунке 2.34 (б) показан результат сложения красной и черной кривых с рисунка 2.34 (а). Наблюдаются значительные колебания: если колебания черной кривой рисунка 2.34 (а) являются принудительно сглаженными, то в действительности они более интенсивны. В конце эксперимента наблюдается практически стационарный рост. Таким образом, с учетом принудительного перемешивания раствора разница в поведении роста и растворения становится еще более очевидной, что усиливает вывод о необратимости роста и растворения.

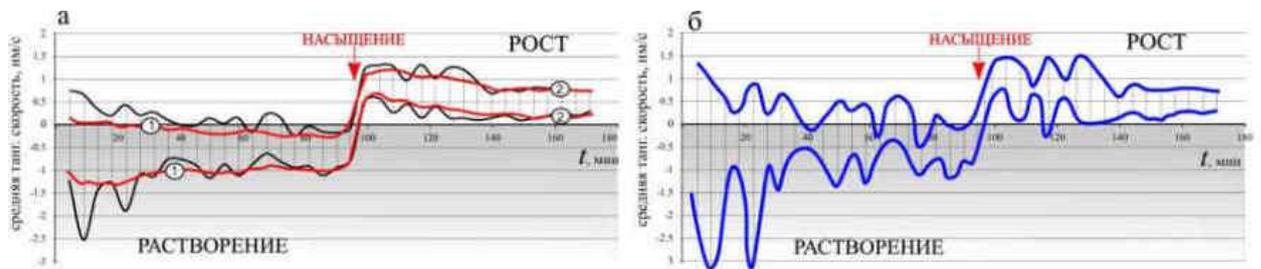


Рисунок 2.34 – Влияние перемешивания раствора из-за быстрых перемещений иглы АСМ на флуктуации скорости: (а) – черная линия – результаты эксперимента, красная линия показывает, что гипотетически колебания должны быть более равномерными, так как градиенты вовремя выравниваются; (б) – новая кривая флуктуаций скорости при отсутствии приборного влияния

В приведенном в качестве примера эксперименте зарегистрированы акты роста во время глобального растворения, и единичные акты растворения, когда система в целом 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 значительно в отсутствие принудительного перемешивания. То

есть, приборное перемешивание раствора оказывает влияние, но оно не генерирует новые явления, а лишь ослабляет те, которые действительно регистрируются.

### *Лазерный нагрев*

Методические эксперименты позволили установить, что за трехчасовую работу лазера максимальное повышение температуры раствора составило  $0.4^{\circ}\text{C}$  (точность термопары  $0.1^{\circ}\text{C}$ ). Большинство замеров не выявило какого-либо повышения температуры, тем более 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: на большем масштабе участок, на котором происходило 3-х часовое сканирование, никак не выделяется, хотя в столбе раствора над ним можно было бы ожидать локальное недосыщение, если бы лазерный нагрев никак не рассеивался. 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 гипотетически представить на графике на рисунке 2.35 (а), где черная линия — результаты эксперимента, а красная линия — гипотетическое влияние лазерного нагрева. Вначале влияние лазера минимально, поэтому красная кривая почти совпадает с черной кривой. Через полтора часа нагрев должен усиливать растворение, поэтому красная кривая опускается ниже черной (рисунок 2.35, знак «1» на (а)). Поскольку растворение вблизи точки насыщения происходит более интенсивно, над гранью накапливается больше вещества, поэтому и скачок роста после перехода точки

насыщения выше (рисунок 2.35, знак «2» на (а)). Но вслед за скачком нагрев должен сильно снижать реальную скорость. Через три часа тепловыделение, создаваемое лазером, еще увеличивается, делая рост все менее интенсивным (рисунок 2.35, знак «3» на (а)). Если представить, что воздействие лазера максимально возможно, то к концу третьего часа рост должно перерасти в растворение (рисунок 2.35, знак «4» на (а)), чего в реальности не наблюдалось.

Если именно так лазер смещает реальную (без лазерного воздействия) скорость, то черная линия — это результат вычитания красной кривой из реальной (без нагрева) кривой. Это означает, что для построения реальной кривой без нагрева необходимо сложить две кривые с рисунка 2.35: действительно, если на (а) черная кривая слева от точки насыщения уже является заниженной, то на самом деле она должна быть выше. На рисунке 2.35 (б) представлена гипотетическая кривая средней тангенциальной скорости в отсутствие лазерного теплового воздействия. Как видно, основной вывод о несимметричности и необратимости роста-растворения только подкрепляется.

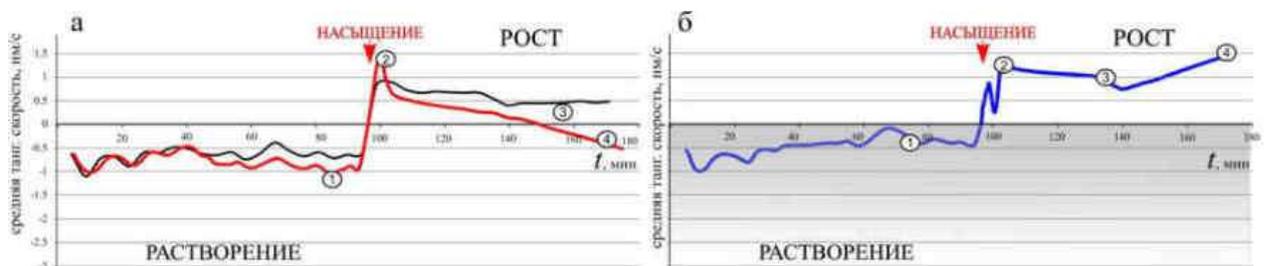


Рисунок 2.35 – Влияние лазерного нагрева: (а) – черная линия – результаты эксперимента, красная линия – гипотетическое влияние лазерного нагрева. (б) – результат сложения красной и черной кривых, т.е. гипотетическая кривая средней тангенциальной скорости в отсутствие лазерного теплового воздействия

Таким образом, нельзя отрицать воздействие лазера, но оно не является драматичным. Учет максимально возможного такого влияния, лишь подкрепляет основные выводы эксперимента. Главное, что нагрев лазера не влияет локально,

то есть не создает локальное недосыщение и не вызывает появление ямки. Препятствует этому перемешивание раствора, выравнивающее тепловые градиенты.

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

В целях обнаружения нано- и микромасштабных свидетельств послыного 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 представляют собой очень сложную задачу, ведь даже самые идеальные из них испытали перенос, остальные покрыты пленками окисления, имеют следы растворения, сколы, потертости и т.д., из-за которых съемка в АСМ иногда невозможна. Но даже по результатам удачной съемки нельзя провести сколь-нибудь масштабные реконструкции, однако, опираясь на результаты прямых наблюдений на модельных кристаллах, некоторые выводы об особенностях финального этапа роста конкретного природного кристалла сделать можно. Насколько корректно такое сравнение? Можно ли распространять на природные кристаллы результаты, полученные на диоксидине, модельном веществе с молекулярным строением? Большинство кристаллов минералов – вещества с ионно-ковалентными связями (оксиды, силикаты) или металлическим типом химических связей. Кроме типов связей, сингонии и размера строительных единиц, они отличаются от модельных кристаллов 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. Весь 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 есть, то движение ступеней, рост или травление на ней будет отображаться в схожих визуальных картинах и, даже для кристаллов разного генезиса, будет развиваться по одинаковым механизмам.

Прямые наблюдения роста в наномасштабе также говорят о схожести принципов построения поверхности. Сравнение с результатами АСМ-изучения кристаллизации неорганических водорастворимых солей (Пискунова 2007), показывает, что за исключением размерных нюансов и геометрических очертаний холмиков и ямок, отражающих сингонию, механизмы процессов были идентичны наблюдаемым на диоксидине. Но часто на неорганических кристаллах было невозможно зарегистрировать многие явления: их или не случилось или игла АСМ была не способна отрисовать детальный рельеф во всем окне сканирования. Причина этого уже описана выше – 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 диоксида, кроме этого существует разница размеров неорганических и органических элементарных единиц роста, поэтому в

том же самом объеме неорганических частиц окажется больше, чем вторых. По этим же причинам в неорганических растворах строительные единицы более подвижны, 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 их присоединения, скорости тангенциального роста выше и, статистически, вероятность того, что все флуктуации в окне сканирования неорганического кристалла реализуются к моменту следующего сканирования и позволят получить корректное изображение в АСМ, еще ниже, чем для органического кристалла. Поэтому АСМ регистрирует больше процессов на органических кристаллах и снимает их дольше и отчетливее.

Однонанометровая ростовая ступень, визуализированная с помощью АСМ на поверхности хлорида натрия, соответствует пучку нескольких элементарных (равных параметру элементарной ячейки) ступеней, то есть, 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.

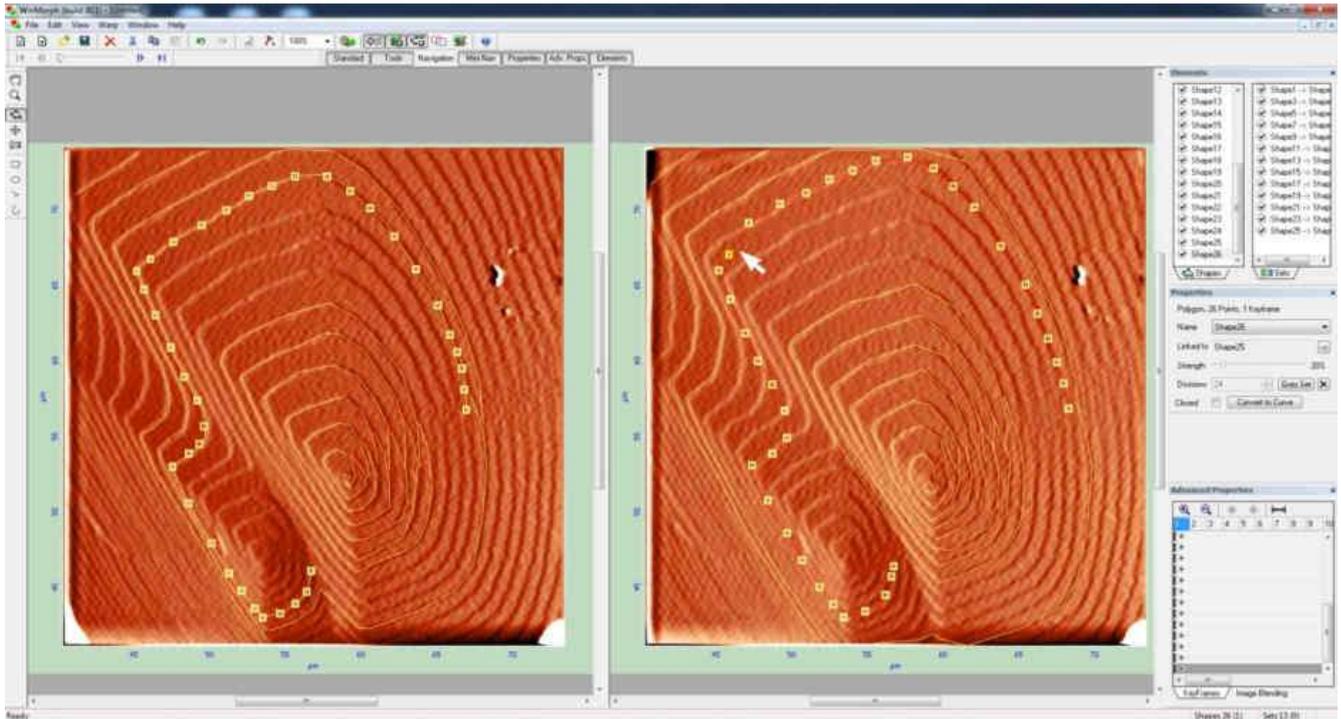
Слабые химические связи в молекулярных кристаллах позволяют увидеть те процессы, которые никогда не зарегистрировать в кристаллах, например, с ионными связями. В качестве примера можно привести прорастание дислокации через накрывающую ее макроступень (Пискунова, 2023): в эксперименте дислокация имела достаточную энергию, чтобы разорвать водородные связи в слое толщиной 200 нм, и 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, но имеет в десятки раз меньшую по размеру молекулу, и размер элементарной ячейки немногим больше чем у кварца.

Несомненно, нельзя напрямую переносить экспериментальные выводы о значениях скоростей роста молекулярных кристаллов на кристаллообразование 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. Подход автора предполагает расчет до ста промежуточных изображений с помощью программ морфинга, которые позволяют создать плавное перетекание снимков. Сначала точками отмечаются детали рельефа, затем на следующем снимке эти точки перемещаются в соответствие со своим новым положением.



Изготовлены различные фильмы, в том числе демонстрирующие рост и растворение на царапине, внедрение инородных частиц и переход из растворения в рост на одних и тех же ступенях. Для морфинга и для последующей сшивки файлов использованы программы свободного доступа. Фильмы размещены по следующей ссылке, а также доступны с помощью QR-кода:

<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

В данной главе рассматривается вопрос обратимости роста и растворения. Обратимым называется процесс перехода термодинамической системы из одного состояния в другое, допускающий возможность возвращения её в первоначальное состояние через ту же последовательность промежуточных состояний, но проходимых в обратном порядке. В техническом смысле рост и растворение имеют одинаковые механизмы, включающие две основные стадии: (1) массоперенос из/в раствор через диффузионный слой, (2) поверхностная реакция и прикрепление/отрыв вещества от кристалла.

В работах по численному моделированию, начиная с 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). Прямые наблюдения с помощью АСМ разобраны в разделе 1.4 Главы 1, и они большей частью поддерживают обратимость роста-растворения. В прямых наблюдениях с помощью конфокального сканирующего лазерного микроскопа Накано с соавторами (Nakano et al., 2022) показали, что добавление хрома в раствор значительно увеличивает кинетическую обратимость роста и растворения кристалла кремния. Также Ривзи в своих экспериментах (Rivzi, 2020) доказывает, что поведение растворения парацетамола механистически соответствует поведению роста, проведенный им анализ скоростей тоже указывает на сходство.

Некоторые исследователи относятся с осторожностью к идее обратимости. Снайдер с соавторами (Snyder et al., 2007) при моделировании окончательной формы кристалла с помощью циклов роста-растворения показал, что эти два процесса обратимы, но при условии, что все их относительные скорости равны и если ни одна из граней роста не исчезает с кристалла на стадии растворения. В процессе роста кристалл покрывается гранями высокой ретикулярной плотности;

тогда как при растворении, наоборот, кристалл имеет 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 полурасстворенного кристалла при регенерации даже в отсутствие примесей. И если при рассмотрении зональности, видно следы растворения, значит последующий рост не нивелировал их, будучи таким образом процессом, не полностью обратным растворению при конкретных условиях (Klerikov et al., 2020). Дж. Кларк с коллегами (Clark et al., 2015) использовали когерентную брэгговскую дифракцию для изучения электронной плотности кальцита до его роста, после его роста и после его растворения и обнаружили, что дефекты, возникающие в процессе роста, вызывают образование ямок при растворении на них в течение следующего периода времени. Это противоречит их первоначальному предположению об обратимости роста и растворения. В своей работе по растворению кристаллов цеолита Божилов с соавторами доказывают обратимость тем, что используют растворение в качестве метода *ex-situ* для выявления деталей роста, недоступных другим методам (Bozhilov et al., 2021).

У тех, кто выступает против какой-либо обратимости роста и растворения, свои 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). Стэк с соавторами (Stack et al., 2012) доказывают необратимость с помощью теорий редких событий в процессе моделирования роста-растворения барита. Хаджиттофис в своем обзоре с соавторами (Hadjittofis et al., 2018) подчеркивают различия между ростом и растворением кристаллов: двумя процессами, которые, по их мнению, не являются ни обратимыми, ни противоположными.

Можно ли доказать на тонком уровне обратимость роста-растворения? Сконструировав эксперимент в практически идеальных условиях, при отсутствии примесей-модификаторов, без ограничений питания и других воздействий, при неизменных условиях и единственном варианте мест прикрепления строительных

единиц, то есть на одних и тех же ступенях? Атомно-силовая микроскопия является подходящим инструментом для моделирования таких условий.

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, 2024 b). Система в этих экспериментах не имела примесей, дефицита 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 роли испарения 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 диоксида химически чистые. Там же было показано, что кластеры в растворах не образуются, то есть рост кристаллов диоксида, 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 интересовали 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, регистрируется 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) диоксида натрия 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 рисунке 3.1). Этот процесс походил на химическое полирование: быстро исчезали высокие детали рельефа в нормальном направлении и почти не происходило тангенциального растворения. Необходимо отметить, что такая «полировка» тоже начинается с дефектов, как с наиболее слабых мест, но из-за ограниченного размера окна сканирования показать это невозможно. Ближе к равновесию (на 58-й минуте сканирования) началось растворение на дислокациях (появилась треугольная ямка, обведенная на рисунке 3.1), которое не выходило за пределы окна сканирования и было зарегистрировано поэтапно. Борта ямки растворялись с разной тангенциальной скоростью от 6 до 41 нм/сек.

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 эксперименте, представленном на рисунок 3.1., ямка, возникающая на дислокации, регистрировалась как раз близко к точке насыщения.

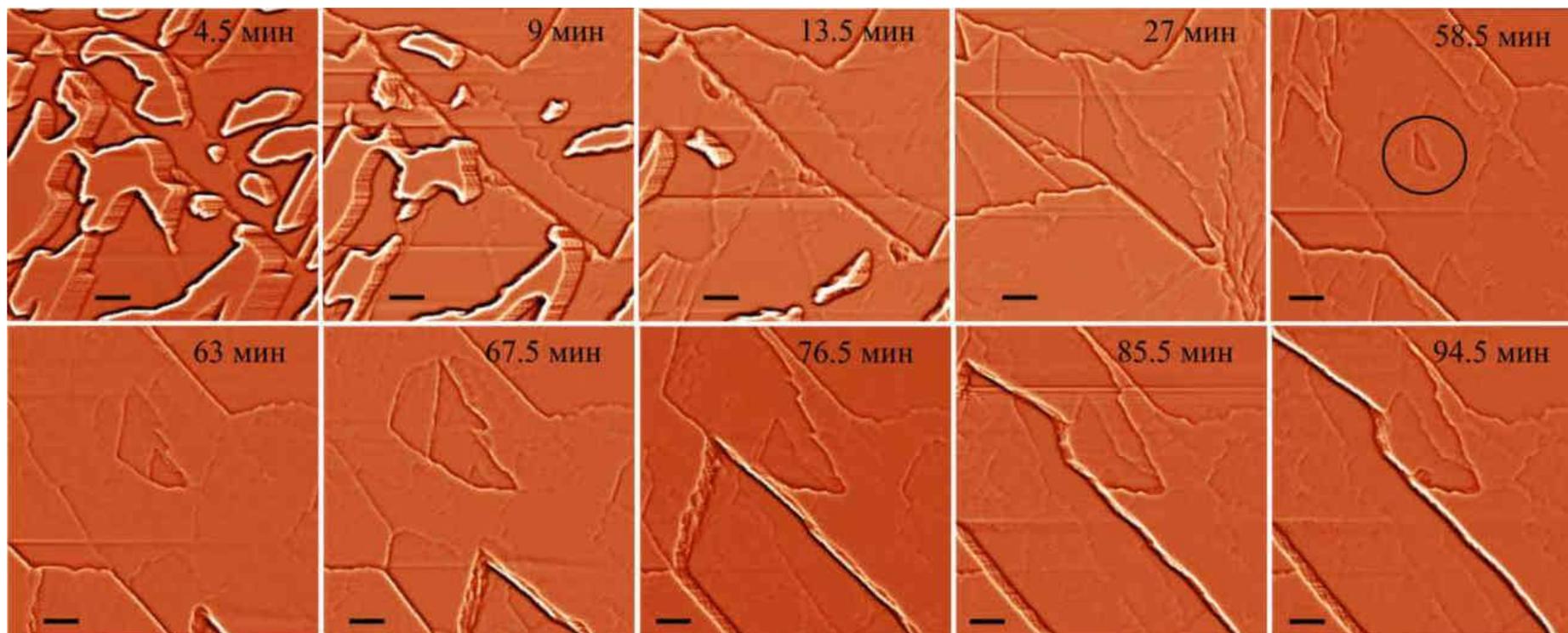


Рисунок 3.1 – Эксперимент начинается с растворения, аналогичного химическому полированию (первые три изображения). Затем растворение продолжается отступлением тонких ступеней в течение 40 минут. Начиная с 58-й минуты на винтовой дислокации появилась ямка (обведено кружком). Временные отметки обозначают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

Дальнейшее наблюдение за ямкой стало наглядной иллюстрацией того, что Ласага и Люттге описали как механизм волн растворения на ступенях (*dissolution stepwave*) (Lasaga, Luttge, 2001). Развивая теорию, предложенную Франком и Кабрерой, утверждающую, что поле деформаций приводит к образованию ямки травления в области полого ядра винтовой дислокации, Ласага и Люттге, используя моделирование Монте-Карло, показали, что, начиная с определенного недонасыщения, ямки травления не только открываются, но и становятся источниками волн ступеней. Эти ступени, распространяясь от дефекта по поверхности в виде волн, в конечном итоге 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. Ласага и Люттге (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 наблюдается в эксперименте на рисунке 3.1 с 85.5 минуты. Глобальное отступление грани вызвано смыканием внешних ступеней соседних ямок, что приводит к их аннигиляции. На рисунке 3.2 (а-в) отчетливо видно объединение соседних ямок (обведенные области) и глобальное отступление грани.

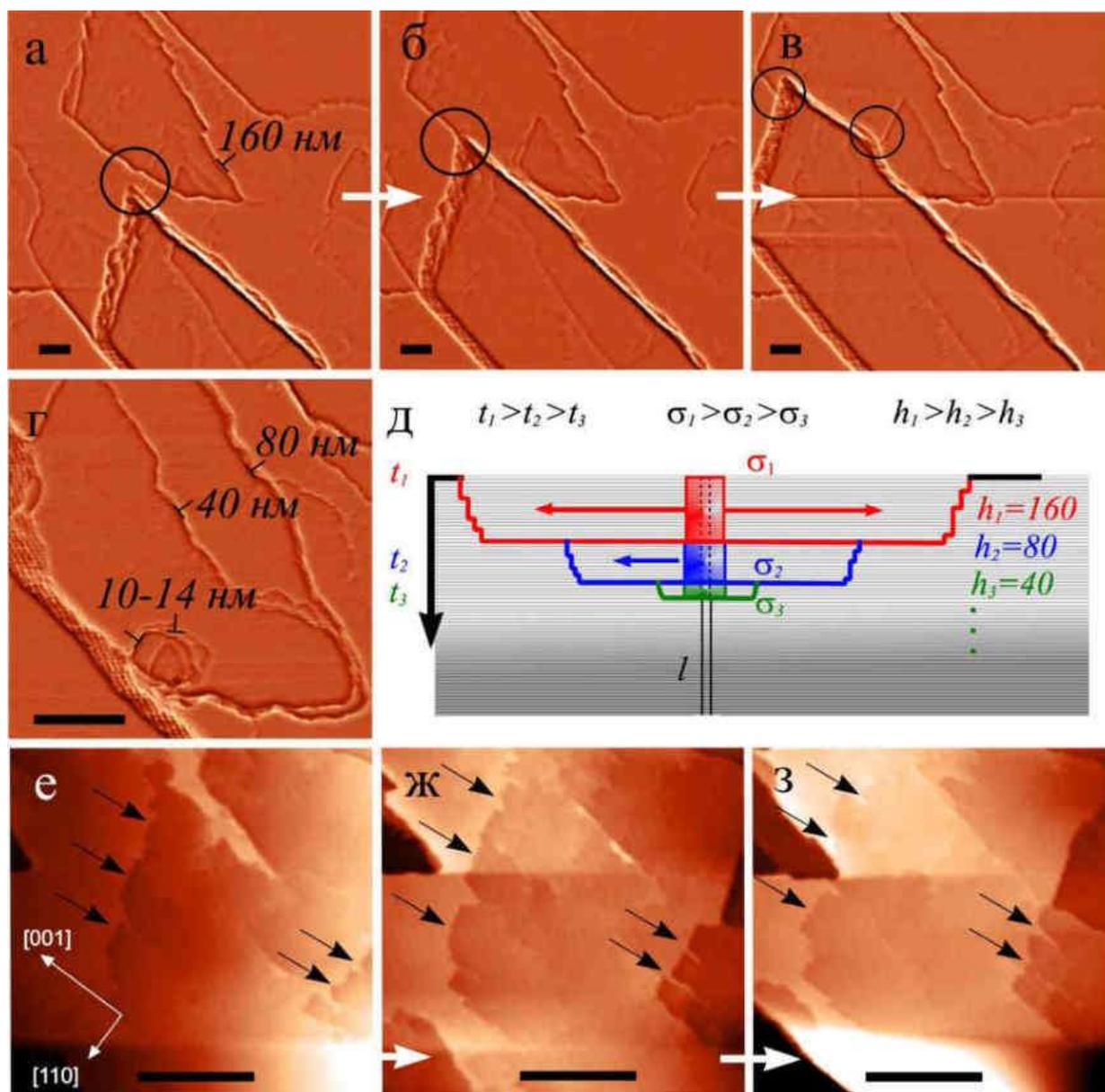


Рисунок 3.2 – Соединение ямок в волновом механизме растворения: обведенные участки на (а), (б) и (в) — места встречи ступеней соседних ямок на грани (010) диоксида. Нижняя яма значительно глубже верхней, полной аннигиляции не происходит; и дальнейшему продвижению нижней ямки начинает препятствовать дислокационная 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

Эксперимент на рисунке 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 Ласагой и Люттге (Lasaga, Luttge, 2001) и наблюдалось Тенгом (Teng, 2004) для растворения кальцита. В эксперименте рисунке 3.1 этот волновой процесс растворения происходил вблизи равновесия. Очевидно, это 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 лишь присутствует напряжение решетки ровно над ядром поглощенной дислокации, которое повышает химический потенциал в этой точке. С этой точки и берет свое начало ямка растворения, которая образована на винтовой дислокации, но сама никогда не будет винтовой. На первый взгляд ямка на рисунках 3.1. и особенно на рисунке 3.2 (г) кажется винтовой, но в реальности ее ступени замкнутые.

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 (рисунок 3.2) доказывает, что глубина последующих ступенчатых волн ( $h_1, h_2 \dots$ ) вблизи точки насыщения будет зависеть от их порядкового номера: первая испущенная макроступень в эксперименте имела глубину 160 нм (рисунок 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 ( $\sigma_1, \sigma_2 \dots$ ) постепенно уменьшается в течение времени растворения ( $t_1, t_2 \dots$ ), отсюда 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. Например, на рисунке 3.2 на снимках (е), (ж), (з) показаны ориентированные участки отрицательного рельефа на грани (010) диоксида, 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 Пьютом с соавторами, а позднее Сангвалом (Putte et al., 1978; Sangwal, 1987).

*Переход к росту*

Когда растворение внешних ступеней ямки в эксперименте на рисунке 3.2 замедлилось, внимание было сосредоточено на самом центре ямки – точке выхода дислокации (рисунок 3.3). Там наблюдался переход от растворения (длительностью 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 рисунке 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 и рост был 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 рисунке 3.4), вокруг которого затем ее края сомкнулись. Данная точка соответствует координате места выхода дислокации (рисунок 3.2 (г)), т.е. препятствием для присоединения вещества является повышенный химический потенциал для присоединения вещества над ядром дислокации.

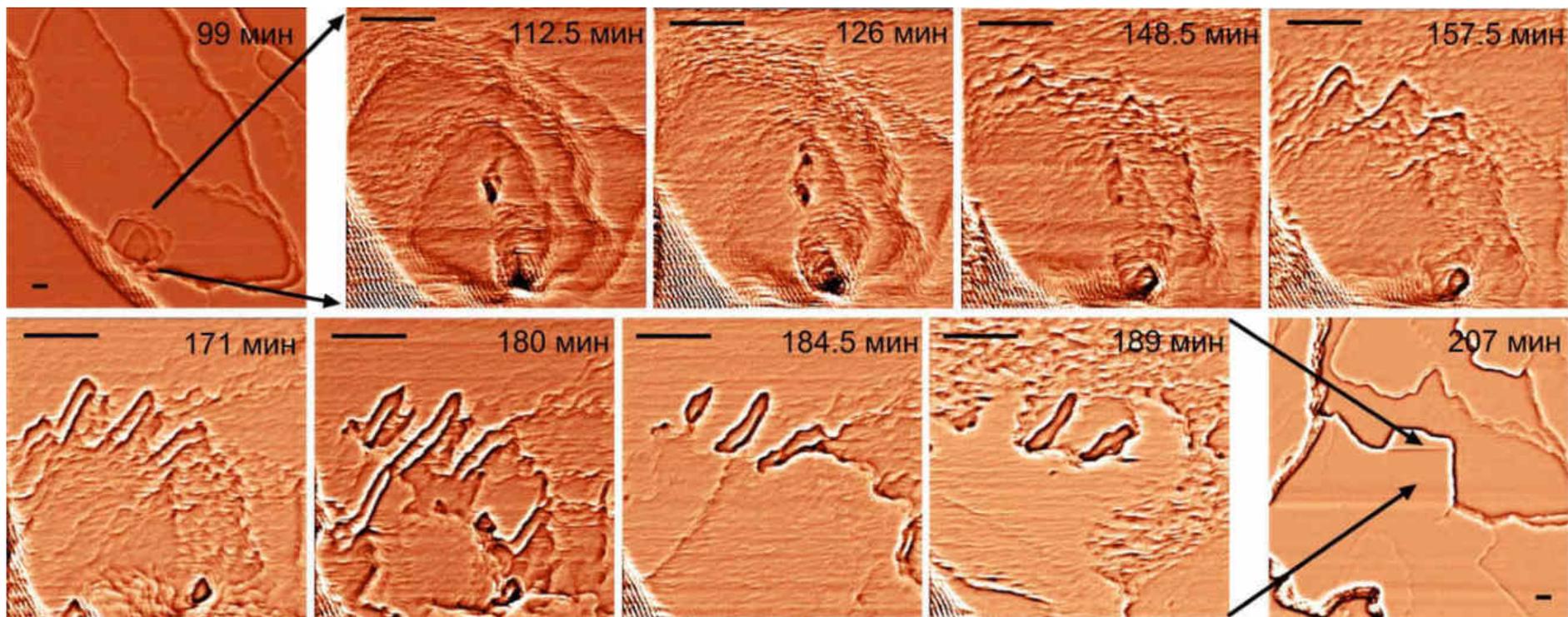


Рисунок 3.3 – Наблюдение роста в центре дислокационной ямки в масштабе 4 мкм: вещество прикрепляется к краям ступеней, но не в точку выхода дислокации. На первом и последнем изображениях в масштабе 20 мкм показана одна и та же ямка до и после полной герметизации. Временные отметки выше обозначают интервалы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

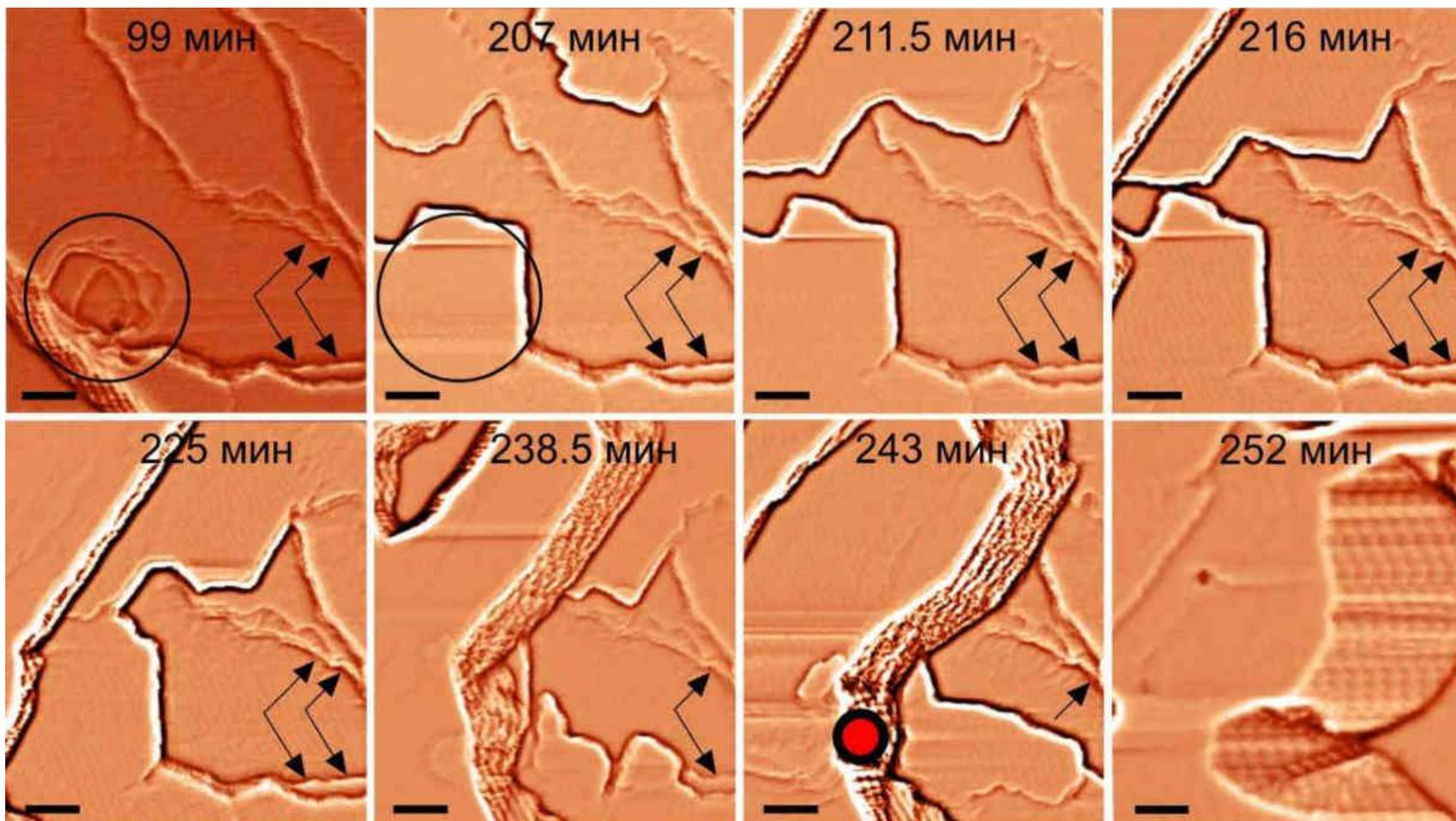


Рисунок 3.4 – Центр ямки (отмечен кружком) на винтовой дислокации, заросший без образования спирального холмика. В период зарастания, длившегося более 100 минут, и далее, верхние ступени ямки (отмечены стрелками) не росли, вещество к ним не прикреплялось. Временные отметки обозначают интервалы от начала эксперимента. 243 минута – крупная ступень тормозится и прогибается на препятствии, которым является место выхода дислокации (показано красным). 252 минута – края этой ступени смыкаются за препятствием. Масштабные линейки – 1 мкм

### 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 роста дислокационного источника Франка-Рида (рисунок 3.5). На его вершине две дислокации противоположного знака образуют противозакрученные ступени высотой  $3.5 \text{ \AA}$ , которые сливаются в одну замкнутую ступеньку. 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. Левая дислокация порождает ступеньки с большим числом изломов, что приводит к общей 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 рисунке 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 рисунка 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 каждые 43 нм слева и справа) для всех 40 изображений и обработкой этих данных, получено графическое представление эксперимента, его фрагмент показан на рисунке 3.6. Светлые участки слева показывают растворение, темные справа – рост. Расчеты по данным, показали, что существует активность роста (темная) на левой светлой зоне растворения и редкая активность растворения (светлая) на правой темной зоне роста на рисунке 3.6.

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 красным прямоугольником. На снимках отмечено время от начала эксперимента. Размер изображений 4×7 мкм

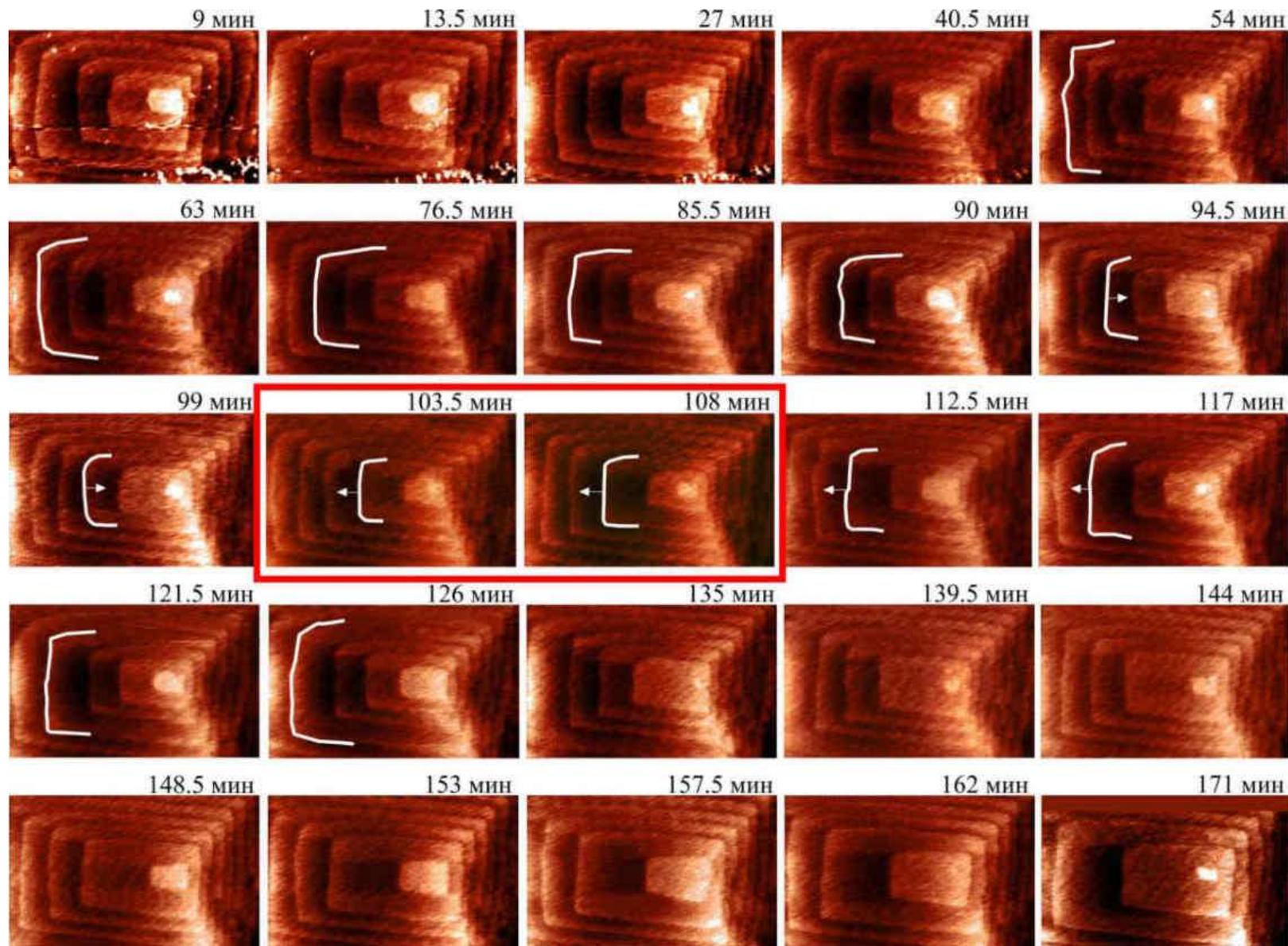
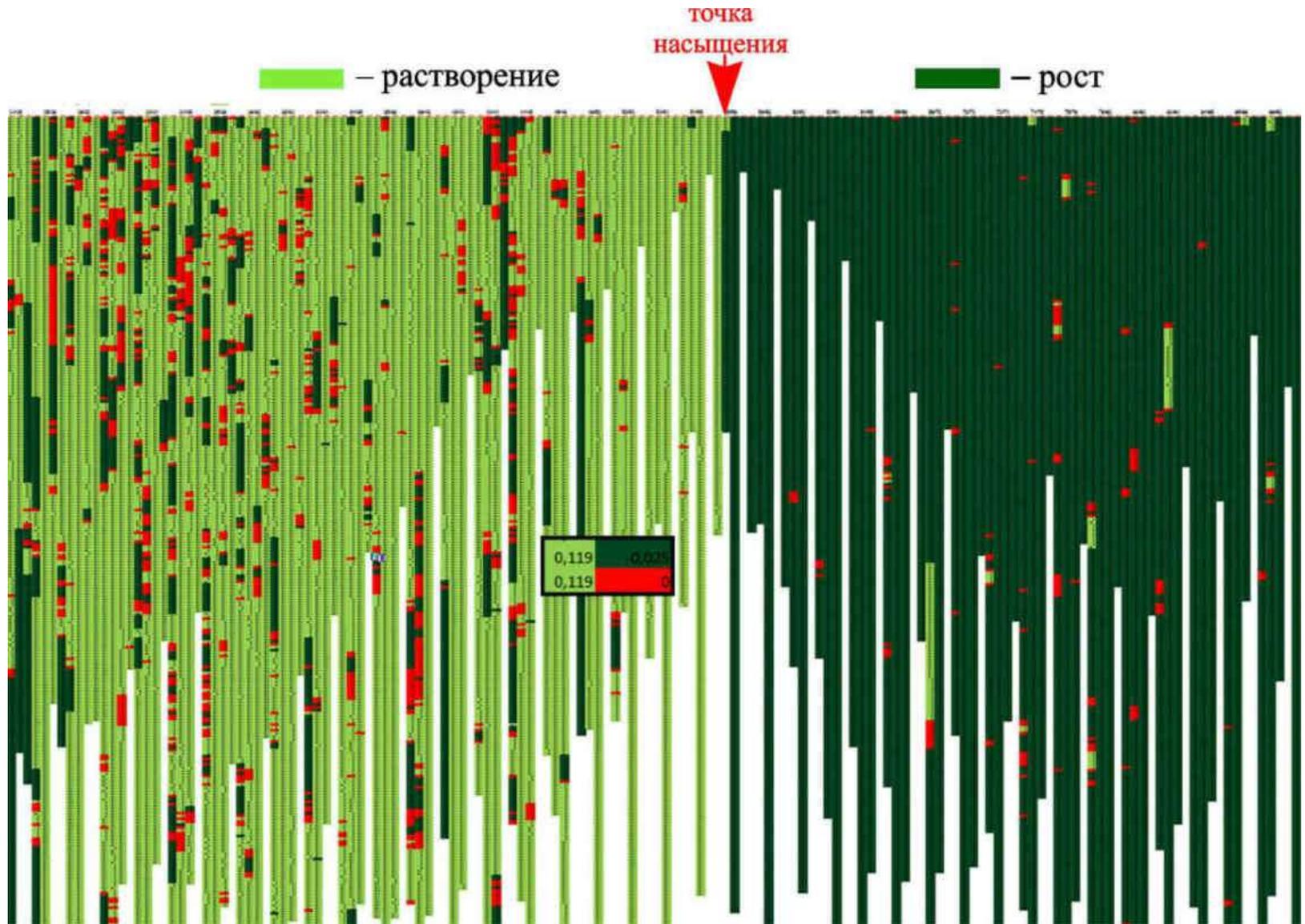


Рисунок 3.6 –  
 Фрагмент  
 графического  
 изображения перехода  
 из растворения в рост  
 через  
 точку  
 насыщения на  
 ступенях одного и  
 того же  
 дислокационного  
 холмика. В левой  
 светлой зоне  
 растворения видны  
 зоны роста (темные)  
 и области остановки  
 (красные). В правой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



Обнаруженная разница также 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 рисунке 3.6, цвета четкие, т. е., вопреки ожиданиям, растворение и рост в точке насыщения не смешиваются.

Одновременный рост и растворение вблизи равновесия, зарегистрированный с помощью АСМ, впервые упоминается Коннертом с соавторами (Konner 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 рисунку 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 сесть на поверхность с избытком, так чтобы возникло недосыщение, потому что его просто у поверхности нет. С этой точки зрения рост и растворение также выглядят как существенно неэквивалентные процессы.

Средняя тангенциальная скорость для данного эксперимента представлена на рисунке 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 несколько 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 (рисунок 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 (рисунок 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 (зеленая зона расширения слева на рисунке 3.7). Растворение во время роста было добавлено снизу к собственным колебаниям роста (небольшое зеленое расширение справа на рисунке 3.7). Как видно, в общую картину такие добавки не внесли большого изменения: растворение и без них имеет большие флуктуации.

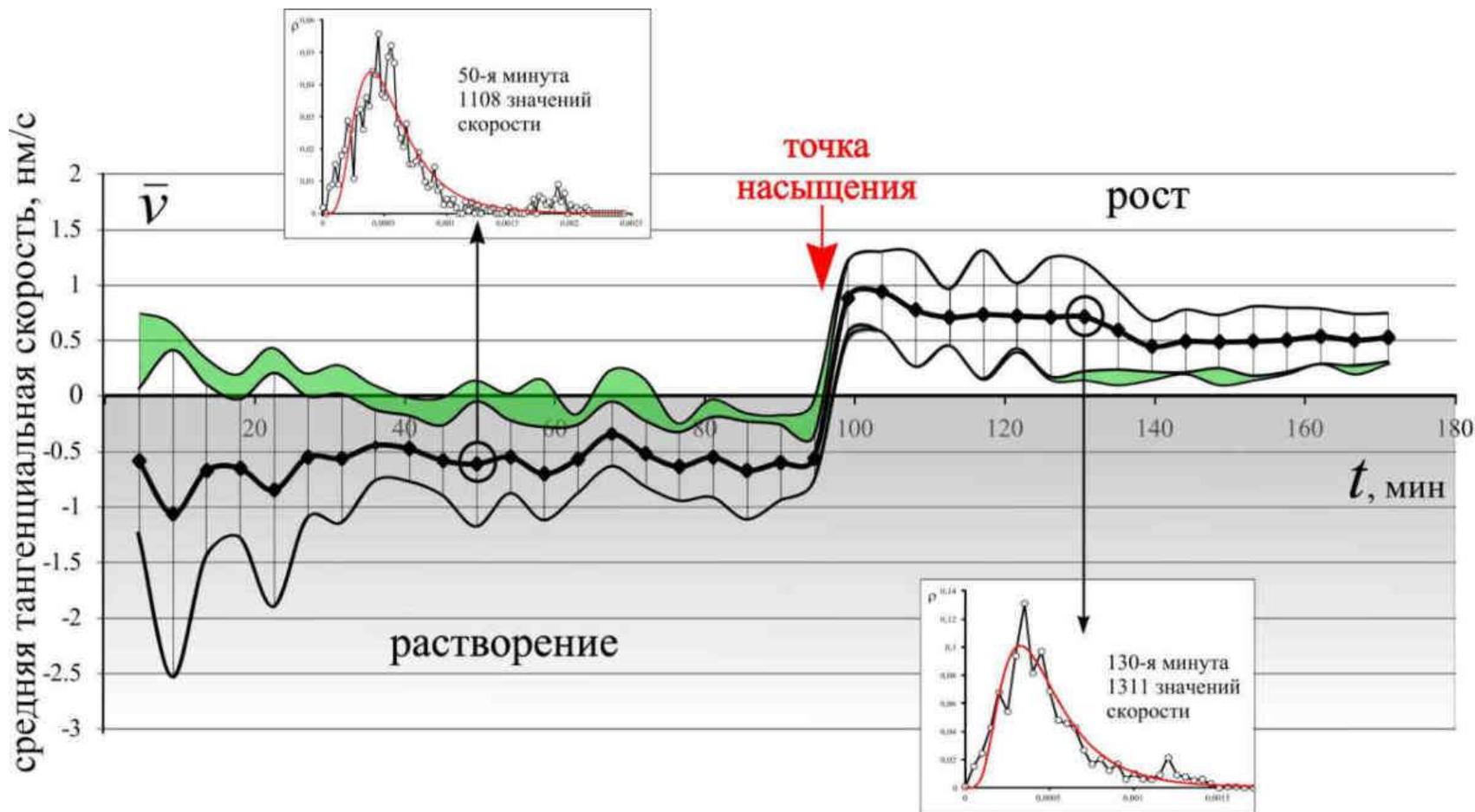


Рисунок 3.7 – Средняя тангенциальная скорость мономолекулярных ступеней на холмике Франка-Рида при переходе от растворения (слева) к росту (справа) через точку насыщения. Каждая точка на графике является результатом обработки множества значений скорости, всего их количество на графике около 60 000. От каждой точки вверх и вниз отложены флуктуации скорости. Зеленые расширения флуктуаций слева и справа — добавки, вносимые обнаруженными актами роста при общем растворении и актами растворения при росте

Экспериментальные работы часто представляют скорости роста и растворения, объединенные в одном графике, как, например, у Люттге или 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 рисунке 3.7 соответствует тенденции уравнения (22б) для растворения на дислокациях из работы Дав и 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 (рисунок 3.8. (б)). Это позволило получить среднюю нормальную скорость с шагом 4.5 минут (рисунок 3.8 (а)).

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 рисунке 3.9 показаны три профиля одного холмика: за час до точки насыщения, перед растворением (белый профиль), в точке максимального растворения (красный профиль) и через час роста (зеленый профиль). Таким образом, что 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 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.

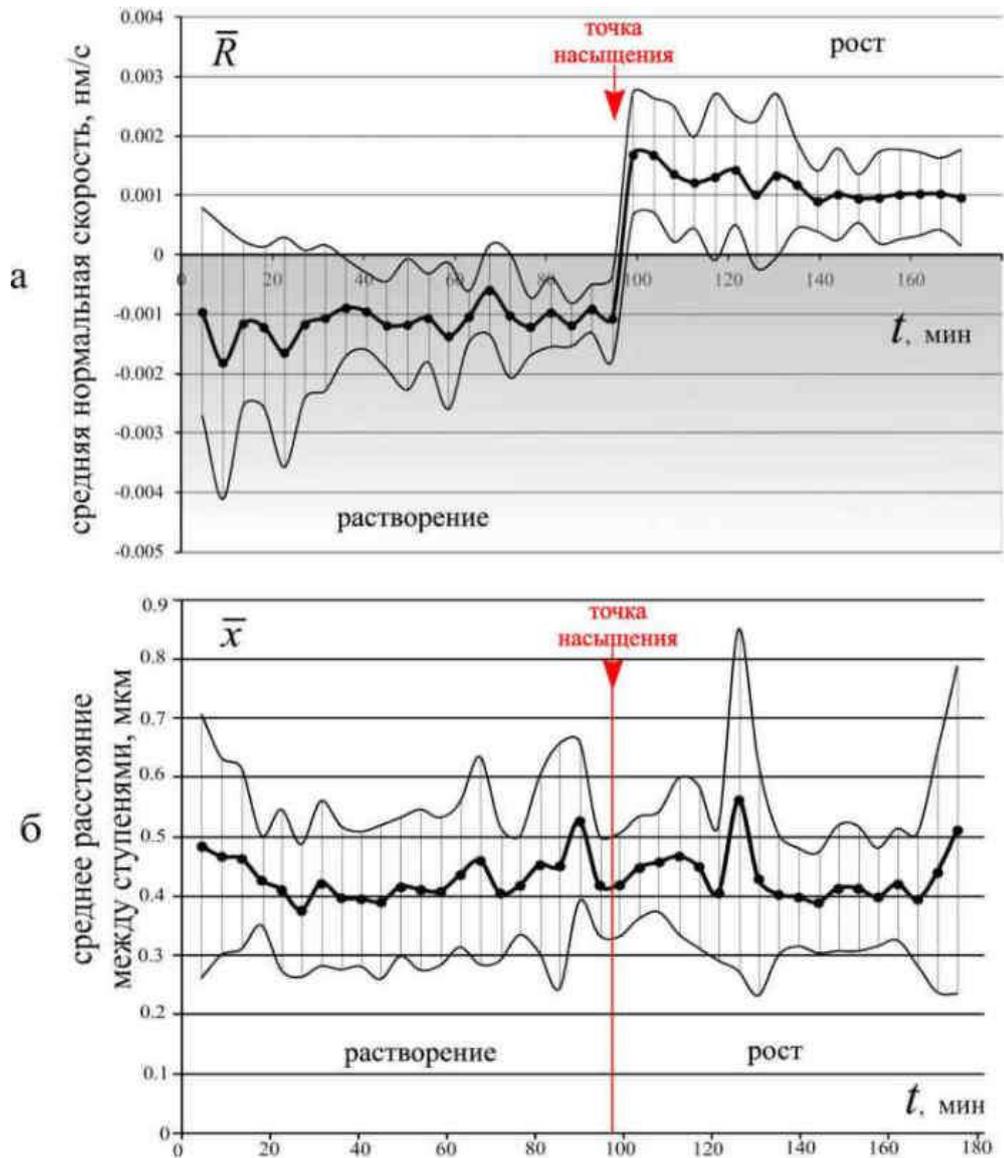


Рисунок 3.8 – Графики средней нормальной скорости и ее флуктуаций (а) и среднего расстояния между ступенями с флуктуациями (б) при переходе от растворения к росту через точку насыщения



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

### 3.1.3 Оценка влияния диффузии и конвекции

Диффузию создает беспорядочное движение элементарных для конкретной системы частиц из-за их термической активации. В диффузионном слое вокруг кристалла толщиной  $\delta$  происходит такое движение и процесс выравнивания в результате него концентрации, который для трехмерной системы можно обозначить  $\nabla C$ . Для данного процесса 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  $\nabla I$  (рисунок 3.9), как и конвекция, которая неизбежно присутствует, создает градиент  $\nabla K$ . Но лимитирующими поверхностные процессы в области малых скоростей градиентами будут те, которые создаются в результате переизбытка и недостатка вещества вблизи самой поверхности (рисунок 3.9 значки  $\nabla R_d$  и  $\nabla R_g$  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  $M_{xy}$  в выносках на рисунке 3.9).

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

$$\begin{aligned}
 J &= J_D + J_I + J_K + J_R + J_M = & (3.1) \\
 &= -D \left( \nabla C(x, y, z, t) + \frac{C(x, y, z, t) \nabla I}{kT} + \frac{C(x, y, z, t) \nabla K}{kT} \right) + D_{d,g} \frac{C(x, y, z, t) \nabla R}{kT} + J_M
 \end{aligned}$$

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,  $\nabla$  - 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 частым соударениям, уменьшая коэффициент диффузии).

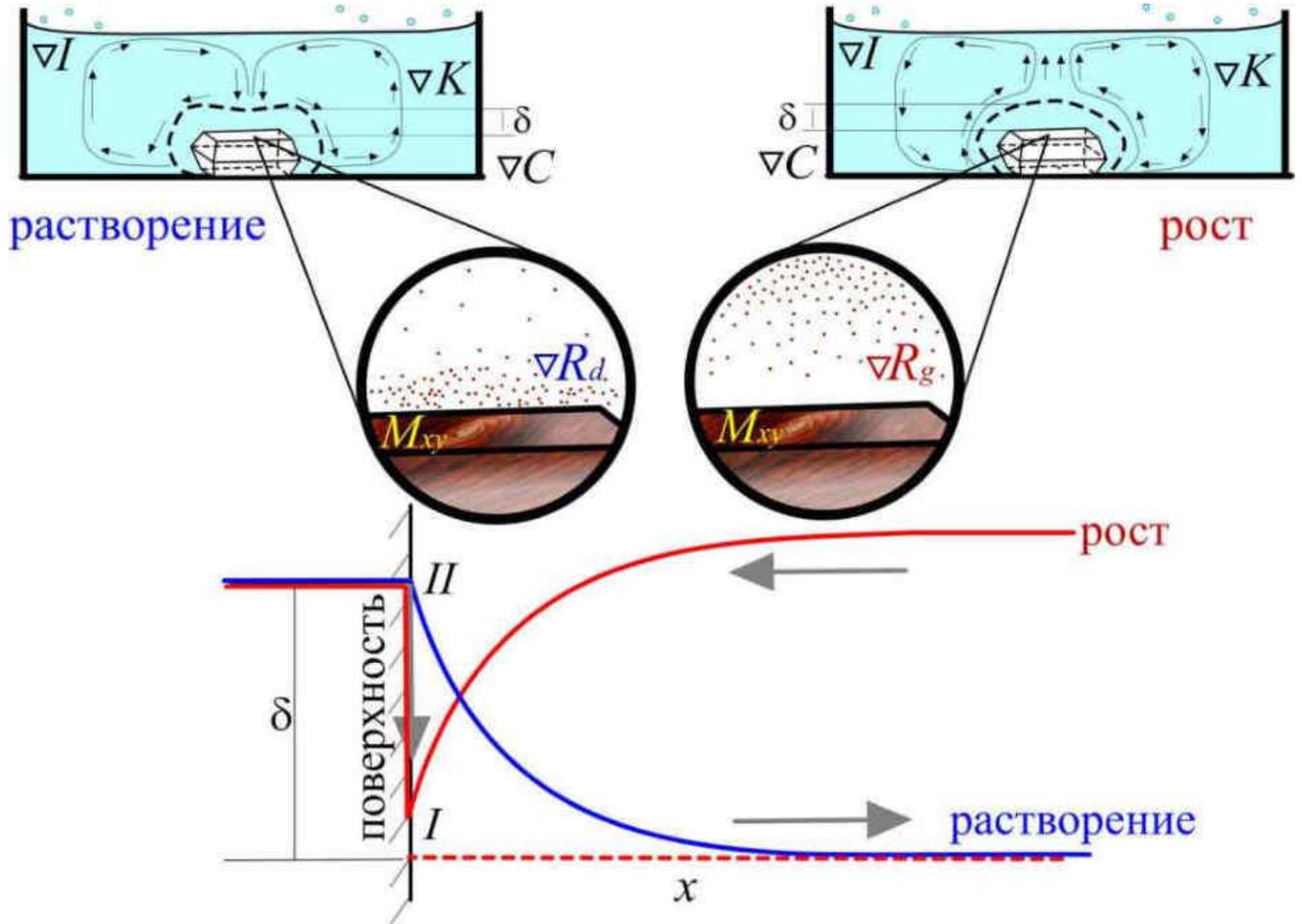


Рисунок 3.9 – Объяснение роли градиента основного потенциала лимитирующего процесс послойного роста и растворения вблизи равновесия. Внизу показаны соответствующие двум процессам профили концентрации у поверхности

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  $\pm$ , но понятно, что при росте и растворении

потоки идут в противоположных направлениях. Равенство по модулю первых трех слагаемых обеспечивается малыми концентрациями, одинаковым, как по характеру так по и значениям, испарением для обоих случаев (рисунок 2.30 раздела 2.5.2 Главы 2) и одинаковым и очень малым значением вязкости (рисунок 2.6 раздела 2.2.2 Главы 2). Малая вязкость делает большим коэффициент диффузии, это видно исходя из следующего выражения:

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu r}, \quad (3.2)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\mu$  – 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, захватывают избыток вещества заготовленный испарением и вновь опускаются на грань кристалла. Если посмотреть на нормальные скорости в эксперименте (рисунок 3.8), то несмотря на их разное поведение и скачок роста вначале, установившееся значение скорости и для роста и для растворения симметрично – примерно 0.001 нм/с, то есть 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 отмеченные красным в уравнении (3.1) два последних слагаемых, то есть рост в растворе данного вещества при низких скоростях и концентрациях, как и ожидалось, происходит в кинетическом режиме. За градиенты  $\nabla R$  в предпоследнем слагаемом ответственны переизбыток вещества  $\nabla R_d$  следствие растворения и истощение вещества  $\nabla R_g$  над гранью кристалла вследствие роста. Можно, предположить, что эти слагаемые для роста и для 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 рисунке 3.2 раздела 3.1.1, скачок скорости в начале роста в результате массового присоединения вещества на рисунке 3.7 раздела 3.1.2, а также значительные флуктуации при растворении. Эта близповерхностная диффузия не справляется также при росте: на рисунке 3.8 раздела 3.1.2 после 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  $\nabla R_g$  и  $\nabla R_d$ , 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:

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

где  $D$  – коэффициент диффузии в объеме,  $\mu$  – вязкость,  $g$  – ускорение свободного падения,  $\rho$  и  $\rho_0$  – 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 диоксида и при росте и при растворении кластеров (рисунок 2.7 раздела 2.2.2 Главы 2), а также равенство входящих в уравнение (3.3) параметров, свидетельствует об одинаковой толщине диффузионного слоя для растворения и для следующего за ним роста, что отражено на рисунке 3.9..

В последнем слагаемом уравнения (3.1) заложен параметр  $M_{xy}$  на рисунке 3.9, 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. Если частица осталась, то происходит миграция по поверхности – 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  $M_{xy}$ , 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 диоксида как для молекулярного вещества с немалой массой молекулы 222.2 атомных единиц 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 диоксида, 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, то есть согласно кинетическому механизму роста. Влияние этих факторов не является принципиально разным для роста для растворения, но с учетом крайне близких в этих двух процессах значений концентрации раствора, является единственной физической причиной установленных в эксперименте различий в поведении и несимметричности 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**

1. 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.

2. 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 вначале и наименьшей ближе к состоянию насыщения.

3. 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.

4. 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 росте, так и при растворении.

5. Момент перехода от растворения к росту на дислокационной ямке на грани диоксида 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 диоксида 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.

6. 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 относительно 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.

7. Предположение о визуальной симметрии тангенциальной и нормальной скоростей роста и растворения и об их модульной эквивалентности на равном расстоянии от точки насыщения 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 измерениями, поскольку холмик при росте в течение часа после перехода точки насыщения не восстановил свой контур, который он имел при растворении за час до достижения точки насыщения.

8. Анализ приборного влияния на результаты эксперимента (раздел 2.6.2 Главы 2), с учетом 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, необходимо представлять, как растут схожие холмики в обычных условиях (Piskunova, 2018 b). 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 рисунке 3.10 приведен график средней тангенциальной скорости и ее флуктуаций для данного эксперимента.

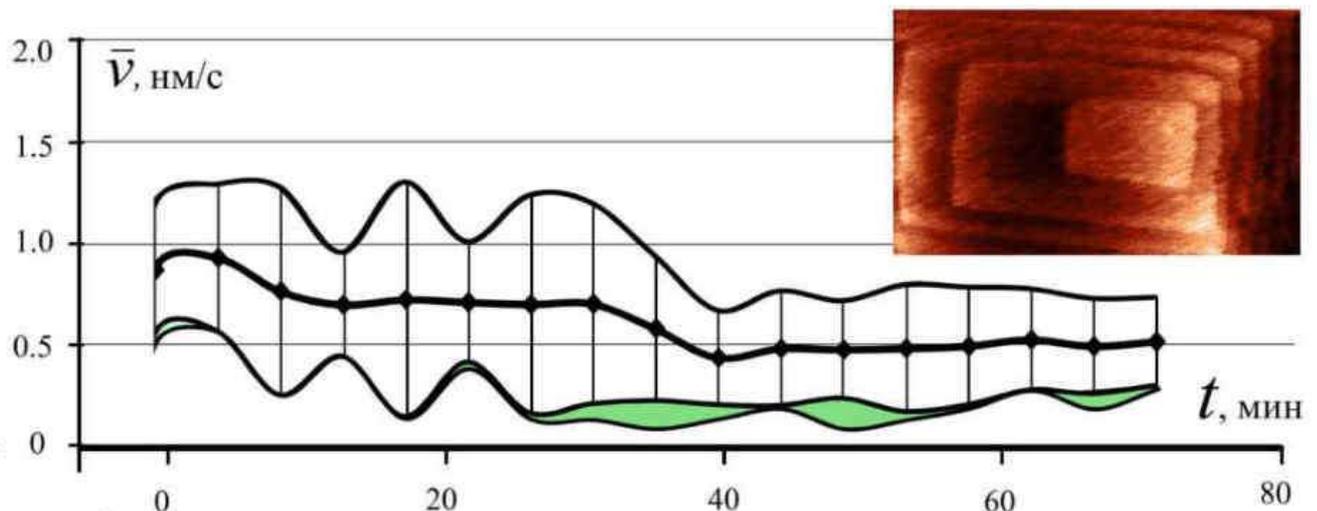


Рисунок 3.10 – Средняя тангенциальная скорость мономолекулярных ступеней и ее флуктуации (отложены вверх-вниз в каждой точке) для роста на дислокационном холмике Франка-Рида сразу после перехода точки насыщения. Использовано 7 300 значений скорости. Зеленые поля – добавка вносимая актами растворения во время роста

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

Из вершины холмика на рисунке 3.10 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 спиралей в одну сторону), то в зависимости от условий роста и формы холмика картина может быть разная. Например, ступени могут продвигаться парами (рисунок 3.11 (а)) или отдельно, но на холмике вытянутой формы, в местах перегибов образуется рисунок «косичка» (рисунок 3.11 (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 диоксида – радиуса молекулы), то ступени будут двигаться парами, если больше  $2\pi r_c$  – выглядеть как на рисунке 3.11 (б).

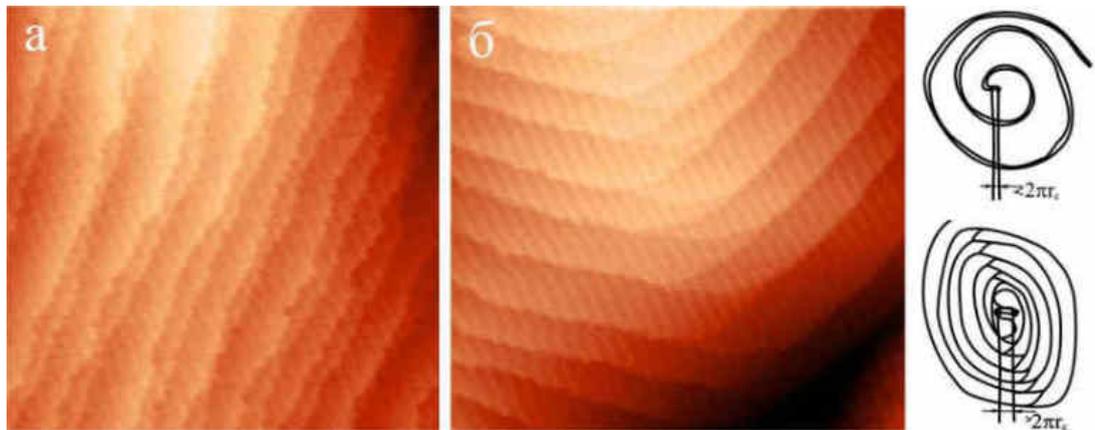


Рисунок 3.11 – Мономолекулярные ступени, испущенные двумя расположенными рядом дислокациями одного знака (закручивание спиралей в одну сторону).  
 Ступени могут продвигаться парами (а) или отдельно, но на холмике вытянутой формы, в местах перегибов образуется рисунок «косичка» (б)

В следующем эксперименте без воздействия показан рост такого холмика, ступени которого на перегибах образуют «косичку» (рисунок 3.12). Его вершина содержит выходы двух дислокаций одного знака. 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 питания, в результате части некоторых ступеней могут временно выдвигаться вперед, но затем они снова выравниваются. Вначале на участке сканирования на одном склоне холмика помещается только 8 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 рисунке 3.13. Колебания скорости связаны с описанным выше взаимным влиянием ступеней на сложном холмике, образованном на двух дислокациях.

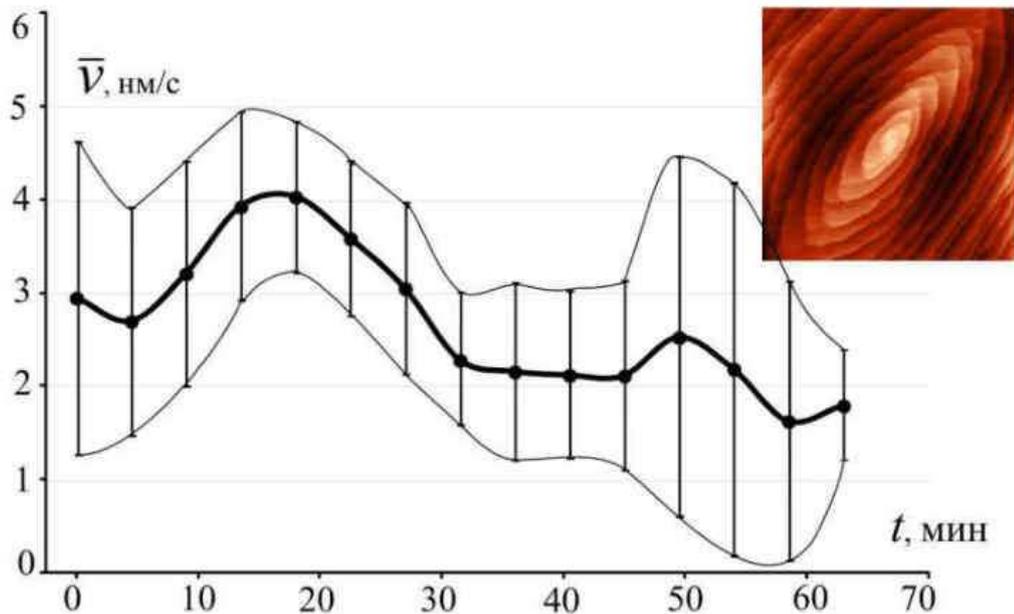


Рисунок 3.13 – Средняя тангенциальная скорость мономолекулярных ступеней и ее флуктуации (отложены вверх-вниз в каждой точке) для роста в эксперименте с рисунка 3.12. Использовано более 3000 значений скорости. Колебания связаны с взаимным влиянием ступеней на сложном холмике, образованном на двух дислокациях

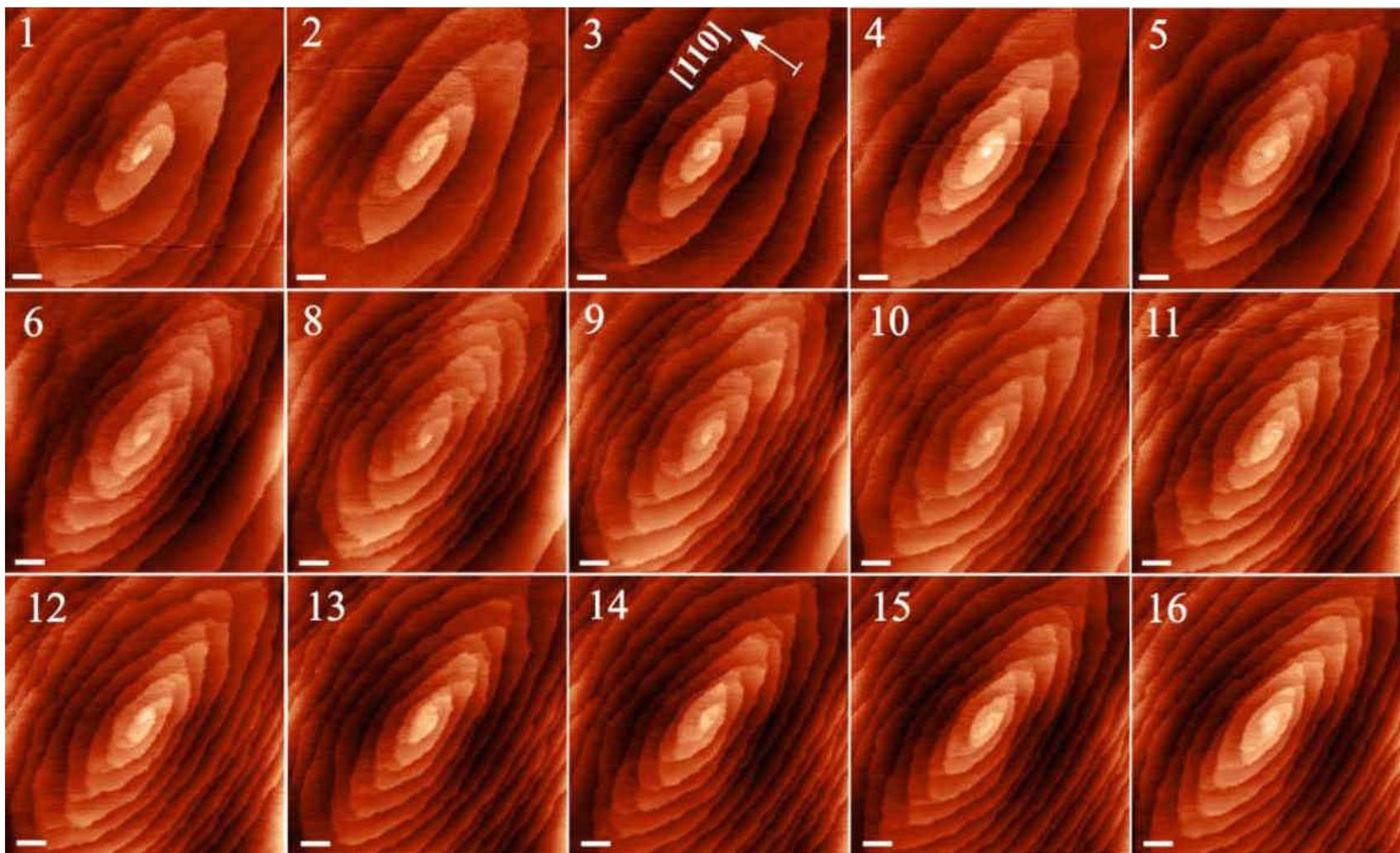


Рисунок 3.12 – Рост без какого-либо воздействия на холмике, образованном двумя дислокациями одного знака.

Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками – 4.5 мин.

Масштабные линейки – 1 мкм

Еще более сложный холмик наблюдался в следующем эксперименте без воздействия (рисунок 3.14). На его примере хорошо видно, как происходит слияние ступеней от противозакрученных спиралей на холмиках Франка-Рида.

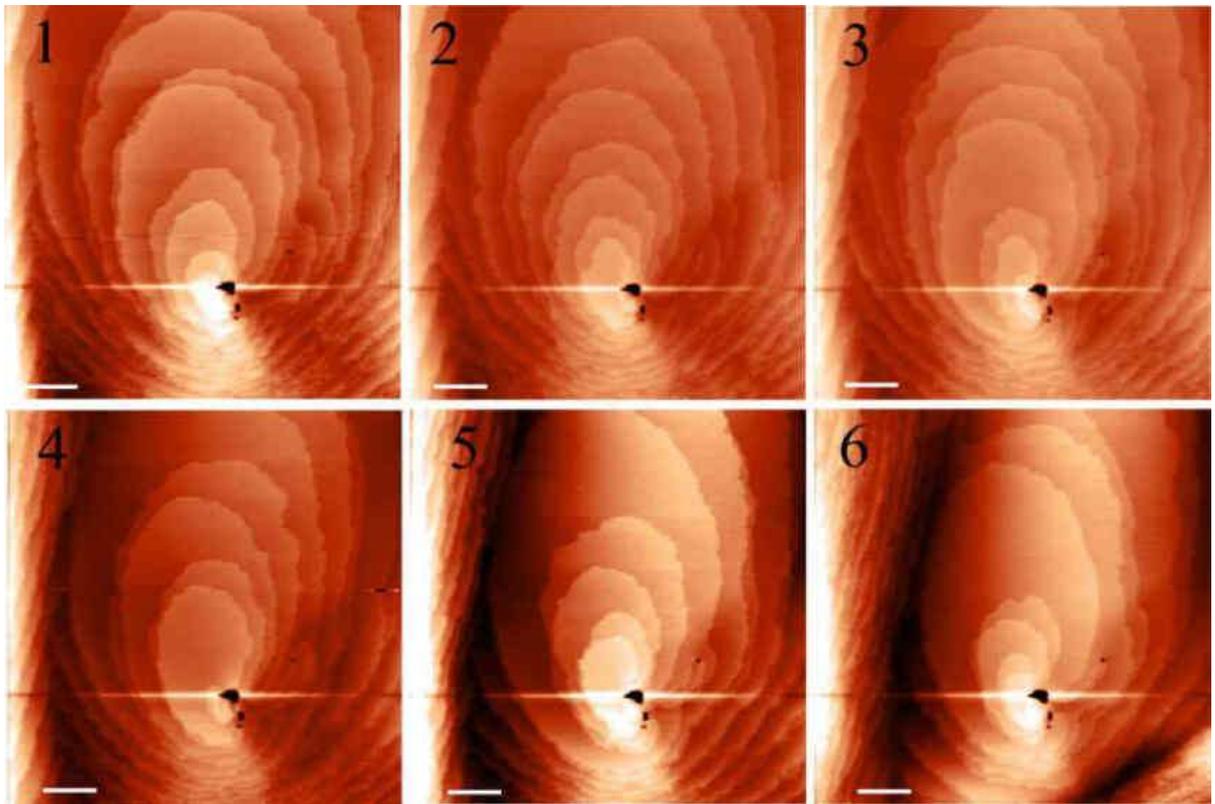


Рисунок 3.14 – Рост мономолекулярных ступеней сложного холмика. Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками – 4.5 мин.

Масштабные линейки – 2 мкм

Холмик на рисунке 3.14 образован множеством дислокаций:

- пучком из 7 дислокаций, отмеченных на рисунке 3.15. значком «1», закручивающих ступени по часовой стрелке,
- объединением двух дислокаций, отмеченным значком «2», закручивающим ступени против часовой стрелки,
- пучком из минимум пяти дислокаций, закручивающих ступени против часовой стрелки (значок «3»).
- пучком из трех дислокаций (значок «4»), закручивающим ступени против часовой стрелки,

Белой стрелкой на рисунке 3.15 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.

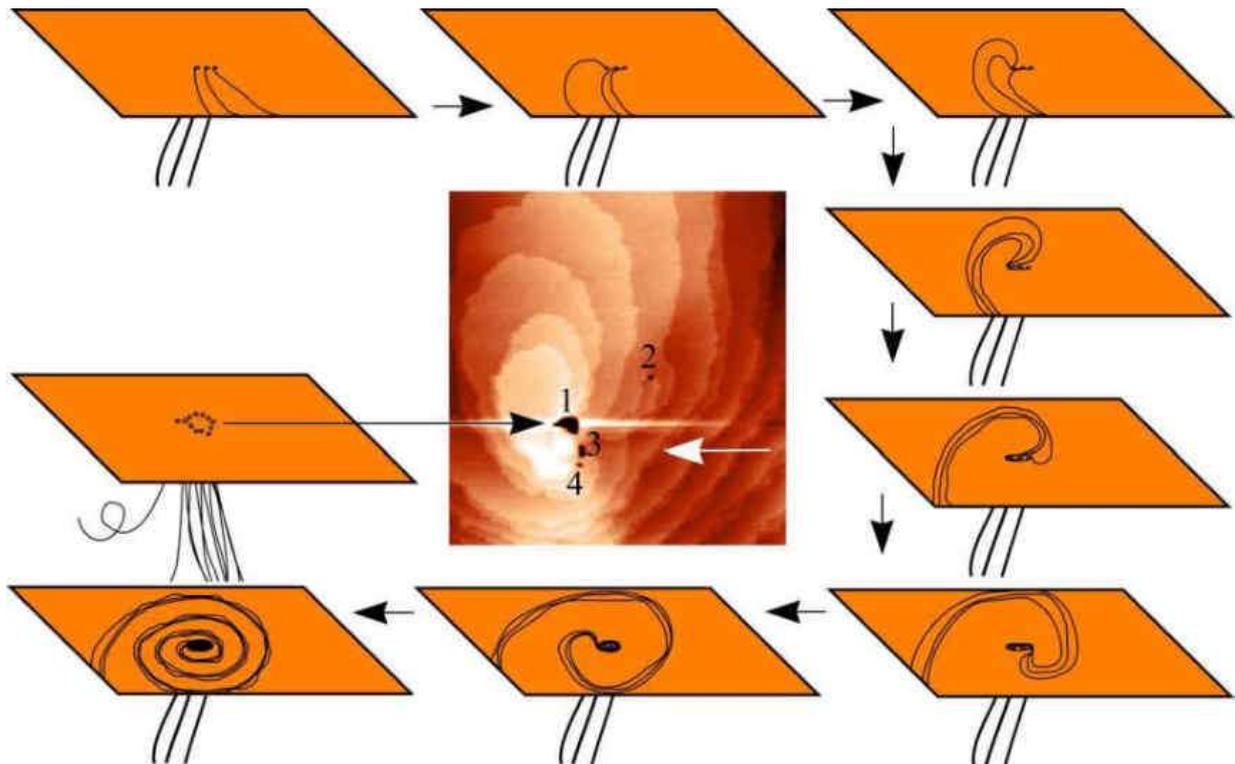


Рисунок 3.15 – Схема образования крупного отверстия при обворачивании ступенями всех выходов в пучке дислокаций. В центре: «1» – отверстие от пучка из семи дислокаций, закручивающих ступени по часовой стрелке, «2» – отверстие от двух дислокаций (против часовой стрелки), «3» – отверстие пучка из пяти дислокаций (против часовой стрелки), «4» – круглое отверстие от трех дислокаций, закручивающих ступени против часовой стрелки. Белой стрелкой показано слияние ступеней

Диаметр канала одиночной элементарной (вектор Бюргерса равный 1) дислокации может отличаться от видимого отверстия в месте его выхода на

поверхности. Это зависит от времени роста холмика. Сам канал представляет собой тонкий капилляр, но если 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 (но не больше  $2\pi r_c$ , где  $r_c$  – радиус критического зародыша), то испускаемые ими ступени обворачивают все выходы виток за витком, со временем формируя крупное отверстие (рисунок 3.15). Такой холмик как на рисунке 3.14 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 (рисунок 3.15) крупные отверстия на его вершине и элементарная высота ступеней.

Графики средней тангенциальной скорости и ее флуктуаций на дислокационном холмике с рисунка 3.14 показаны на рисунке 3.16. 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 рисунке 3.15), и для тех, движение которых происходит внизу окна сканирования – «нижних» ступеней.

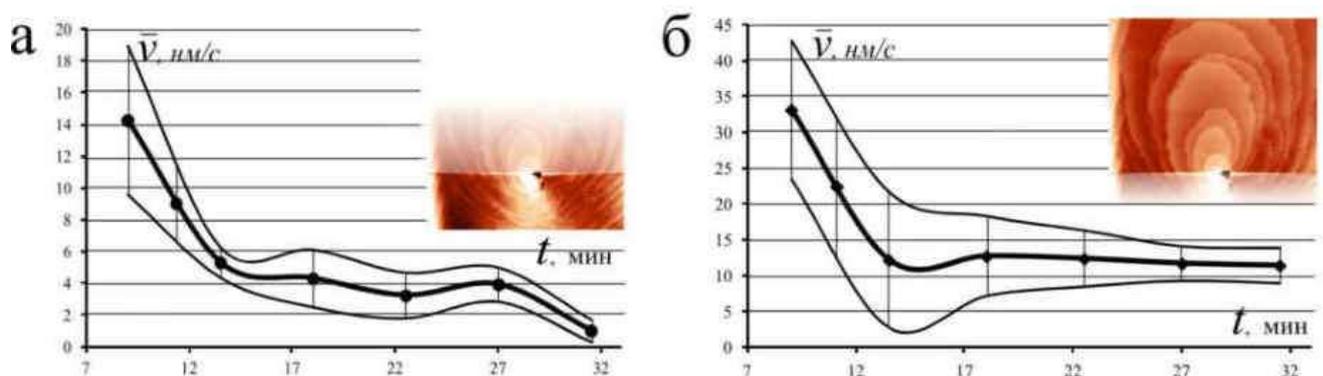


Рисунок 3.16 – Средняя тангенциальная скорость мономолекулярных ступеней на сложном холмике (рисунок 3.14) и ее флуктуации (отложены вверх-вниз в каждой точке): (а) – для нижних ступеней, (б) – для верхних ступеней. Графики вмещают около 3500 значений скорости

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 рисунке 3.17 показан простой холмик с одиночной мономолекулярной полигональной ступенью, закрученной по часовой стрелке, который в течении 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-й и 26 - й снимки на рисунке 3.17).

На следующем рисунке 3.18 показан холмик, образованный двумя винтовыми дислокациями, их мономолекулярные ступени закручиваются против часовой стрелки. Как видно, холмик выдерживает свою форму в течении роста. На холмик снизу напозают чужие ступени (10-15 снимки на рисунке 3.18). Когда он полностью погрузился под эти ступени, его дислокационный выход (отмечен кружком на (18) на рисунке 3.18) транслировался сквозь 12 мономолекулярных слоев. На рисунке 3.19 показан участок поверхности размером  $10 \times 9$  мкм<sup>2</sup>, на котором растет множество винтовых холмиков, все их ступени закручиваются против часовой стрелки. В левой части изображений видна цепочка винтовых дислокаций, минимальное расстояние между которыми 250 нм. Все холмики сохраняют первоначальную форму, несмотря на взаимное влияние друг на друга. По прошествии 99 минут на данном участке также регистрируется цепочка холмиков (последний снимок на рисунке 3.19). Рост сложного холмика показан на рисунке 3.20. Данный холмик образован примерно 17-ю винтовыми дислокациями, все испускаемые ими мономолекулярные ступени закручиваются по часовой стрелке. Холмик также сохраняет форму в течении почти 90 минут.

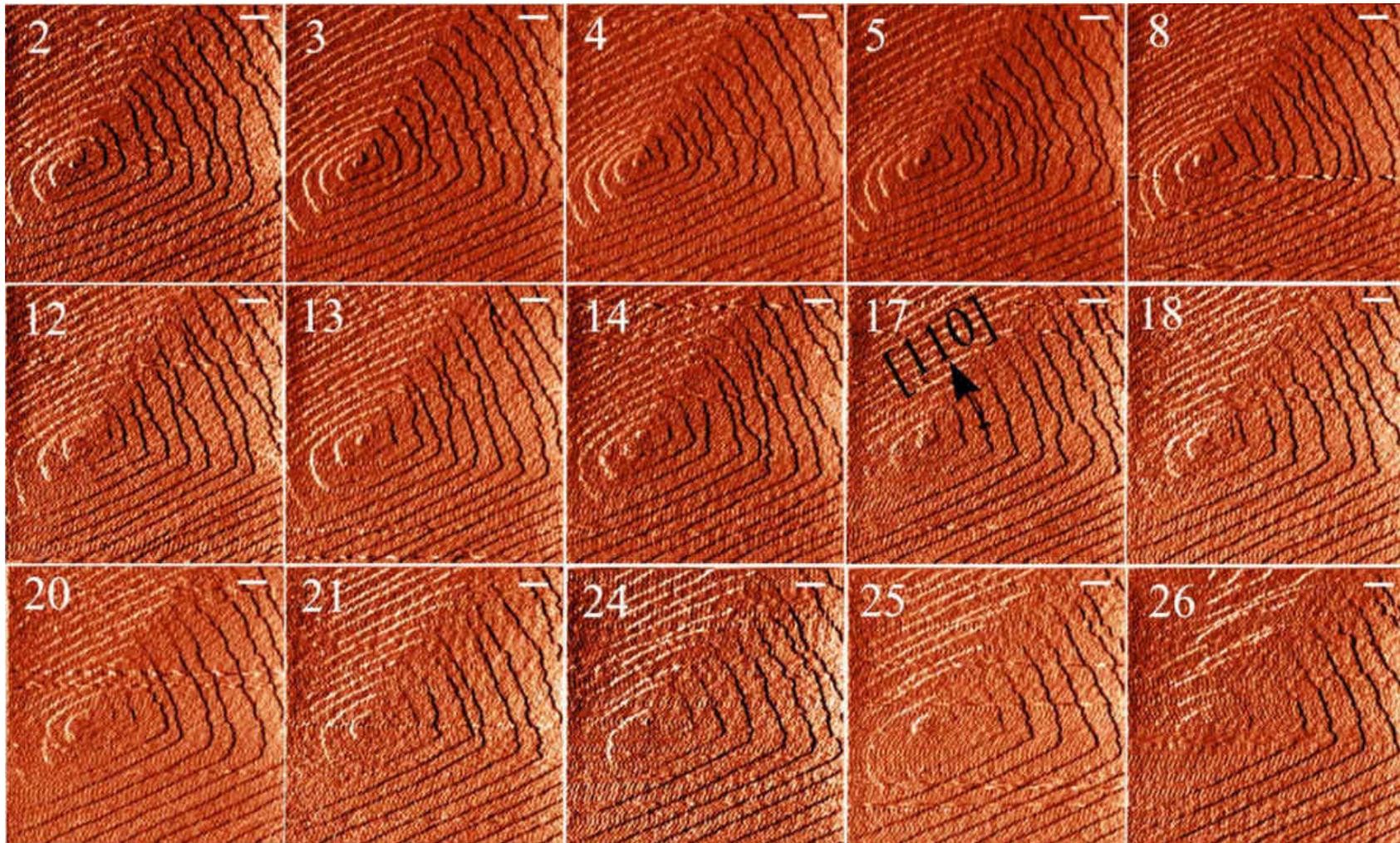
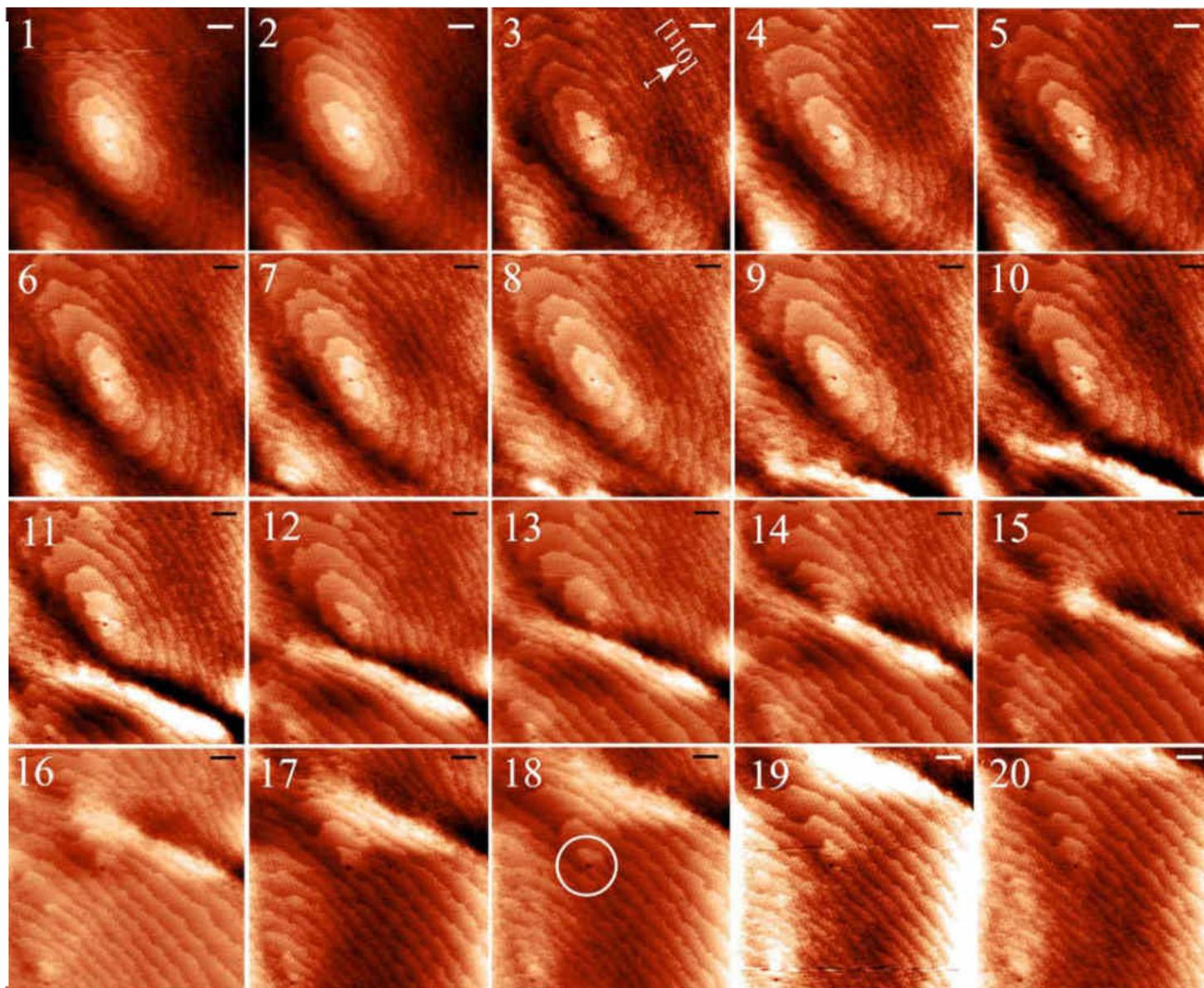


Рисунок 3.17 – Рост полигонального холмика на винтовой дислокации (вектор Бюргера равен 1), с винтовой ступенью, мономолекулярной высоты закрученной по часовой стрелке. Масштабная линейка 500 нм. Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками – 4.5 мин., общее время наблюдения 117 минут

Рисунок 3.18 – Рост холмика, образованного двумя винтовыми дислокациями: мономолекулярные ступени закручиваются против часовой стрелки. Когда холмик был поглощен, его дислокационный выход (отмечен кружком на (18)) транслировался сквозь выросшие 12 мономолекулярных слоев. Масштабные линейки 500 нм. Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками – 4.5 мин



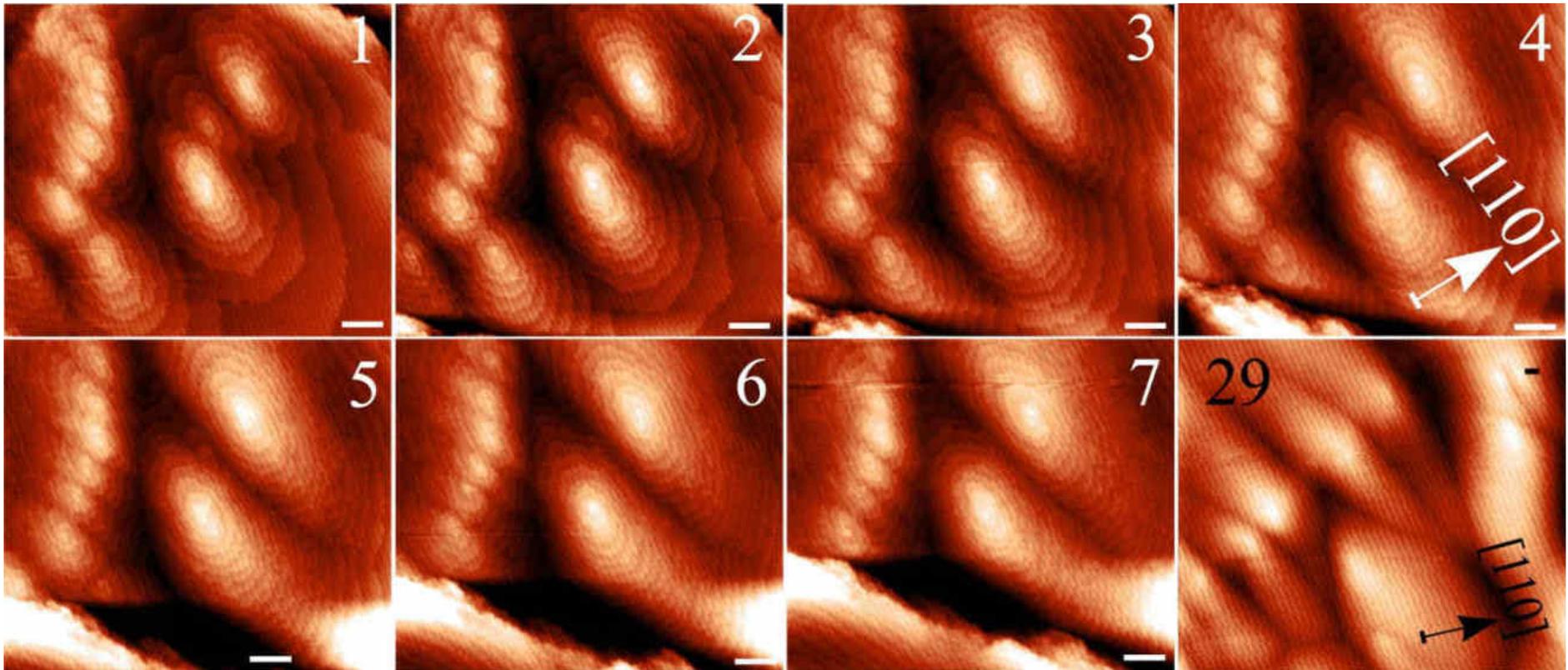
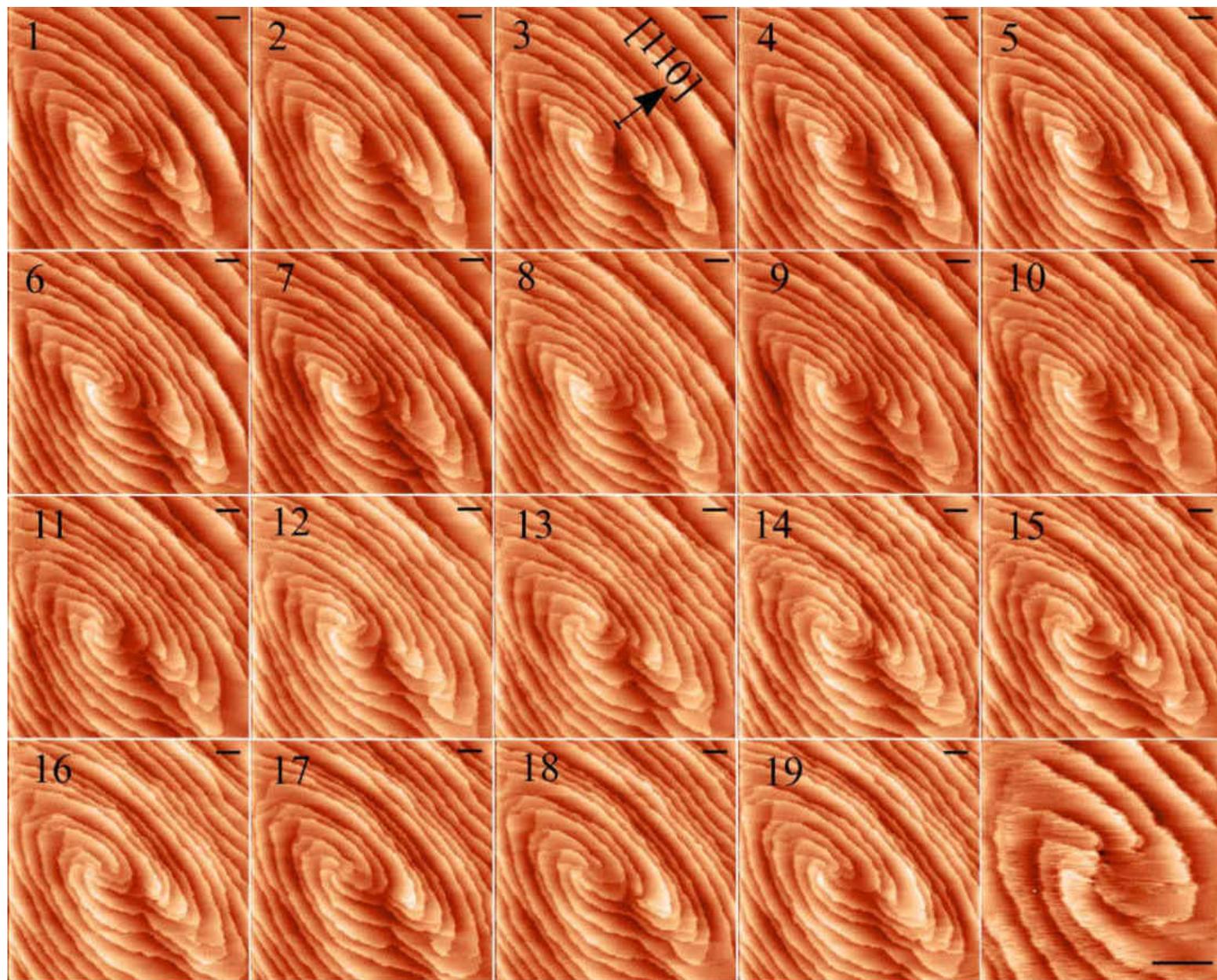


Рисунок 3.19 – Одновременный рост на участке  $10 \times 9 \text{ мкм}^2$  на множестве винтовых холмиков, закручивание ступеней которых происходит против часовой стрелки. Все ступени на изображениях мономолекулярные.

На последнем изображении показано то же место, что и на первом, спустя 99 минут в большем масштабе: цепочки холмиков сохранились. Масштабные линейки 1 мкм.

Время между последовательно пронумерованными снимками – 4.5 мин

Рисунок 3.20 – Рост холмика, образованного примерно 17-ю винтовыми дислокациями. Испускаемые ими мономолекулярные ступени закручиваются по часовой стрелке. На последнем снимке видно расстояние между выходами отдельных дислокаций. Масштабные линейки 1 мкм. Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками – 4.5 мин



### 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 (рисунок 3.21). Однако все крупные островки при ближайшем рассмотрении имеют дислокационную природу, а крупные ступени сложены элементарными ступенями (рисунки 3.22, 3.23, 3.24 и 3.25). Макроступени и даже края нарастающих эпитаксиально микрокристаллов могут тормозиться на выходах винтовых дислокаций как на препятствиях (рисунок 3.26). Дислокации также могут генерировать холмики, сложенные макроступенями, на рисунке 3.27 показан холмик с большим вектором Бюргерса.

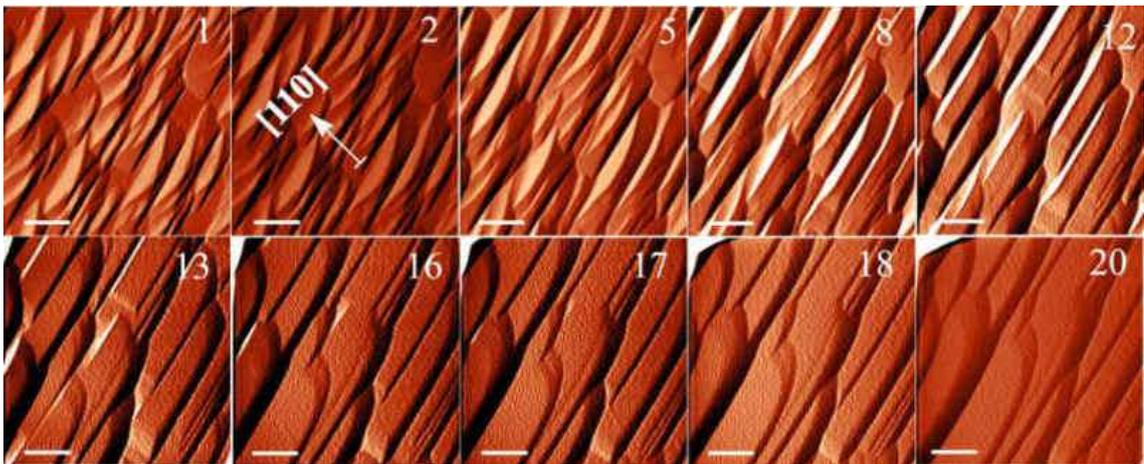


Рисунок 3.21 – Рост крупными островками. Масштабные линейки 5 мкм.

Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками – 4.5 минут

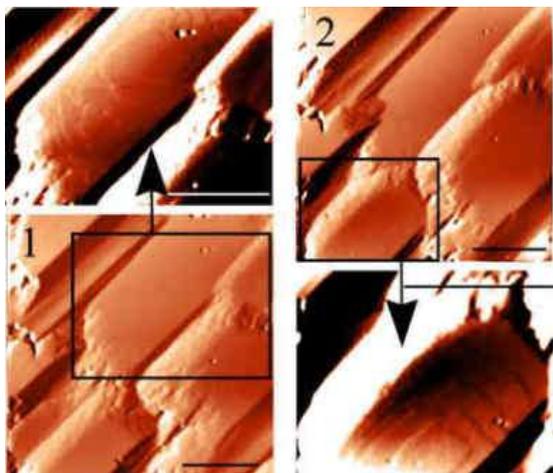


Рисунок 3.22 – Дислокационная природа крупных островков. Для выявления мономолекулярных ступеней применен собелевский фильтр. Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками – 4.5 минут. Масштабные линейки 2 мкм

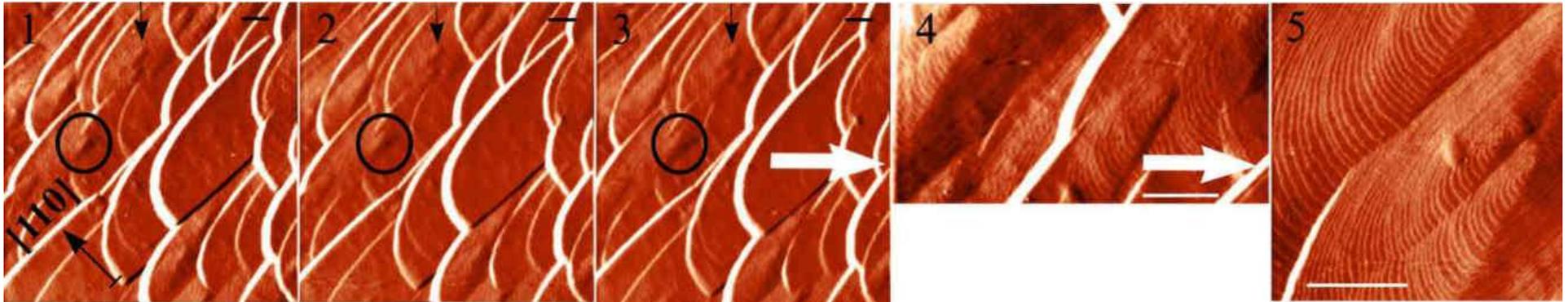


Рисунок 3.23 – Дислокационная природа крупных островков Масштабные линейки 5 мкм. Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками – 4.5 минут

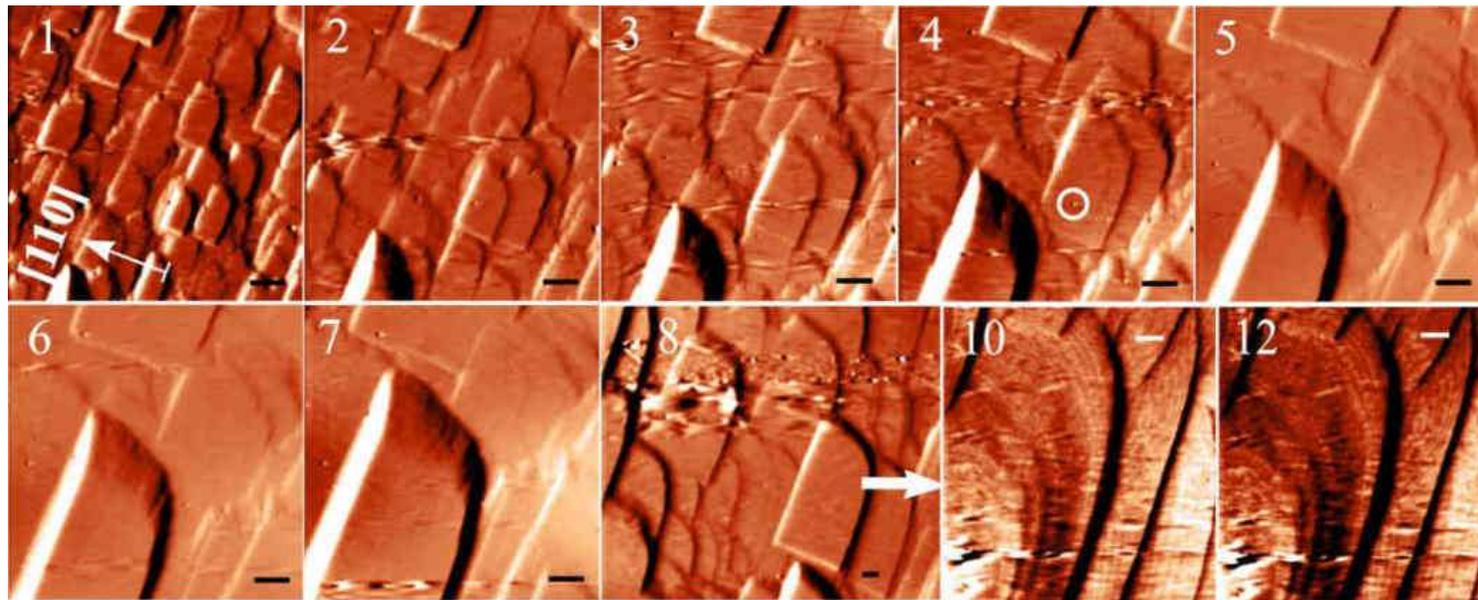


Рисунок 3.24 – Рост крупных островков на винтовых дислокациях (на 4-ом снимке кружком отмечен выход дислокационного источника), элементарные ступени видны на снимках 10 и 12. Масштабные линейки 2 мкм

Рисунок 3.25 –  
Дислокационная  
природа крупных  
островков.  
Кружками на (10) и  
(11) отмечен  
полигональный  
холмик  
транслированной  
сквозь слои  
винтовой  
дислокации. На  
(14-15) показано  
дислокационное  
строение другого  
крупного плоского  
островка.  
Масштабные  
линейки 10 мкм  
Интервал времени  
между  
последовательно  
пронумерованными  
снимками – 4.5  
минут

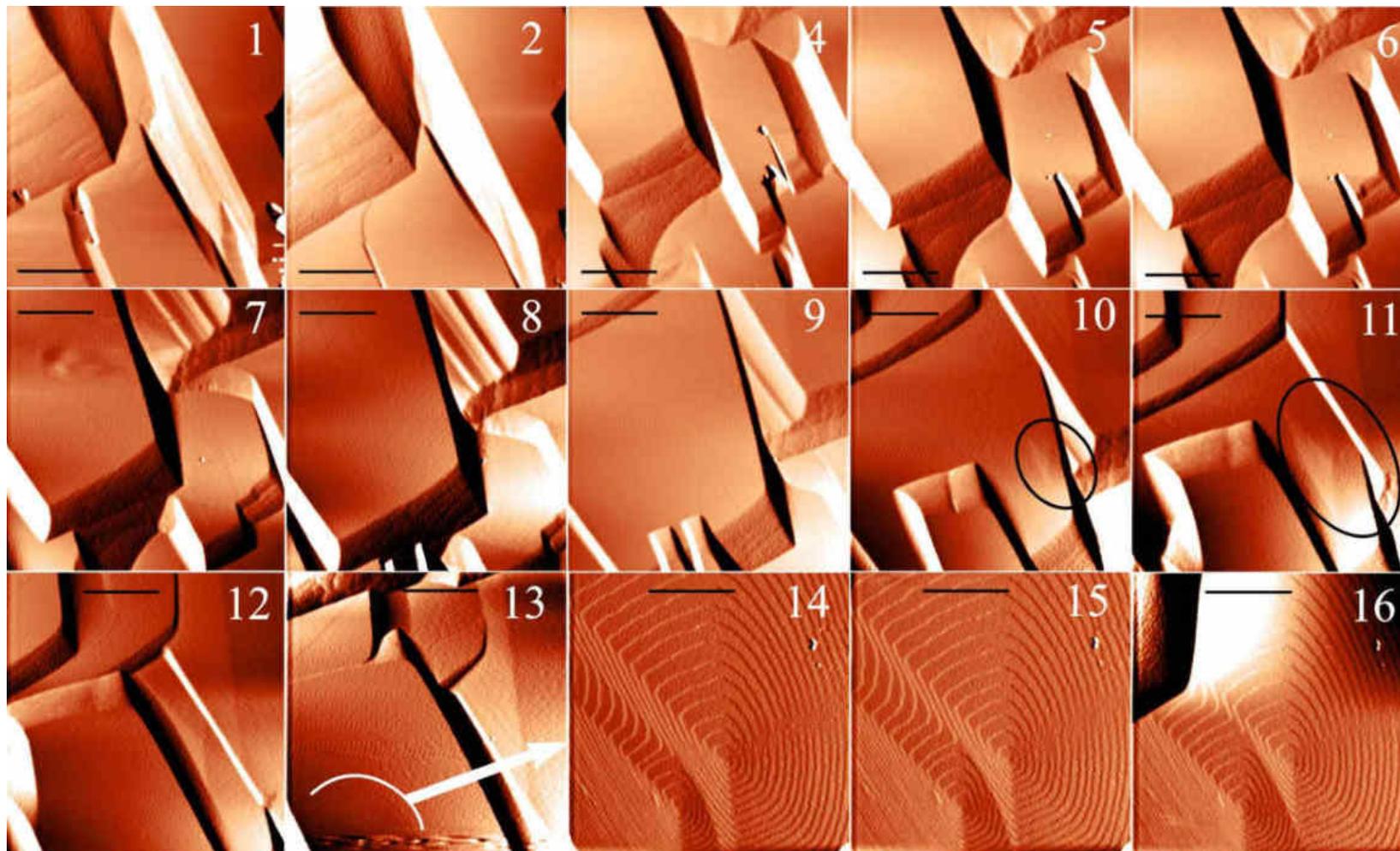
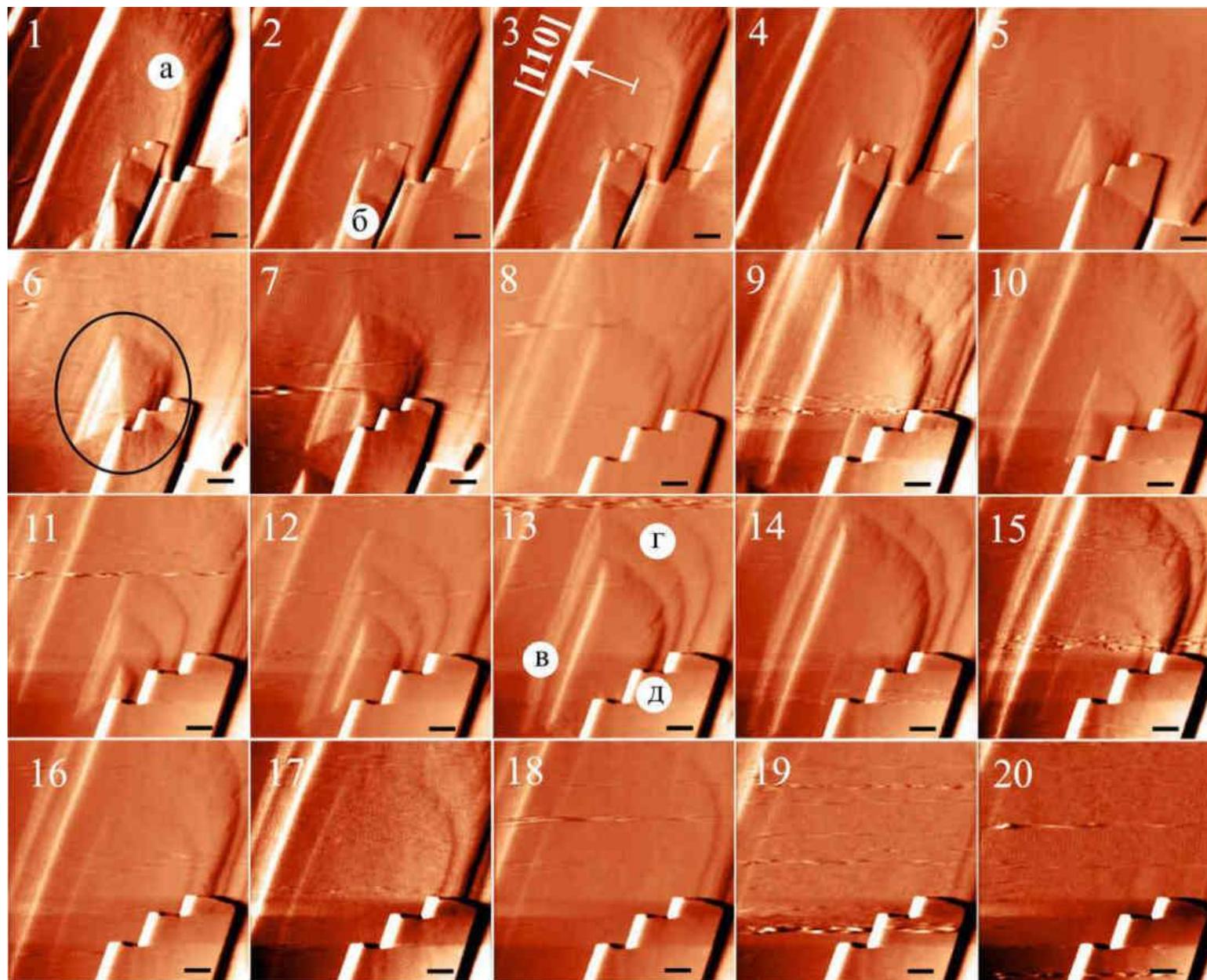


Рисунок 3.26 – Препятствием для продвижения края верхнего микрокристалла во время роста послужила точка выхода винтовой дислокации (отмечена кружком на (б)) на нижнем кристалле. Тангенциальные скорости роста нижнего кристалла (значок «а») вначале составляют 1–9 нм/с, верхнего (значок «б») – 4–5.9 нм/с. 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 минут



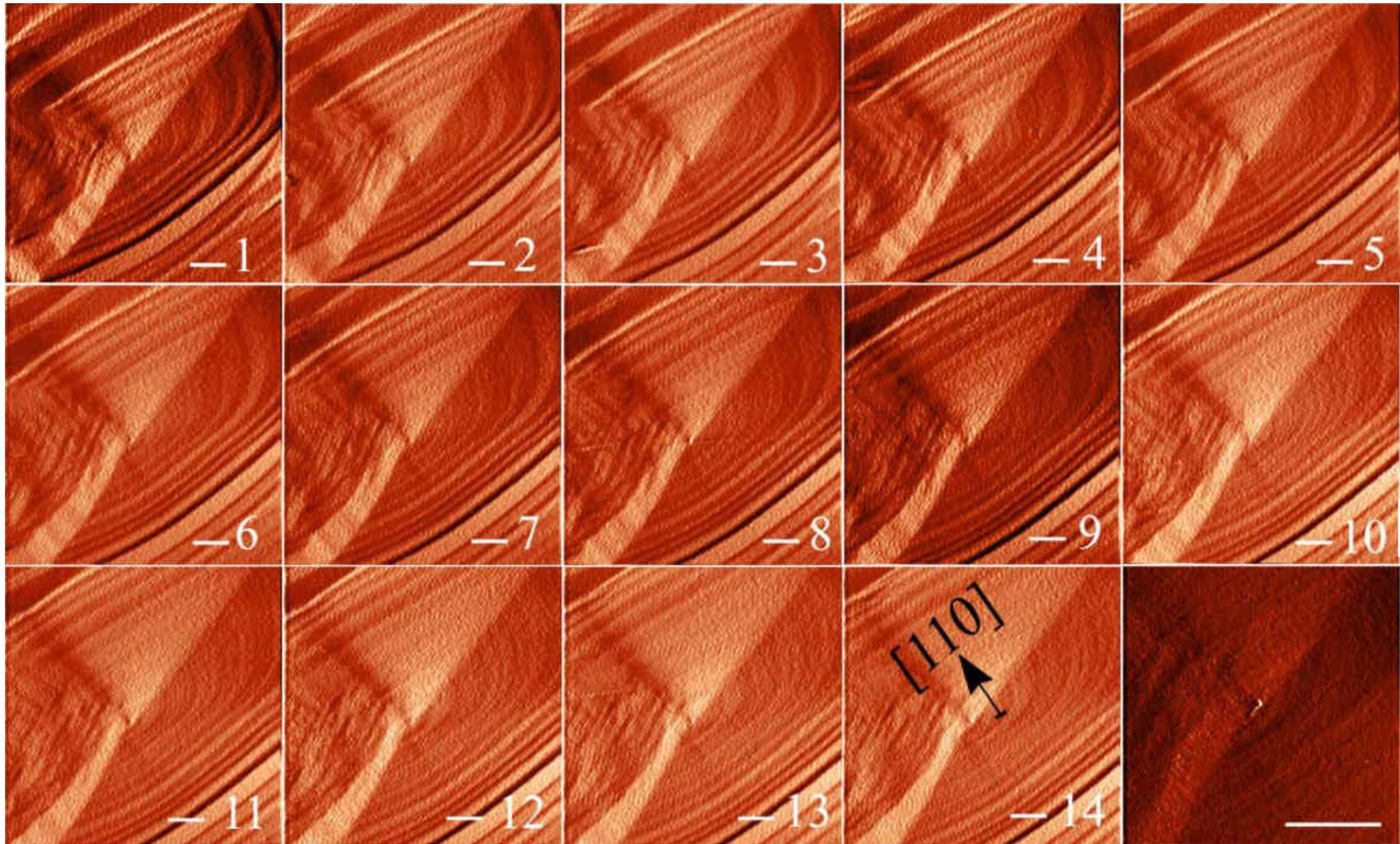


Рисунок 3.27 – Рост крупного холмика на винтовой дислокации. Элементарные ступени не регистрируются (последний снимок на вершине холмика), но формируют волны плотности ступеней равные 3,5, 6, 8 и 10 нм.

Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками – 4,5 минут.

Масштабные линейки 5 мкм

### 3.2.3 Растворение без механического воздействия

Растворение реального кристалла начинается с образования полых зародышей на дефектах, это справедливо и для высоких степеней недосыщения и для низких. В первом случае глубокое травление вскрывает массивный кристаллический слой в местах, скрывающих дефекты. Запускается процесс, визуально схожий с химическим полированием, когда растворение массивного слоя преобладает над тангенциальным убыванием ступеней на относительно ровной подложке (рисунки 3.28).

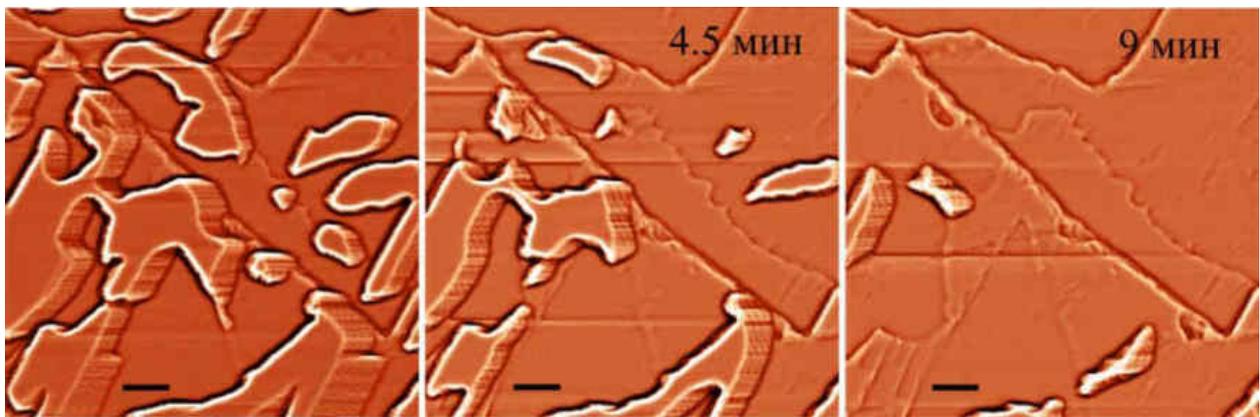


Рисунок 3.28 – Растворение при относительно больших недосыщениях: образование глубоких ядер растворения одновременно во многих дефектных местах и растворение крупного слоя. Масштабные линейки 7 мкм. На изображениях отмечено время от первого снимка

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 (рисунки 3.29 и 3.30).

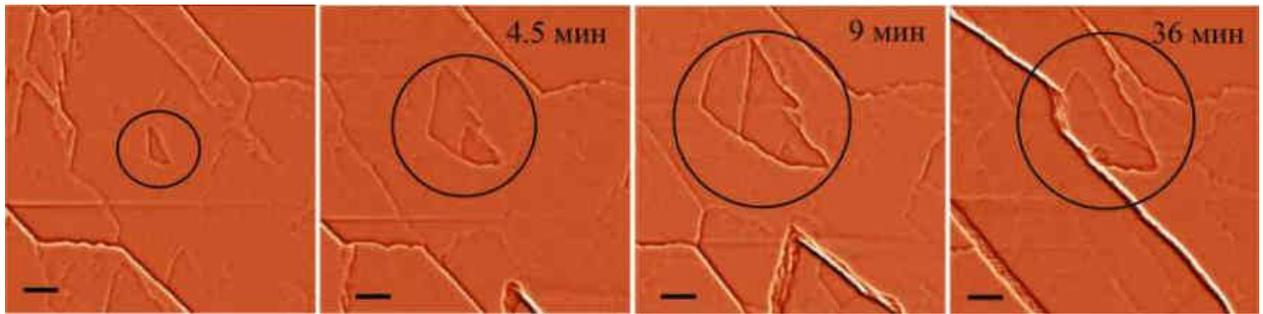


Рисунок 3.29 – Растворение при небольших недосыщениях на винтовой дислокации. Масштабные линейки 7 мкм. На изображениях отмечено время от первого снимка

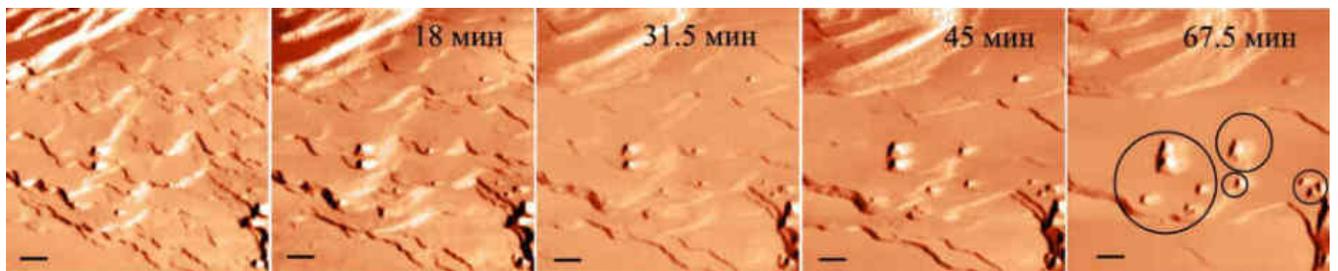


Рисунок 3.30 – Растворение плоского участка с вскрыванием дефектных участков (отмечены кружками на последнем снимке). Масштабные линейки 1 мкм. На изображениях отмечено время от первого снимка

### 3.3 Влияние царапин

#### 3.3.1 Влияние царапин на растворение поверхности

##### *Буква «О»*

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

До нанесения царапины в виде буквы «О» на участке поверхности в слегка недосыщенном растворе, мономолекулярные ступени (рисунок 3.31) растворялись со скоростью до 0.6 нм/с. Измерения производились с привязкой к реперным объектам – точкам выхода дислокаций (показаны овалами на рисунке 3.31).

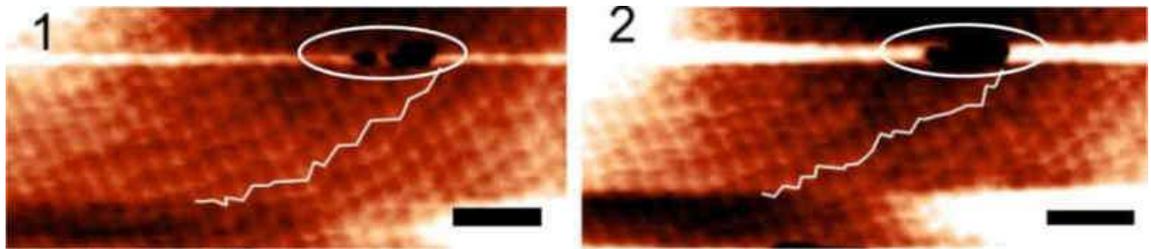
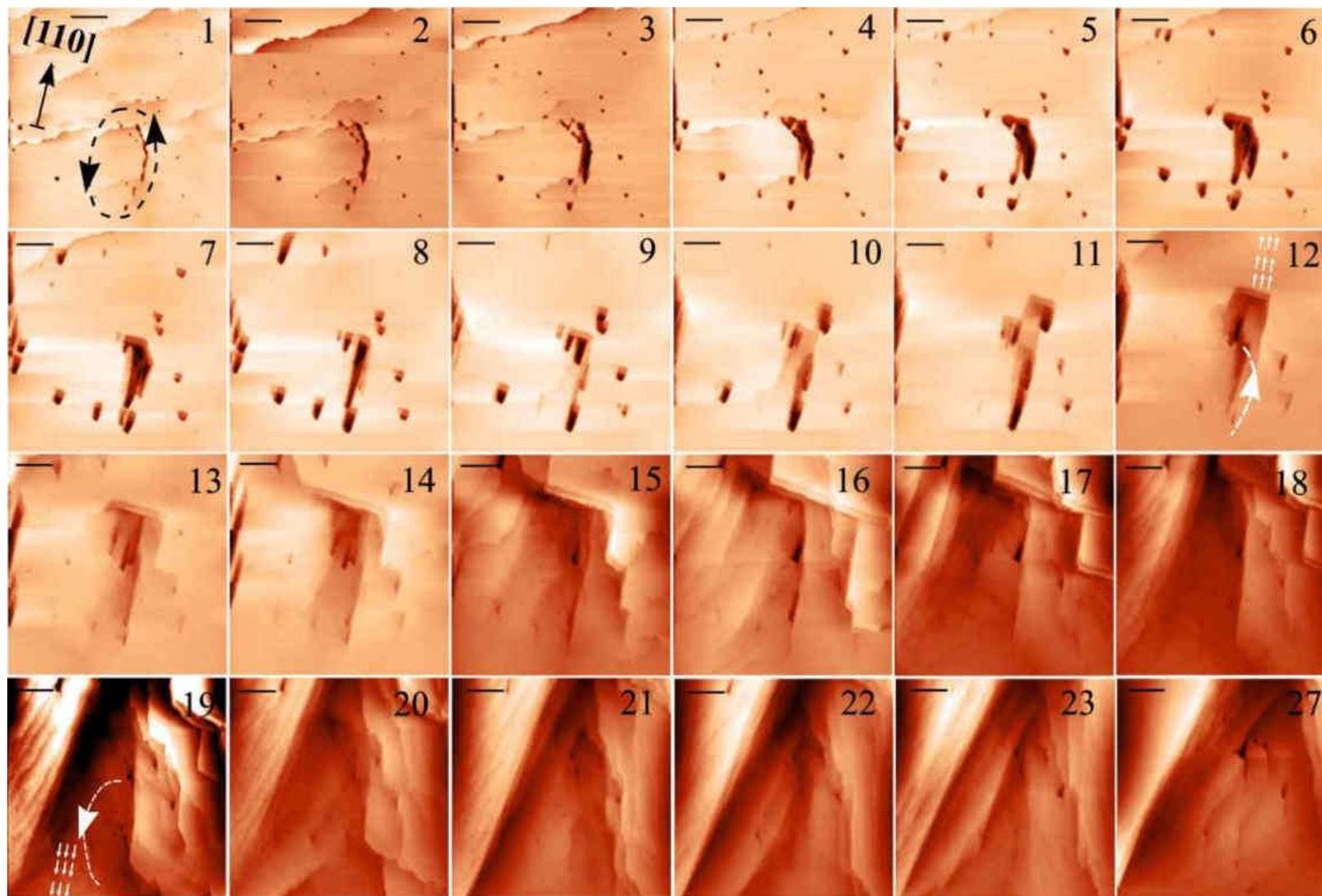


Рисунок 3.31 – Увеличенное изображение растворения поверхности до нанесения царапины в виде буквы «О». Показан профиль ступени в момент времени (1) и ее же профиль через 4.5 минуты (2). Овалом отмечены дислокационные выходы.

Масштабная линейка – 2 мкм

Далее иглой АСМ на поверхность были нанесены очертания буквы «О», но левая часть буквы не проявилась в виде царапины, так как игла двигалась по ходу движения ступеней, практически не встречая сопротивления, и поэтому не создала дефектов (рисунок 3.32). 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 рисунке 2.9 в разделе 2.3.2.1 Главы 2). Движение иглы справа снизу вверх создало краевые дислокации, в результате в практически равновесном растворе происходит разрастание царапины с тангенциальной скоростью до 8.8 нм/с. Движение иглы слева сверху вниз не образовало царапины, но, очевидно, создало сдвиговые напряжения (их направление показано стрелками на 19-м снимке рисунка 3.32), и запустило растворение нижней части участка. Каньон растворения не повторяет контуры царапины, а вытянут в обе стороны строго в направлении  $[110]$ - $[\bar{1}\bar{1}0]$ , то есть по направлению созданных вдали от царапины нарушений.

Рисунок 3.32 – Растворение почти ровной поверхности на царапине в виде буквы «О» в слегка недосыщенном растворе. Левая часть буквы не проявилась, так как игла двигалась по ходу движения ступеней. На 12-м снимке показаны первоначальные очертания царапин и направление создания краевых дислокаций (стрелки). Масштабные линейки 5 мкм. Интервал времени между последовательно пронумерованными снимками 4.5 минуты



### 3.3.2 Влияние царапин на характеристики послойного роста

#### *Участок послойного роста*

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 (рисунок. 3.33 первый снимок «до»). 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 возникли 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 и ширина образованной царапины справа составляет почти 1 мкм. Скорость ступеней на окружающей поверхности уменьшилась до 0.8 нм/с, а в области царапин, наоборот, ступени стали двигаться со скоростью до 3 нм/с. Уже на следующем снимке видно, что ступени на поверхности быстро поглотили левую борозду, хотя их профиль в данном месте изломался. Правая царапина видна даже спустя 13.5 минут. Морфологическая устойчивость поверхности после нанесения царапин утратилась, 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.

Графики 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 рисунке 3.33). Следующий рисунок 3.34 показывает эксперимент по росту на дислокационном холмике с нанесенными на его вершину двумя царапинами.

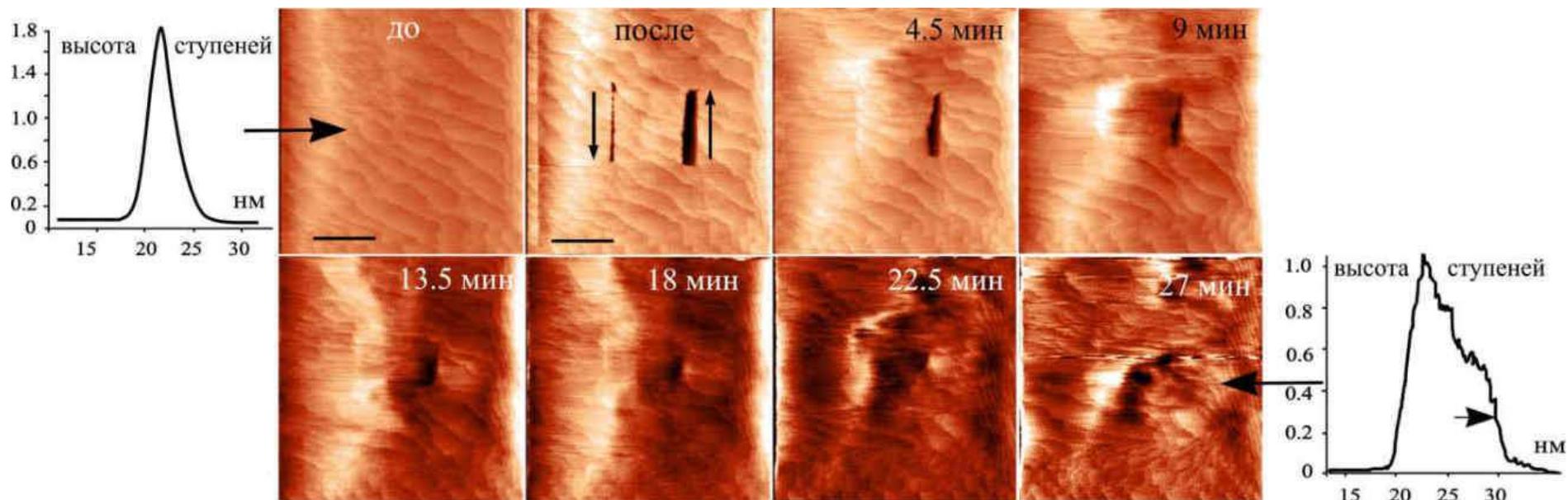
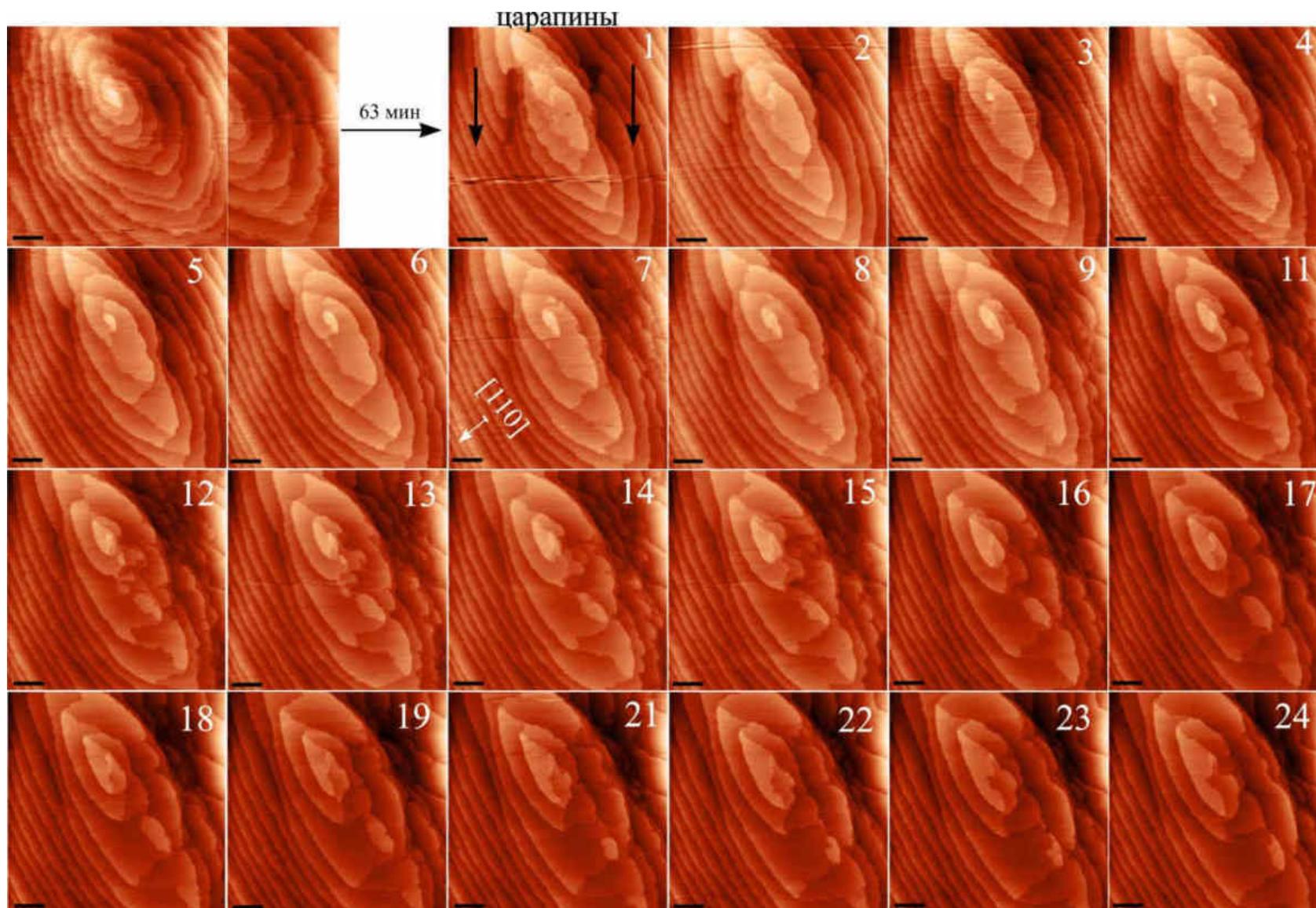


Рисунок 3.33 – Потеря морфологической устойчивости на участке послойного роста после нанесения царапин. Масштабные линейки 5 мкм. На снимках указано время, прошедшее после нанесения царапин. Левая выноска – распределение по высоте ступеней до нанесения царапин, правая выноска – распределение по высотам через полчаса после нанесения царапины, на котором видно укрупнение первоначальных ступеней

Рисунок 3.34 –

Царапины прочерчены сверху вниз справа и слева от вершины дислокационного холмика. Слева игла двигалась 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 (рисунок 3.34). 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 важным морфологическим и кинетическим изменениям. 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 (рисунок 3.35).

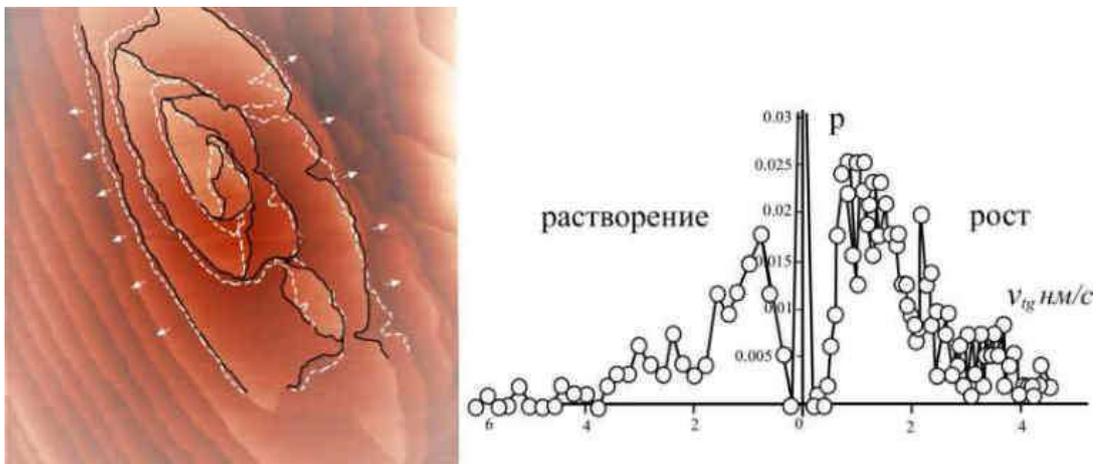


Рисунок 3.35 – Пример одновременного роста и растворения на соседних участках: белым контуром показаны очертания, которые ступени, обведенные черным контуром, примут через 4.5 минуты. Ступени не везде выдвинулись наружу (выросли), на некоторых участках видно их отступление (растворение).

Справа показано распределение по скоростям для указанной пары снимков, средние скорости роста и растворения за 4.5 минуты практически одинаковы

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

На рисунке 3.36 графически отображена доля растворяющихся участков во время роста на царапине для эксперимента на рисунке 3.34, видно, что растворение регистрируется уже в самом начале, хотя визуально его не заметно. Для расчета тангенциальных скоростей роста и их флуктуаций результаты для левой и правой частей холмика были разделены. Это связано со значительными отличиями в поведении, из-за того, что справа игла двигалась не *по*, а *против* хода ступеней. Координаты растворяющихся участков в расчет для роста не включались, средние скорости роста и средние скорости растворения показаны на графиках отдельно (рисунок 3.37), они испытывают почти ритмические колебания, которых не наблюдалось в схожих экспериментах.

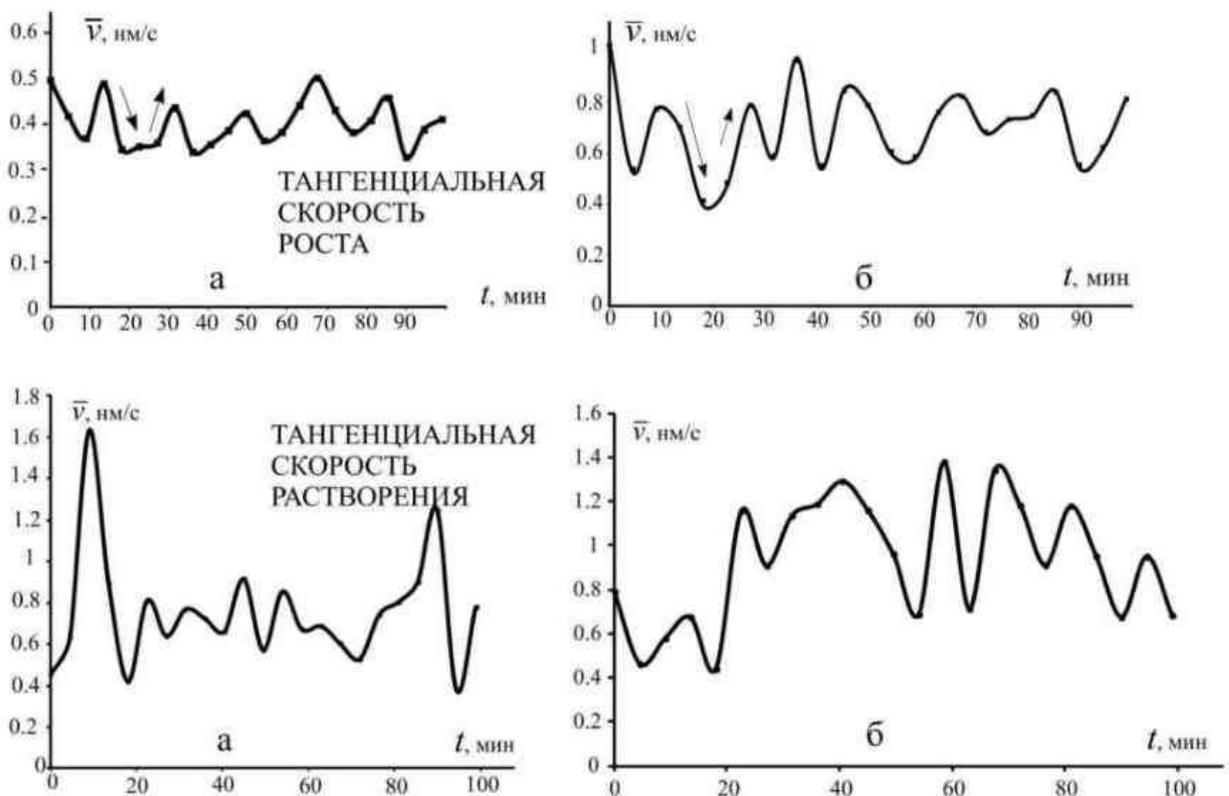


Рисунок 3.37 – Осциллирующий характер средних тангенциальных скоростей роста и растворения в эксперименте с царапинами: (а) – на левой стороне холмика, (б) – на правой. Для каждого графика использовано около 10 000 значений скорости

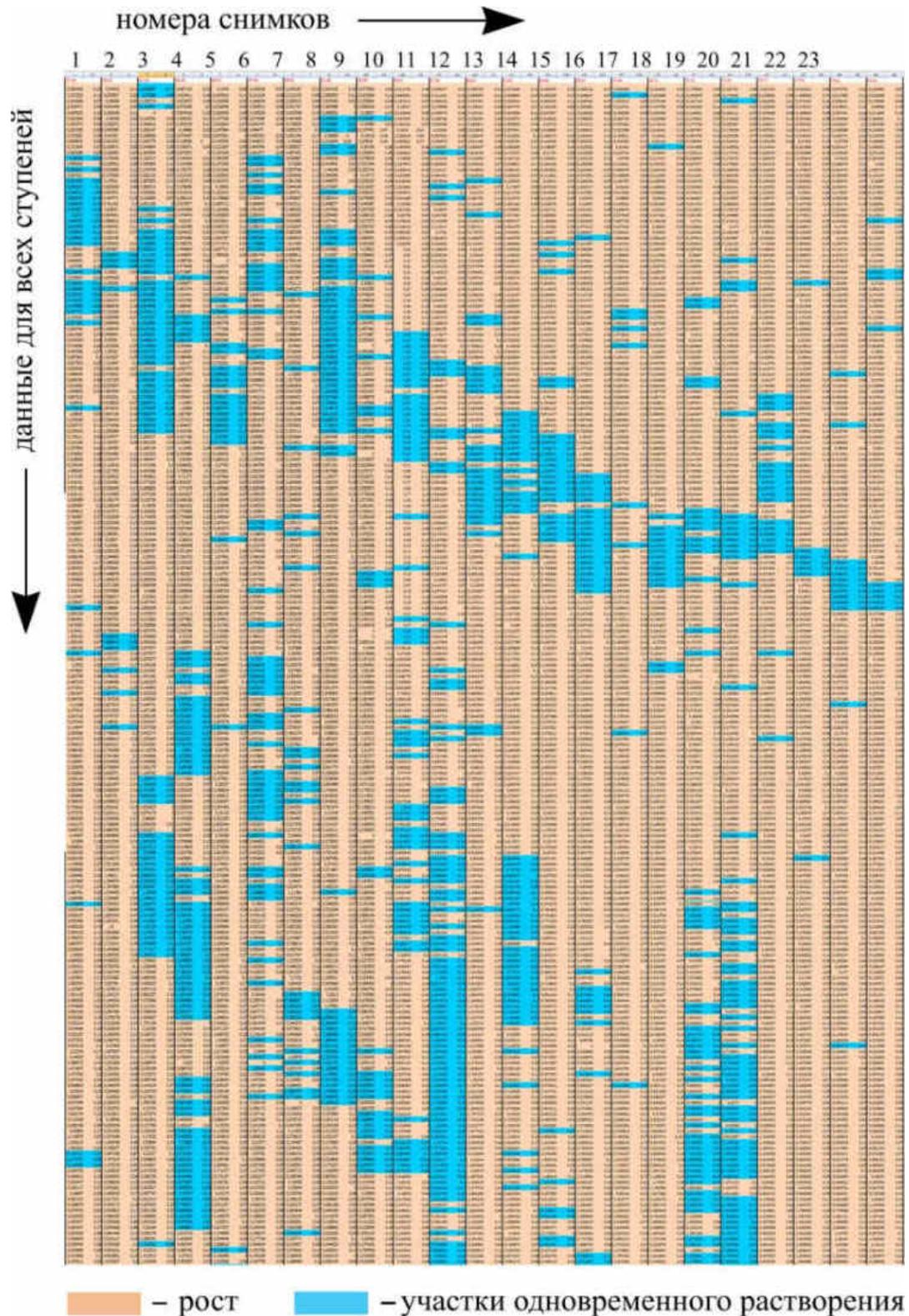


Рисунок 3.36 – Графическое отображение по данным АСМ доли растворения (ячейки со скоростями растворяющихся точек залиты голубым цветом) на фоне одновременного роста (закрашено бежевым) после нанесения царапины для эксперимента на рисунке 3.34

Корреляции между ростом и растворением обнаружено не было. Между скоростями роста слева и справа существует корреляция, которая 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 (рисунок 3.38 (б)).

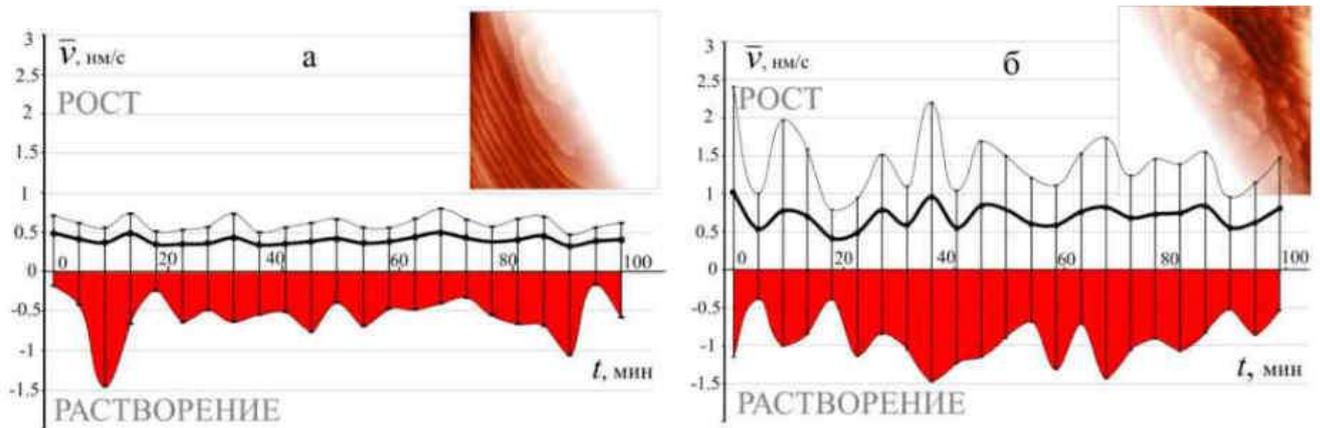


Рисунок 3.38 – Средние тангенциальные скорости роста холмика (рисунок 3.34) после нанесения царапины и ее флуктуации, отложенные вверх-вниз в каждой точке: (а) – для левой стороны холмика, (б) – для правой стороны. Красным выделена часть флуктуаций, делающих возможным растворение во время роста

Затем были вычислены средние расстояния между ступенями в каждый момент времени и средняя нормальная скорость роста, а также их флуктуации (рисунок 3.39).

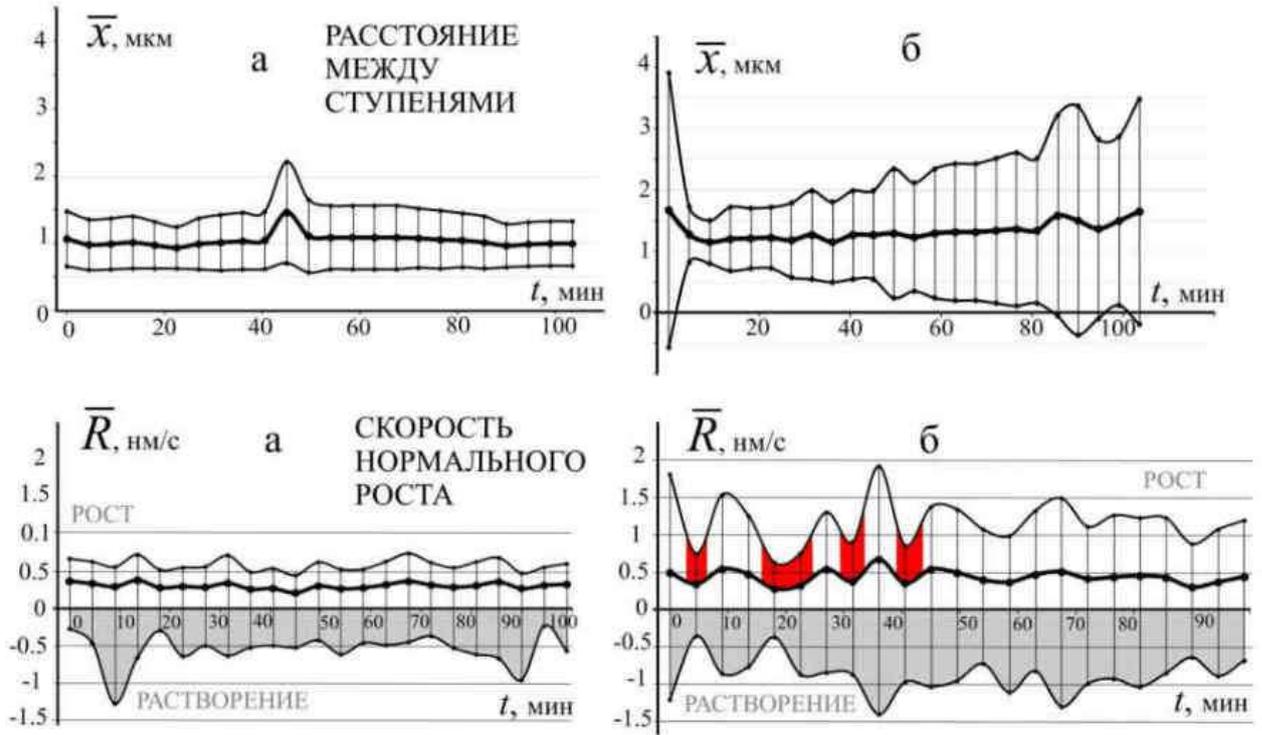


Рисунок 3.39 – Средние расстояния между соседними ступенями и средняя скорость нормального роста и их флуктуации, отложенные вверх-вниз в каждой точке, после нанесения царапины: (а) – для левой стороны холмика, (б) – для правой стороны. Ноль на временной линии графиков соответствует моменту царапания. Красным показаны участки сброса флуктуаций в результате автоколебаний, за которыми следуют возрастания

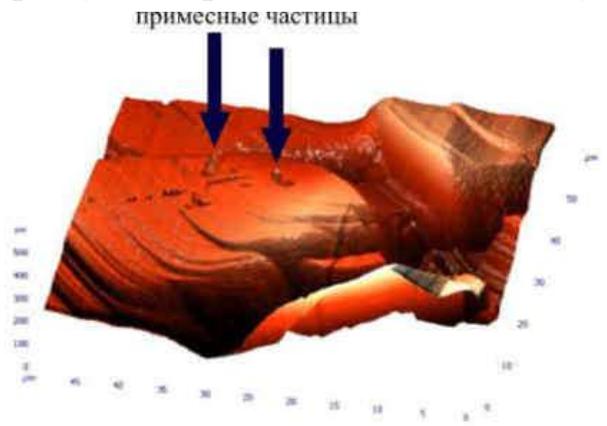
Обнаруженный осциллирующий характер как тангенциальной, так и нормальной скорости, которого не наблюдалось в схожих экспериментах, а также огромные флуктуации и зафиксированное явление одновременного роста и растворения после нанесения царапины, позволяет предположить проявление самоорганизации на наноуровне – автоколебания скорости. 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 процессы самоорганизации (Пригожин, Кондепуди, 2002). В данном случае это автоколебания скорости. Теория автоколебаний развивается с 1930-х годов, они являются не затухающими, так как любая диссипация полностью компенсируется притоком энергии извне (Андронов и др., 1959), такой приток в данном случае обеспечивает поступление вещества из раствора вследствие слабого равномерного испарения. Примеры автоколебаний – колебания маятника часов за счёт подвешенной гири, колебания струны скрипки под воздействием равномерно движущегося смычка и т.д.

Вывод об активизации процессов самоорганизации по результатам расчетов относится к обеим сторонам холмика, несмотря на то, что слева контуры ступеней визуальнее, на соответствующих графиках видны практически периодические колебания (рисунок 3.37 (а)). Сравнение полученных данных с экспериментами 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 происходит еще до первого полученного после нанесения царапины изображения. То, что показано на графиках – результат такой перестройки, когда система приняла для себя некое промежуточное, но удовлетворительное состояние, имеющее характер автоколебаний. Они были призваны понизить амплитуду флуктуаций, что и происходило, но ненадолго, после чего флуктуации снова возрастали (красные части на рисунке 3.39 (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 другого явления самоорганизации, кинематических волн плотности ступеней, которые 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 рисунке 3.40 овалом отмечена группа инородных частиц на грани (010) диоксида, 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 присоединяется к ступеням на поверхности, заставляя их края двигаться. Достигая частиц, ступени не примыкают к ним вплотную, и через некоторое время над частицами формируются отверстия-колодцы (рисунок 3.40). 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 рисунке 1.3). Поэтому колодцы, как и каналы дислокаций, долгое время транслируются сквозь накрывающие их слои, оставаясь реперными объектами на изображениях.

#### 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 (32-й снимок на рисунке 3.40А).

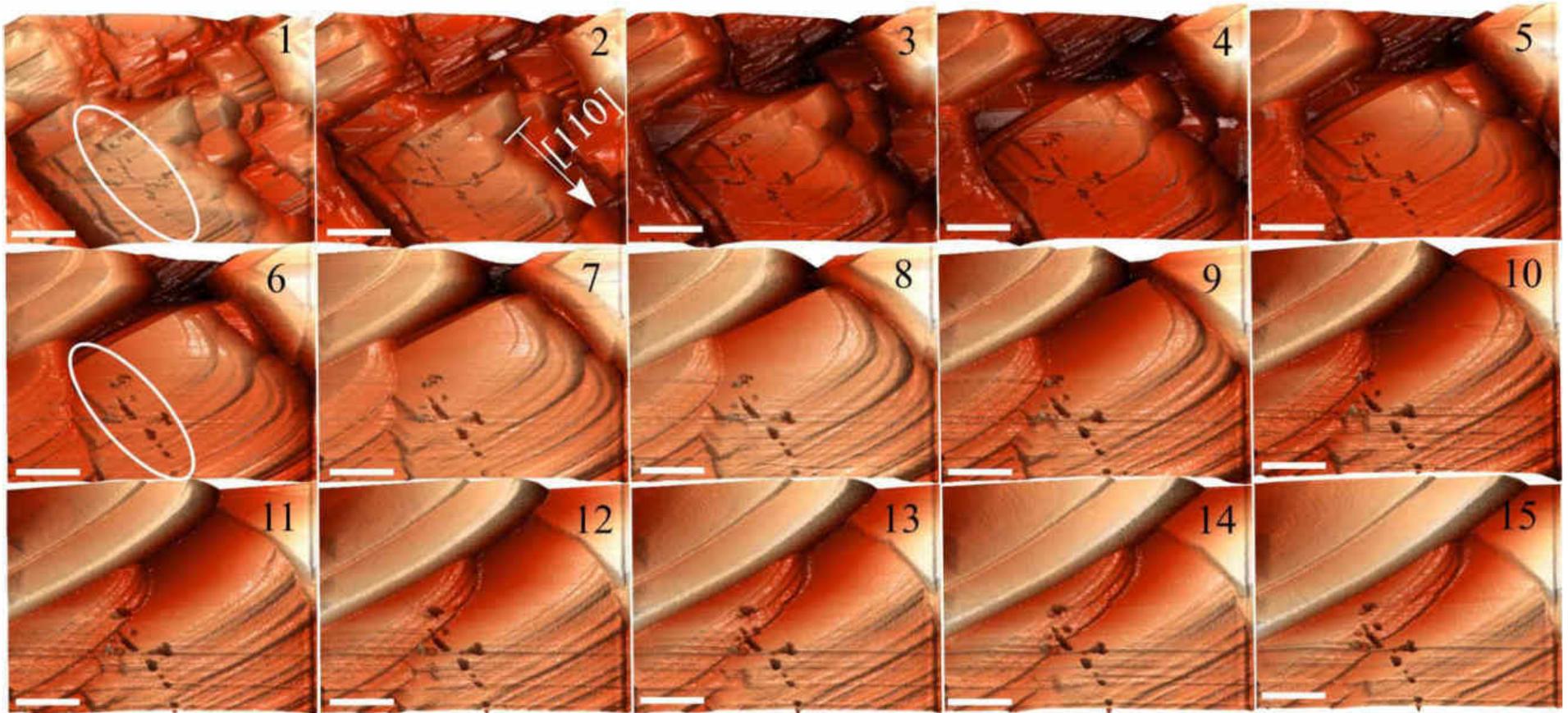


Рисунок 3.40 – АСМ-изображения грани диоксида с врастающими в нее инородными частицами (отмечены овалами на (1 –16). Видны отверстия над частицами, которые не зарастают в течение длительного времени. Временной интервал между последовательно пронумерованными изображениями составляет 4.5 минуты.

Масштабные отрезки – 10 мкм

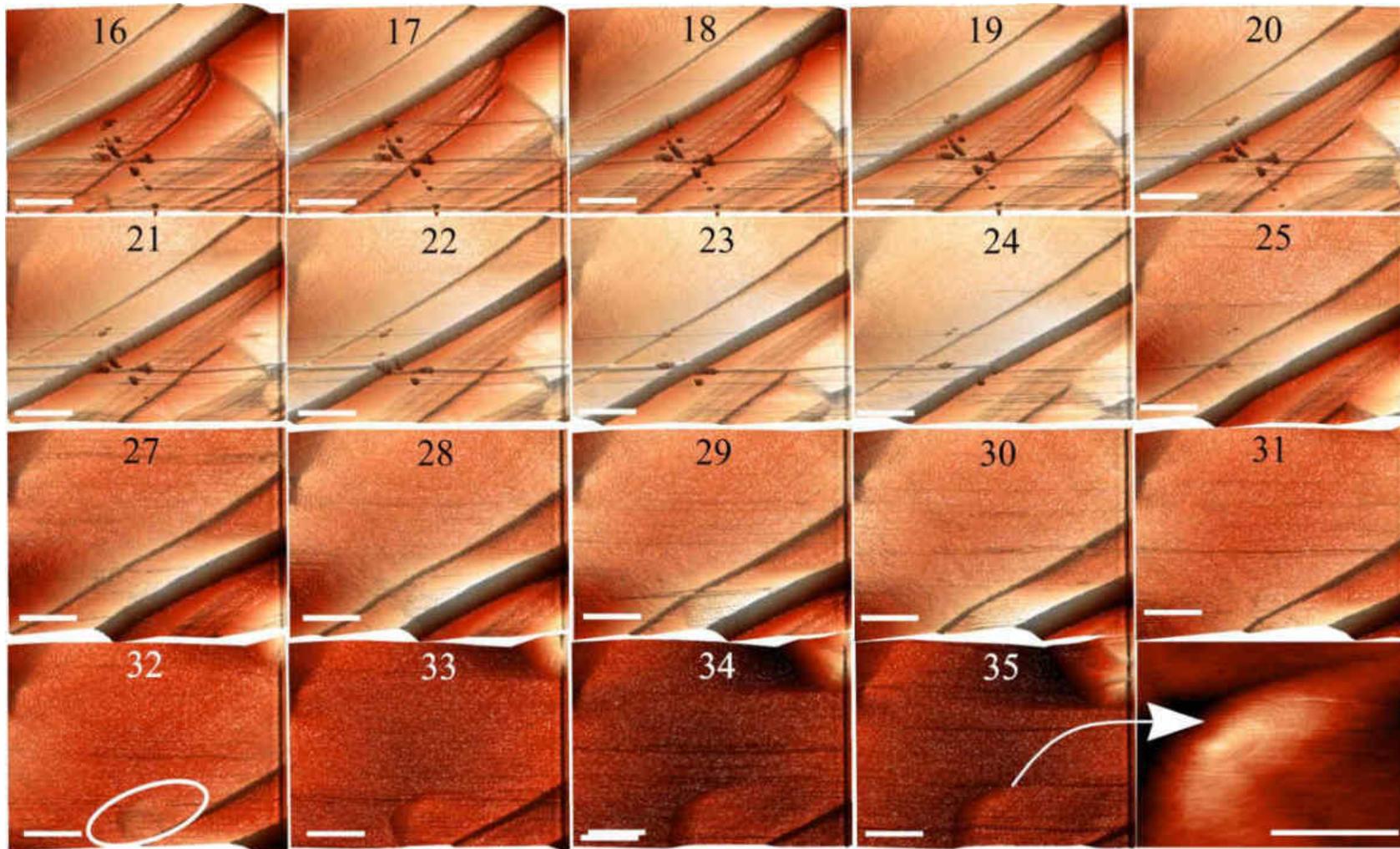


Рисунок 3.40А – Начиная с 32-го снимка видно формирование холмика (отмечен овалом на (32)) над захваченными частицами. Последнее увеличенное изображение показывает дислокационную природу холмика. Временной интервал между последовательно пронумерованными изображениями составляет 4.5 минуты. Масштабные отрезки – 10 мкм

При ближайшем рассмотрении оказался, что над заросшей частицей сформировался спиральный холмик на винтовой дислокации (последний снимок на рисунке 3.40А). Он рос с равномерной скоростью, его форма оставалась несимметричной из-за надвигающихся с одной стороны основных ступеней (рисунок 3.41). Этот холмик появился ровно на той координате, где ранее находилась примесная частица (рисунок 3.42).

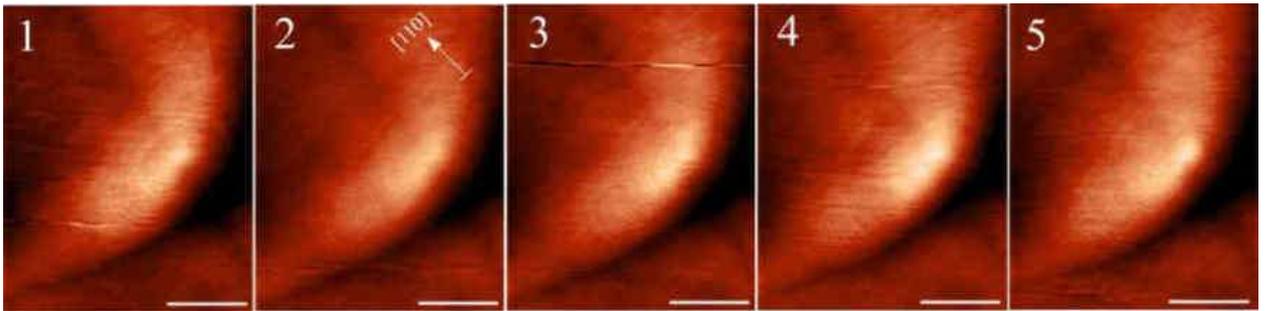


Рисунок 3.41 – Последовательные снимки роста холмика на винтовой дислокации, которая возникла в результате захвата кристаллом твердой инородной частицы. Время между последовательно пронумерованными изображениями составляет 4.5 минуты. Масштабные отрезки – 5 мкм

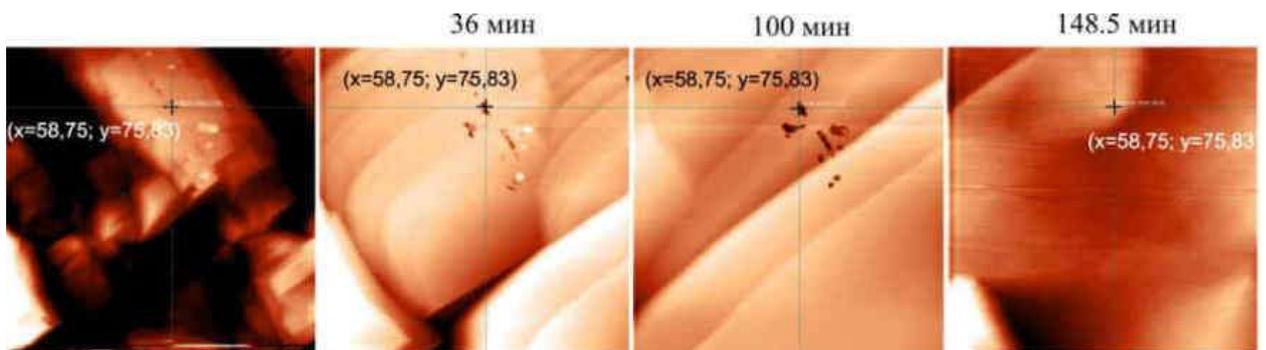


Рисунок 3.42 – Координата (58.75; 75.83) соответствует положению частицы, затем отверстию над частицей, а затем центру спирального холмика, соответствующего возникшей в этой точке винтовой дислокации. Над снимками отмечено время, прошедшее от первого изображения

Важно отметить, что на данном участке грани одновременно наблюдался захват около 35 частиц близкого размера, однако, в идентичных условиях дислокация возникла только на одной частице. В эксперименте детально зарегистрирован процесс формирования дислокационного холмика на координате захвата твердой частицы. Прежде чем объяснить механизм образования дислокации в таких условиях, необходимо рассмотреть другое явление, обнаруженное с помощью АСМ – проращение (наследование) дислокации через макрослой.

### 3.4.2 Проращение 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 методы изучения процессов роста и постростовые наблюдения подтверждают этот постулат (Klapper, 1991; Смольский, Руднева, 1993; Malkin et al., 1996; Bai et al., 2007; Klapper, 2010). Однако процесс проращения никогда не наблюдался напрямую в наномасштабе.

В данном эксперименте удалось зарегистрировать этот процесс подробно. На рисунке 3.43 приведены последовательные изображения роста дислокационного холмика (отмечен стрелкой), изначально состоявшего из 8 мономолекулярных ступеней. В какой-то момент этот холмик полностью был накрыт крупной ступенью высотой 100 молекул, напозающей снизу справа. Вершина накрытого холмика, едва скрывшись под макроступенью, сразу же проявилась, словно проступила на внешней поверхности макроступени (рисунок 3.43, снимок 4). Из проступившей вершины взял свое начало новый спиральный холмик (рисунок 3.43, снимки 5-10). Измерение скоростей показало, что этот новый

дислокационный холмик имеет преимущество в присоединении вещества по сравнению с собственными ступенями макрослоя.

Механизм явления 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. Зная толщину слоя, через которую передались напряжения, можно количественно оценить реальную энергию дислокации с минимальным для данной грани вектором Бюргерса. Согласно (Dvoryantseva et al., 1990), по высоте элементарной ячейки в проекции на грани (100) диоксида разрываются только четыре водородные связи. Предположив энергию одной водородной связи (Thakuria, 2017) в среднем 6 ккал/моль (0.26 эВ) получается значение чуть более 60 эВ для прорастания дислокации на рисунке 3.43. Оно соответствует разрыву связей только вдоль одной линии, а так как винтовой сдвиг происходит в некоторой плоскости, то это значение будет в несколько раз больше. Это число не является энергией всей нижней дислокации (она вычисляется интегрированием по плоскости сдвига, имеющей глубину до точки начала дислокации), а соответствует лишь избыточной энергии, которая позволила дислокации протранслировать напряжение через макрослой. Почти все природные кристаллы имеют связи, более сильные, чем водородные или Ван-дер-Ваальсовы, и значит большие энергии дислокаций. Так, для вюрцита энергия дислокации рассчитана Белабасом и составляет 4.70 эВ/Å (Belabbas et al., 2005).

Температура в природных системах также играет большую роль: при высоких ее значениях, только крупные напряжения релаксируются и вызывают возникновение дислокаций, а такие напряжения как в лабораторном эксперименте в комнатных условиях в релаксации при высоких РТ-условиях не нуждаются.

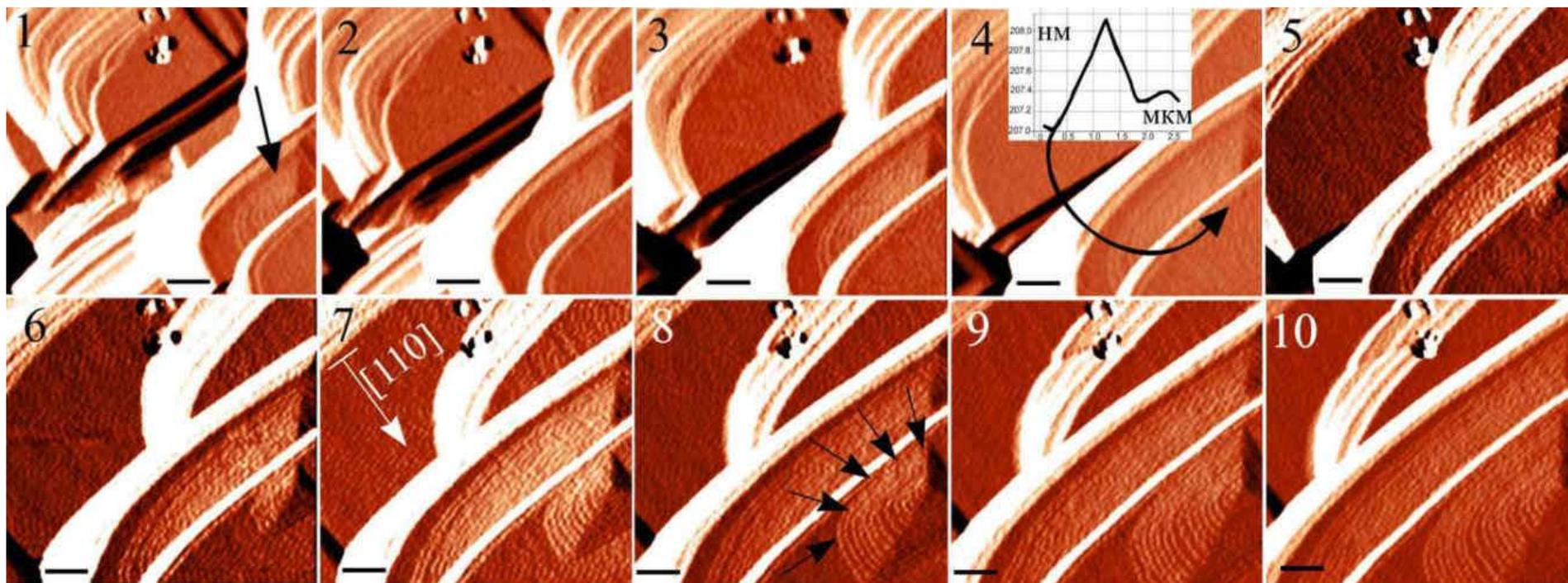


Рисунок 3.43 – АСМ-изображения демонстрирующие явление прорастания дислокации через накрывающие ее в процессе роста слоя: (1) – стрелкой показан дислокационный холмик (высотой 8 молекул); (4) – момент, когда вершина холмика перекрывается слоем высотой 100 молекул и эта вершина проступает наверх слоя (вклейка – профильное сечение в этой точке); (5-12) – развитие из проступившей точки нового спирального холмика (показан стрелками на 8-м снимке). Время между последовательно пронумерованными изображениями составляет 4.5 минуты. Масштабные отрезки – 5 мкм

Запасенная дислокациями на больших глубинах Земли энергия может достигать немалых значений. Когда он выносится на дневной свет, перепад давлений и температур, вызывают в нем напряжения, равные по величине и противоположные по знаку тем, которые были сняты образованием дислокаций в процессе роста (Современная кристаллография, 1980). Высвобождение этой энергии может вызвать макроскопические деформации, и крупные кристаллы, несмотря на медленное извлечение и бережную транспортировку, неизбежно наполняются трещинами.

### **3.4.3 Образование дислокаций перед герметизацией полости включения**

Инородных частиц, примерно одинаковых по размеру и форме, которые внедрены в кристалл в описываемом эксперименте (рисунок 3.40) 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 должна генерировать дефект (Viti, Frezzotti, 2001; Johnson et al., 2004). Какие факторы необходимы для гарантированного образования дислокации на включении?

На рисунке 3.44 который является увеличением рисунка 3.40 с применением фильтрации, видно, что первая дислокация над частицей появляется еще до того момента, когда колодец над нею полностью герметизируется. Об этом свидетельствуют мономолекулярные замкнутые ступени, появившиеся в какой-то момент вокруг колодца (показаны стрелками на рисунке 3.44 (2)). Они заметно распространяются за время пока отверстие не герметизируется. За такое короткое время винтовая ступень от одной дислокации не успела бы обойти большое отверстие даже один раз. Поэтому можно утверждать, что за эти круговые ступени ответственна дислокация Франка-Рида (ростовой аналог дислокационного источника Франка-Рида) (Frank, Read, 1950; Rimer et al., 2010;

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.

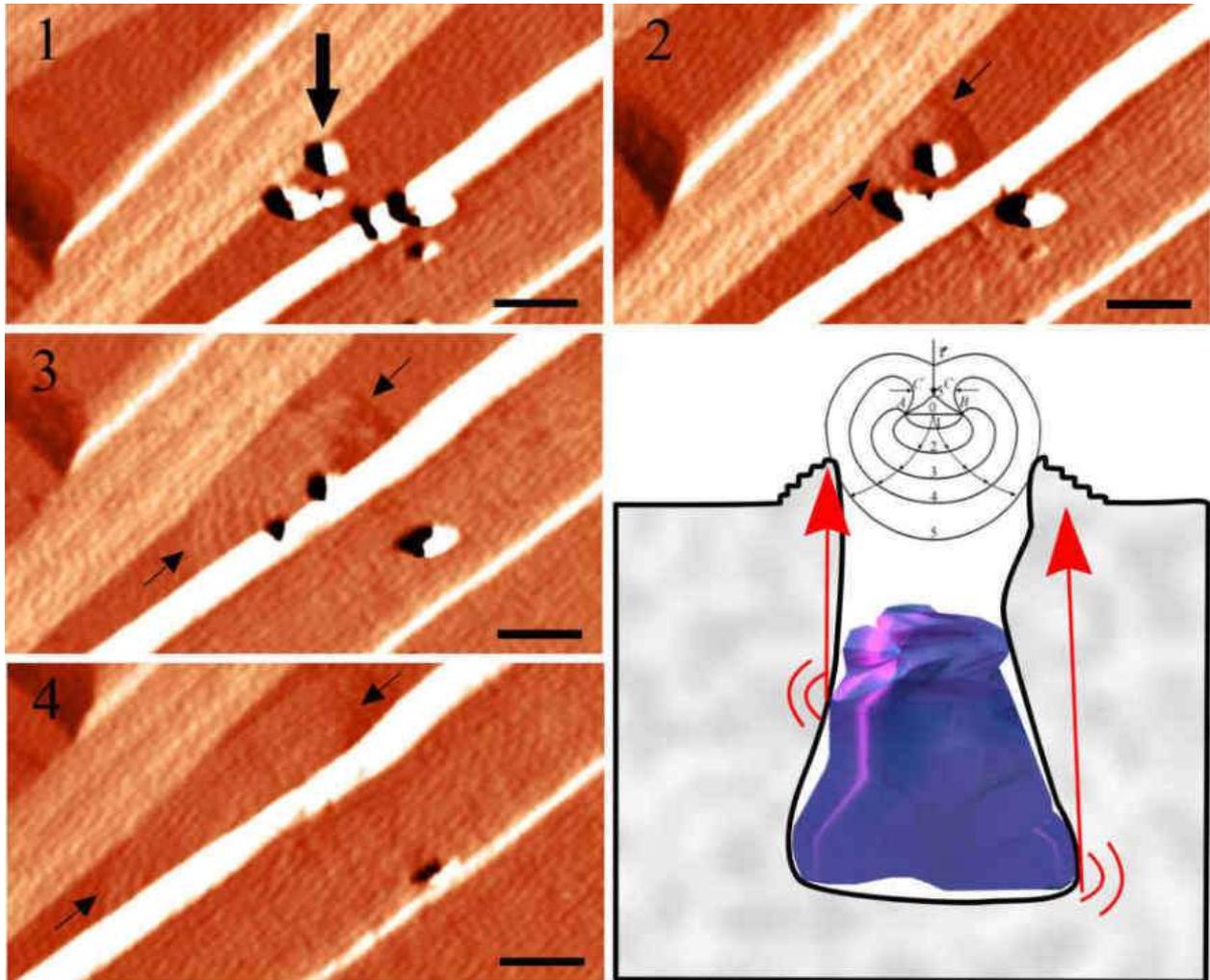


Рисунок 3.44 – Круговые ступени, охватывающие отверстие от частицы (показаны стрелками на 2-м снимке), свидетельствуют о том, что дислокации, составляющие источник Франка-Рида, возникли еще до герметизации отверстия. Изображения увеличены, применен собелевский фильтр. Временной интервал между последовательно пронумерованными изображениями составляет 4.5 минуты. Масштабные отрезки – 5 мкм. Справа – схематичное изображение напряжений вокруг частицы, вызвавших сдвиги вдоль стенок колодца, составляющих дислокацию Франка-Рида

Таким образом, холмик над частицей на рисунке 3.40, это не результат возникновения дислокации при герметизации частицы, а результат наследования уже имеющейся дислокации при полном накрывании ее макроступенью. Расчет энергии дислокации в этом случае с учетом толщины макроступени (200 нм) дает значение чуть больше 200 эВ. Такая разница с похожей дислокацией (60 эВ), объясняется энергиями их первичных дислокаций: сложная дислокация Франка–Рида соответственно запасает больше энергии.

#### **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 году 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 Нейротом и Клаппером (Neuroth, Klapper, 2020). О наноразмерных наблюдениях образования дислокации в реальном времени (АСМ) на специально внедренной частице примеси, впервые сообщили Жонг и соавторы в работе (Zhong et al., 2018). Авторы считали, что механизм возникновения дислокации полностью соответствует тому, который впервые был описан в 1980 году А. А. Черновым в работе «Современная кристаллография», которая в 1984 году вышла 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 (рисунок 3.45). В теории винтовая дислокация должна образовываться только после полного зарастания полости или частицы. На схеме приведенной Черновым

(рисунок 3.45 (а)) показано плотное прилегание слоев роста к поверхности включения, без пустого пространства (раствора) между ними, точно как у Жонга с соавторами. Этот механизм считается преобладающим в литературе (Klapper, 2010; Zhong et al., 2018; Klapper, Rudolph, 2015; Thurmer, Nie, 2013; Chang et al., 2021; Zhong et al., 2019). Дадли в 1999 году 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 реentrantным краем (рисунок 3.45 (в)). Просто в случае, если инородный материал представляет собой «пустоту или транспортные газы», происходит «прогиб (рисунок 3.45 (б,г)) нависающего выступа вниз» (Dudley et al., 1999). Однако экспериментального подтверждения описанным механизмам до сих пор не было.

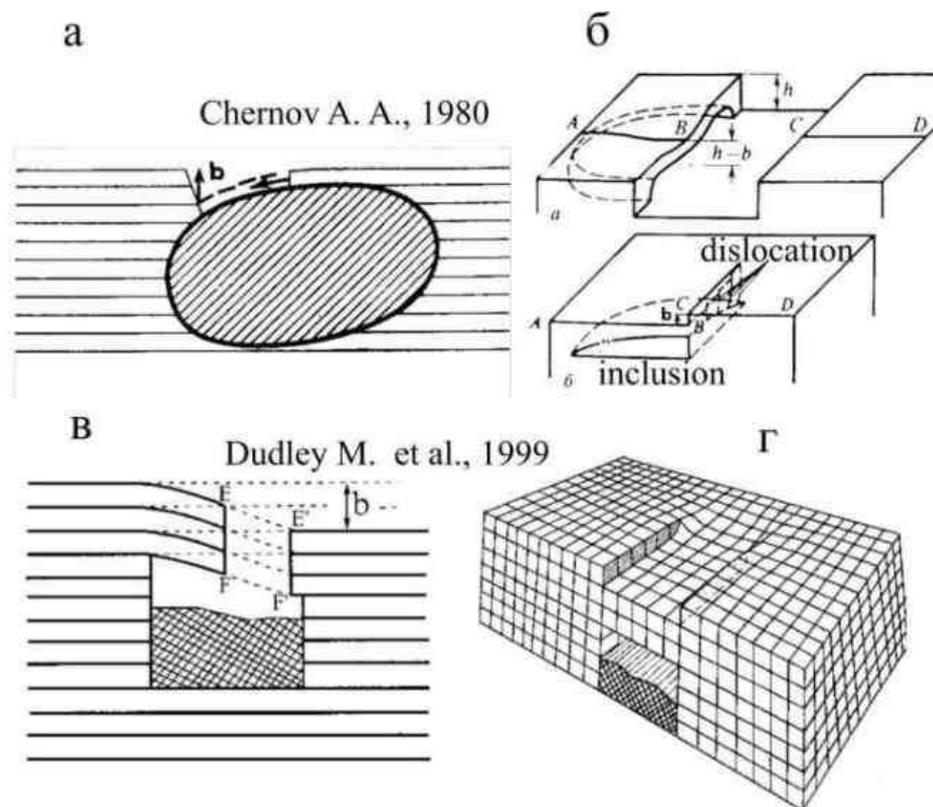


Рисунок 3.45 – Механизмы образования дислокации на твердой частице: несовпадение плоских сеток в результате более высокой скорости питания выступающего над включением края по сравнению с реentrantным краем обрастающего материала (а, в) или в результате провисания (б, г)

Проведенные в работе 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 не может закончиться внутри кристалла.

Дислокация Франка-Рида, накрытая ростовым слоем, может прорасти не как дислокация Франка-Рида, а в виде однозаходной простой дислокации, как в эксперименте на рисунке 3.40. Это означает чуть более сложный механизм с добавлением промежуточных дислокаций. Процесс, когда из двух дислокаций при закрывании образуется одна с другим вектором Бюргера, хорошо описан в теории эпитаксиального роста. Макроступень, которая накрывает колодец включения на рисунке 3.44, можно рассматривать как эпитаксиальный слой с точным соответствием решетки, которое нарушается только над колодцем. Пара гетерохиральных дислокаций, составляющих источник Франка-Рида, при закрывании не аннигилировала, ведь есть результирующая дислокация. Кроме того, для аннигиляции их дислокационные линии должны приблизиться друг к другу на расстояние в несколько единиц нанометров (Vegge, Jacobsen, 2022). Колодец диаметром 2.5 мкм и частица в нем являются ограничителями, блокирующими сближение дислокаций. Каждая из дислокаций, расположенных на таком расстоянии друг от друга, впоследствии могла бы работать как отдельная, и возникло бы два холмика. Но в эксперименте наблюдается один, энергия которого почти в 4 раза больше, чем у аналогичной спирали. Это свидетельствует о том, что две дислокации не сработали независимо друг от

друга, а вступили в реакцию. Суммарный вектор Бюргерса дислокаций, являющихся компонентами дислокации Франка-Рида, равен нулю, но так как аннигиляции не произошло, значит можно предполагать участие в реакции дополнительных факторов, таких как краевые дислокации несоответствия, которые образовались на границе двух слоев: выросшего кристаллического слоя и колодца с раствором, который окружает частицу (Современная кристаллография, 1980). В результате на каждой стороне отверстия дислокация становится смешанной и приобретает Г-образную форму (рисунок 3.46).

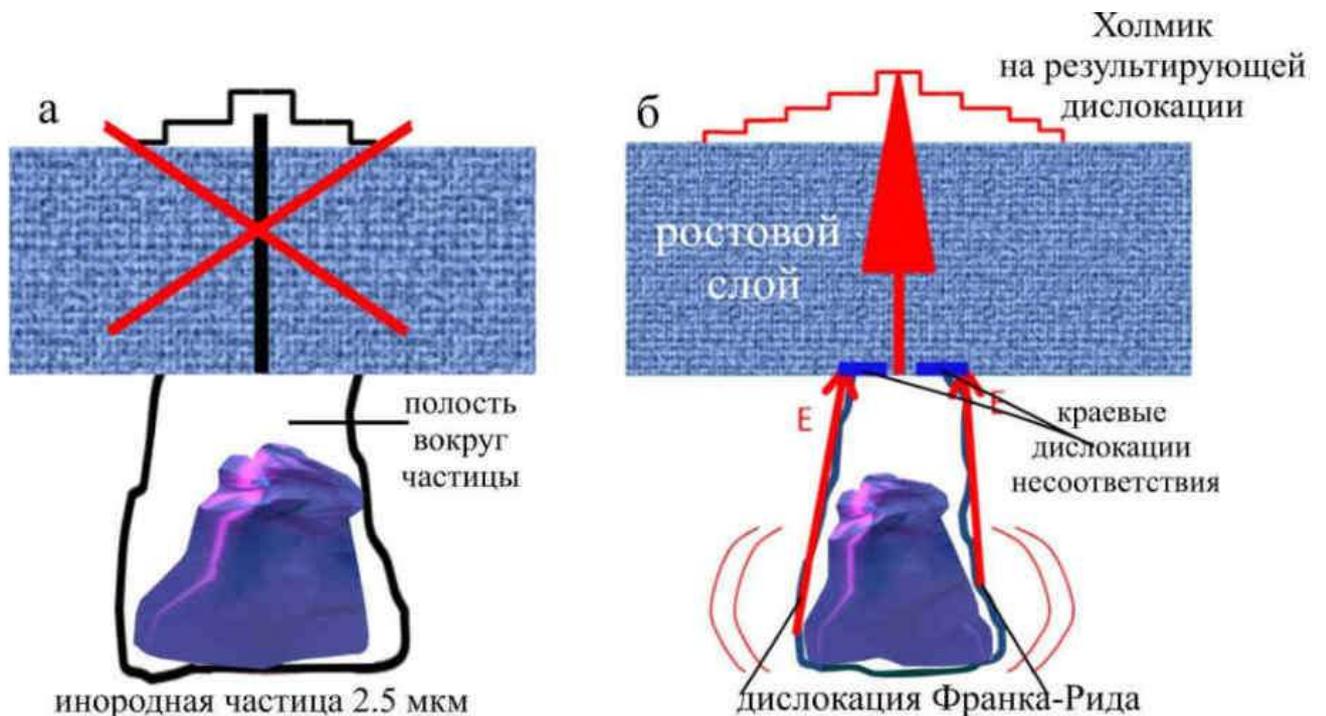


Рисунок 3.46 (а) – само по себе зарастание частицы или полости с раствором не гарантирует возникновения линейных дефектов. (б) – если вокруг частицы еще до герметизации полости возникли дислокации, то в накрывшем полость макрослое всегда возникнет результирующая дислокация, как результат прорастания дислокации

Эти дислокации сливаются в одну на границе, подобно тому, как это описано для эпитаксиального роста пленок (Современная кристаллография, 1980).

Заращение источника Франка-Рида, состоящего более чем из двух дислокаций, будет происходить по тому же механизму.

Таким образом, предложенный механизм возникновения винтовой дислокации при захвате растущим кристаллом твердого низкоадгезивного включения, предполагает три этапа: образование на первом этапе одной или нескольких (скорее всего, пары) 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 дислокации после герметизации на третьем этапе с последующим ее проращением. Показано, что сам факт герметизации включения не обязательно заканчивается возникновением винтовой дислокации. Возможно, тем, что не каждое включение вызывает критические напряжения еще до полного заращения, объясняется парадоксально слабая дефектность ростовой поверхности при значительном количестве захваченных кристаллом твердых примесей.

Провисание края и несовпадение плоских сеток в механизме образования дислокации на включении связаны с общими представлениями об образовании винтовой дислокации от смыкания слоев разной высоты, как впервые показано в работе Г.Г. Леммлейна и Е.Д. Дуковой 1956-го года (рисунок 3.47). Но само по себе смыкание слоев дислокацию не образует, необходима точка, на которой один конец ступени (несовпадения высот) остановится навсегда и начнет изгибаться, то есть такая точка, вещество к которой не присоединяется. В эксперименте работы (Леммлейн, Дукова, 1956) эта точка уже существовала (показана красной стрелкой на рисунке 3.47), то есть дислокация уже была, просто не проявила себя. Само по себе ростовое смыкание встречных блоков, крупных или тонких ступеней разной высоты дислокацию не образует, так как не создает напряжения (рисунок 3.48). Даже если рядом есть дефект, на котором ступень теоретически может остановить один конец и завиться в спиральный холмик, как на рисунке 3.49, где такой точкой является отверстие (трехмерный дефект) над твердой частицей (показана кружком на 4-м снимке).

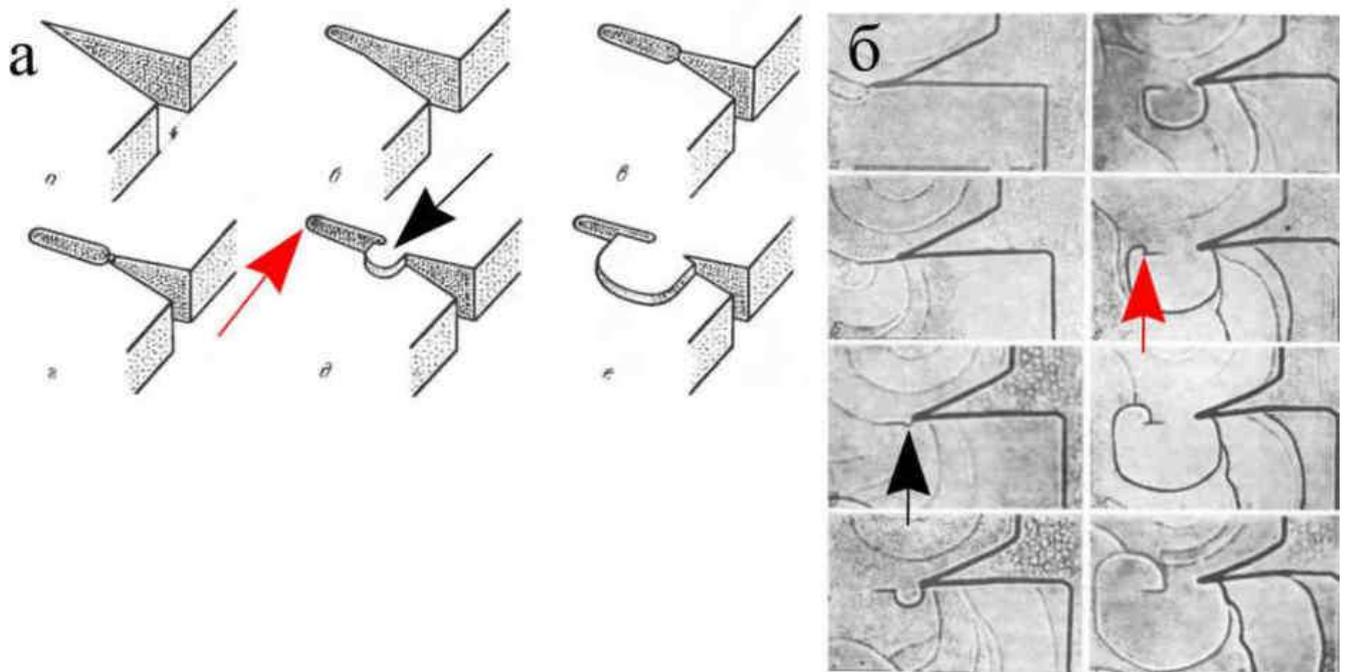


Рисунок 3.47 (а) – схема образования винтовой дислокации по (Леммлейн, Дукова, 1956), (б) – соответствующий эксперимент со смыканием ветвей дендрита паратолуидина. Возможно, дислокация возникла не в месте смыкания (черные стрелки), а уже существовала во входящем углу между ветвями (красные стрелки). Конец возникшей ступени дошел до входящего угла, остановился на нем и ступень завилась в спираль, образовав холмик

Ступень, образованная от несовпадения высот при смыкании ступеней не задержала один свой край на данной точке, так как напряжения (повышенного химического потенциала к присоединению вещества) в этом месте нет, вещество туда присоединяется, а значит, ступень легко минует его.

Таким образом, по данным прямых АСМ-наблюдений для образования холмика на винтовой дислокации необходимы более энергоемкие факторы, чем несовпадение плоских сеток в результате смыкания слоев, в том числе, если разная высота слоев обусловлена провисанием краев над включениями. Запасенная энергия позволяет дислокации прорасти (транслироваться) сквозь слои толщиной в сотни и тысячи элементарных единиц.

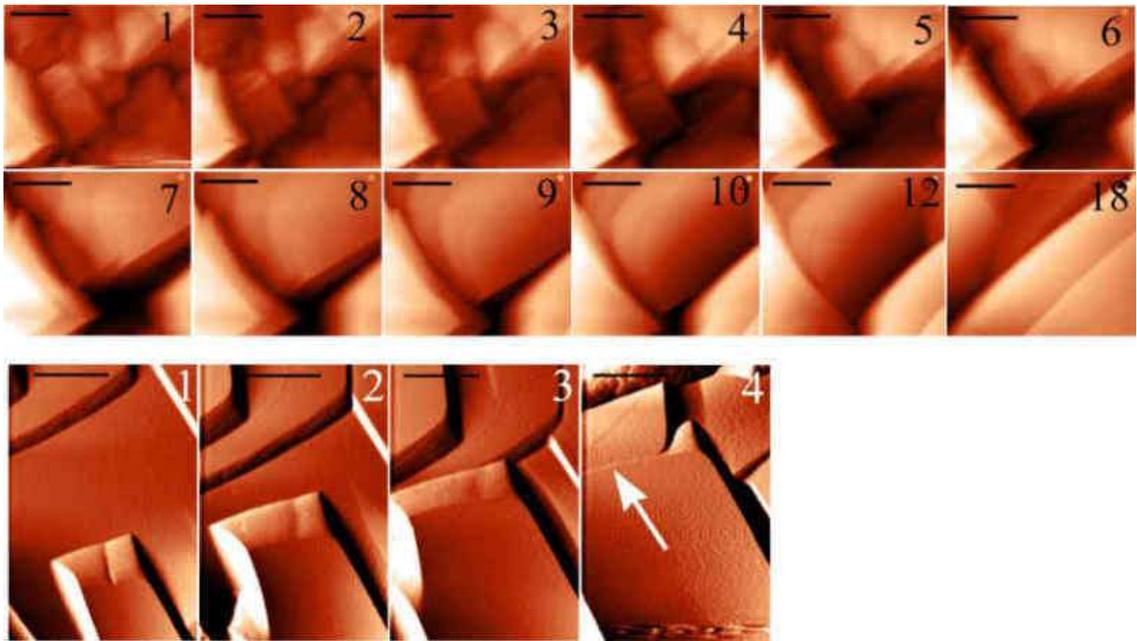


Рисунок 3.48 – Смыкание встречных крупных и мелких ступеней разной высоты в разных экспериментах дислокацию не образует, так как напряжения не создается.

Время между последовательно пронумерованными снимками – 4.5 минуты.

Масштабные линейки 10 мкм. Стрелкой показано несовпадение высот

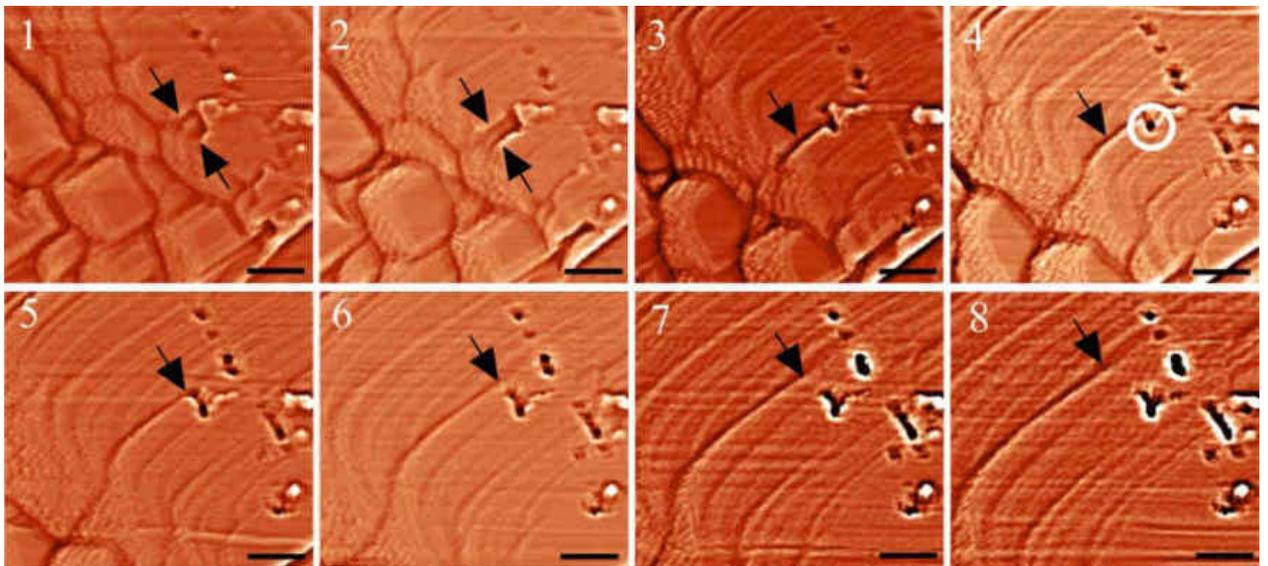


Рисунок 3.49 – Смыкание ступеней (показаны стрелками) с перепадом высот.

Отверстие (трехмерный дефект) над твердой частицей (показана кружком на 4-м

снимке) 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 (рисунок 3.50). Внутри полости видна захваченная частица, характеристики ее материала и особенности захвата привели к тому, что вокруг нее 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 рисунке 3.50), 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 рисунке 3.40 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. Рисунок 3.50 просто дает представление о том, как выглядят внутренние стенки полости с захваченной частицей. В природе только что захваченное включение с любым наполнением точно также не будет иметь четких стенок. Только после сотен лет выдержки в определенных Р-Т 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).

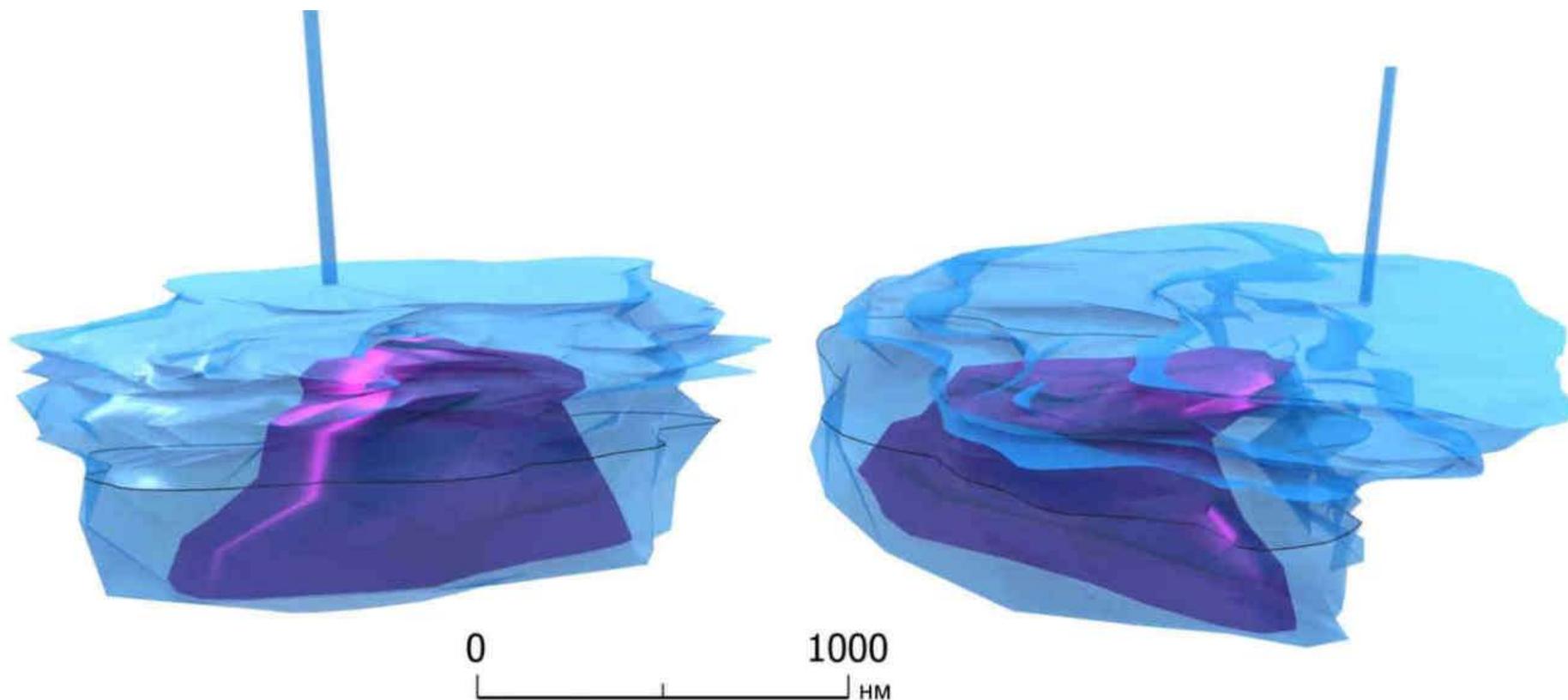


Рисунок 3.50 – 3D реконструкция реальной полости включения с частицей (по данным АСМ). Ось винтовой дислокации представлена в виде трубки конечной ширины. Ниже черной срединной линии частица и полость смоделированы. Объем верхней (реальной) части частицы составляет  $0.12 \text{ мкм}^3$ , объем реальной части полости (вместе с частицей) –  $0.92 \text{ мкм}^3$

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

Похожие картины логично ожидалось и при внедрении примесей. Вопреки ожиданиям, флуктуации на примесях оказались небольшими (рисунок 3.51). Они представляли собой небольшое отклонение от значения скорости. Были отмечены небольшие 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 ступеней высотой в одну молекулу.

За возрастанием значений параметров в указанных точках обязательно следовало возвращение к прежним значениям.



Рисунок 3.51 – 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

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  $50 \times 50$  мкм достаточно, чтобы тангенциальная и нормальная скорости увеличились почти в два раза в течение двух часов без пополнения вещества в растворе. 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

В данном разделе представлены результаты эксперимента по прямому наблюдению послойного роста на границе между двумя идентичными гранями (010) двух кристаллов диоксида, сросшихся под углом под углом  $120^\circ$  в плоскости  $XY$  (рисунок 3.52). В плоскости  $XZ$  между двойниками имелся небольшой угол – их граница некогерентна.

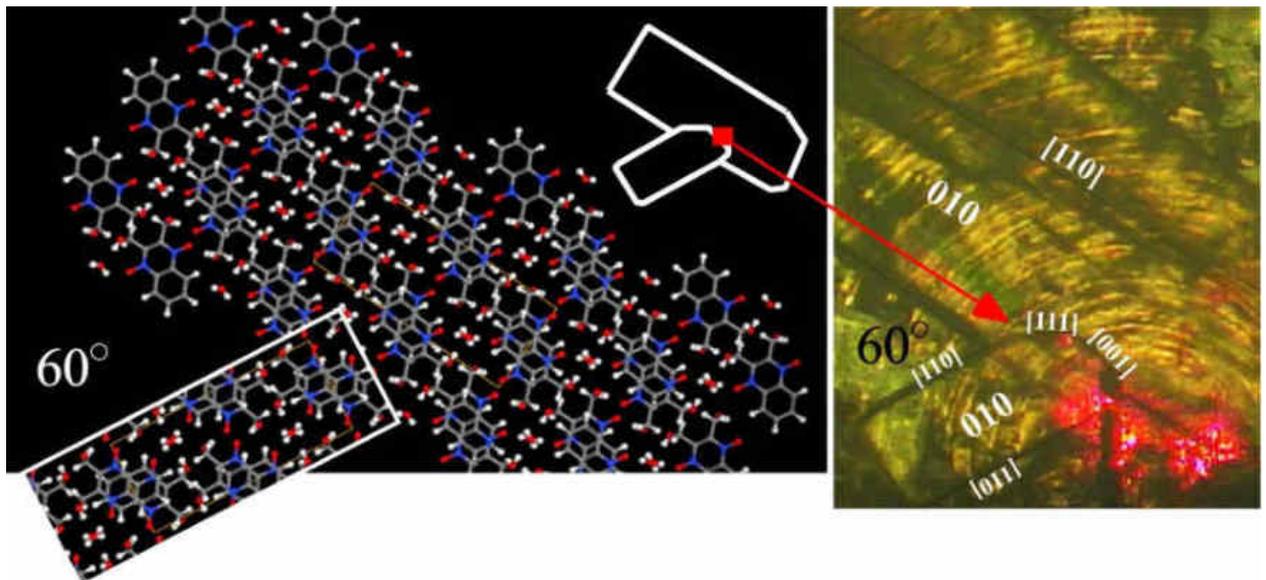


Рисунок 3.52 – Расположение участка сканирования границы между гранями (010) в сростке кристаллов в двойниковом положении

Известно, что границы срастаний, также 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 рисунке 3.53 приведены АСМ-изображения процессов на границе срастания двух кристаллов в двойниковом положении в растворе с пересыщением чуть меньше 1% на протяжении 6 часов. Граница между кристаллами показана 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 рисунке 3.53 (19) и 3.53Б (58)). Они возникли из-за напряжения между индивидами в сротке. На рисунке 3.53А. видно, насколько сильным становится один из дислокационных холмиков нижнего кристалла. Этот холмик, усиленный ступенями верхнего кристалла, вскоре занял почти все окно сканирования (рисунок 3.53 А (24)). Сквозь ступени этого холмика иногда прорастали остальные дислокации нижнего кристалла (показаны белыми стрелками на снимке 58 рисунка 3.53Б, и видны на 64-м снимке рисунка 3.53В). На рисунке 3.53В доминирующая дислокация на нижнем кристалле визуалью выглядит как одна створка ракушки (значок «I» на 77-м снимке). Таким образом, отсутствие когерентной границы, также как и полное структурное несовпадение, не запрещает ступеням моноклинных кристаллов в сротках перетекать друг на друга. Перетекание ступеней не стирает границу, она хорошо видна на 77-м снимке рисунка 3.53В (значок «I»), и выглядит как канавка на гладком участке. Почему граница между индивидами в сротке, видна даже в месте перетекания ступеней? Поверхность каждого кристалла в таком сротке 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 77-м снимке рисунка 3.53В), так выглядит граница при индукционном взаимодействии индивидов, когда кристаллы наступают-отступают на края друг друга.

Рисунок 3.53 –  
Последовательные АСМ-  
снимки границы между двумя  
индивидами в сростке  
кристаллов в двойниковом  
положении 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

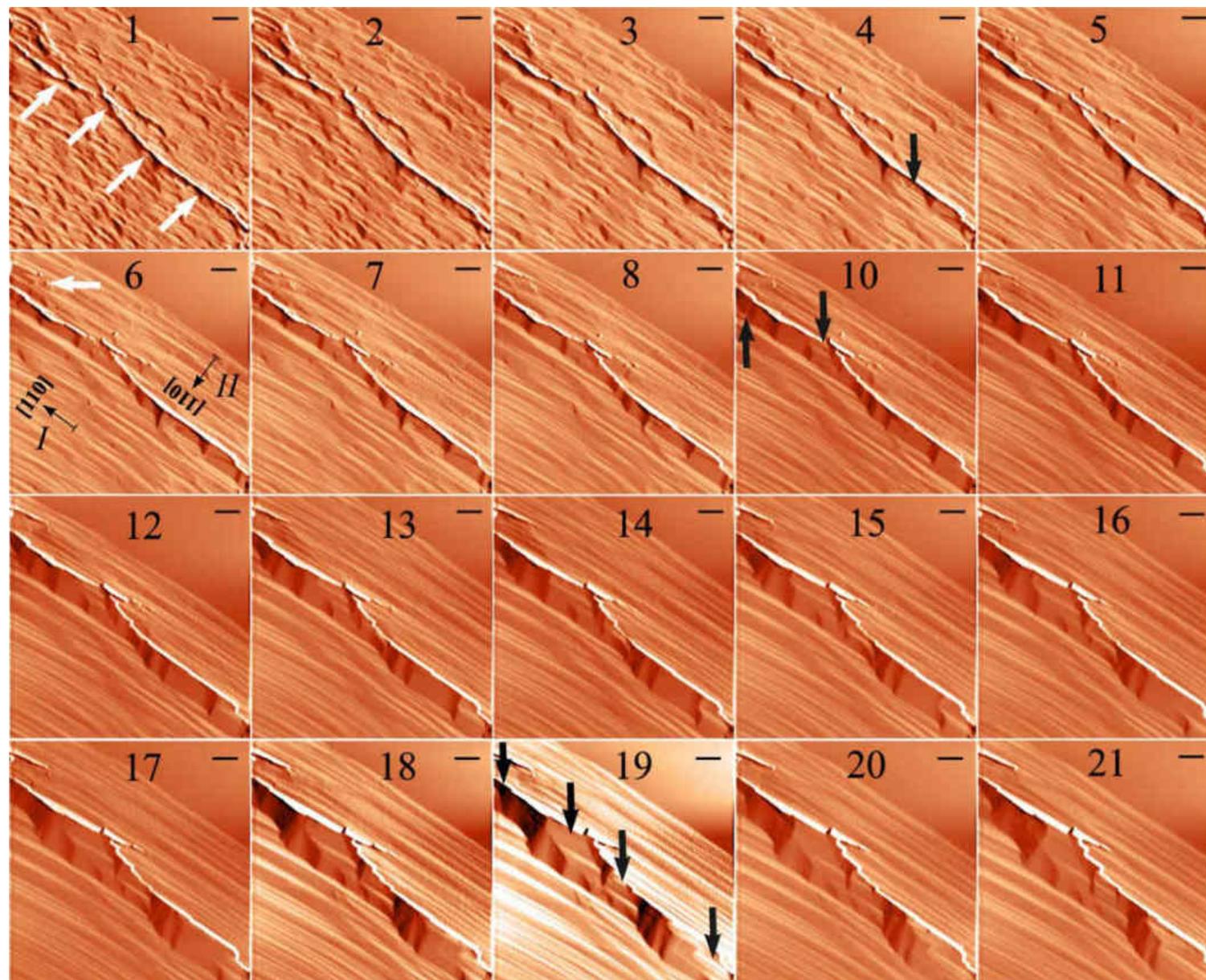


Рисунок 3.53А – Последовательные АСМ-снимки границы между индивидами в сростке кристаллов в двойниковом положении. Стрелкой на первом снимке показан участок, где на холмик нижнего кристалла перетекают ступени верхнего кристалла. В параллельном своему профилю направлению они усилили ступени холмика (значок «II» на (24)), в перпендикулярном – привели к образованию «снопов» (значок «⊥» на (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

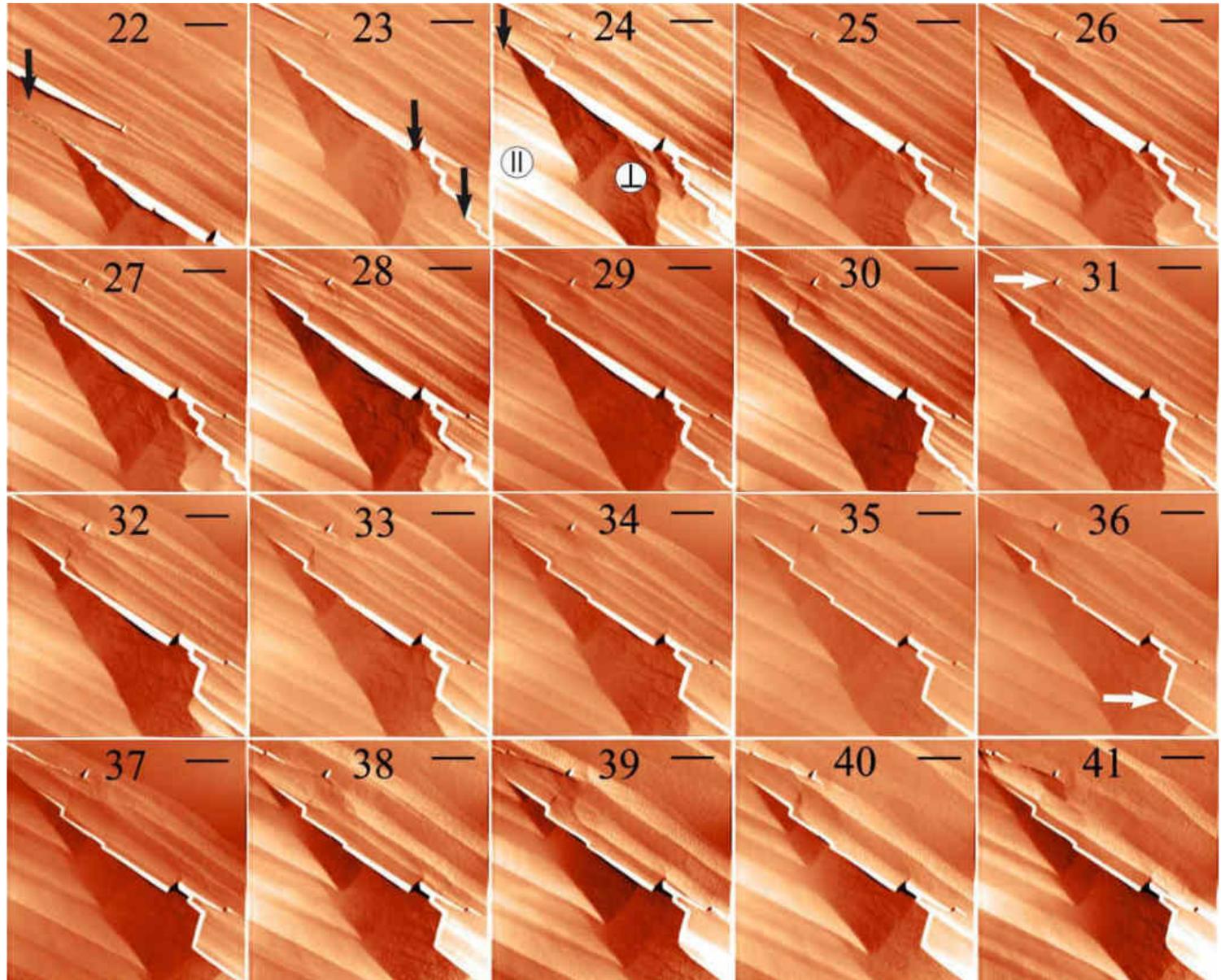


Рисунок 3.53Б –  
Последовательные АСМ-  
снимки границы между  
индивидами в сростке  
кристаллов в  
двойниковом положении.  
Холмик  
нижнего  
кристалла, с вершиной в  
левом верхнем углу,  
усиленный ступенями  
верхнего  
кристалла  
становится  
доминирующим. Но  
сквозь него иногда  
прорастали остальные  
границные 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

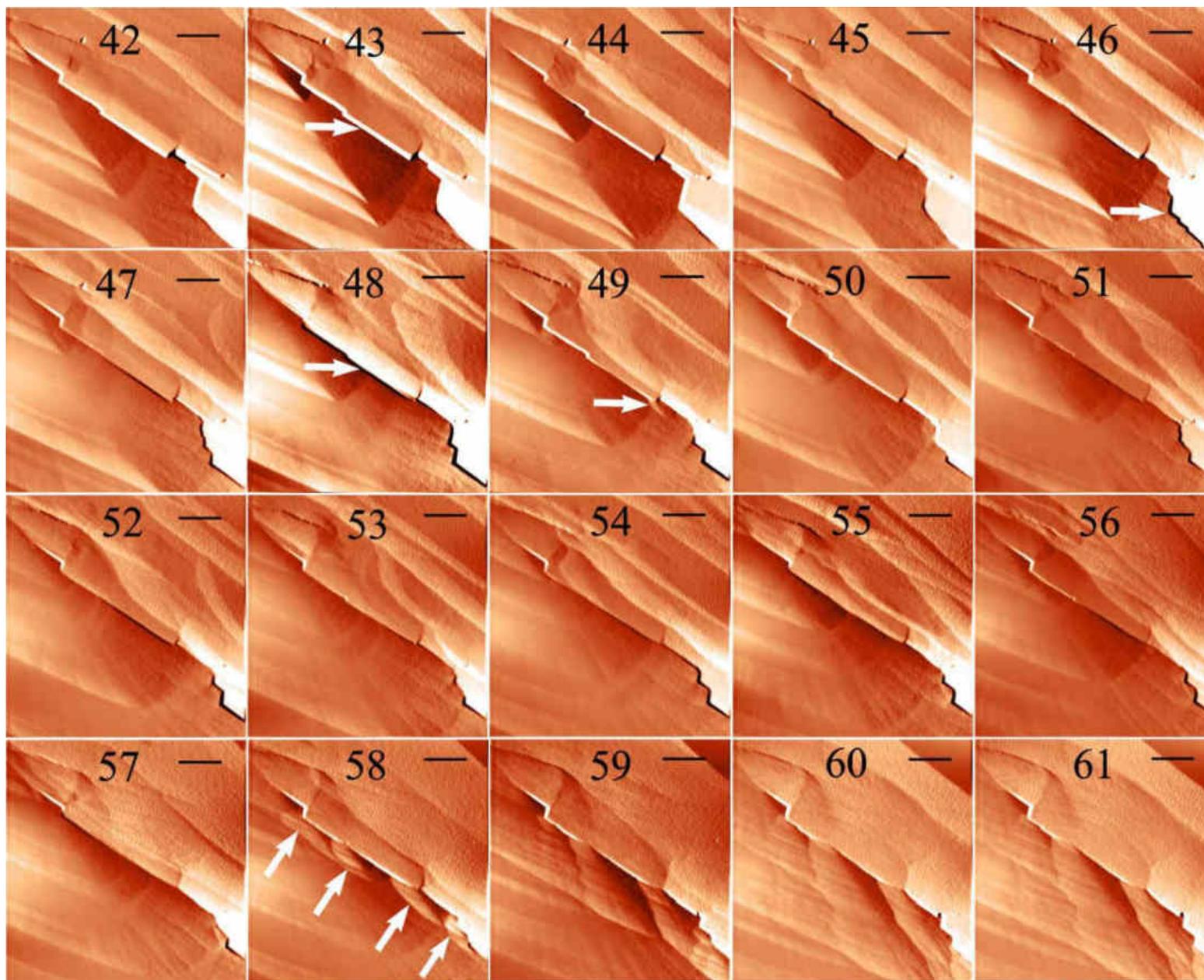
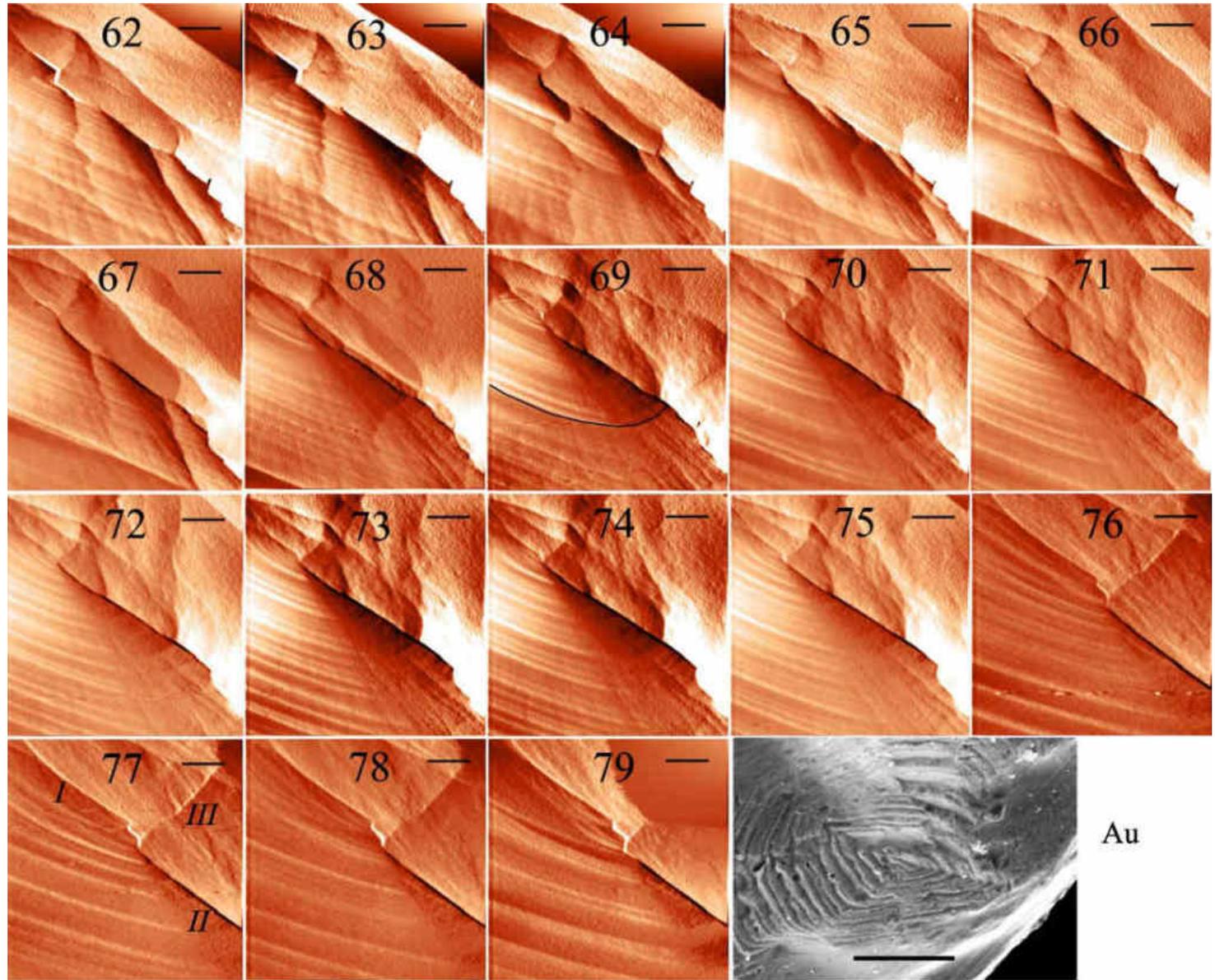


Рисунок 3.53В – Граница между индивидами в сростке кристаллов в двойниковом положении. Доминирующая дислокация на нижнем кристалле визуальнo выглядит как створка ракушки. Шов между индивидами может быть неглубокой канавкой (показана значком «I» на 77-м снимке), и глубокой щелью (значок «II»). Давление нижнего кристалла на верхний привело к краевым сдвигам, 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



Это отступление-наступление ступеней верхнего и нижнего кристаллов друг на друга можно видеть на рисунке 3.54.

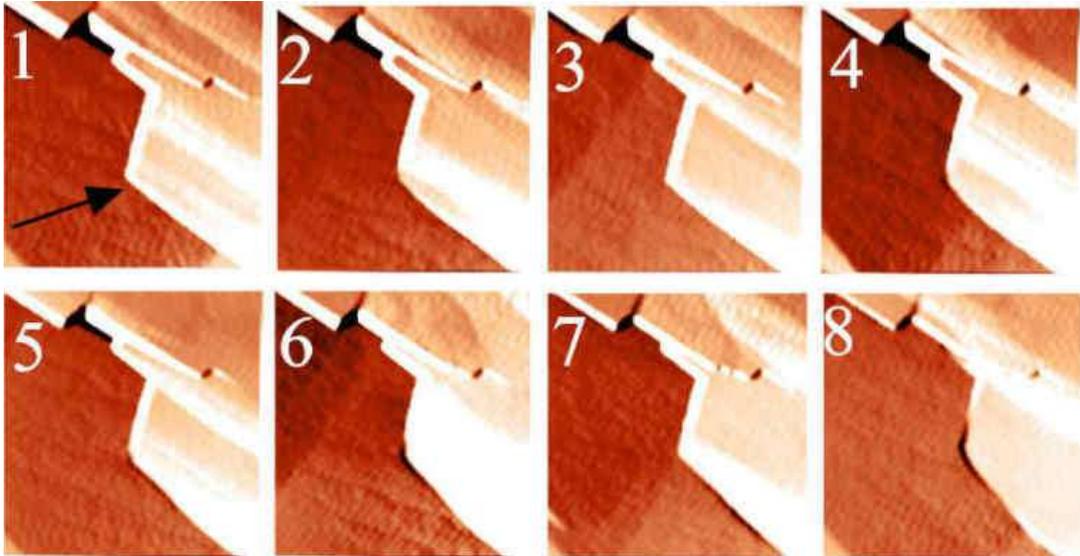


Рисунок 3.54 – Граница индивидов с сростке кристаллов в двойниковом положении: наступление (1, 3, 7) верхнего кристалла сменяется наступлением края нижнего кристалла (2, 4, 5, 6, 8). Масштабные линейки 10 мкм, интервал времени между последовательно пронумерованными снимками 4.5 минуты

Перетекание ступеней редкое явление, в основном ступени одного кристалла не могут пересечь границу с другим кристаллом из-за стопоров, которыми служат выходы дислокационных каналов вдоль всей границы (рисунок 3.55). Эти стопоры «держали» границу в первоначальных пределах на многих участках почти все 6 часов наблюдения (рисунок 3.56).

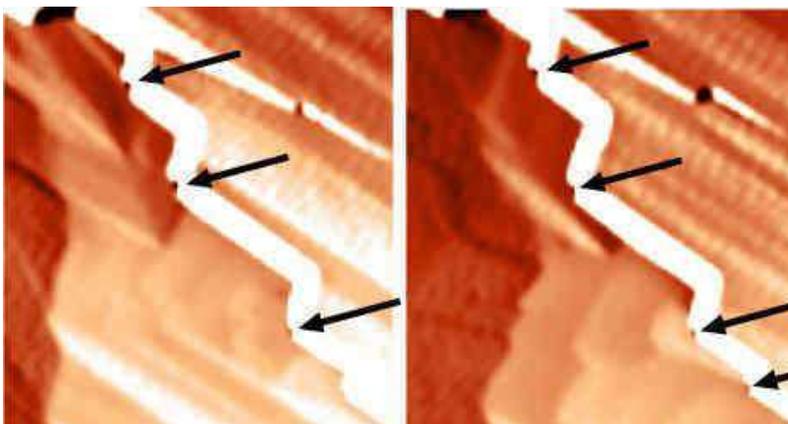


Рисунок 3.55 – Каналы дислокаций на нижнем двойнике, как стопоры продвижения края верхнего двойника

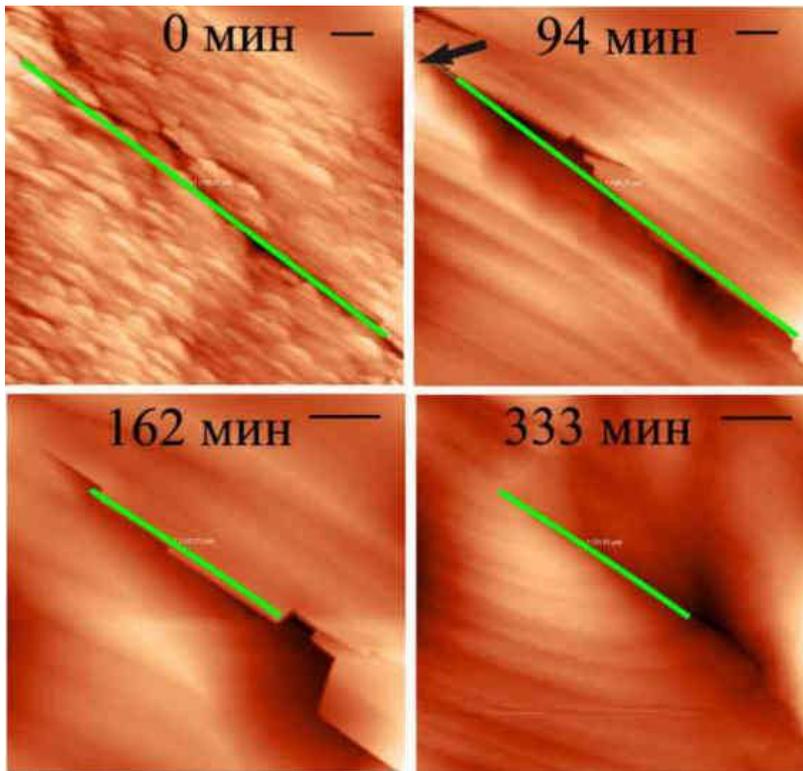


Рисунок 3.56 – Граница между индивидами в сростке кристаллов в двойниковом положении в течение шести часов наблюдения. Там где ступени верхнего кристалла не встретили сопротивления, они перетекли на нижний кристалл, усиливав его собственный дислокационный холмик (показан стрелкой)

Из-за перетекания ступеней на соседний кристалл образуется натек, оптическое изображение которого до и после эксперимента показано на рисунке 3.57. Натек должен прочнее скреплять кристаллы в сростке.

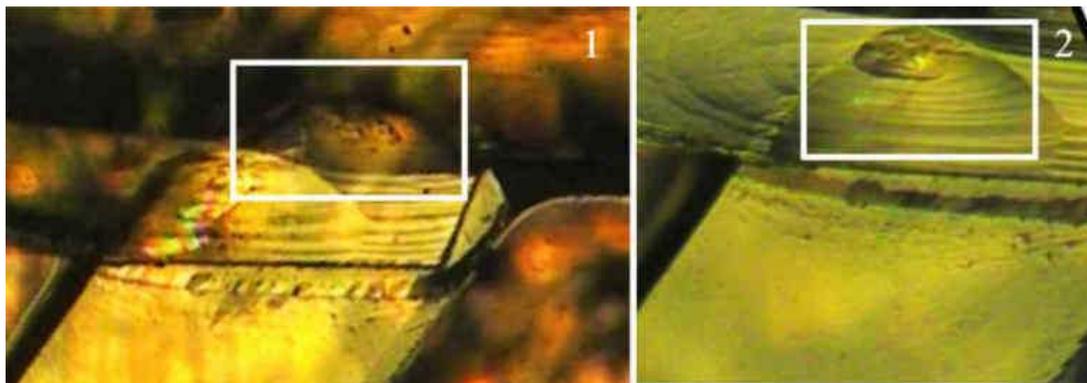


Рисунок 3.57 – Оптическое изображение границы индивидов в сростке кристаллов в двойниковом положении до сканирования (1) и после (2), на которых видно возникновение натёка

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 рисунке 3.58 (показан овалом).

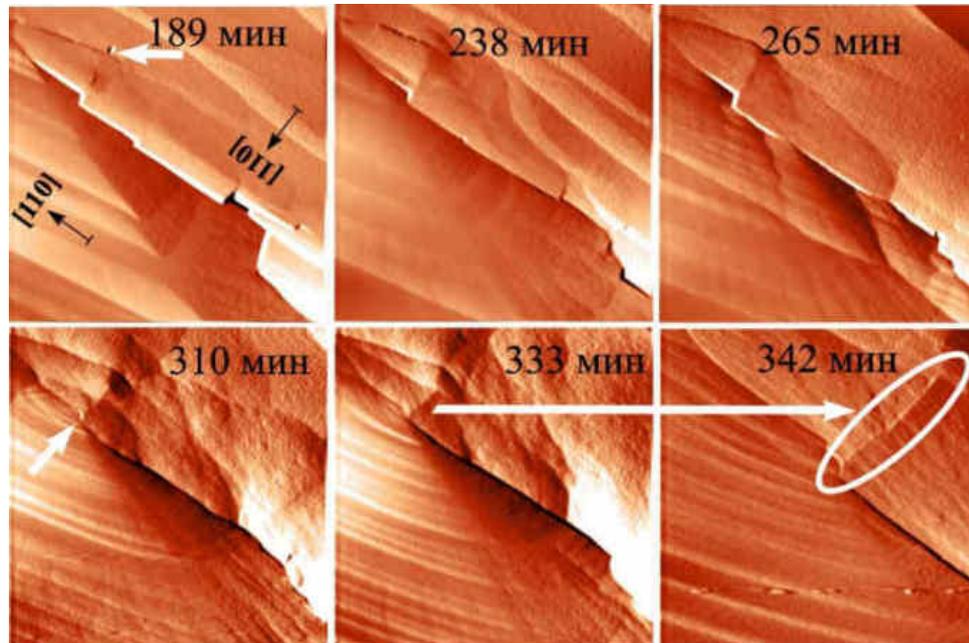


Рисунок 3.58 – Точка выхода дислокации на нижнем кристалле (показана стрелкой на 310-й минуте), создает напряжения в верхнем кристалле, приводящие к краевым сдвигам, их взаимодействие с винтовой дислокацией верхнего кристалла (показана стрелкой на 189-й минуте), может образовывать выпуклый шов (овал на 342-й минуте)

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 кристаллах кубической сингонии. Именно такая картина была обнаружена на золотине Кыввожского золотороссыпного поля (Вольско-Вымская гряда, Средний Тиман (Сокерин и др.,

2023)), любезно предоставленной автору для СЭМ-сканирования М.Ю. Сокериным и Ю.В. Глуховым. На последнем снимке рисунка 3.53В 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 (рисунок 3.59), которые очевидно перетекали с кристалла на кристалл в сростке. На данном образце обнаружено множество винтовых холмиков дислокационной природы (рисунок 3.60), в основном это дислокации Франка-Рида. Оси дислокаций разноориентированы, что характеризует взаиморасположение кристаллов в сростке. Крупные ступени (группировании в макроступени) по данным АСМ свидетельствуют о медленном дорастании в условиях угасающего питания. Нетронутые следы послойного роста на таком мягком материале как золото, говорит 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 снимке рисунка 3.53В, аналогичны дислокации, наблюдавшейся в *in-situ* эксперименте. Аналогия может быть проведена, несмотря на то, двойникование золота предполагает деформационную природу. Однако, причины возникновения дислокаций на границах сростков и двойников и механизмы их ростовой эволюции схожи для кристаллов разного генезиса. Вывод о том, что золотина содержит сростки, а всего вернее, двойники, также не противоречит авторам находки, которые на дебаеграммах данного образца обнаружили прерывистые штриховые линии. В отличие от сплошных линий характерных для порошков, и одиночных точек характерных для монокристаллов, штриховые линии характерны для субориентированного упорядочения кристаллов в сростках (Глухов и др. 2024). Двойникованию могли способствовать температурные напряжения и механические сдавливания, а также присутствие примесей (золото в данном образце содержит значительное количество серебра).

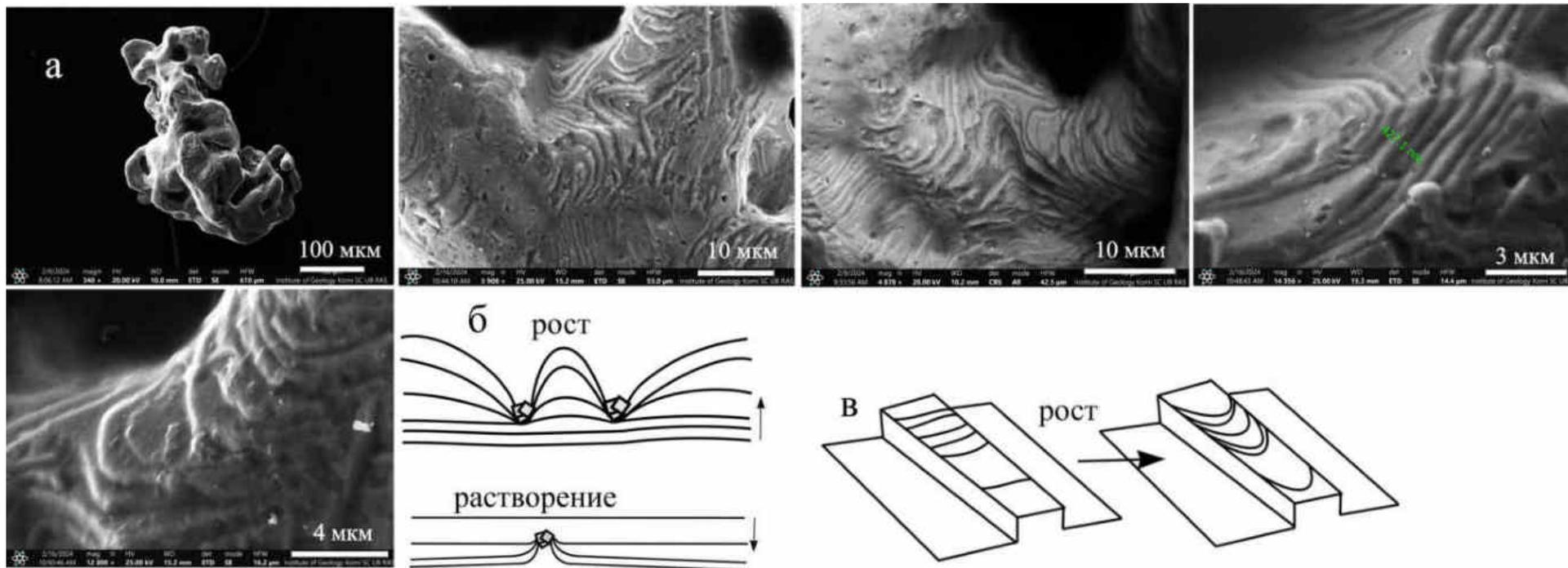
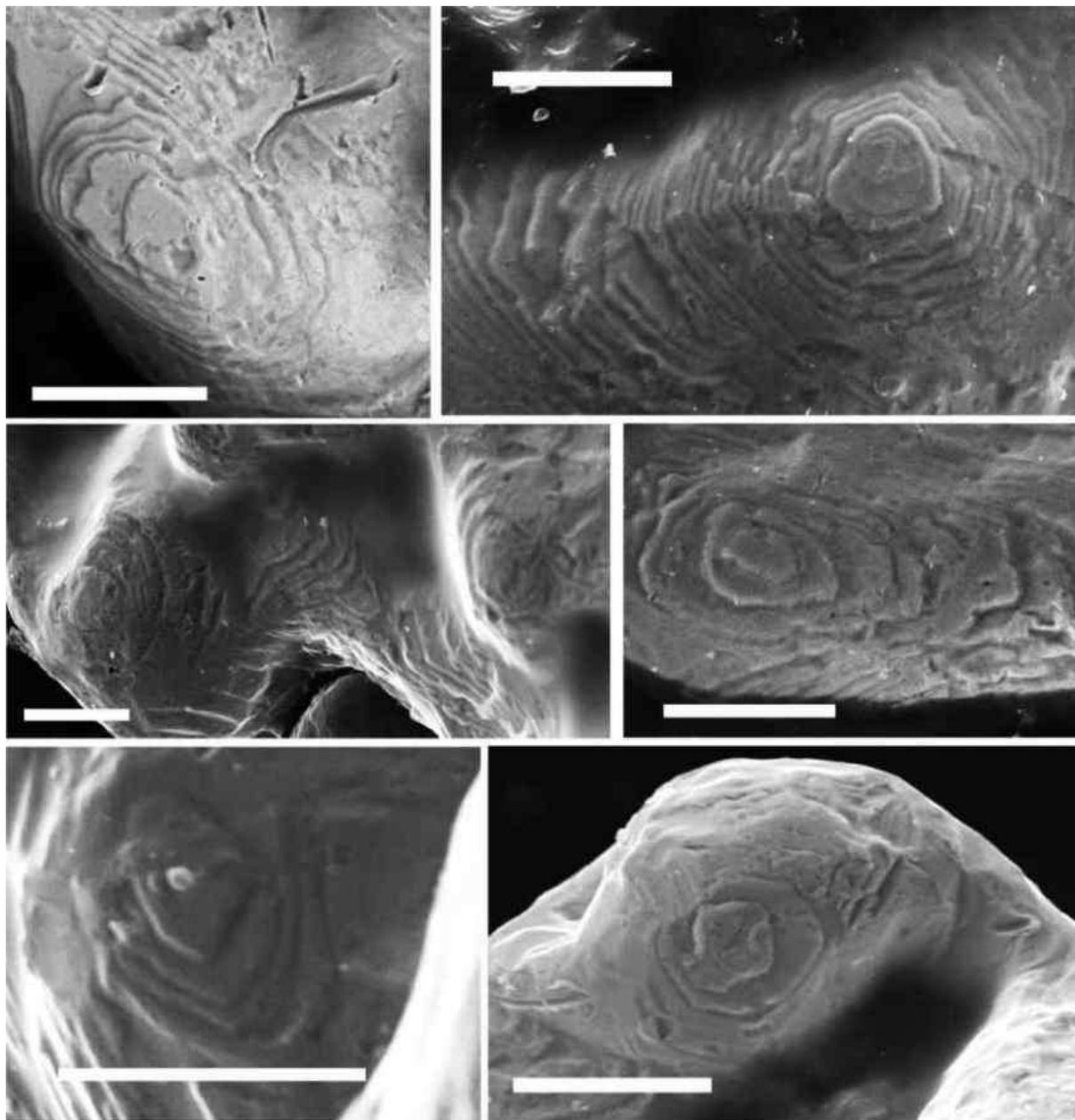


Рисунок 3.59 – Образец золота Киввожского золотороссыпного поля (а) (предоставлен М.Ю. Сокериным и Ю.В. Глуховым) со ступенями роста высотой 100-1000 нм на разных его плоскостях (СЭМ). Внизу схема, демонстрирующая формы ступеней роста и растворения при взаимодействии с препятствиями (б) и на гребнях (v)

Рисунок 3.60 – 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



### 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*

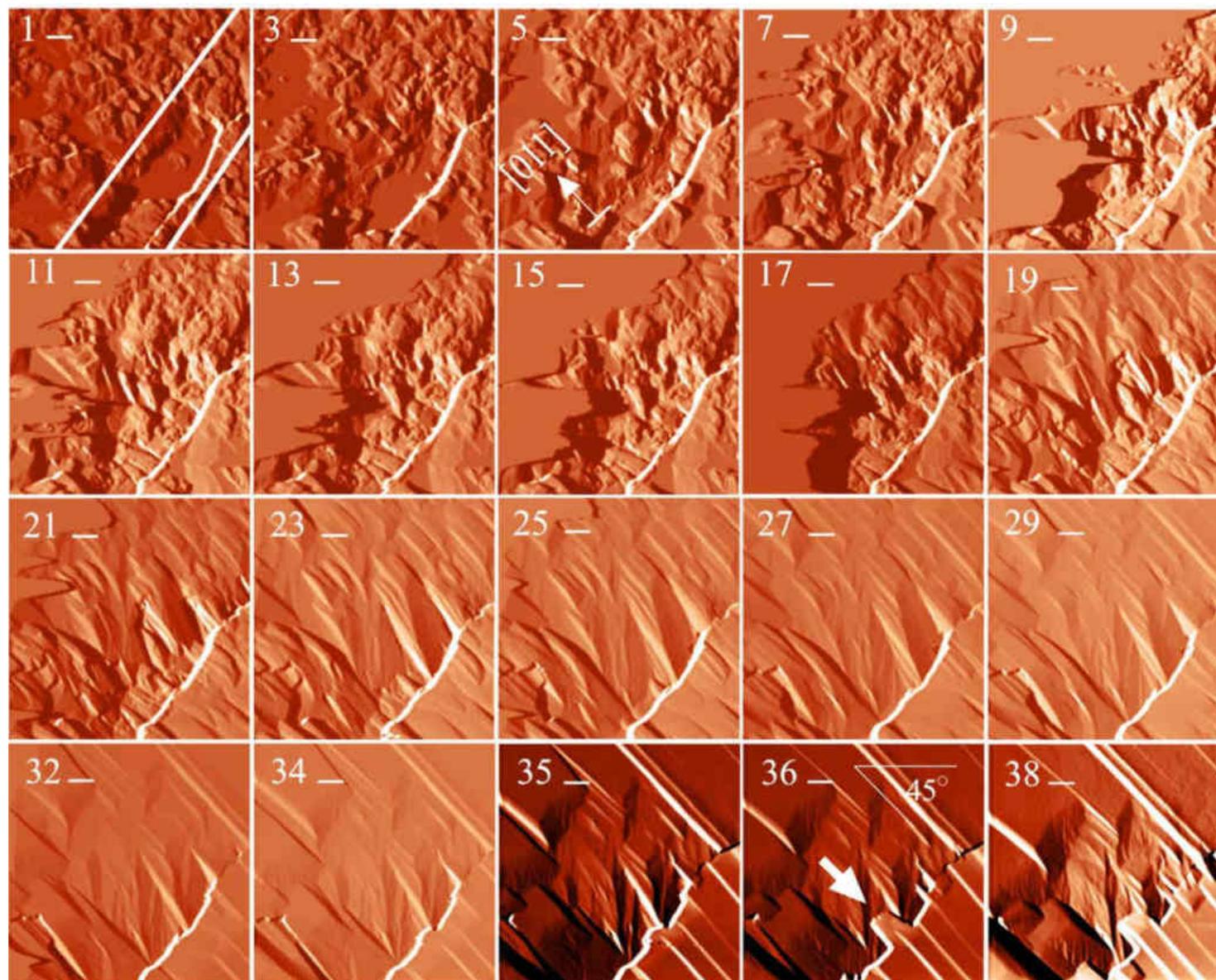


В первом эксперименте трещина создавалась с тонким козырьком и сканирование происходило не над основной трещиной,

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 рисунке 3.61). За время, пока настраивался прибор, край козырька растворился и появился перепад высот. С 5-го снимка 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 35, 36 и 38-м снимках рисунка 3.61 некоторые участки крупной ступени, наконец, перекинули мостики через трещину. На следующем рисунке 3.61А продолжалось встречное движение крупных ступеней к трещине, и на 52-м снимке происходит их полное смыкание. На рисунке 3.61Б показано, что на полностью заросшей к 62-му снимку трещине сформировалось множество винтовых дислокаций с наклонными осями.

Рисунок 3.61 – Зарастание трещины, подрастворенная граница которой выделена линиями на первом снимке. На 35, 36 и 38-м снимках некоторые участки крупной ступени перекинули мостики через трещину (показано стрелкой на 36-м снимке). К 130 минуте наблюдения ступени слева от трещины росли со средней скоростью 16 нм/, 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



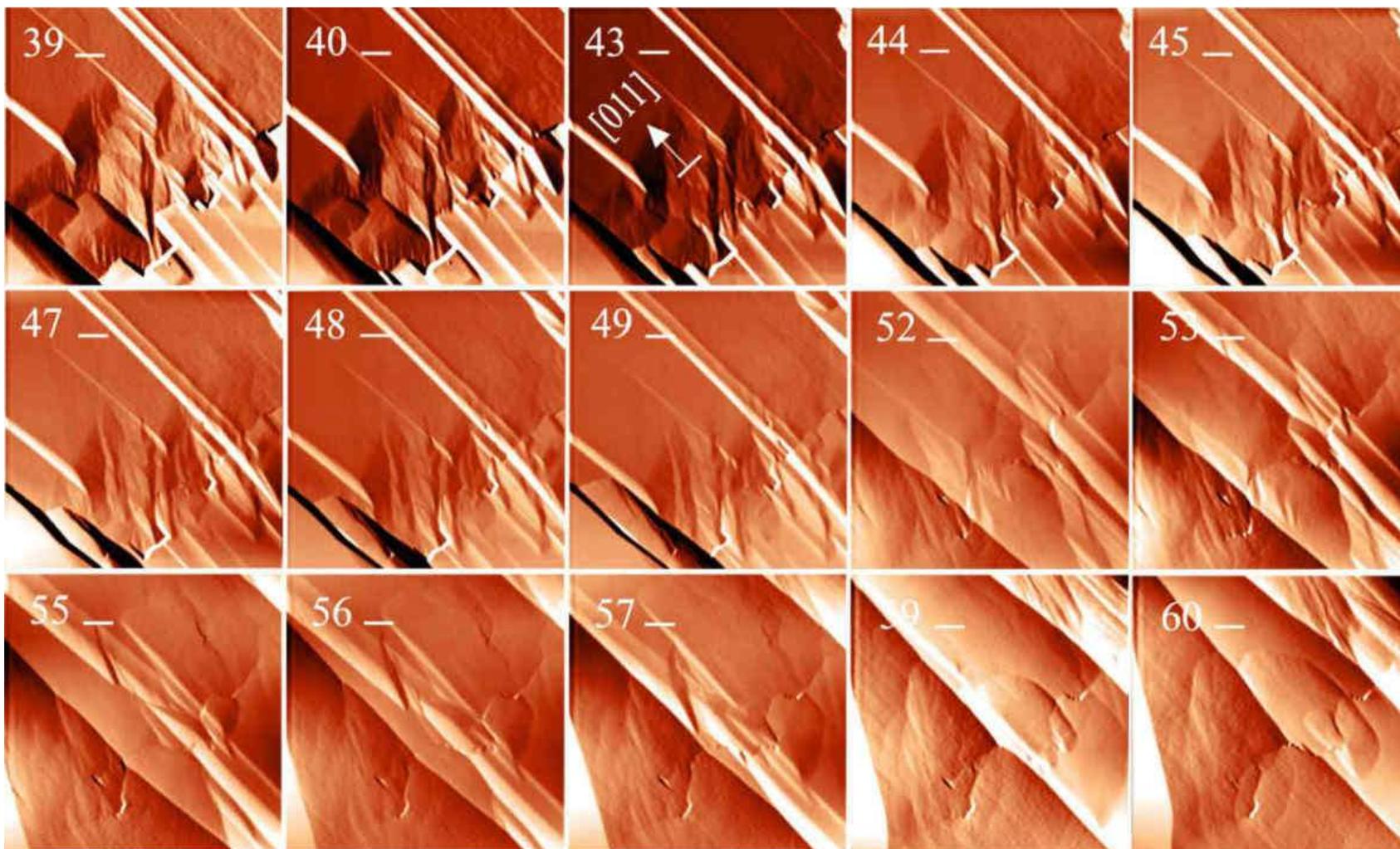
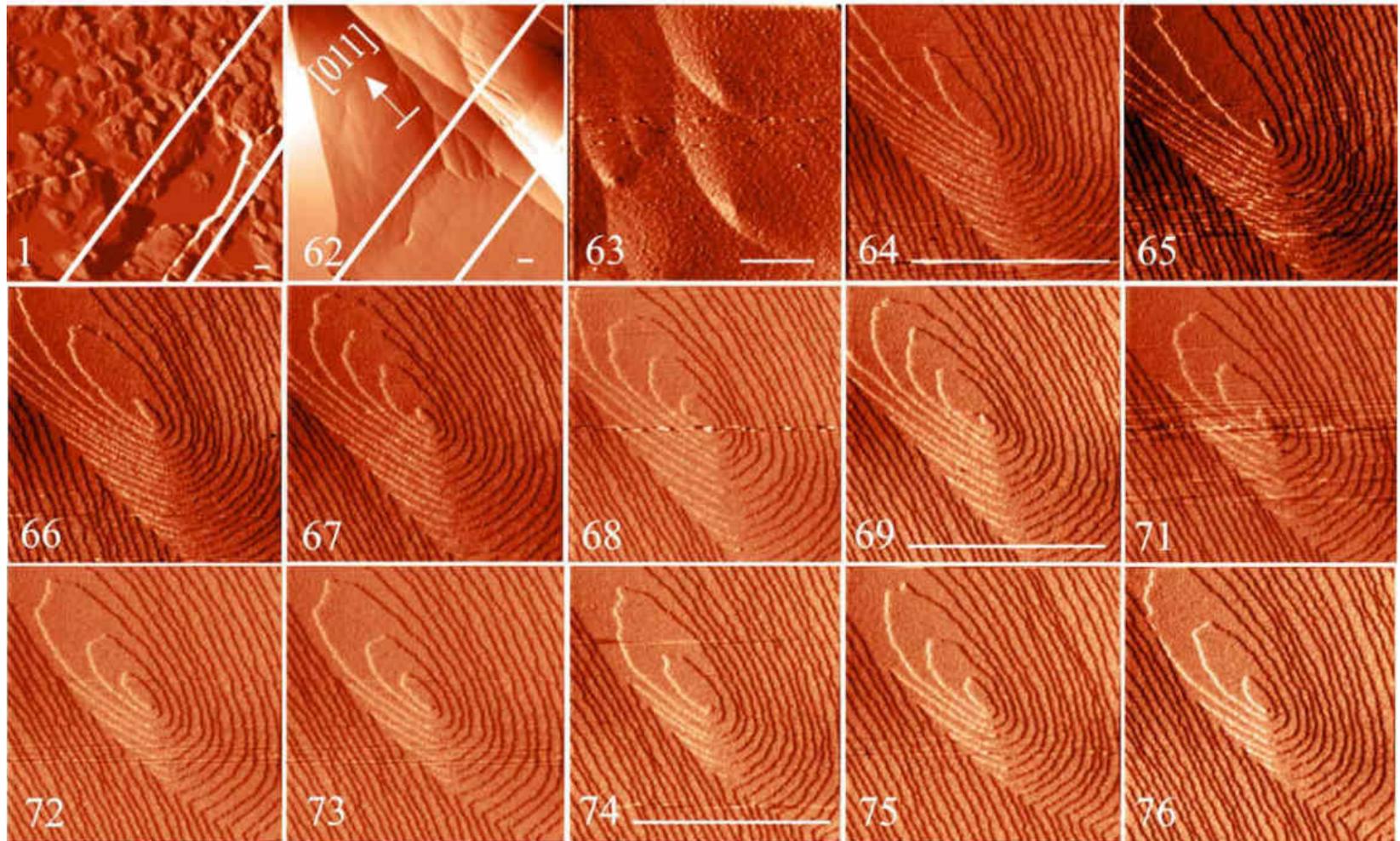
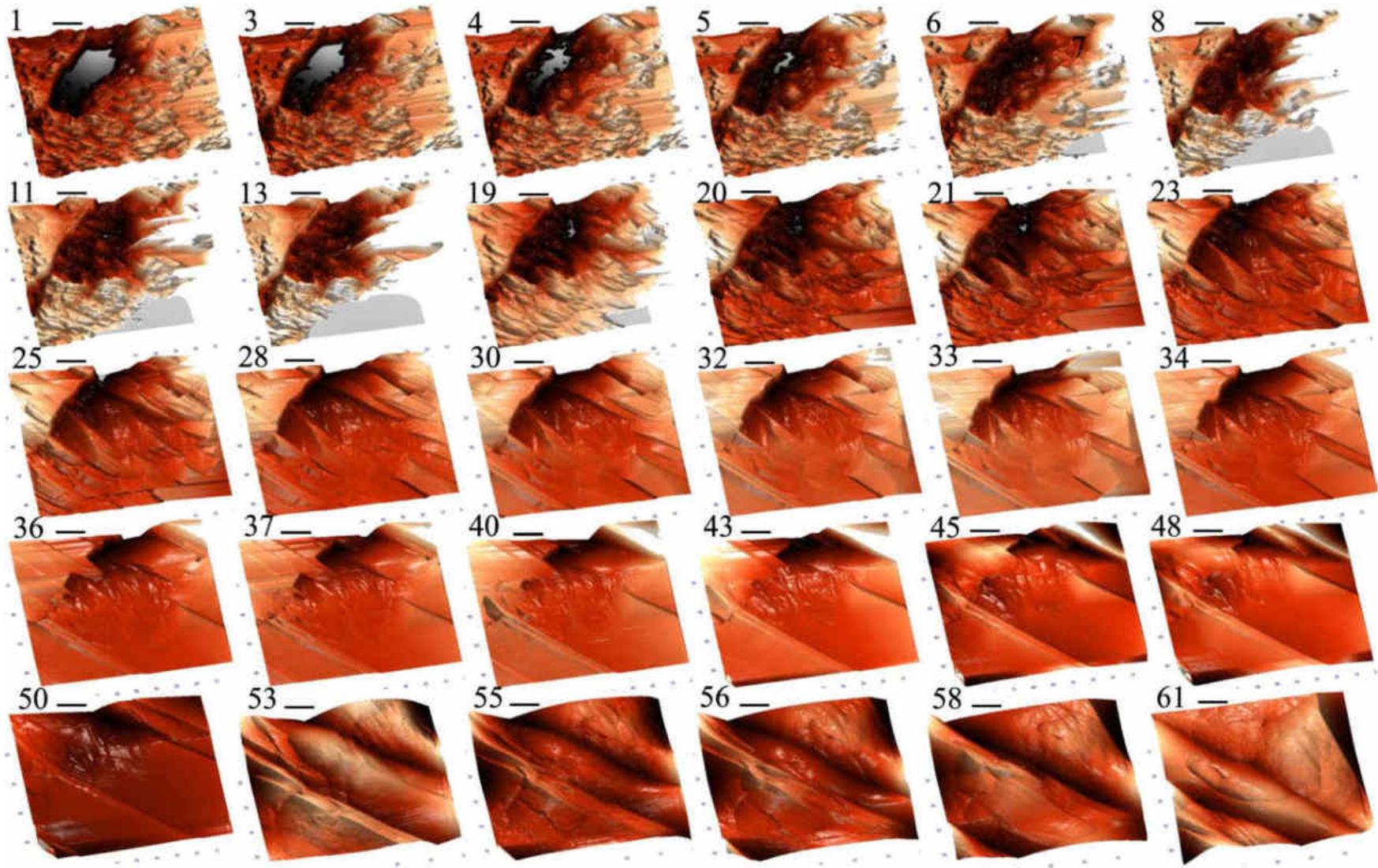


Рисунок 3.61А – Зараствание трещины, видно встречное движение крупных ступеней к трещине, на 52-м снимке происходит их полное смыкание. Масштабные линейки 10 мкм, промежуток времени между последовательно пронумерованными снимками 4.5 минуты

Рисунок 3.61Б – Подрастворенная трещина (линии на 1-м снимке) полностью заросла к 62-му снимку (через 279 минут). На 63-м снимке – 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



Данный эксперимент показан также ниже в 3D, где изображение повернуто для лучшего восприятия перепада высот



Интересно, что цепочка винтовых дислокаций образовалась и ровно над основной трещиной (рисунок 3.62), в точности в соответствии с механизмом, описанным для прорастания дислокаций сквозь нарощие слои, в этом случае напряжения транслировались через тонкий козырек. Эпитаксиально нарастающие на козырек слои, затормозились в напряженных точках и свернулись в винтовые холмики.



Рисунок 3.62 – Цепочка дислокаций образовавшихся над основной трещиной, снятая в двух ее местах – (а) и (б)

### *Трещина с вертикальным смещением*

В следующем эксперименте в растворе с пересыщением чуть больше 1 %, трещина с большим (7 мкм) перепадом высот быстро заросла. 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 (10-й снимок на рисунке 3.63).



Трещина это не только сдвиг по нормали, но и сдвиг 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.

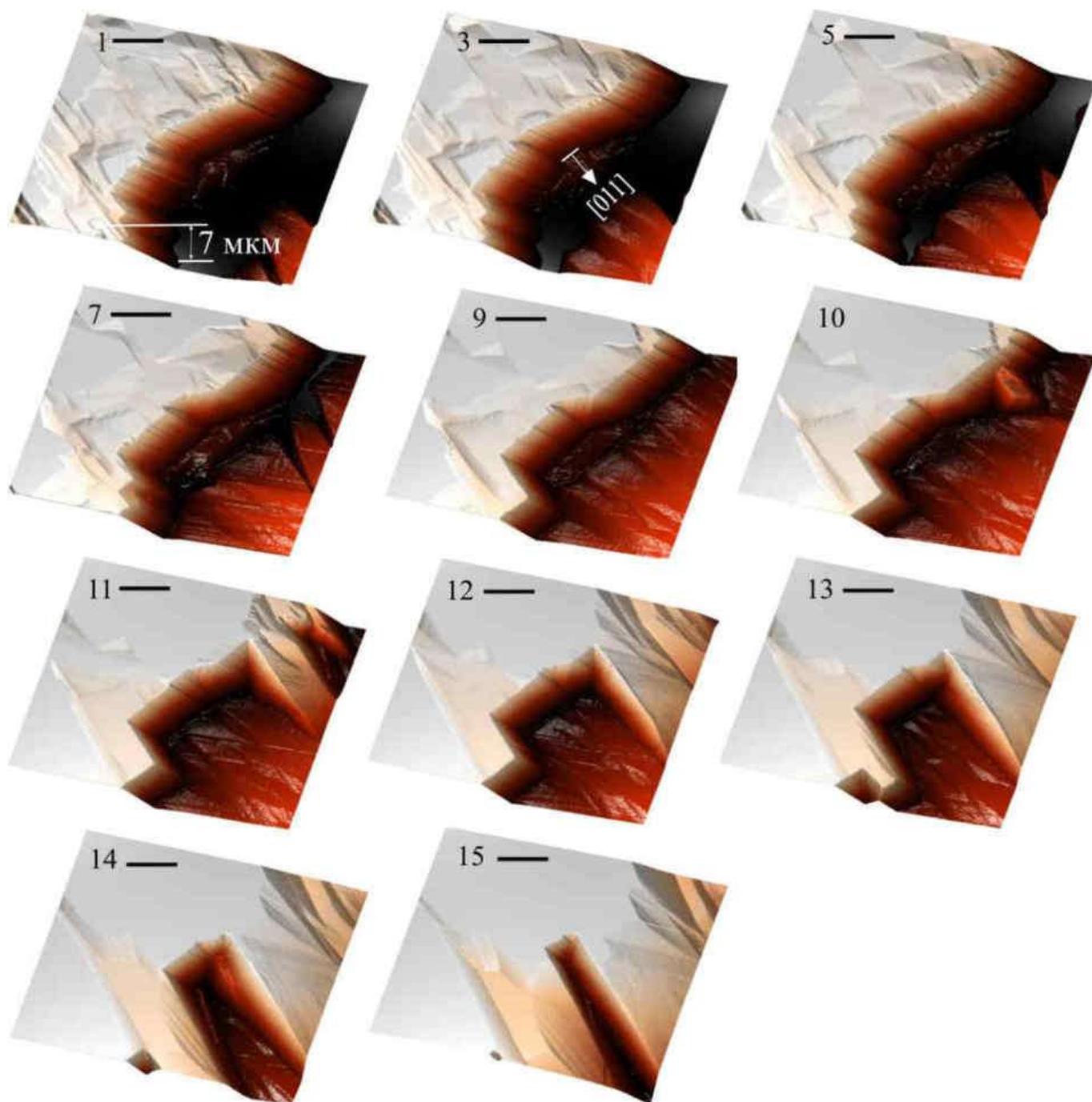


Рисунок 3.63 – Заращение трещины с большим перепадом высот. На 10-м снимке видно, как из подножья высокого края выдвинулся выступ и начал расти со скоростью до 13 нм/с. Масштабные линейки 10 мкм, промежуток времени между последовательно пронумерованными снимками 4.5 минуты

Но эксперименты по росту на трещине показали, что на некоторых участках происходят прорывы выступами, которые становятся своеобразными мостиками, облегчая преодоление трещины. Очевидно, некоторые участки вдоль трещины

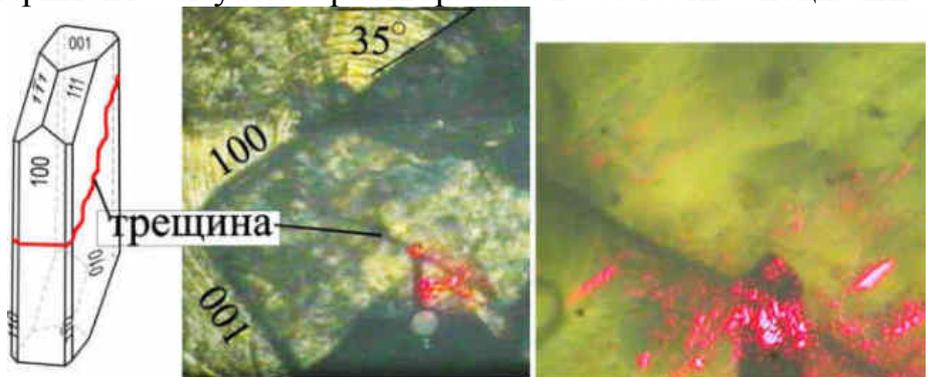
имеют сниженный по сравнению с соседними участками химический потенциал, больше скомпенсированных связей из-за частичного совпадения структуры.

Таким образом, трещина, в отличие от границы срастаний, полностью зарастает, и зарастает без шва, но образуя дефекты. 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, почему ступени второго кристалла не смогли ее пересечь.

### *Растворение на трещине*

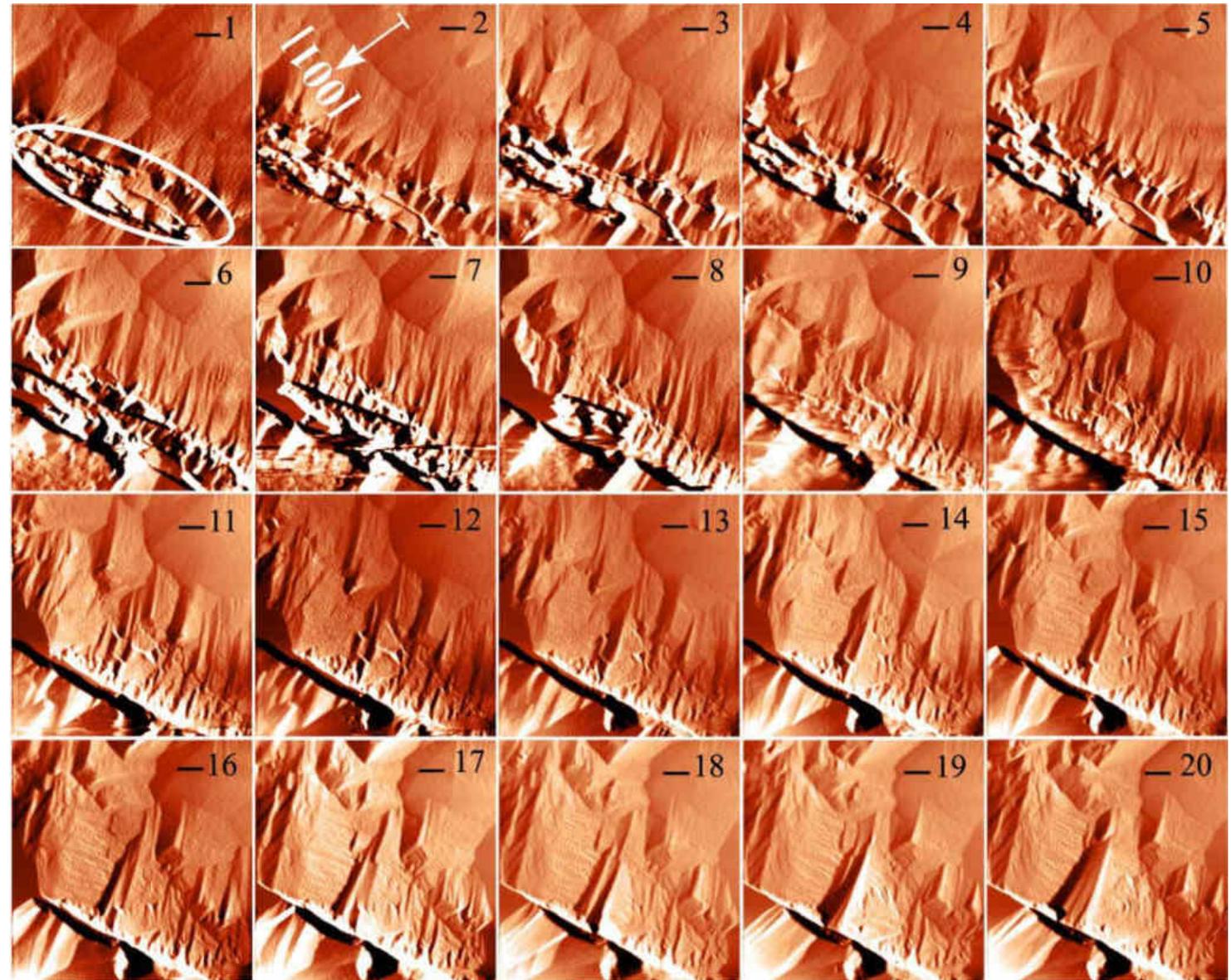
В следующем эксперименте изучено растворение в области специально созданной трещины.

На рисунках 3.64, 3.64А и 3.64Б 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 (рисунок 3.65). На схеме рисунка 3.66 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 такого значения, как вокруг канала дислокации. Ямка на дислокации в соответствии с механизмом ступенчатых волн (рисунок 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 рисунке 3.66).

Рисунок 3.64 – Растворение в области специально созданной трещины (показана овалом на первом снимке). Масштабные линейки 10 мкм, промежуток времени между последовательно пронумерованными снимками 4.5 минуты



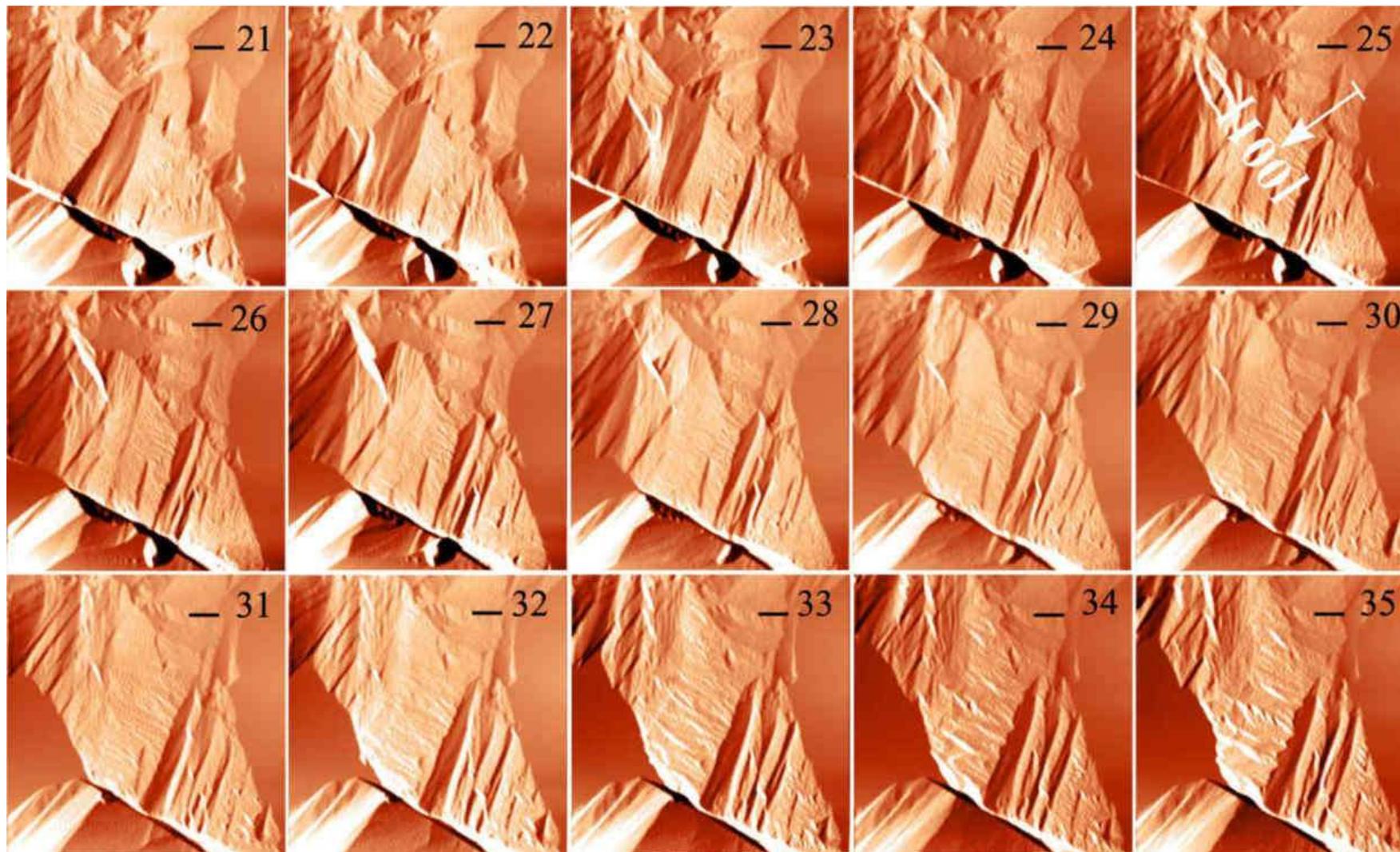


Рисунок 3.64А – Продолжение растворения в области специально созданной трещины. Ширина трещины не меняется. Масштабные линейки 10 мкм, промежуток времени между последовательно пронумерованными снимками 4.5 минуты

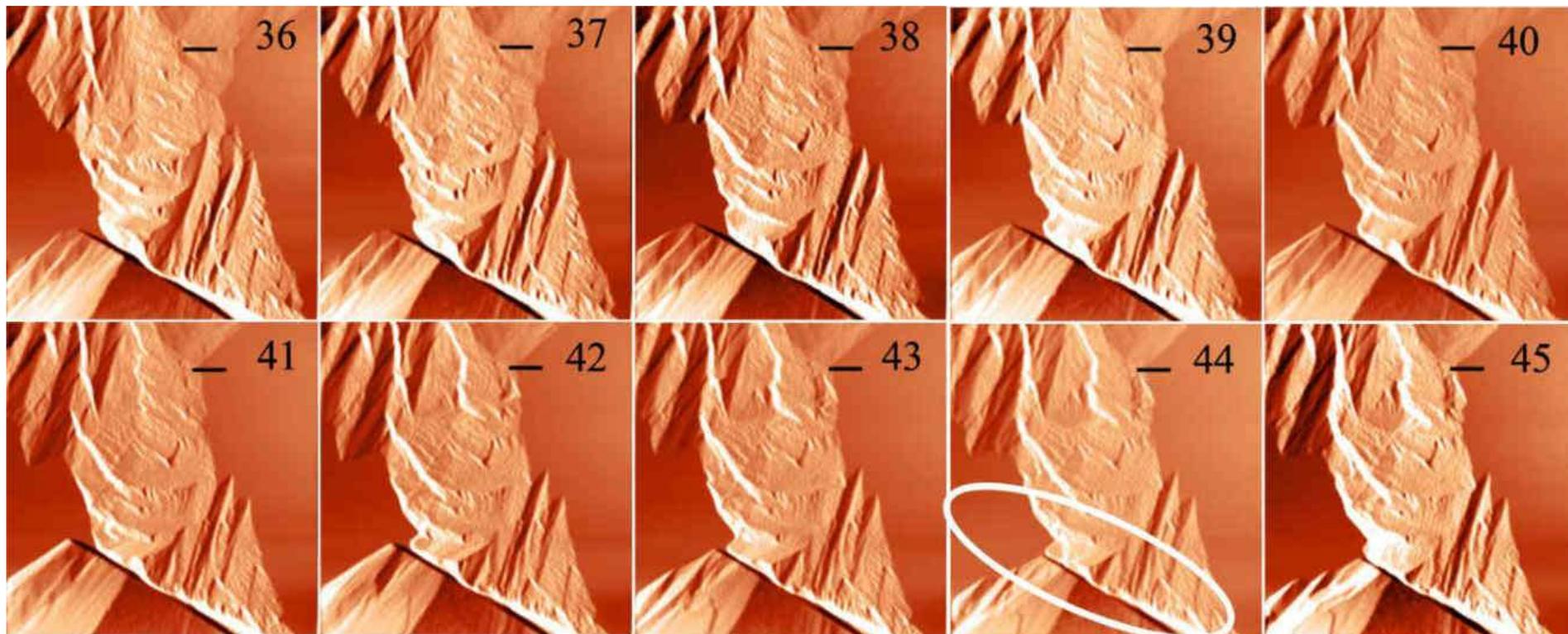


Рисунок 3.64Б – Продолжение растворения в области специально созданной трещины. Ширина трещины не меняется (показана овалом на 44-м снимке, соответствующем 198 минуте наблюдения).

Промежуток времени между последовательно пронумерованными снимками 4.5 минуты.

Масштабные линейки 10 мкм

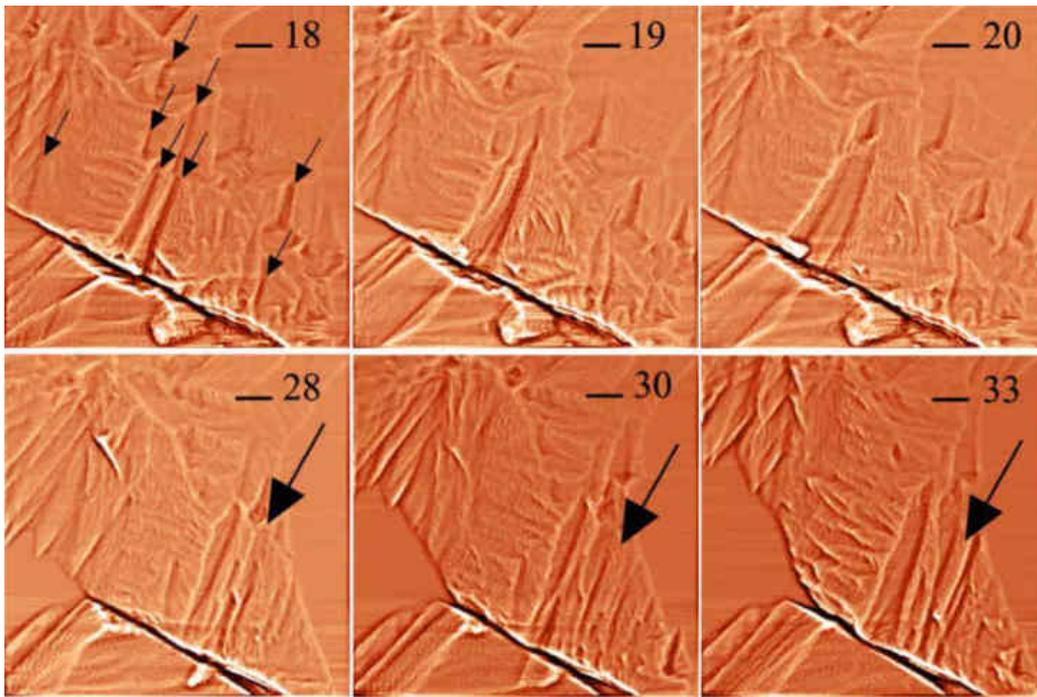


Рисунок 3.65 – Растворение в области трещины. Стрелками показано краевые нарушения перпендикулярно трещине. Масштабные линейки 10 мкм, время между последовательно пронумерованными снимками – 4.5 минуты

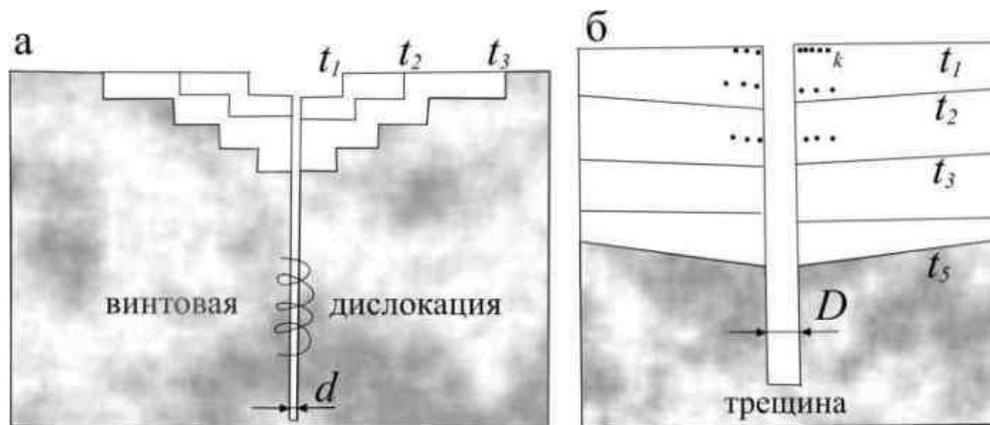
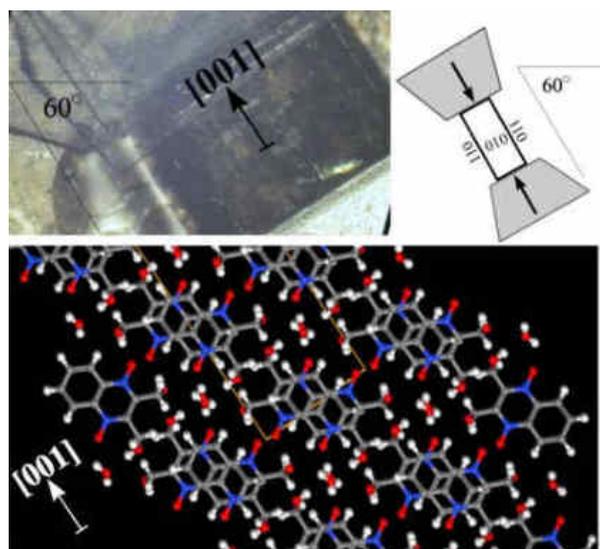


Рисунок 3.66 – Отличие растворения на винтовой дислокации (ростовом дефекте) (а) от растворения на трещине (постростовом дефекте) (б). Характер запасенных напряжений вокруг канала дислокации заставляет ямку с центром в канале становиться все шире с течением времени  $t_1, t_2, t_3 \dots$ . Вокруг трещины нет запасенных напряжений, а только постростовые очень слабые краевые дислокации (значок “ $k$ ”), которые слегка влияют на рельеф растворения. Несмотря на значительную по сравнению с шириной канала  $d$  ширину трещины  $D$ , ямки 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) диоксида. Рост и растворение имели выделенное направление и это направление совпадало с векторами сдавливания. Такое поведение отмечено во всех экспериментах по сдавливанию, но в работе представлены только самые наглядные результаты. В одном из экспериментов грань диоксида 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 (рисунок 3.67). Направление одновременных роста и растворения совпадало с направлением векторов сдавливания. В данном эксперименте по направлению сдавливания возникли краевые дислокации, и так как вещество к напряженной области не присоединяется, то в проекции краевых дислокаций на поверхности возникли вытянутые отверстия. На последних трех снимках рисунка 3.67А 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).



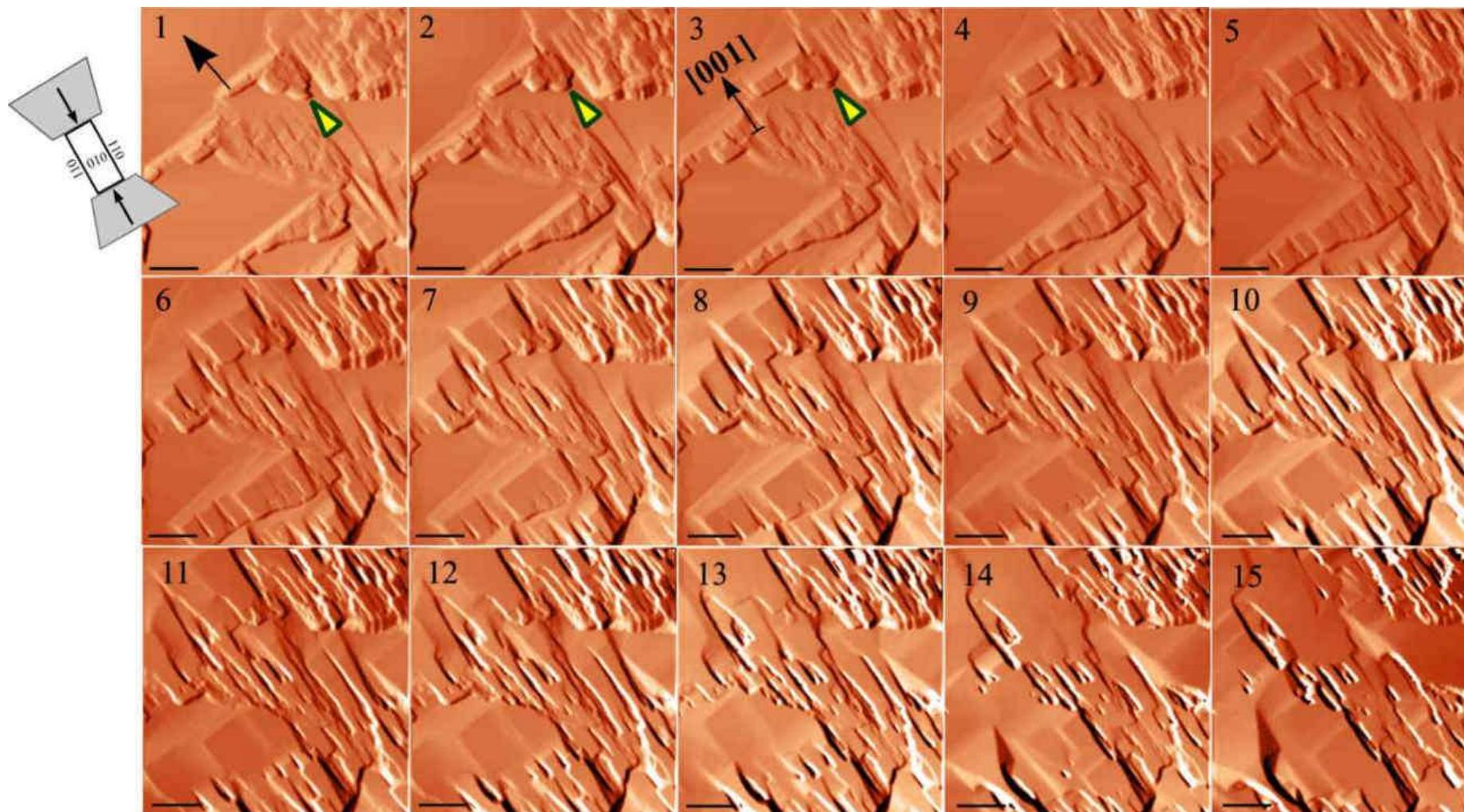


Рисунок 3.67 – В почти равновесном растворе детали рельефа высотой до 400 нм растут со скоростью 2–4.5 нм/с с одной стороны (черная стрелка на 1-м снимке) и одновременно растворяются со скоростью 1.5–4.3 нм/с с диаметрально противоположной стороны (желтые стрелки). Направление такого роста и растворения совпадает с направлением векторов сдвливания. Временной интервал между изображениями 4.5 минуты. Масштабные линейки – 5 мкм

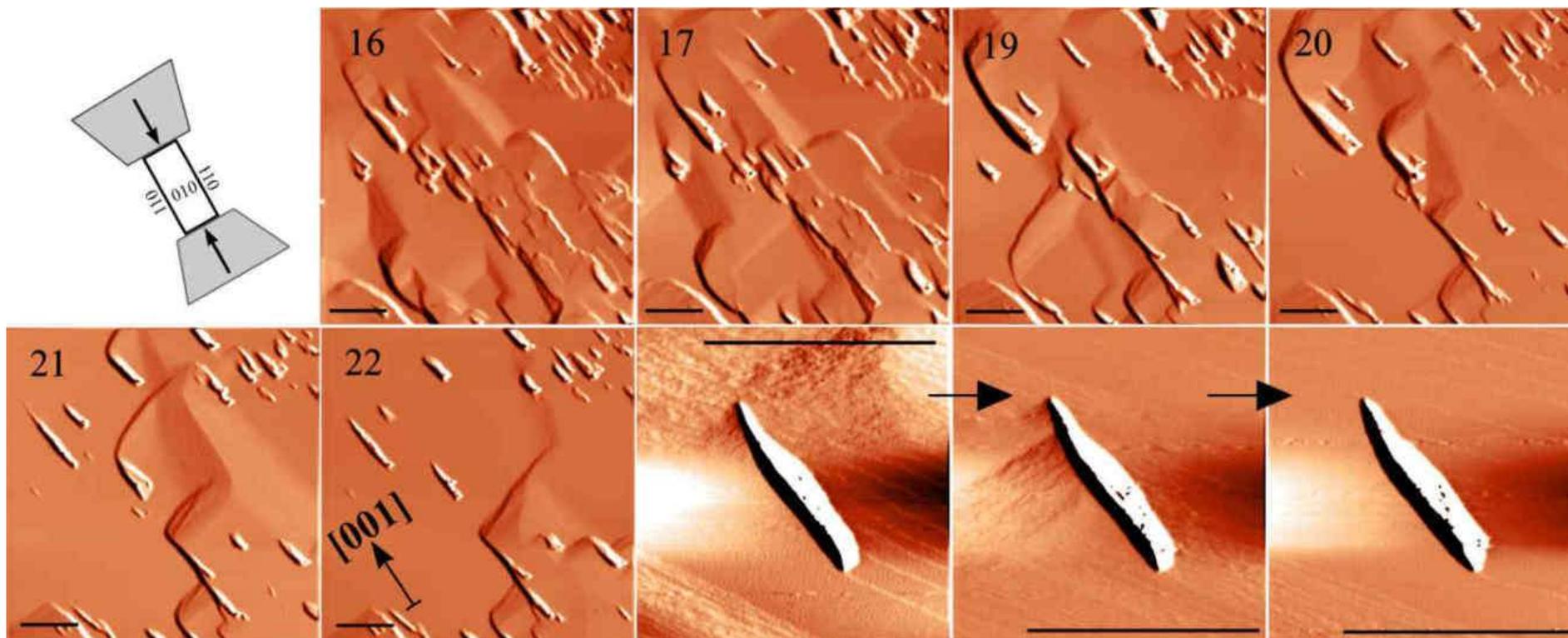


Рисунок 3.67А – Рост стесненной грани. По направлению сдвливания возникают краевые дислокации, и так как вещество к напряженной области не присоединяется, над ними формируются вытянутые отверстия.

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

Чтобы проверить, не является ли выделенное направление растворения и роста свойственным определенному кристаллографическому направлению, в следующем эксперименте кристалл был сжат с двух других сторон, как на рисунке 3.68. Наблюдались также легкое растворение на грани (010) диоксида и рост (со скоростями вначале 2–5 нм/с, затем 10–11 нм/с), направление которых совпадало с векторами сжатия. Так как ступени по переориентированной грани теперь двигаются слева направо, то за возникшими краевыми нарушениями возникли своеобразные шлейфы (рисунок 3.68).

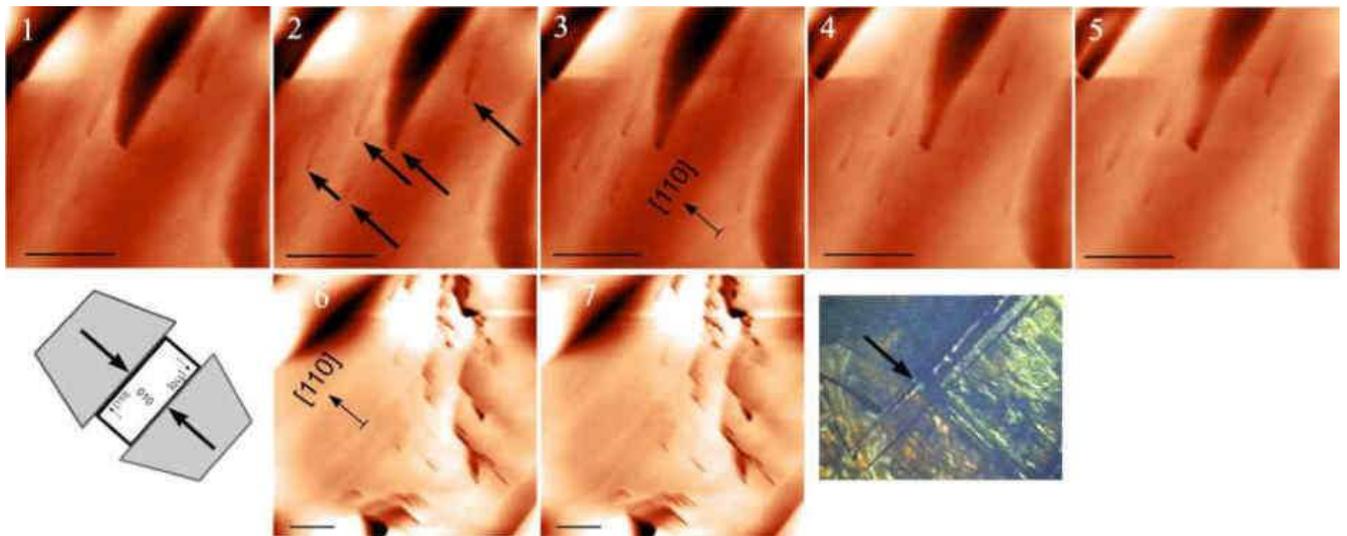


Рисунок 3.68 – По направлению сжатия возникли краевые дислокации (показаны стрелками), вещество в которые при росте не присоединяется. Ступени, растущие вверх и вправо, образуют за отверстиями шлейф. Временной интервал между снимками 4.5 минуты. Масштабные линейки – 10 мкм

В следующем эксперименте, данный эффект повторился. Овалом на 11-м снимке рисунка 3.69 показаны краевые дислокации, плоскость которых ориентирована по направлению сжатия.

Следующий эксперимент был продолжен с повернутой для удобства доступа иглы к краю на 90 градусов ячейкой. Был обнаружен дислокационный холмик с массивными (высотой около 35 нанометров) ступенями, и необычной формы отверстием на его вершине (рисунок 3.70). Форма отверстия связана с тем, что к

винтовой дислокации присоединились краевые нарушения, вызванные сжатием (схема на рисунке 3.71). 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 по направлению векторов сжатия (показаны стрелками на рисунке 3.72). Так как ступени, которые растут со скоростью от 4.5 до 8.7 нм/с и обходят краевые дислокации, двигаются не строго по направлению сжатия, а слева, то за каждым отверстием также формируется шлейф. Глубина отверстий становится со временем все больше – 40-60-80-90 нм.

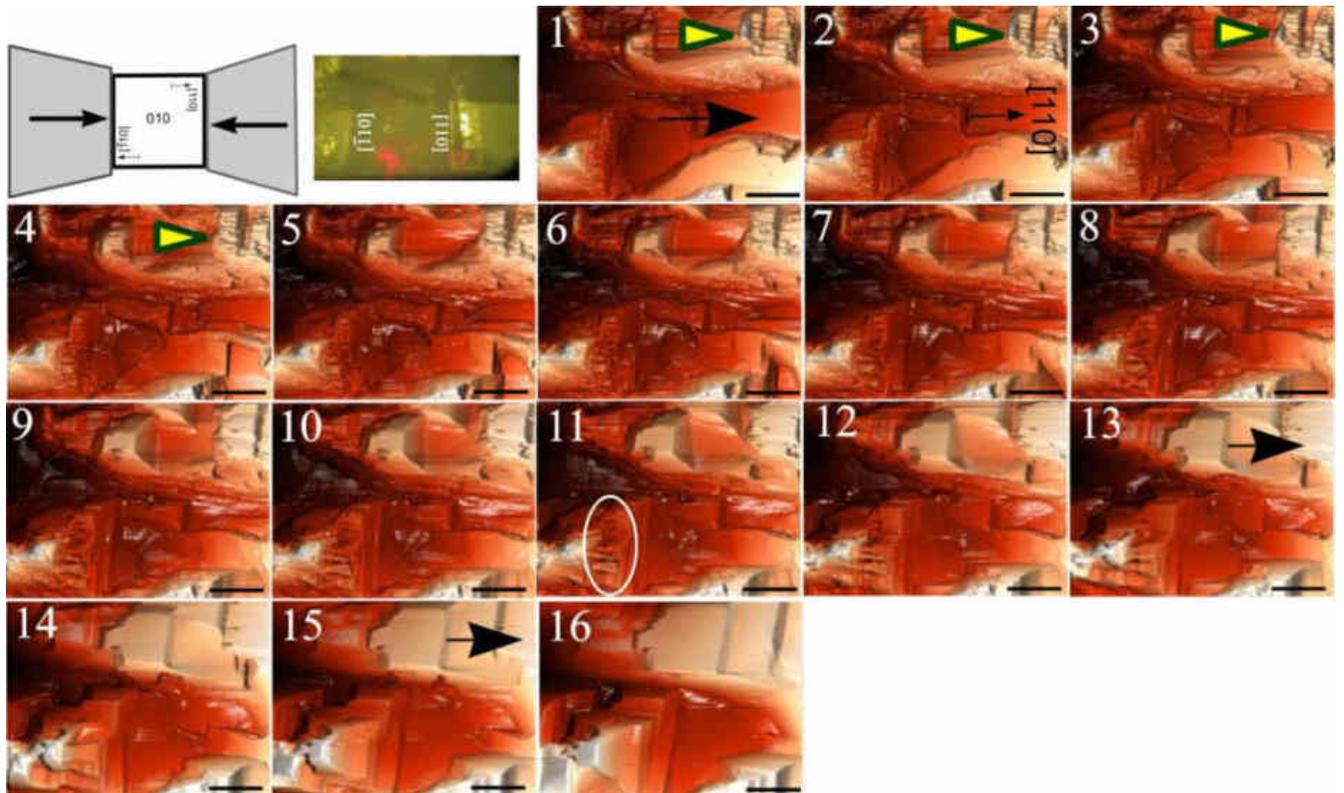


Рисунок 3.69 – Легкое растворение (желтые стрелки на первых снимках) и рост (черные стрелки на 13-м и 15-м снимках) происходят ровно по направлению сжатия. Овалом на 11-м снимке показаны краевые дислокации, ориентированные по направлению сжатия. Временной интервал изображениями 4.5 минуты.

Масштабные линейки – 10 мкм

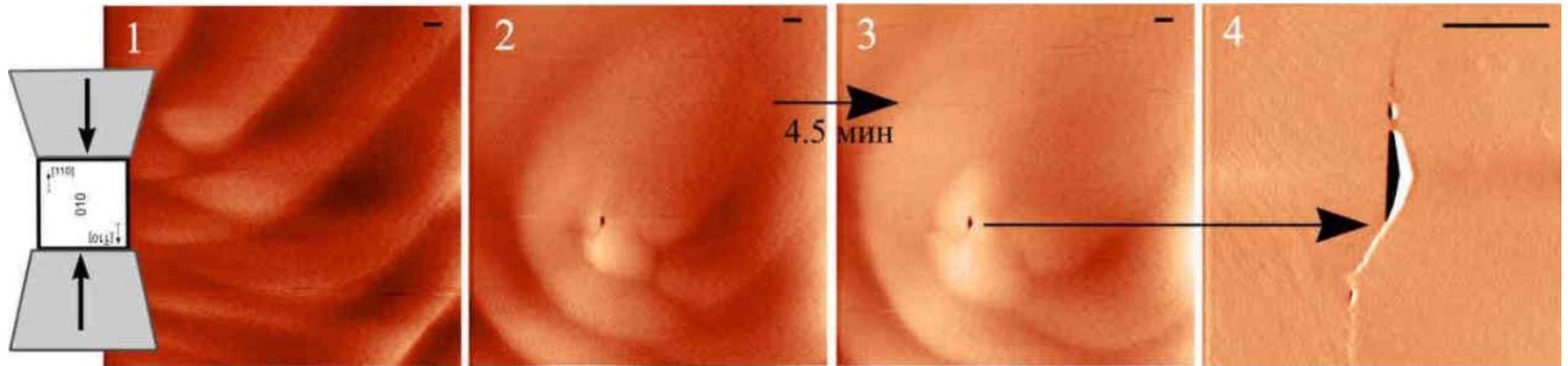


Рисунок 3.70 – Крупный дислокационный холмик на сжатой грани и отверстие на его вершине, вытянутое в направлении векторов сжатия. Масштабные линейки – 10 мкм

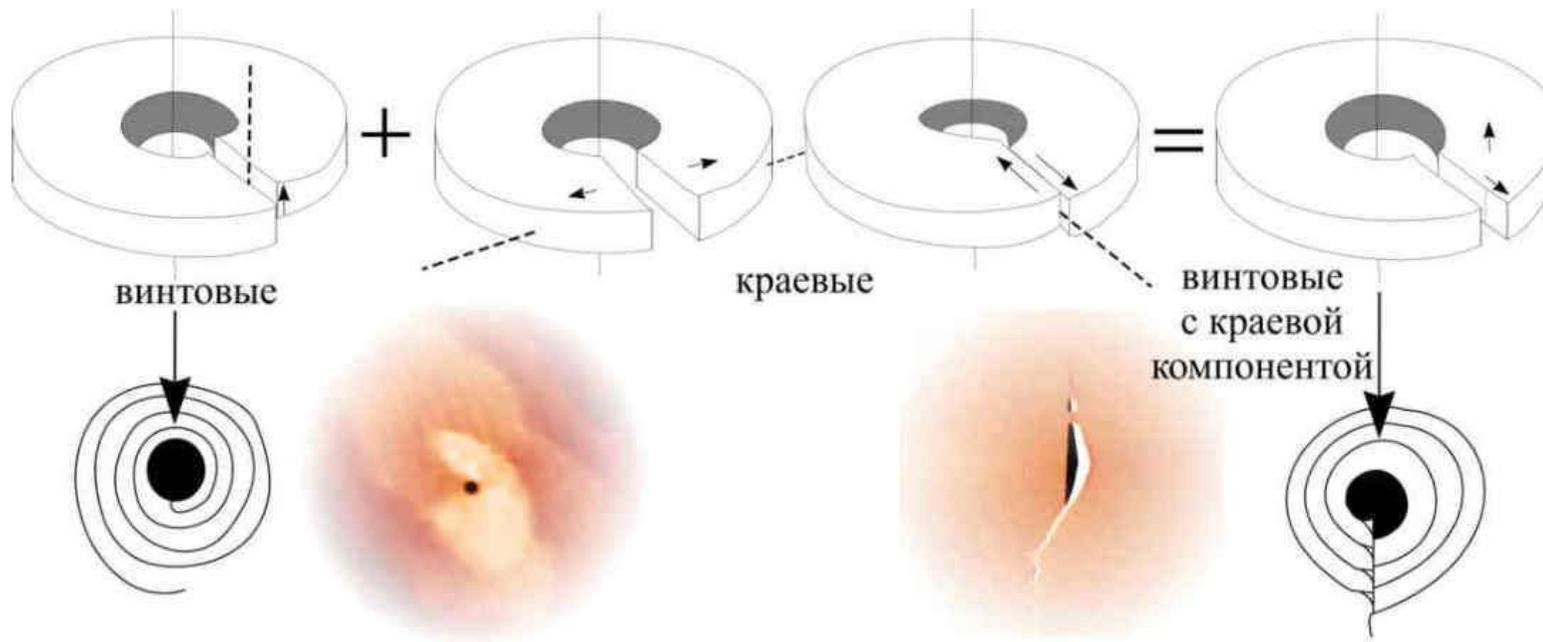


Рисунок 3.71 – Форма отверстия на винтовой дислокации и на винтовой дислокации с краевой компонентой, вызванной сжатием грани

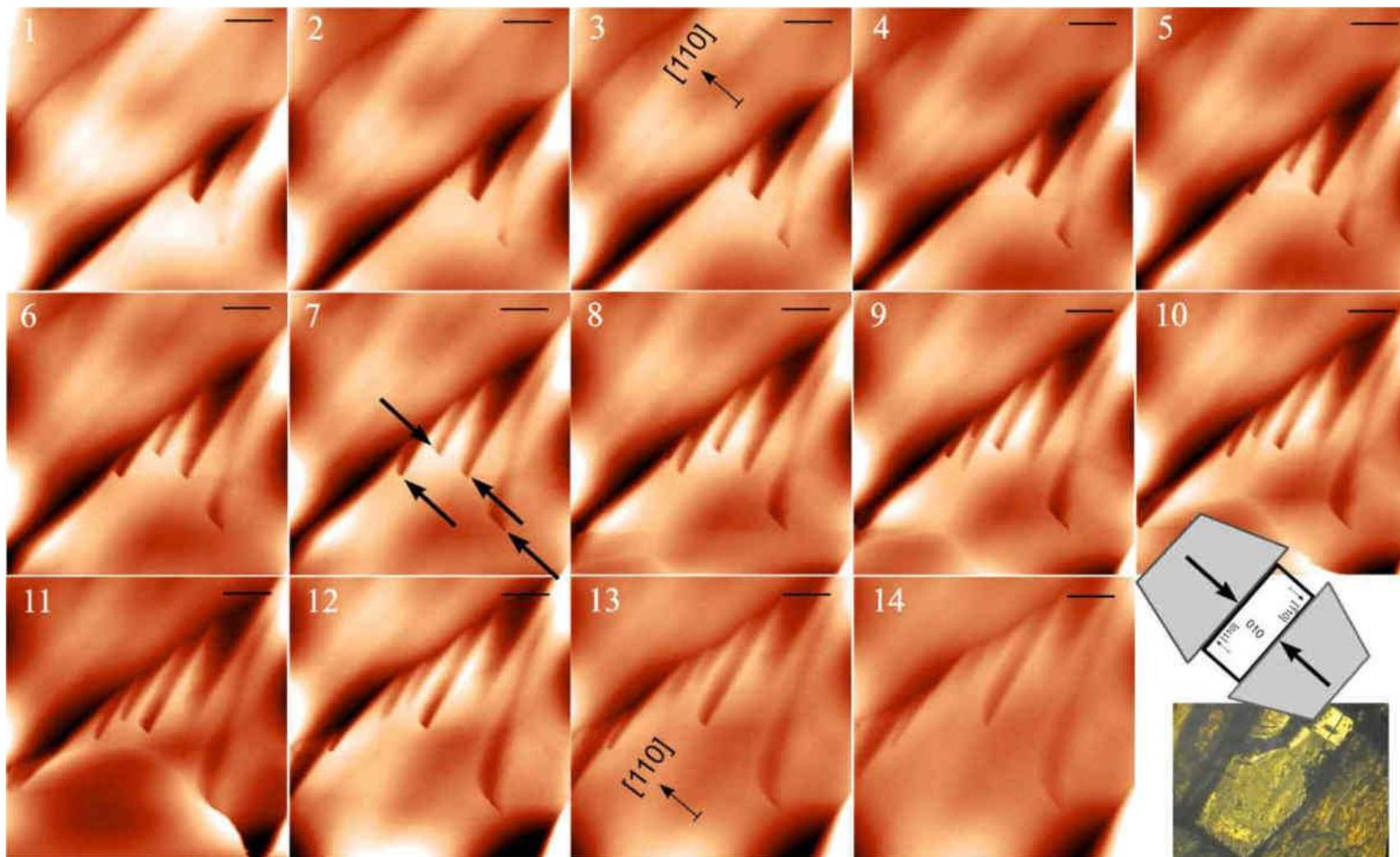


Рисунок 3.72 – По направлению сжатия возникли краевые дислокации (показаны стрелками), вещество в которые не присоединяется. Ступени,двигающиеся слева, образуют за отверстиями шлейф, а сами удлиненные отверстия остаются реперными объектами на изображении. Временной интервал между снимками 4.5 минуты. Масштабные линейки – 10 мкм

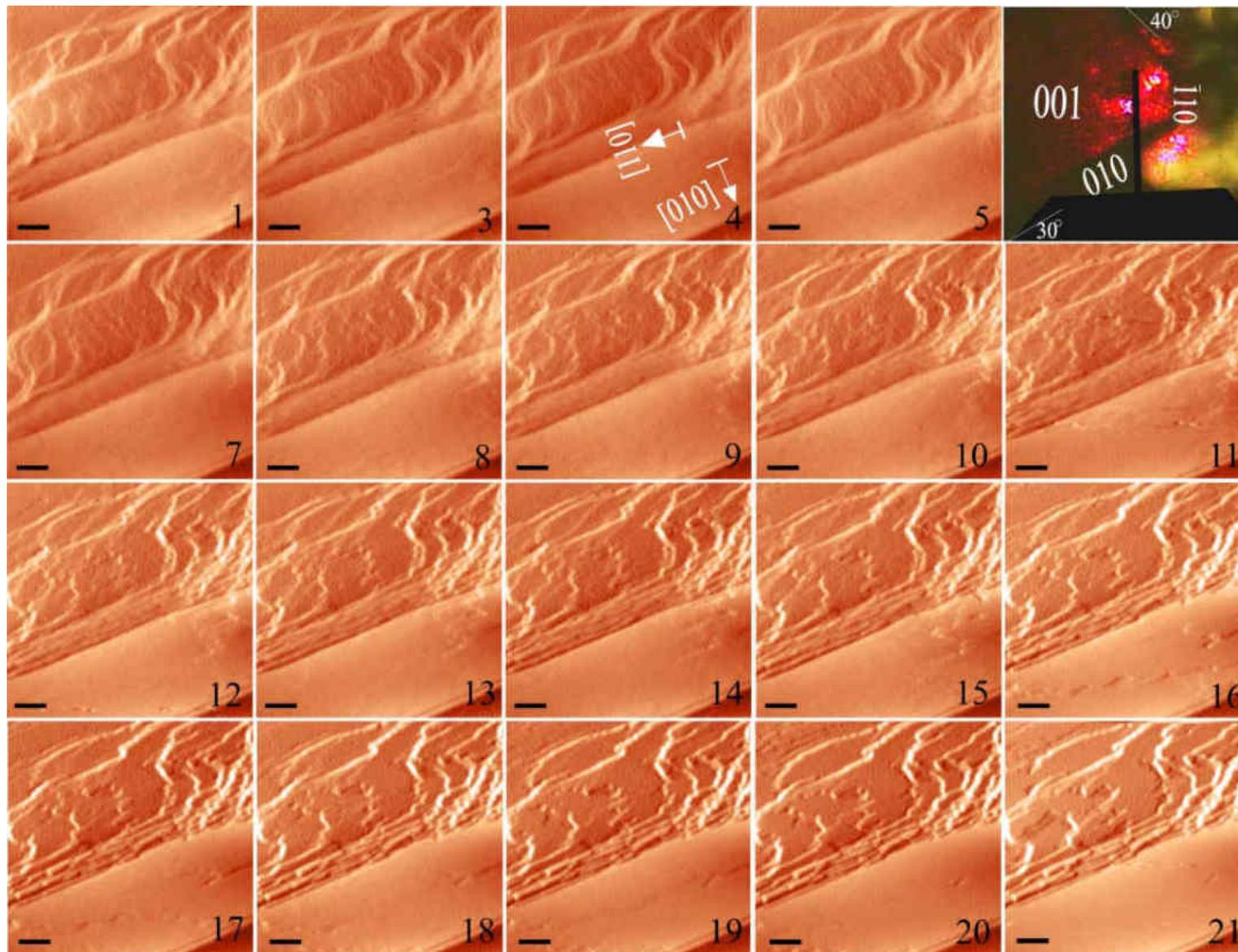
### 3.8 Процессы послойного роста (регенерация) и растворения на поверхности скола. Взаимное влияние соседних кристаллов

#### *Регенерация*

В первом 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 (рисунок 3.73). На той же поверхности наблюдался слабый рост деталей рельефа (показаны стрелками на рисунке 3.74) 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  $[0\bar{1}0]$  (рисунок 3.75) или  $[010]$ . Такой характер зарастания сломанной поверхности, связан с ее изначальной непараллельностью плоскости  $\{001\}$  и многоглавым достраиванием поверхности до сингулярной плоскости.

Рисунок 3.73 – Сегментарное зарастание поверхности слома, параллельного плоскости  $\{001\}$ , мономолекулярными ступенями,двигающимися в направлении  $[110]$ . Край ступеней неровный, с множеством выступов, также вытянутых в направлении  $[110]$ . Временной интервал между последовательно пронумерованными изображениями 4.5 минуты. Масштабные линейки – 500 нм



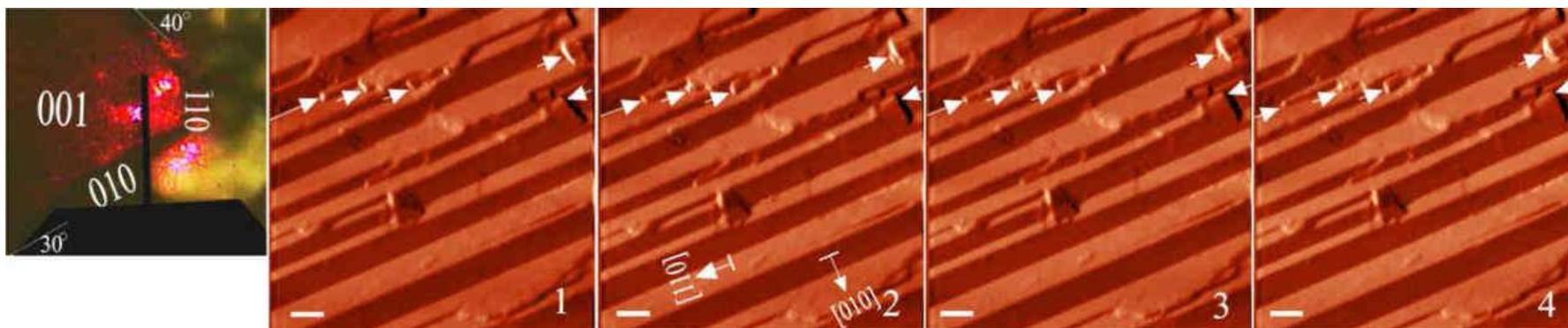


Рисунок 3.74 – Слабый сегментарный рост деталей рельефа (показаны стрелками) в направлении  $[\bar{1}10]$  на поверхности слома, параллельного плоскости  $\{001\}$ . Время между снимками 4.5 минуты. Масштабные линейки – 2 мкм

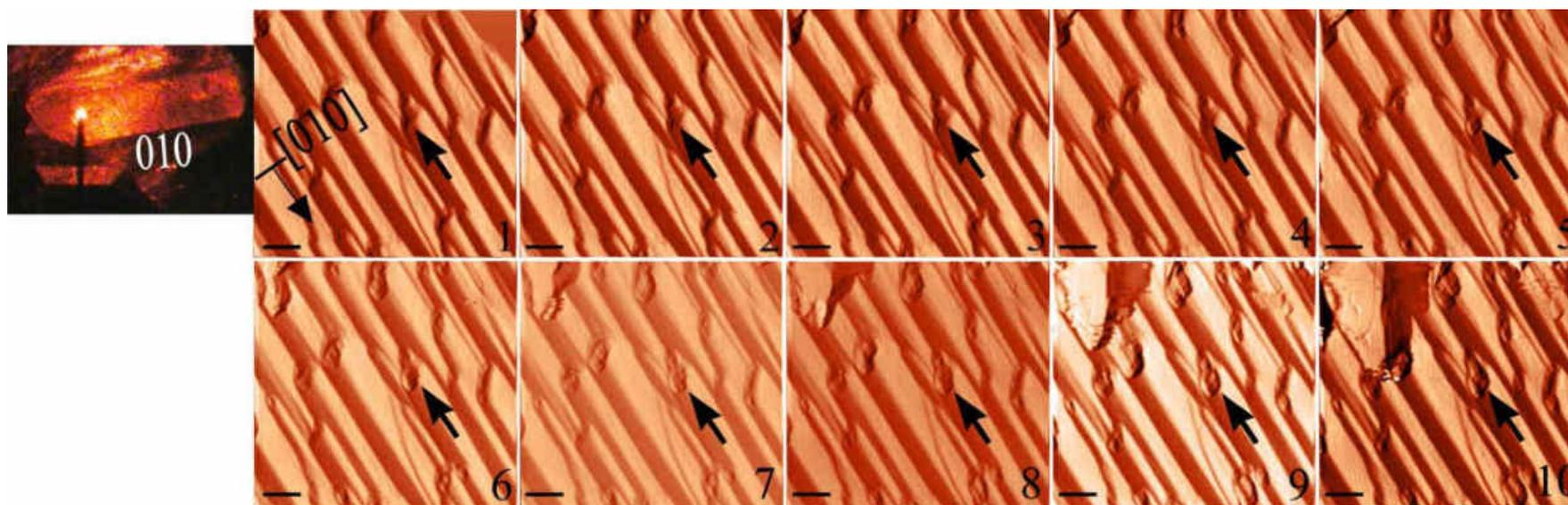


Рисунок 3.75 – Начало регенерации слома параллельно плоскости  $\{001\}$ . Отдельные крупные узкие ступени (показаны стрелками) выдвигаются строго в направлении  $[0\bar{1}0]$ . Временной интервал между снимками 4.5 минуты. Масштабные линейки – 5 мкм

*Влияние соседних кристаллов*

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 (рисунок 3.76). Ступени холмика имели высоту от 25 до 50 нм, и росли со скоростью десятки нм/с. Так как до сих пор такие вытянутые отверстия на вершине наблюдалась только в условиях специального сжатия грани (рисунок 3.70), 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 на достаточно большом расстоянии друг от друга, то вид вершины гораздо сложнее, чем у холмика на рисунке 3.70, но причины вытягивания отверстий аналогичные.

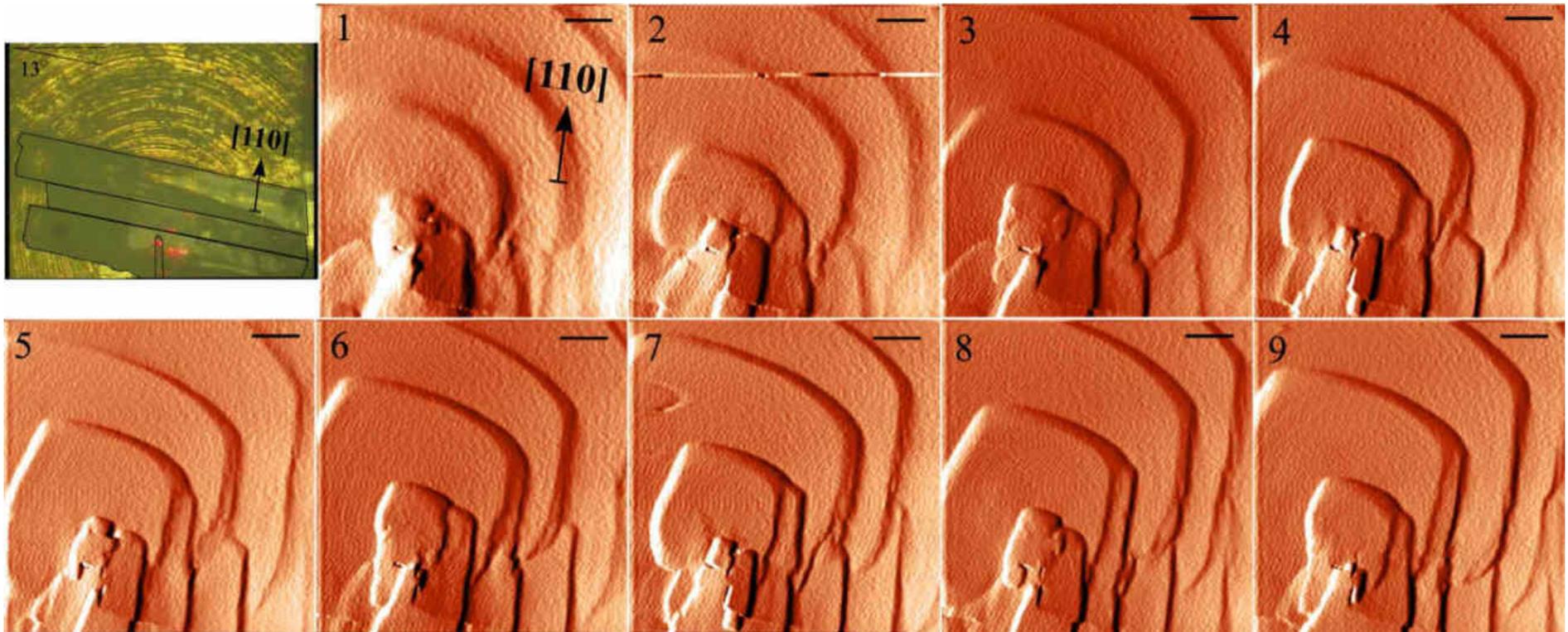


Рисунок 3.76 – Дислокационный холмик на поверхности одного из прижатых кристаллов. Аналогично холмику на специально сжатой с двух сторон грани (рисунок 3.70), давление соседних индивидов добавило несколько краевых сдвигов к винтовой дислокации, сделав некруглыми отверстия на вершине холмика. Временной интервал между снимками 4.5 минуты.

Масштабные линейки – 10 мкм

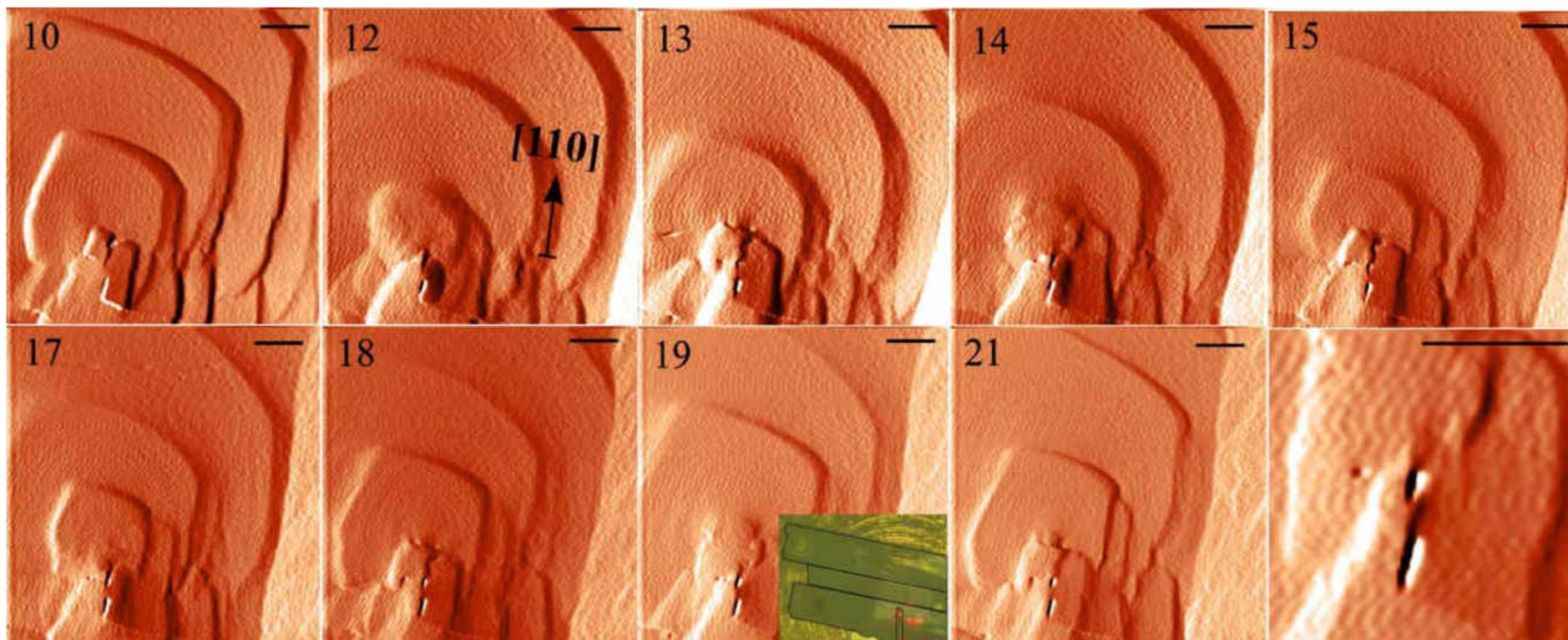


Рисунок 3.76А – Дислокационный холмик на поверхности одного из прижатых кристаллов. Аналогично холмику на специально сжатой с двух сторон грани (рисунок. 3.70), давление соседних индивидов добавило несколько краевых сдвигов к винтовой дислокации, сделав некруглыми отверстия на вершине холмика. Временной интервал между последовательно пронумерованными изображениями 4.5 минуты.

Масштабные линейки – 10 мкм

#### **Глава 4. *Ex-situ* АСМ-изучение кристаллов минералов: свидетельства роста и растворения на дефектах**

Изучение разными методами микро- и наноразмерных следов ростовых процессов на естественных гранях природных кристаллов с опорой на результаты прямых АСМ-наблюдений процессов роста и растворения модельных кристаллов, позволяет установить некоторые факторы, повлиявшие на формирование конкретных кристаллов минералов на финальном этапе их роста в природе (Piskunova, 2018 а). Эти данные затем помогут специалисту-геологу при реконструкции более масштабных процессов и геологических обстановок.

Сравнивать АСМ-снимки «живых» процессов корректнее именно с АСМ-снимками сухих поверхностей. Для АСМ не нужно напылять поверхность, например, с напылением не удалось бы обнаружить природные неорганические наночастицы на кристаллах кварца (Пискунова, 2020). Кроме этого в АСМ не нужен вакуум, но главное, атомно-силовой микроскоп является реально трехмерным методом, тогда как взаимодействие электронного пучка с деталями рельефа может создавать искусственные изменения контрастности, а также неверно отображать высоту рельефа.

АСМ-исследование природных кристаллов представляют собой очень сложную задачу, ведь даже самые идеальные из них испытали перенос. 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 медленно растут в условиях угасающего питания. 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 холмики растут преимущественно вверх, а не вширь, становясь слишком высокими для сканирования в АСМ. Хотя на таких

снимках и не встретить аккуратных дислокационных спиралей, они ценны тем, что свидетельствуют о процессах кристаллообразования в природе.

*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 переданных в фонды геологического музея Института геологии Коми научного центра предположительно М. Н. Костюхиным (рисунок 4.1 (а)).

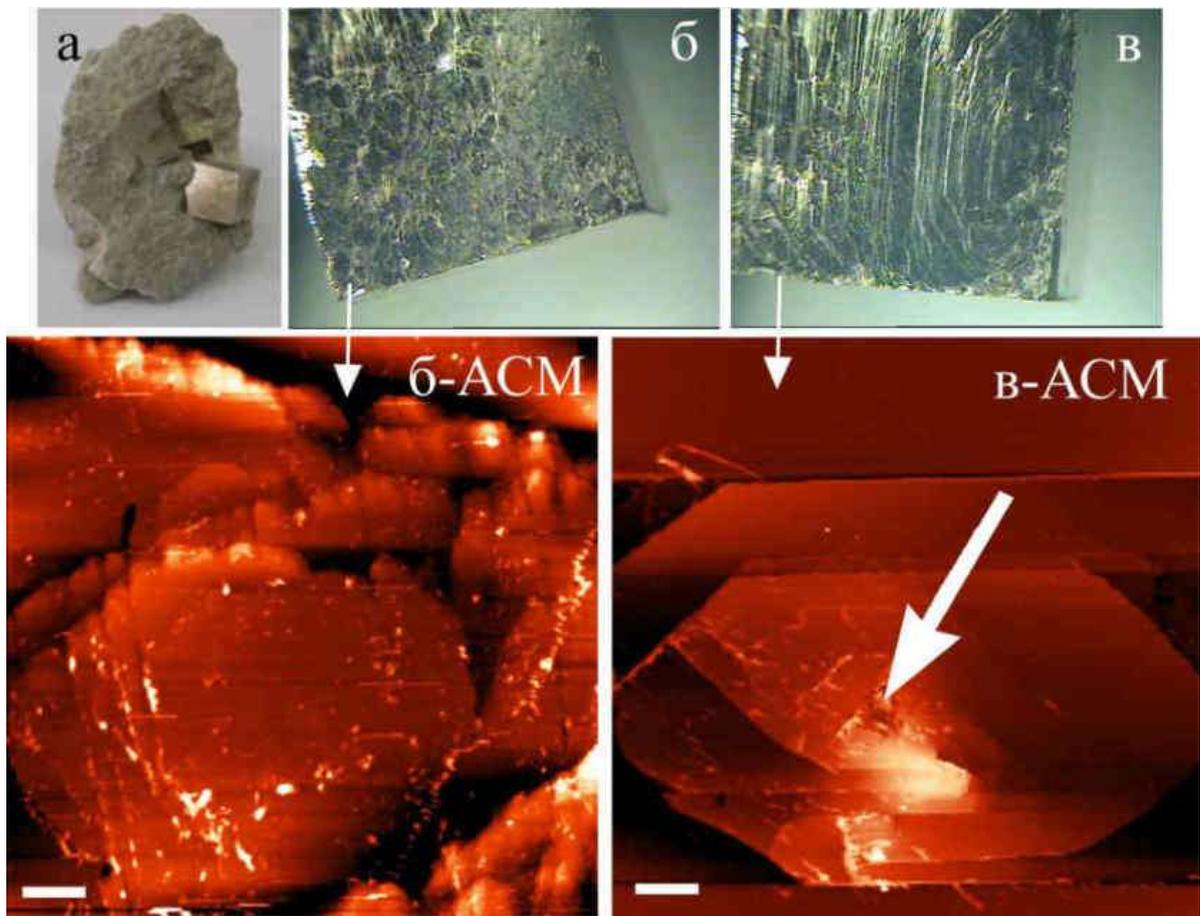


Рисунок 4.1 – Пирит из полярноуральских алевроаргиллитов (а) с разной скульптурой граней (б, в). Внизу – АСМ изображение типичных холмиков роста, обнаруженные на данных типах граней. Стрелкой на (в-АСМ) показана полурастворенная вершина полигонального холмика в точке выхода дислокации.

Масштабные линейки 10 мкм

Точная геологическая привязка образцов не сохранилась. Обнаружилось, что парные грани кристаллов значительно различались по микроморфологии (рисунок 4.1 (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, и нет псевдоморфоз. АСМ-сканирование выявило полигональные спирали роста, сложенные ступенями с относительно ровным фронтом на гранях одного типа ((в-АСМ) на рисунке 4.1) и холмики со ступенями округлой формы на гранях другого типа (рисунок 4.1 (б-АСМ)). Обнаружены признаки неравновесной адсорбции примесей, поверхность с округлыми холмиками имела значительно больше твердых включений (рисунок 4.2 (а)). Размер включений на таких гранях (кварца, иллита и кальцита по данным Раман-спектроскопии) не превышал 4 мкм. Для граней типа (рисунок 4.1 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, зарегистрированный в АСМ (рисунок 4.2 (б)).

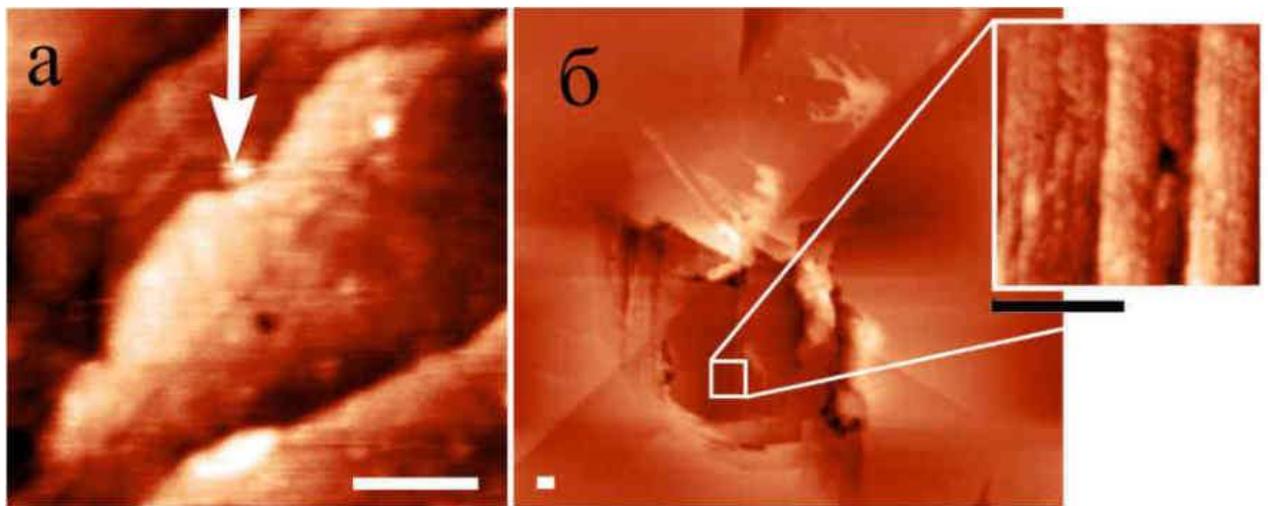


Рисунок 4.2 – АСМ-снимки граней разной скульптуры одного кристалла пирита из полярноуральских алевроаргиллитов: (а) – ростовой изгиб ступени при торможении на твердой частице на грани с округлыми холмиками (рисунок 4.1 (б)). В центре снимка видно отверстие от дислокационного канала; (б) – ямка от выпавшего твердого включения со слоистым рельефом стенок на грани с полигональными холмиками (рисунок 4.1 (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 автору для изучения академиком Н.П. Юшкиным. Горная порода, содержащая описываемые кристаллы пирита, характеризуется как метапелит мезозойского возраста, отличающийся низкой степенью метаморфизма. На них также обнаружилась разная скульптура противоположных пар граней: плоские полигональные ступени на одной, и крутобокие холмики высотой до 2 мм на другой. По предложению Е. Б. Трейвуса, типы граней обозначены как *плоские* и *бугорчатые*. По данным АСМ на первом типе граней ступени высотой от 9 до 200 нм имеют дислокационную природу (рисунок 4.3).



Многие участки граней пиритов были покрыты пленками, которые в наномасштабе показали глобулярную структуру (рисунок 4.4). В СЭМ такая толщина пленок не доступна элементному анализу, но можно предположить, что это оксиды железа.

Бугорчатые пары граней кристаллов из Навахуна показали сложные сочетания дислокационных выходов на вершинах крутобоких холмиков (рисунок 4.5).

Данные АСМ, а также измерения на гониометре и составление карты плоскостей скольжения для каждого кристалла, позволили Е.Б. Трейвусу для коллекции пиритов (Полярный Урал, Россия) 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 перпендикулярно к одной из трех пар их граней, на них выявлены самые яркие различия пар граней, в отличие от кристаллов, 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.

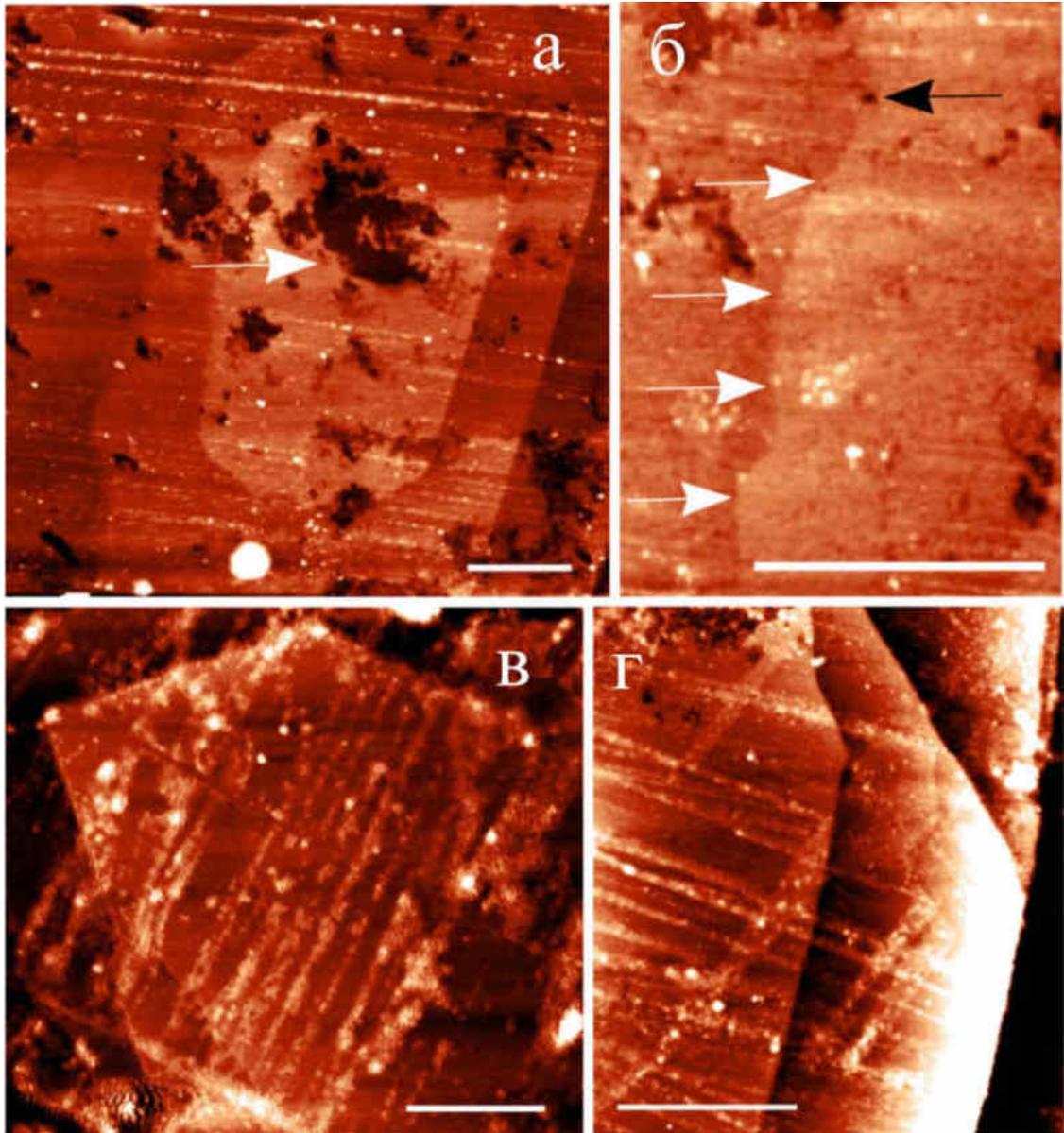


Рисунок 4.3 – АСМ-снимки полигональных дислокационных холмиков (а, в, г) на *плоских* гранях пирита (Навахун, Испания). Стрелкой на (а) показано растворение на выходе дислокационной спирали. На (б) белыми стрелками показана тонкая ступень, испущенная из дислокационного выхода (черная стрелка). Масштабные линейки 20 мкм

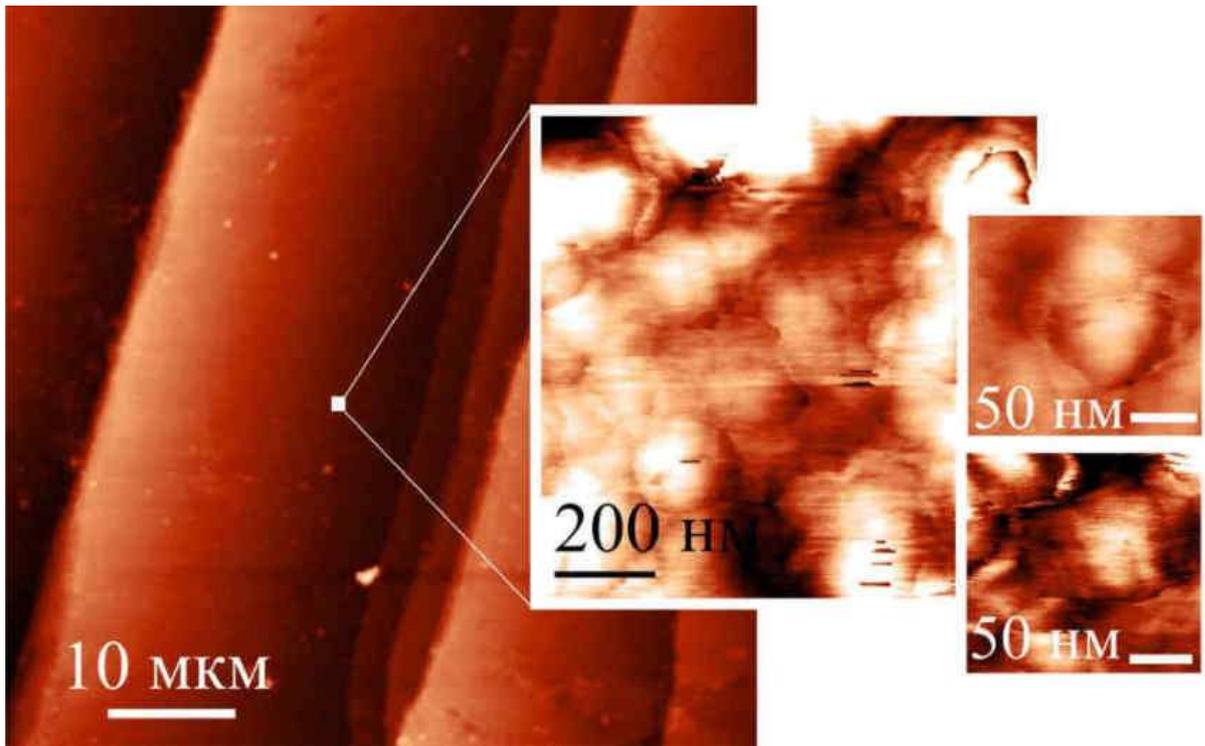


Рисунок 4.4 – Ступени на поверхности пирита, террасы между которыми покрыты глобулярными оксидными пленками

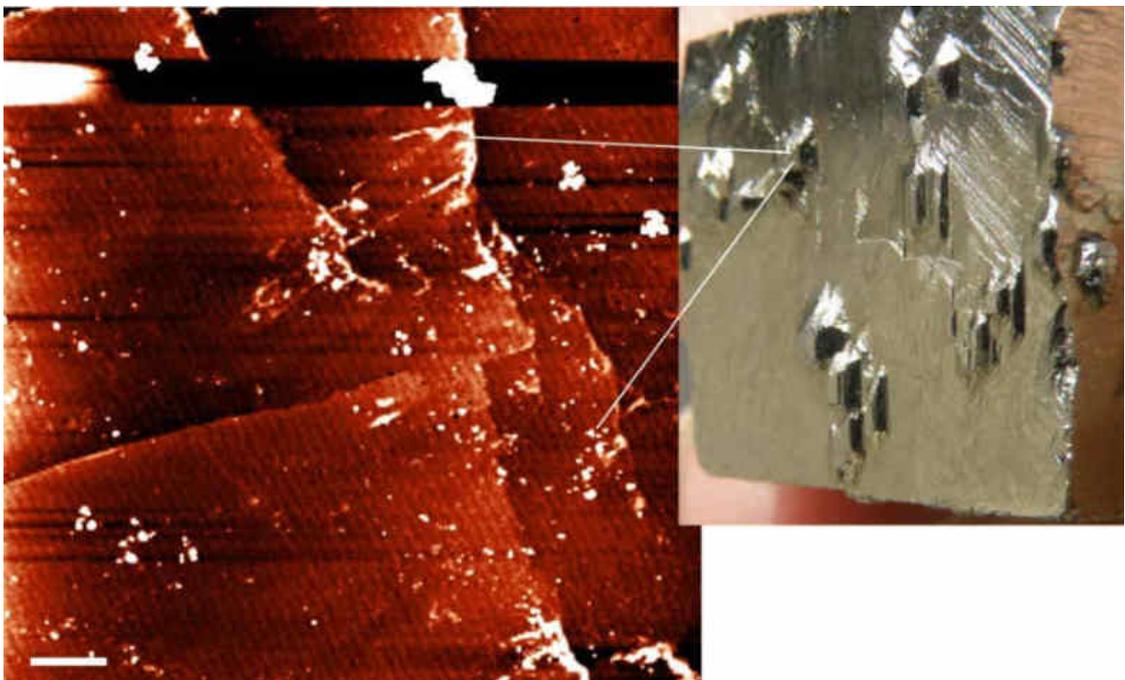


Рисунок 4.5 – АСМ-изображение вершины холмика на *бугорчатой* грани пирита (Навахун, Испания): сложное строение из выходов нескольких дислокаций и испускаемые ими крупные ступени. Масштабная линейка 5 мкм

*Топаз*

Топаз  $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F},\text{OH})_2$ , кристаллизуется в ромбической сингонии, данный образец раствор-расплавного генезиса из гранитных пегматитов месторождения Шерловогорское (Забайкалье), любезно предоставлен О.В. Удоратиной. На рисунке 4.6. показано включение на грани топаза, имеющее по данным АСМ глобулярное строение.

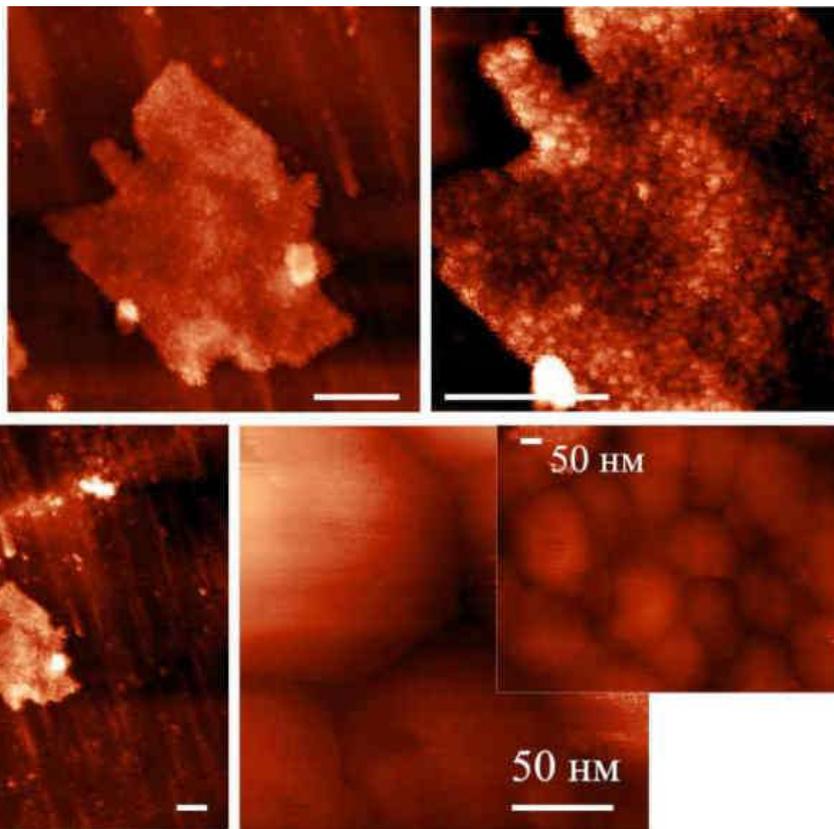


Рисунок 4.6 – Глобулярное строение ксеноминерального включения на грани топаза (размер глобул ~150 нм). Неотмеченные масштабные линейки 4 мкм

АСМ-изображение поверхности кристалла топаза с микрорельефом, свидетельствующим о растворении в направленном потоке среды, приведено на рисунке 4.7. Край полигональной ямки на грани призмы (120), который встречает поток (направление [110]) изрезан гораздо сильнее (рисунок 4.8 (г)), чем тот ее край (д), который находится с «подветренной» стороны (направление [010]).

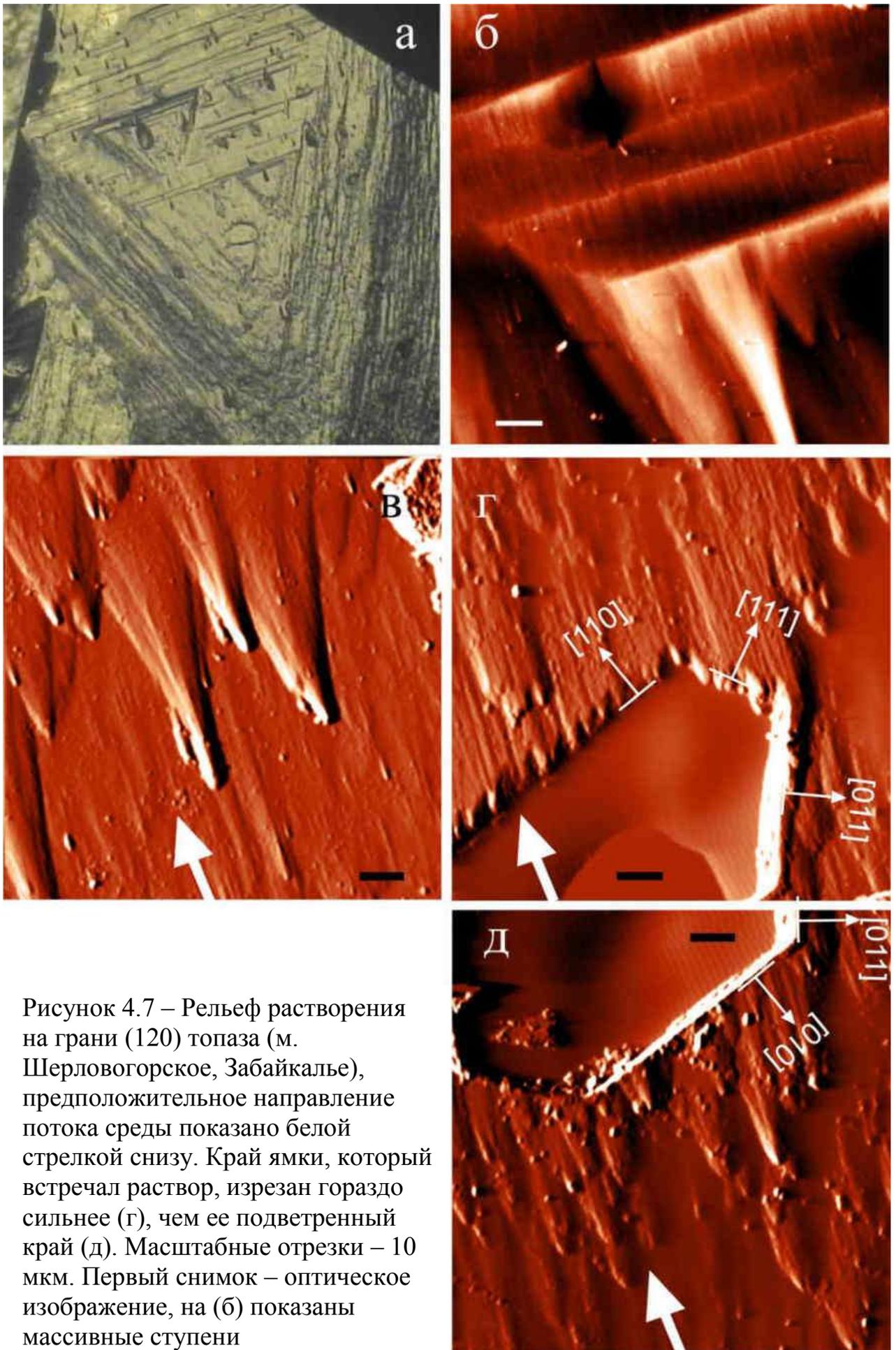


Рисунок 4.7 – Рельеф растворения на грани (120) топаза (м. Шерловогорское, Забайкалье), предположительное направление потока среды показано белой стрелкой снизу. Край ямки, который встречал раствор, изрезан гораздо сильнее (г), чем ее подветренный край (д). Масштабные отрезки – 10 мкм. Первый снимок – оптическое изображение, на (б) показаны массивные ступени

*Алабандин*

Кристаллы алабандина, переданные для изучения Силаевым В.И., 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 до 7 см в диаметре. Кристаллы росли из гидротермальных растворов и насыщены огромным количеством примесей, среди которых есть промышленноценные (Silaev et al., 2013). Например, металлы индия представлены микрометровыми (1-250 мкм) включениями равномерно распределенными в алабандине. Ростовые поверхности во многих местах покрыты пористыми пленками, однако, некоторые свидетельства дефект-стимулированного роста и растворения на кристаллах алабандина с помощью АСМ были обнаружены (рисунок 4.8). Среди них ступени высотой 4-7 нм (первый снимок на рисунке 4.8), одинаково ориентированные ямки растворения, инициированные твердыми примесями (рисунок 4.8 (б)), не полностью растворенное твердое кубическое включение (рисунок 4.8 (г)). Судя по ямкам травления, кристалл подвергся небольшому растворению, на финальном этапе сменившемся, однако, ростом: на снимке (в) показана полузаросшая ямка.



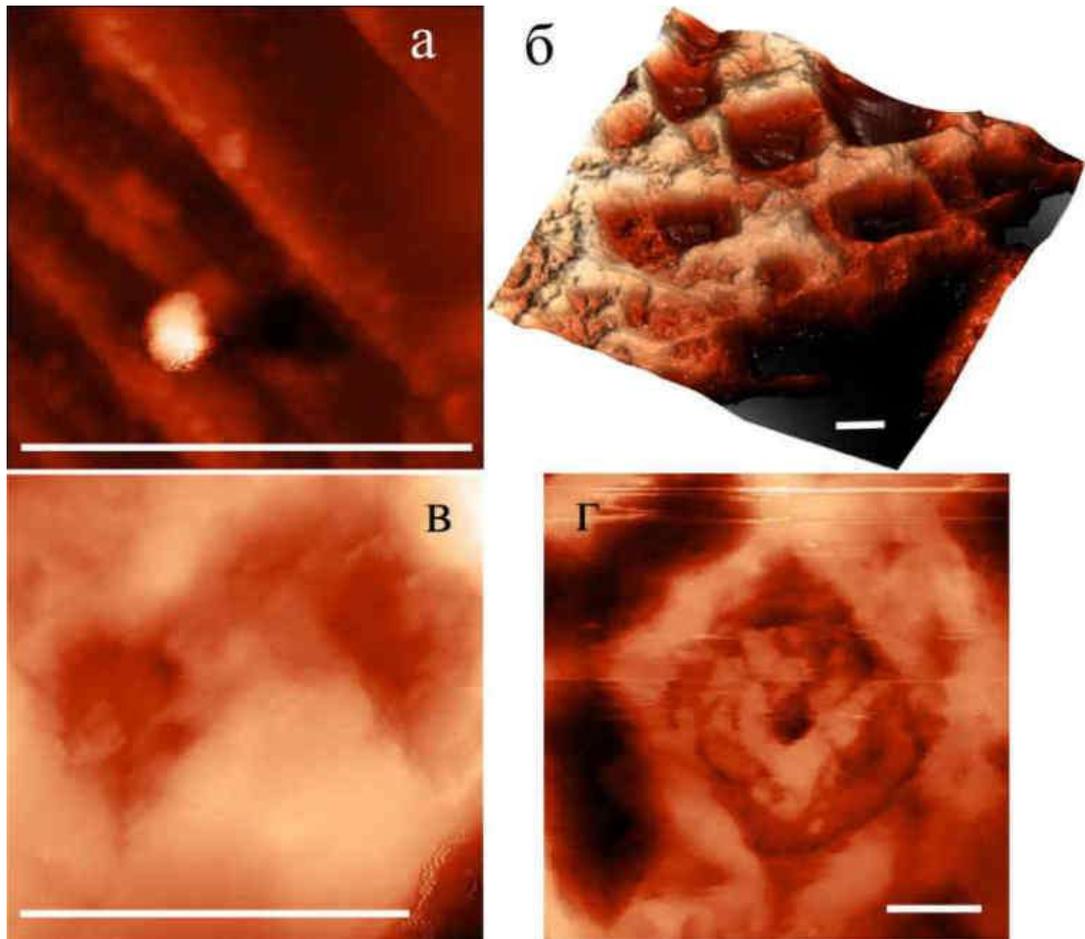


Рисунок 4.8 – АСМ-снимки грани (100) алабандина (м. Высокогорное, Якутия): (а) – ступени роста высотой 4–7 нм, (б) – одинаково ориентированные ямки растворения, инициированные твердыми примесями, (г) – не полностью растворенное твердое кубическое включение. На снимке (в) видно следы зарастания ямки травления. Масштабные линейки 5 мкм

### *Горный хрусталь*

В данном разделе представлен кварц гидротермального генезиса. Грань отрицательного ромбоэдра кристалла горного хрусталя из кварцевых жил месторождения Желанное (Кожимский район Приполярного Урала) показана на рисунке 4.9.

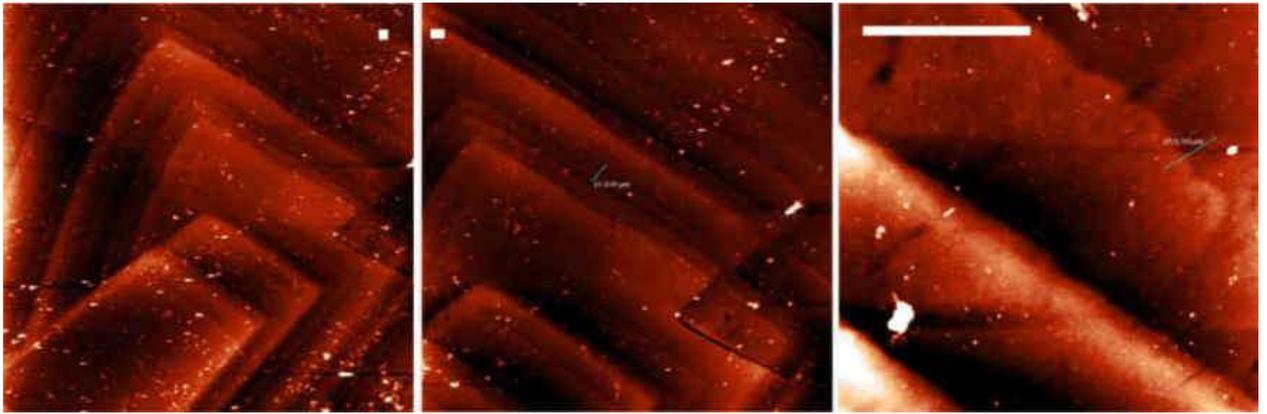


Рисунок 4.9 – Крупные (до 50 нм) и тонкие (3 нм) ступени на холмике роста на грани  $(01\bar{1}1)$  кристалла кварца (м. Желанное, Приполярный Урал). Масштабные линейки 2 мкм

Грани положительных ромбоэдров мелких переотложенных кристаллов кварца золоторудных кварцевых жил проявления Синильга показаны на рисунке 4.10. Данное проявление расположено в центральной части Приполярного Урала, в верховье р. Пелингичей. Кристаллы кварца переданы для изучения Сокериной Н.В. На положительном ромбоэдре кварца Синильги были обнаружены четкие однозаходные дислокационные спирали роста (рисунок 4.11), сложенные элементарными ступенями (высота ступеней около 6 Å). Данные спиральные холмики имеют у подножья ширину до 3.5 мкм, и близкую к треугольной форму и ориентированы в направлении вершины. 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  $10^6 \text{ см}^{-2}$ . Большая плотность дислокаций может указывать на высокие скорости, температурные перепады и влияние примесей при образовании кварца данной генерации.

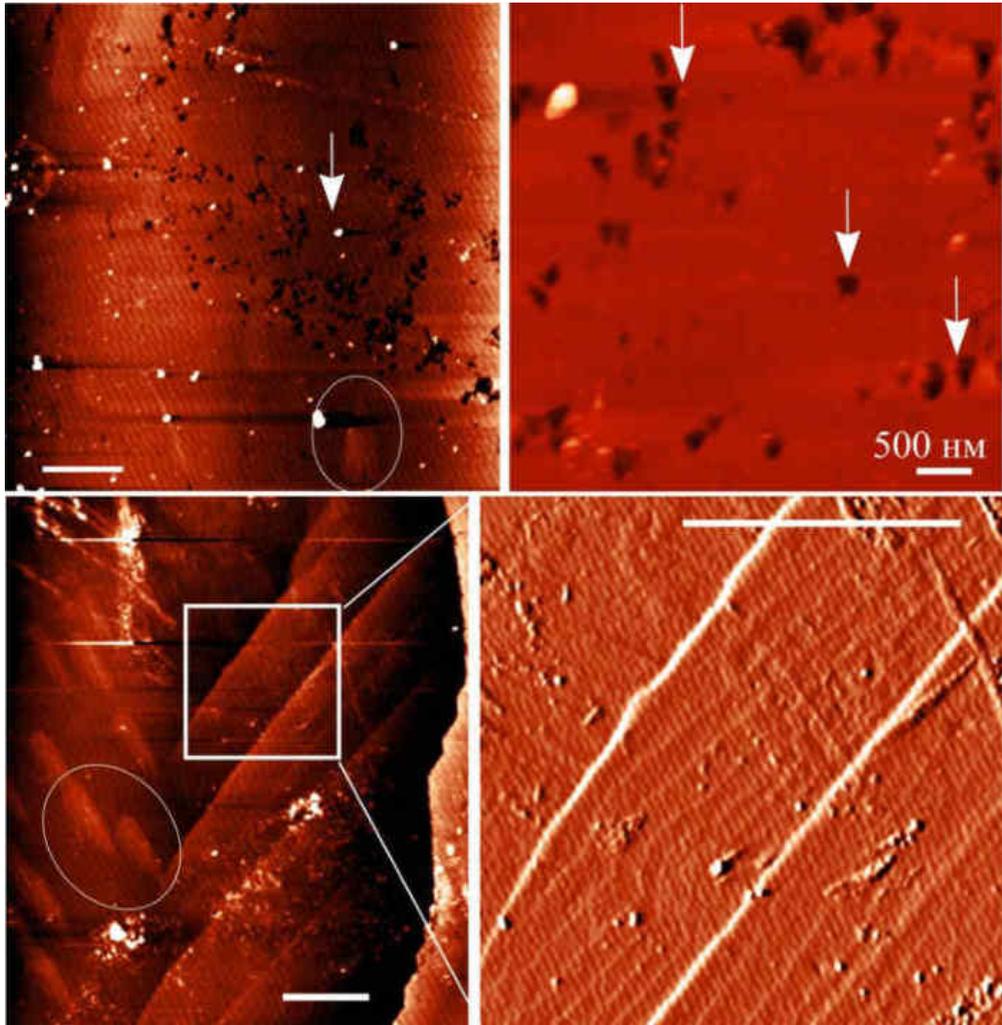


Рисунок 4.10 – Грани  $(10\bar{1}1)$  кристаллов кварца (проявление Синильга, Приполярный Урал), наверху – треугольные ямки (показаны стрелками), острый конец которых направлен к вершине кристалла; внизу – крупные ступени сложены тонкими ступенями высотой 1.2 нм. Овалами показаны дислокационные холмики, тупой конец которых ориентирован к вершине кристалла. Масштабная линейка на 2-м снимке – 500 нм, на остальных – 4 мкм

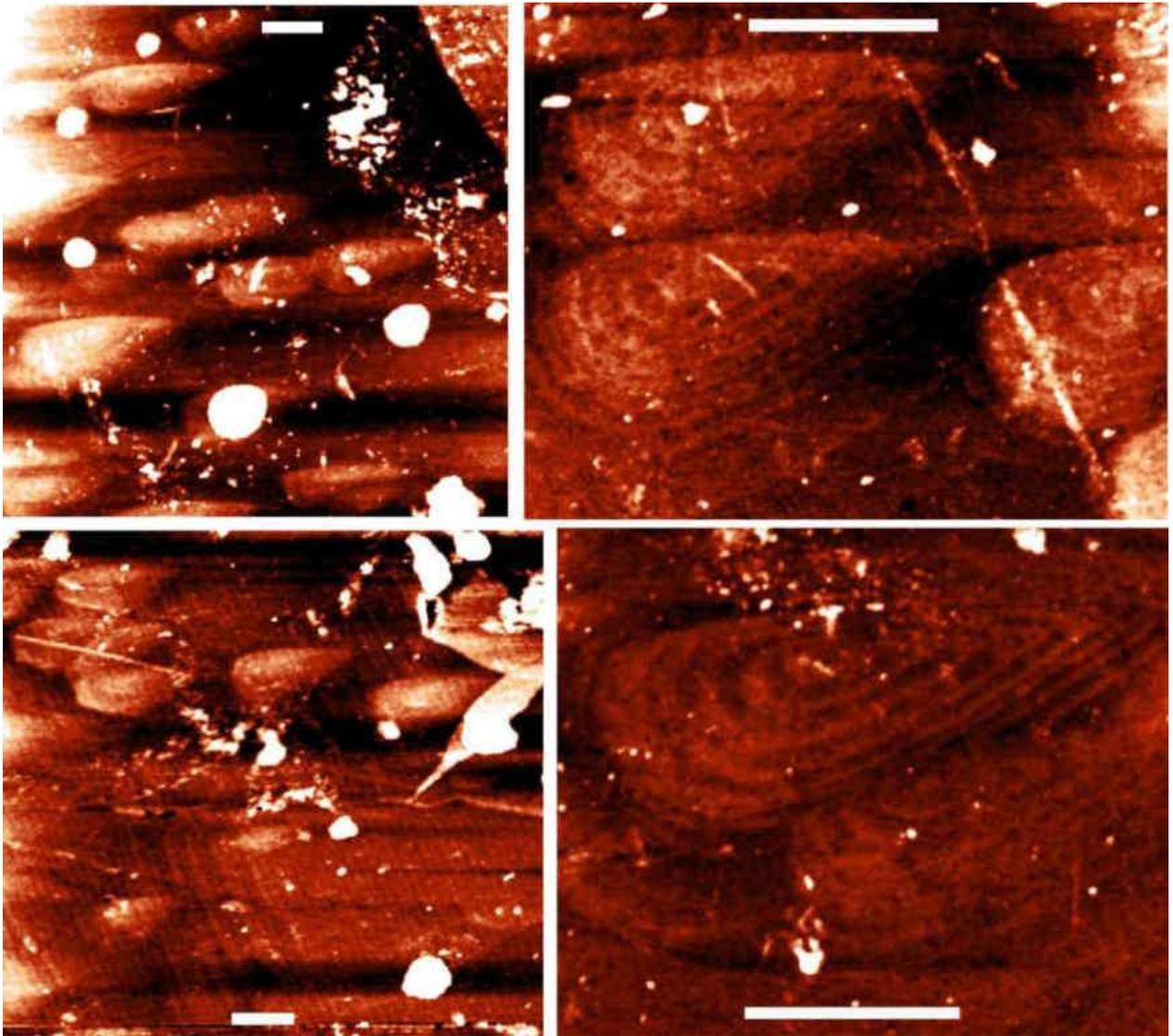


Рисунок 4.11 – Грань  $(10\bar{1}1)$  кристалла кварца (проявление Синильга, Приполярный Урал) с треугольными дислокационными холмиками, основание которых ориентировано к вершине кристалла. Высота ступеней на спиральях  $6 \text{ \AA}$ .  
Масштабные линейки 2 мкм

### *Датолит*

С помощью АСМ на грани  $(011)/(122?)$  датолита  $\text{CaB}(\text{SiO}_4)(\text{OH})$  обнаружены очень крупные холмики на винтовых дислокациях, вытянутые в направлении  $[001]$ , на которых различимы только волны плотности ступеней



(рисунок 4.12). Данные зеленоватые кристаллы моноклинной сингонии кристаллы росли из высокотемпературных растворов (флюида) и привезены О.В. Удоратиной с Дальнегорского скарного боросиликатного месторождения (Приморье).

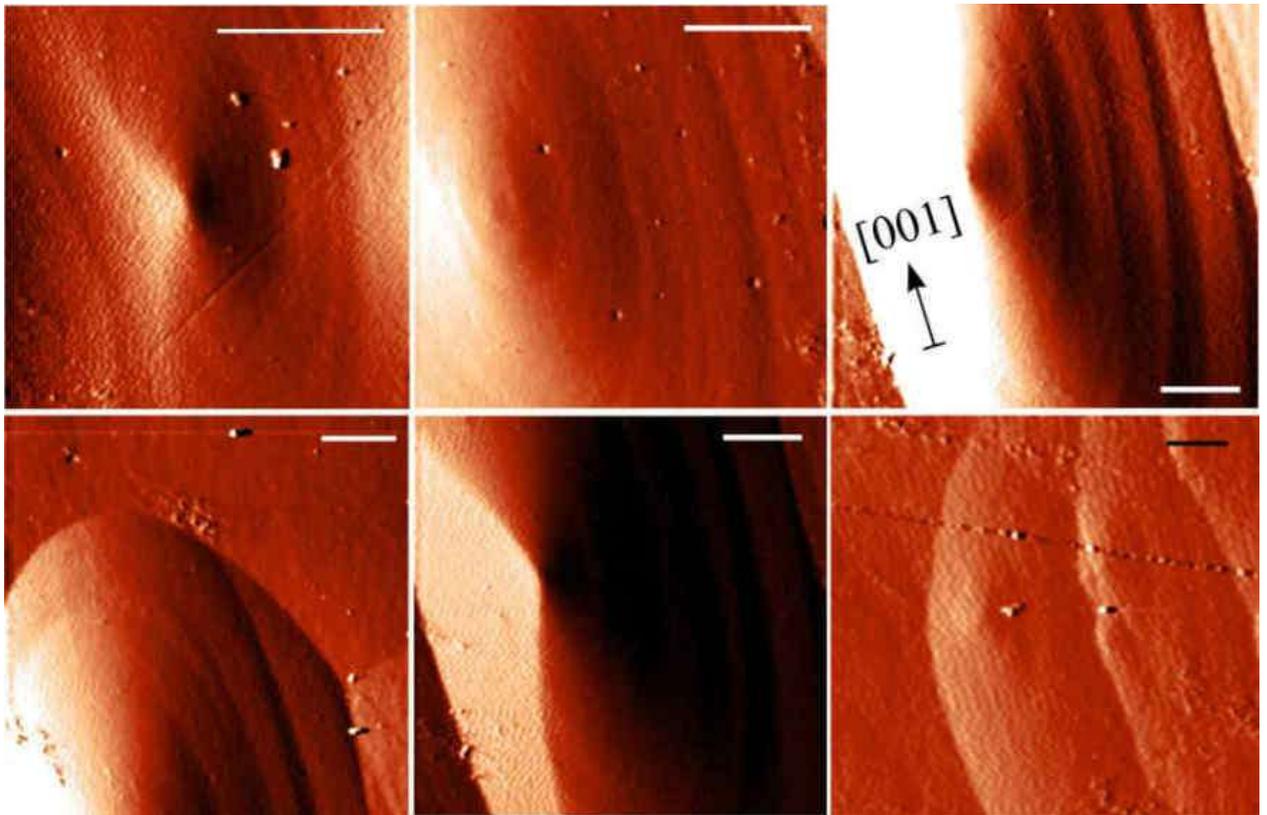


Рисунок 4.12 – Крупные дислокационные холмики на грани (011)/(122?) датолита (Дальнегорское боросиликатное месторождение, Приморье), вытянутые в направлении [001]. Масштабные линейки 10 мкм

### *Фенакит*

Кристаллы фенакита ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ , тригональная сингония) Уральских изумрудных копей (Мариинское (Малышевское) и Сретенское (Свердловское) изумрудно-бериллиевые месторождения) принадлежат Николаеву А.Г. и Попову М.П. Данный фенакит рос из высокотемпературных пневматолит-

гидротермальных растворов. АСМ-снимки на рисунке 4.13 демонстрируют нано- и микромасштабные свидетельства послойного роста и растворения на дефектах на грани  $(11\bar{2}0)$  фенакита. Наименьшая измеренная высота ступени 2.5 нм.

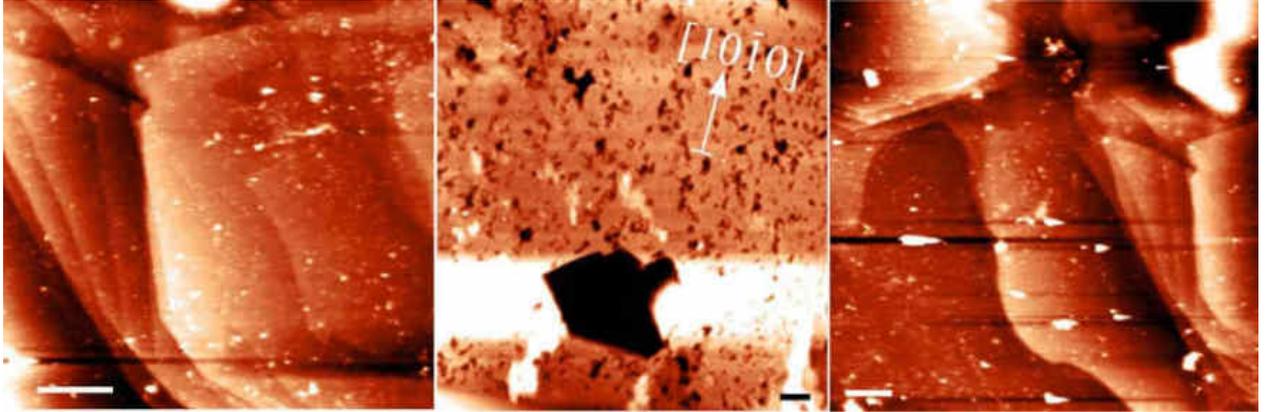


Рисунок 4.13 – Грань  $(11\bar{2}0)$  кристалла фенакита, свидетельства послойного роста и растворения на дефектах. Ступени высотой 2.5, 4, 9, 20, 26 нм. Масштабные линейки 5 мкм

### *Циркон*

Кристалл циркона из гранитоидов массива Маньхамбо (Приполярный Урал) был предоставлен О.В. Удоратиной. Циркон  $ZrSiO_4$  кристаллизуется из расплавов в тетрагональной сингонии. С помощью АСМ на гранях  $(100)$  циркона обнаружены треугольные и гексагональные ямки травления на дефектах (рисунок 4.14) и элементарные ступени роста (рисунок 4.15). Параметры элементарной ячейки циркона составляют 6.604 и 5.979 Å, высота зарегистрированных на цирконе ступеней 5 Å, но несколько проведенных по данным АСМ замеров представляли еще меньшее значение (рисунок 4.15).

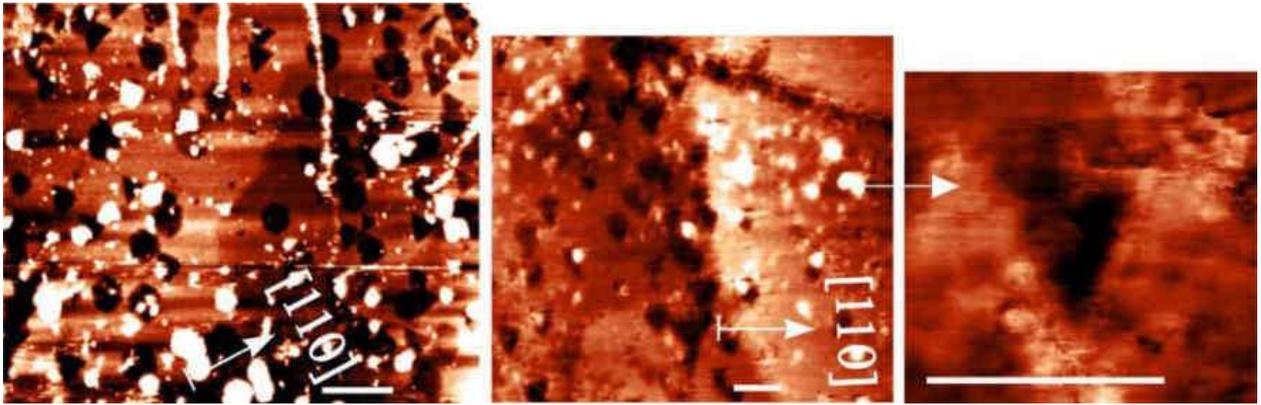


Рисунок 4.14 – Грань (100) кристалла фенакита, треугольные и гексагональные ямки травления на дефектах. Масштабные линейки 1 мкм

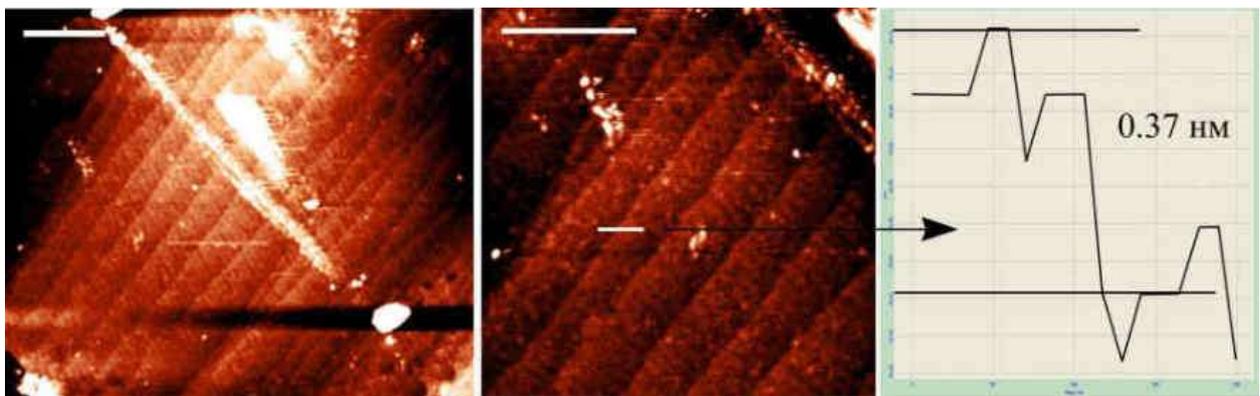


Рисунок 4.15 – Элементарные ступени роста на грани (100) циркона (массив Маньхамбо, Приполярный Урал). Масштабные линейки 500 нм

## 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 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 диоксида в комнатных условиях. В ходе исследования поставленные задачи выполнены, изучен 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 сколь-нибудь стандартизированных методик моделирования влияния на рост кристаллов посторонних факторов. Для экспериментов были разработаны методики по определению влияния на поверхностные процессы: 1) кратковременного механического воздействия с образованием царапин; 2) крупных частиц примеси; 3) трещин; 4) сдавливания грани кристалла с разных сторон; 5) взаимного влияния кристаллов в двойниках и сростках.

Обработкой координат тысяч точек на краю каждой ступени, 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 сrostках 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, 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 диоксида кремния 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 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 невзаимобратное поведение роста и растворения еще более контрастным.

Анализ влияния диффузии и конвекции в ячейке АСМ, показал, что в растворах диоксида кремния, 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. Потоками, лимитирующими зарегистрированные процессы послойного роста и растворения, являются только те, которые создаются градиентами в непосредственной близости от поверхности и на самой поверхности, то есть согласно кинетическому механизму роста, что позволяет корректно проводить сравнение роста и растворения.

При изучении *ex-situ* с помощью АСМ ростовых граней природных кристаллов, для кристаллов разного генезиса обнаружены одинаковые свидетельства дефект-стимулированного роста и растворения в нано- и микромасштабе – ступени роста, в том числе элементарные для данного вещества, дислокационные спиральные холмики и ямки растворения на дефектах.

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 перед ростовой промышленностью сегодня.

**Благодарности.** Исследования выполнены в лаборатории экспериментальной минералогии Института геологии им. академика Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН на приборах ЦКП «Геонаука». Автор выражает глубокую и всестороннюю признательность научному консультанту академику Асхабу Магомедовичу Асхабову и всему коллективу Института, особенно Инкиной Наталье Сергеевне, Браун Ксении Александровне, Кряжеву Алексею Александровичу, инженерам Рудницкому Станиславу Владимировичу, Соловьеву Ивану Вячеславовичу, Якимову Максиму Владимировичу и Плоскову Андрею Валентиновичу, оказавшим большую техническую помощь. За проведение съемок на АСМ и СЭМ и за обучение работе на атомно-силовом микроскопе автор искренне благодарит инженера Радаева Виктора Александровича. За помощь в исследовании растворов огромная благодарность

приносится Кузьмину Дмитрию Вячеславовичу. За плодотворное сотрудничество автор искренне благодарит Форсюк Олеся Игоревну.

Огромная признательность выражается соавторам и всем кто предоставил для изучения кристаллы минералов: д.г.-м.н. Ракину Владимиру Ивановичу, д.г.-м.н. Силаеву Валерию Ивановичу, к.г.-м.н. Удоратиной Оксане Владимировне, к.г.-м.н. Николаеву Анатолию Германовичу, к.г.-м.н. Крючковой Людмиле Юрьевне, к.г.-м.н. Сокериной Наталье Владимировне, к.г.-м.н. Сокерину Михаилу Юрьевичу, к.г.-м.н. Глухову Юрию Валентиновичу и Юхтанову Петру Петровичу. Отдельная благодарность за конструктивные замечания и комментарии приносится всем сотрудникам кафедры кристаллографии, ресурсного центра Санкт-Петербургского государственного университета и всем сотрудникам Института геологии Коми научного центра, принявшим участие в обсуждении работы и высказавшим ценные замечания.

Автор благодарен своей матери Татьяне Павловне Марковой, своим детям Анастасии и Денису за поддержку. Автор чтит, и всегда будет помнить вклады своего отца Николая Прокопьевича Маркова, академика Николая Павловича Юшкина, д.г.-м.н. Аркадия Эдуардовича Гликина и к.г.-м.н. Евгения Борисовича Трейвуса.

Настоящая работа выполнялась в соответствии с темами НИР Института геологии Коми НЦ УрО РАН с 2008 по 2024 год. В эти годы автор был исполнителем грантов РФФИ (08-05-00346-а, 11-05-00432-а, 14-05-00592а, 19-05-00460), Программ фундаментальных исследований Президиума и ОНЗ РАН №№ 12-У-5-1026, 12-Т-5-1022, 12-П-5-1011, 12-П-5-1027, 15-18-5-45, 15-18-5-46, 18-5-5-44, а также Грантов Президента РФ для ведущих научных школ РФ: НШ-3266.2008.5, НШ-7198.2010.5, НШ-1310.2012.5, НШ- 4795.2014.5.

### Список использованной литературы

1. **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 2015 Тверской государственной университет. – 2015. – Вып. 7. – С. 5–15.
2. **Андреев, В. К.** Термокапиллярная неустойчивость / В. К. Андреев, В. Е. Захватаев, Е. А. Рябицкий – Новосибирск : Наука. – 2000. –126 с.
3. **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.
4. **Гвоздев, Н. В.** Атомно-силовая микроскопия кристаллов лизоцима ромбической модификации / Н. В. Гвоздев // диссертация ... кандидата физико-математических наук : 01.04.07.– Москва, – 2001. – 87 с.
5. **Гликин, А. Э.** Микромозаичное распределение компонентов и особенности генезиса смешанных кристаллов в растворах / А. Э. Гликин, Л. Ю. Крючкова, Ю. А. Плоткина // Доклады академии наук. – 2010. – Т. 433, №1. –С. 85.
6. **Леммлейн, Г. Г.** Экспериментальное получение вициналей на растущем кристалле / Г. Г. Леммлейн // Доклады АН СССР. – 1934. – Т. 2. – С. 554.
7. **Леммлейн, Г. Г.** Морфология и генезис кристаллов. / Г. Г. Леммлейн – М. : Наука – 1973. –327 с.
8. **Леммлейн, Г. Г.** Образование винтовых дислокаций в процессе роста кристаллов / Г. Г. Леммлейн, Е. Д. Дукова // Кристаллография. – 1956. –Т.1, №3. – С. 352–355.
9. **Майар, Ж.-П.** Применение фурье-спектроскопии в ближней инфракрасной области к астрономическим проблемам / Майар Ж.-П. –М. : Мир. – 1972. – С. 128–200.

10. **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.

11. **Петрова, Е. В.** Рост и растворение кристаллов моногидрата оксалата кальция / Е. В. Петрова // Дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 : – Москва. – 2004. – 120 с. – РГБ ОД, 61:05-1/142.

12. **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.

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

14. **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.

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

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

17. **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.

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

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

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

21. **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.

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

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

24. **Себиси, Т.** Конвективный теплообмен. Физические основы и вычислительные методы / Т. Себиси, П. Брэдшоу – Пер. с англ. – Москва : Мир. – 1987. – 589 с.

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

26. **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.

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

28. **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.

29. **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.

30. **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.

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

32. **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.

33. **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.

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

35. **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.

36. **Amit, S.** Interfacial diffusion aided deformation during nanoindentation / S. Amit, E. Weinan // *AIP Advances*. – 2016. – №6. – P. 075002 (1–8).
37. **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.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2012. – V. 51. – 08KB09.
38. **Astier, J. P.**  $\alpha$ - amylase crystal growth investigated by in-situ atomic force microscopy / J. P. Astier, D. Bokern, L. Lapena [et al.] // *J. of Crystal Growth*. – 2001. – V. 226. – P. 294–302.
39. **Aswal, D. K.** In-situ observation of melting/dissolution, nucleation and growth of  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  by high temperature optical microscopy / D. K. Aswal, M. Shinmura, Y. Hayakawa [et al.] // *J. of Crystal Growth*. – 1998. – V.193. – P. 61–70.
40. **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).
41. **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. Lemlein`s International Conference «Crystallography and Mineralogenesis» – S.-Pb. – 2001. – P. 40–41.
42. **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.
43. **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.
44. **Bozhilov, K. N.** Time-resolved dissolution elucidates the mechanism of zeolite MFI crystallization / K. N. Bozhilov, T. T. Le, Z. Qin [et al.] // *Science Advances*. – 2021. – V. 7, №25. – eabg0454.
45. **Bose, S.** Dissolution Kinetics of sulfate minerals: linking environmental significance of mineral water interface reactions to the retention of aqueous  $\text{CrO}_4^{2-}$  in

natural waters / S. Bose – PhD thesis. Environmental Sciences PhD : Wright State University.– 2008. – [https://corescholar.libraries.wright.edu/etd\\_all/230M.Sc](https://corescholar.libraries.wright.edu/etd_all/230M.Sc).

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

47. **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.

48. **Chakrabarti, R.** Dual mode of action of organic crystal growth inhibitors / R. Chakrabarti, P. G. Vekilov // *Crystal Growth & Design*. – 2021. – V. 21, №12. – P. 7053–7064.

49. **Chakrabarti, R.** The elementary reactions for incorporation into crystals / R. Chakrabarti, L., V. G. Verma, Hadjiev [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2024. – V. 121, №7. – e2320201121.

50. **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.

51. **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.

52. **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.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2023. – V. 601. – 126961.

53. **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.

54. **Chernov, A. A.** Steps in solution growth: dynamics of kinks, bunching and turbulence / A. A. Chernov , L. N. Rashkovich , P. G. Vekilov // *Journal of Crystal Growth*. – 2005. – V. 275, №(1-2). – P. 1–18.

55. **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.

56. **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.

57. **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 // *Proceedings of the National Academy of Sciences.* – 2020. – V. 117, №4. – P. 28632–28639.

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

59. **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.

60. **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. of Crystal Growth.* – 1974. – №(24–25). – P. 61–68.

61. **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 // *Proceedings of the National Academy of Sciences USA.* – 2020. – 202011806.

62. **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.

63. **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.

64. **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.

65. **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.

66. **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.] // *Crystal Growth & Design*. – 2022. – V. 22. – P. 982–986.

67. **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.

68. **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.] // *Journal of Crystal Growth*. – 1997b. – V. 182, №(3-4). – P. 442-460.

69. **De Yoreo, J. J.** Using atomic force microscopy to investigate solution crystal growth / J. J. De Yoreo, C. A. Orme, T. A. Land // *Advances in Crystal Growth Research*. – 2001. – P. 361–380.

70. **Dove, P. M.** Compatible real-time rates of mineral dissolution by Atomic Force Microscopy (AFM) / P. M. Dove, F. M. Platt // *Chemical Geology*. – 1996. – V.127, №4(31). – P. 331–338.

71. **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.

72. **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.

73. **Dong, S.** An atomic force microscopy study of calcite dissolution in seawater / S. Dong, W. M. Berelson, J. F Adkins [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2020. – V.47. – P. 149.

74. **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.

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

76. **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.

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

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

79. **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.

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

81. **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.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2010. – V. 107, №1. – P. 11–15.

82. **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. – 508.
83. **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 Chemistry and Physics.* – 2005. – V. 90, №1. – P. 53–56.
84. **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.
85. **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. of Crystal Growth.* – 1997. –V. 181, №4. – P. 351–362.
86. **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.
87. **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.
88. **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.
89. **Heiman, R. B.** Auflösung von kristallen. Theorie und technische anwendung / R. B. Heiman – Springer-Verlag : Wien, New York, USA. – 1975. – P.45–65.
90. **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.
91. **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.] // *Chemical Science.* – 2021. – V. 12, №3. – P. 1126-1146.

92. **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.

93. **Jiang, W.** Switchable chiral selection of aspartic acids by dynamic states of brushite / W. Jiang, H. Pan, Z. Zhang [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2017. – jacs.7b03116–.

94. **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.

95. **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.

96. **Jupille, J.** Analysis of mineral surfaces by atomic force microscopy / J. Jupille // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2014. – M. 78, №1. – P. 331–369.

97. **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.

98. **Karino, W.** Atomic force microscopic studies of stabilization of NaCl (1 1 3), (1 1 2) and (1 1 0) surfaces in ethanol, CdCl<sub>2</sub>/ethanol and HgCl<sub>2</sub>/ethanol / W. Karino, H. Koda, K. Nakamura [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2008. – V. 310. – P. 676–681.

99. **Klapper, H.** X-ray topography of organic crystals / H. Klapper// In Crystals : Growth, Properties and Applications. Karl (Ed.). – Berlin : Springer. – 1991. – 13. – P. 109–162.

100. **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.

101. **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.

102. **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.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2013. – V.117. – P. 115–128.
103. **Klepikov, I. V.** Growth nature of negative relief forms of diamonds from ural placer deposits / I. V. Klepikov, E. A. Vasilev, A. V. Antonov // *Crystallography Reports*. – 2020. – V. 65, №2. – P. 300–306.
104. **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.
105. **Kryazhev, A. A.** Investigation of substance aggregation effect on variation of NO<sub>3</sub> 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.
106. **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 // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – V.248. – P. 842–846.
107. **Kuwahara, Y.** In-situ AFM study of crystal growth on a barite (001) surface in BaSO<sub>4</sub> solutions at 30 °C / Y. Kuwahara, W. Liu, M. Makio [et al.] // *Minerals*. – 2016. – V. 6, №4. – P. 117.
108. **Kuznetsov, Y. G.** AFM studies of the nucleation and growth mechanisms of macromolecular crystals / Y. G. Kuznetsov, A. J. Malkin, A. McPherson // *J. of Crystal Growth*. – 1999. – V. 196. – P. 489–502.
109. **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 // *The Open Mineralogy Journal*. – 2008. – V. 2, №1. – P. 34–47.
110. **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.

111. **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 // *Journal of Crystal Growth*. – 2000. – V. 208. – P. 623–637.
112. **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.
113. **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.
114. **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).
115. **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. – P. 103460.
116. **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 Chemical Engineers Journal*. – 2012. – V. 58, №5. – P. 1465–1474.
117. **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. – 4. – P. 115–135.
118. **Luttge, A.** Crystal dissolution kinetics and Gibbs free energy / A. Luttge // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2006. – V. 150. – P. 248–259.
119. **Madras, G.** Reversible crystal growth–dissolution and aggregation–breakage: numerical and moment solutions for population balance equations / G. Madras, B. J. McCoy // *Powder Technology*. – 2004. – №(143-144). – P. 297 – 307.

120. **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.
121. **Malkin, A. J.** Viral capsomer structure, surface processes and growth kinetics in the crystallization of macromolecular crystals visualized by in-situ atomic force microscopy / A. J. Malkin, Yu. G. Kuznetsov, A. McPherson // *J. of Crystal Growth.* – 2001. – V. 232. – P. 173–183.
122. **McPherson, A.** Macromolecular crystal growth as revealed by atomic force microscopy / A. McPherson, Yu. G. Kuznetsov, A. Malkin [et al.] // *Journal of Structural Biology.* – 2003. – V. 142. – P. 32–46.
123. **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.
124. **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.
125. **Nakada, T.** Direct AFM observations of impurity effects on a lysozyme crystal / T. Nakada, G. Sasaki, S. Miyashita [et al.] // *J. Cryst. Growth.* – 1999. – V. 196. – P. 503–510.
126. **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.] // *Surfaces and Interfaces.* – 2022. – V. 8. – P. 101664.
127. **Nelea, V.** Mechanisms of interaction of biomolecule phosphate side chains with calcite during dissolution / V. Nelea, J. Paquette, M. D. McKee // *Crystal Growth & Design.* – 2021. – V. 21, №5. – P. 2898–2910.
128. **Neuroth, G.** The generation of growth dislocations by inclusions and growth-face damages: an experimental study / G. Neuroth, H. Klapper // *Crystal Research and Technology.* – 2020. – V. 55, №2. – P. 1900159 (5).

129. **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
130. **Neugebauer, P.** Crystal shape modification via cycles of growth and dissolution in a tubular crystallizer / P. Neugebauer, J. Cardona, M. O. Besenhard, // *Crystal Growth & Design*. – 2018. – V. 18, №8. – P. 4403–4415.
131. **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 Discussions*. – 2021. – P. 231.
132. **Pastero, L.** Morphology of calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) crystals growing from aqueous solutions in the presence of  $\text{Li}^+$  ions. surface behavior of the  $\{0001\}$  Form / L. Pastero, E. Costa, M. Bruno [et al.] // *Cryst. Growth Des.* – 2004. – V. 4. – P. 485–490.
133. **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.
134. **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.
135. **Pina, C.** Microtopography of the barite (001) face during growth: AFM observations and PBC theory / C. Pina, D. Bosbach, M. Prieto [et al.] // *J. of Crystal Growth*. – 1998b. – V. 187. – P. 119–125.
136. **Pina, C. M.** Nanoscale dissolution and growth on anhydrite cleavage faces / C. M. Pina // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2009. – V. 73, №23. – P. 7034–7044.
137. **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 // *Journal of Crystal Growth*. – 2005. – V. 275. №(1-2). – P. 1661–1664
138. **Piskunova, N. N.** AFM-observation of elementary processes of crystal growth from solution / N. N. Piskunova, A. M. Askhabov // *Journal of Optoelectronics and advanced materials*. – 2007. – V. 9, № 5. – P. 1290–1293.

139. **Piskunova, N. N.** AFM study of instability of growing crystal surface morphology // N. N. Piskunova // *Functional Materials*. – 2010. – V. 17. № 2. – P. 196–200.
140. **Piskunova, N. N.** Combining *in situ* and *ex situ* atomic-force microscopy studies to reconstruct natural crystallogenic processes / N.N. Piskunova, V. Sokerina, L. Y. Kruchkova // 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.
141. **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.
142. **Piskunova, N. N.** The effect of nanoindentation on crystal growth rate fluctuations investigated by in-situ atomic force microscopy // N. N. Piskunova// *Journal of Crystal Growth*. – 2021. – V. 575. –126359
143. **Piskunova, N. N.** Nanoscale crystal growth processes triggered by captured solid impurity particles // N. N. Piskunova// *Journal of Crystal Growth*. – 2023. – V. 603. – 127013.
144. **Piskunova, N. N.** Non-reversibility of crystal growth and Dissolution: Nanoscale direct observations and kinetics of transition through the saturation point // N. N. Piskunova // *Journal of Crystal Growth*. – 2024 b. –V. 631. –127614.
145. **Piskunova, N. N.** Study of the Effects of Different Factors on Crystal Growth from Solution: Data of Atomic Force Microscopy / N. N. Piskunova // *Geochemistry International*. – 2024 a. – V. 62, №. 6. – P. 634–646.
146. **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.
147. **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.

148. **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.
149. **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.
150. **Rashkovich, L. N.** Influence of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  ions on the kinetics of steps on the {100} faces of KDP / L. N. Rashkovich, N. V. Kronsky // *J. of Crystal Growth*. – 1997. – V. 182. – P. 434–441.
151. **Rashkovich, L.N.** The mechanism of step motion in growth of lysozyme crystals / L. N. Rashkovich , N. V. Gvozdev , I. V. Yaminsky // *Crystallography Reports*. – 1998. – V. 43, №4. – P. 696–700.
152. **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.] // *Crystallography Reports*. – 2006. – V. 51, №6. – P. 1063–1074.
153. **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.
154. **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.
155. **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 // *Journal of Crystal Growth*. – 1997. – V. 179, №(1-2). – P. 194–204.
156. **Rivzi, A. K.** Nucleation, growth and dissolution of faceted single crystals / A. K. Rivzi // *Doctoral thesis, EngD Chemical Engineering*. – Newcastle : Newcastle University. – 2020. <http://theses.ncl.ac.uk/jspui/handle/10443/5175>.

157. **Rudoï, Y. G.** Thermodynamic fluctuations within the Gibbs and Einstein approaches / Y. G. Rudoï, A. D. Sukhanov // *Phys. Usp.* – 2000. – V. 12, №43. – P. 1169–1199.
158. **Rusli, I. T.** Raman spectroscopic study of NaNO<sub>3</sub> 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.
159. **Samaee, V.** Deciphering the interactions between single arm dislocation sources and coherent twin boundary in nickel bi-crystal / V. Samaee, V. Dupraz, N. Pardoën [et al.] // *Nature Communications.* – 2021. – V. 12. – 962.
160. **Sangwal, K.** Etching of Crystals: Theory, Experimental and Application / K. Sangwal // – Amsterdam : North-Holland. – 1987. – 283 p.
161. **Shen, Z.** Free energy landscape of the dissolution of gibbsite at high pH / Z. Shen, S. N. Kerisit, A. G. Stack [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters.* – 2018. – V. 9, №7. – P. 1809–1814.
162. **Schott, J.** Can accurate kinetic laws be created to describe chemical weathering? *Comptes Rendus* / J. Schott, E. H. Oelkers, P. Bénézech [et al.] // *Géoscience.* – 2012. V. 344, №(11, 12). – P. 568–585.
163. **Shindo, H.** Atomic force microscopic observation of surface processes on salts in humid air / Shindo H., Seo A., Ohashi M. [et al.] // *Proceeding of 8<sup>th</sup> World Salt Symposium.* – Haaha. –2000. – V. 2. – P. 719–724.
164. **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.
165. **Shöâèè, M.** Crystal form, defects and growth of the metal organic framework HKUST-1 revealed by atomic force microscopy / M. Shöâèè, J. R. Agger, M. W. Anderson [et al.] // *CrystEngComm.* – 2008. – V. 10, №6. – P. 646–.
166. **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.

167. **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.
168. **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 Second European Conference on crystal growth. – Lancaster. – 1979. – P. 31.
169. **Snyder, R. C.** Manipulation of crystal shape by cycles of growth and dissolution / R. C. Snyder, S. Studener, M. F. Doherty // American Institute of Chemical Engineers Journal. – 2007. – V. 53, №6. –P. 1510–1517.
170. **Söngen, H.** Quantitative atomic force microscopy / H. Söngen, R. Bechstein, A. Kühnle // Journal of Physics Condensed Matter. – 2017. – V. 29, №27. – 274001.
171. **Sours, R. E.** An in-situ Atomic force microscopy study of uric acid crystal growth / R. E. Sours, A. Z. Zellelow, J. A. Swift // The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – V. 109, №20. – P. 9989–9995.
172. **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 // Journal of the American Chemical Society. –2012. – V. 134, №1. – P. 11–14.
173. **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 // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1994. – V. 58, №14. – P. 3023–3033.
174. **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.

175. **Teng, H. H.** Controls by saturation state on etch pit formation during calcite dissolution / H. H. Teng // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2004. – V. 68, №2. – P. 253–262.
176. **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\\_4edf78f25bcb0b79767ab1fb77b8f74.pdf](https://escholarship.org/content/qt9n15495g/qt9n15495g_noSplash_4edf78f25bcb0b79767ab1fb77b8f74.pdf).
177. **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.
178. **Thürmer, K.** Formation of hexagonal and cubic ice during low-temperature growth / K. Thürmer, S. Nie // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2013. – V. 110, №29. – P. 11757–11762.
179. **Van der Putte, P.** Surface morphology of HCl etched silicon wafers: II. Bunch formation / P. Van der Putte, W. J. P. van Enkevort, L. J. Giling [et al.] // *J. Cryst. Growth*. – 1978. – V. 43, №6. – P. 659–675.
180. **Van Driessche, A. E. S.** Cluster-mediated stop-and-go crystallization / A. E. S. Van Driessche, J. Lutsko, D. Maes [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2023. – V. 603. – P. 127024.
181. **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.] // *Crystal Growth & Design*. – 2010. – V. 10, №1. – P. 60–69.
182. **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.
183. **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.
184. **Viti, C.** Transmission electron microscopy applied to fluid inclusion investigations / C. Viti, M.-L. Frezzotti // *Lithos*. – 2001. – V. 55, №(1-4). – P. 125–138.

185. **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. B. Rudneva [et al.] // *Crystallography Report*. – 2003. – V. 48. – P. 1064–1075.
186. **Waizumi, K.** Atomic force microscopy studies on growing surfaces of bovine insulin crystals / K. Waizumi, M. Plomp, W. van Enkevort // *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*. – 2003. – V. 30. – 73/86.
187. **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.
188. **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.
189. **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.] // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. – 2010. – V. 74, №15. – P. 4285–4297.
190. **Yaminsky, I. V.** Atomic force microscopy study of lysozyme crystallization / I. V. Yaminsky, N. V. Gvozdev, M. I. Sil'nikova [et al.] // *Crystallography Reports*. – 2002. – V. 47. – P. S149–S158.
191. **Yau, S.-T.** Molecular Mechanisms of crystallization and defect formation / S.-T. Yau, B. R. Thomas, P. G. Vekilov // *Physical Review Letters*. – 2000. – V. 85, №2. – P.353-6.
192. **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. of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. – 2012. – V. 2. – P. 210–214.
193. **Zaitseva, N.** Growth mechanisms of large, faceted crystals grown from solutions / N. Zaitseva, L. Carman, H. Klapper // *Journal of Crystal Growth*. – 2022. – V. 597. – 126841.

194. **Zareeipolgardani, B.** Tuning biotic and abiotic calcite growth by stress / B. Zareeipolgardani, A. Piednoir, J. Colombani // *Crystal Growth & Design*. – 2019. – V. 19. – P. 5923–5928.
195. **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.
196. **Zhong, X.** Screw Dislocation generation by inclusions in molecular crystals / X. Zhong, A. G. Shtukenberg, T. Hueckel [et al.] // *Crystal Growth & Design*. – 2018. – V.18, №1. – P. 318–323.
197. **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.
198. **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.
199. **Zikic, A. M. N.** An instrument for in-situ growth rate characterization of mechanically strained crystals / A. M. Zikic, R. I. Ristic, J. N. Sherwood // *Review of Scientific Instruments*. – 1998. – V.69, №7. –P. 2713–2719.