Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 1

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г. Г. ЛЕММЛЕЙН и Е. Д. ДУКОВА

НАБЛЮДЕНИЯ СПИРАЛЬНОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ ПАРАТОЛУИДИНА

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 22 XII 1954)

Проблема спирального роста в последнее десятилетие привлекает внимание многих исследователей. Впервые соображения об образовании спиралей на гранях кристаллов были предложены одним из нас ([1]). Особенный интерес к этой проблеме возбудила теория Ф. С. Франка ([2]), которая связала спиральный рост с дислокацией в решетке кристалла. Последовало большое число работ, содержавших описание спиралей, попытки их систематизации ([3]), указания на связь спиралей с политипизмом ([1, 3]). Однако до сих пор объектом исследования были преимущественно спирали, обнаруженные на гранях уже готовых кристаллов. Некоторое исключение представляет работа Марии Брандштеттер ([4]), которая наблюдала кристаллизацию из паров ряда органических веществ со слоистой структурой. Основной результат ее работы — установление факта спирального роста у большинства этих веществ.

Между тем, особенный интерес представляет изучение кинетики спирального роста, что и явилось предметом настоящей работы. Наблюдения процессов кристаллизации из паров легкоплавких и легколетучих органических веществ в различных температурных условиях позволили выбрать вещество, которое послужило объектом дальнейшего исследования — паратолуидин $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2$ (т. пл. 44°С). Было установлено, что при определенных условиях паратолуидин дает наиболее ярко выраженное явление спирального роста.

Рост кристаллов паратолуидина из паров проводился на крышке замкнутой стеклянной камеры, поставленной на предметный столик микроскопа. При помощи миниатюрного нагревательного устройства можно было довольно тонко регулировать температуру камеры, а следовательно, и скорость роста кристаллов на конденсационной поверхности камеры. В работе была применена покадровая микрокиносъемка, которая позволила отобразить динамику спирального роста. Отдельные моменты роста спирали фиксировались при помощи микрофотографии.

Было обнаружено, что морфологическая картина поверхности растущего кристалла меняется в зависимости от температуры кристаллизации. Паратолуидин растет послойно с толщиной слоя, доходящей до бимолекулярной при небольшом переохлаждении. Для измерения толщины слоев был использован метод Л. Коварского ([7]), который измерял толщину слоя, наблюдая изменение интерференционной окраски тонких кристаллов.

Если в камере имеется высокая концентрация паров паратолуидина, то при температурах, отличающихся от температуры плавления на 10—15° и более, видно, что слои кристалла паратолуидина имеют резкие очертания с прямыми ребрами, а при более низкой концентрации паров кристаллы растут в виде дендритов. При повышении температуры кристаллизации слои принимают все более округлые очертания. Поверхность растущего

кристалла остается ступенчато-слоистой, но прямые ребра исчезают и заменяются округлыми. Можно видеть, что слои, приближающиеся по толщине к 1 μ, растут сравнительно медленно, тогда как тонкие слои в несколько элементарных слоев растут заметно быстрее. Наибольшей скоростью роста обладают бимолекулярные слои. Слои с равной толщиной могут со временем сливаться в один. Слои с разной толщиной при встрече взаимодействуют между собой так, что избыток более толстого слоя перекрывает более тонкий слой.

Если фронт растущего слоя встречает препятствие, то он задерживается в месте встречи с препятствием, продолжая распространяться по обе его стороны. В целом создается картина огибания препятствия с обеих сторон. Взаимодействие фронтов роста с посторонними частицами наблюдалось при изучении микрорельефа поверхности грани карбида кремния Г. Г. Леммлейном ([5]). Это взаимодействие рассматривается как аналогия принципу Гюйгенса.

При температуре, близкой к точке плавления, когда очертания слоев становятся округлыми, и при низкой концентрации паров ясно видно, что рост поверхности кристаллической грани начинается на отдельных активных участках; в таких случаях, как правило, получается спиральный рост.

Особый интерес представляет вопрос о том, чем с морфологической точки зрения является активное место образования спирали. Чтобы изучить центр спирали, надо было вырастить наиболее крупные и отчетливые спирали.

В результате исследования были выработаны условия получения спиралей, которые можно было изучать при сравнительно небольших увеличениях (80—200). Оказалось, что предварительно повышением температуры камеры надо расплавить часть вещества, сконденсированного на крышке камеры, и вырастить кристаллы из расплава с образованием больших однородных участков. Из расплава при больших переохлаждениях кристаллы обычно растут скелетно с ворончато углубленными гранями. К концу роста с понижением переохлаждения расплава происходит постепенное зарастание этого углубления с краев грани. При смыкании слоев в ее центре всегда образуется шов, сохраняющий след не вполне точного совмещения решетки кристалла в месте стыка слоев. Возникший таким образом дефект строения (т. е. то, что получило в современной теории роста кристаллов название дислокации) и является постоянно действующим активным местом спирального нарастания слоев грани.

Когда на подложку, выращенную из расплава, непрерывно начинают поступать пары вещества из испарителя, то при малых концентрациях паров и при температуре, отличающейся на 2—8° от точки плавления этот дефект (шов сомкнувшейся скелетной поверхности) является центром образования спиралей.

На рис. 1, 2 и 3 везде виден в центре спирали этот дефект поверхности. Спираль, образующаяся на этих дефектах, растет таким образом, что ее центр перемещается в процессе роста, огибая этот шов кругом.

Спирали могут быть однозаходными (рис. 1), а также и многозаходными (рис. 2). Если концентрация паров достаточно велика, т. е. если рост идет интенсивно и перемещение слоев заметно на-глаз, то образующиеся спирали имеют почти в точности форму архимедовой спирали. В условиях более низкой температуры при медленном росте, когда перемещение слоев почти незаметно на-глаз, образуются многоугольные спирали. Известно ([3]), что форма многоугольной спирали соответствует симметрии грани кристалла. Наблюдая кинетику образования спиралей, можно видеть, что они возникают лишь при определенных термодинамических условиях. При малой концентрации паров и при температуре, отличающейся на 8—10° от точки плавления, когда рост почти незаметен на-глаз, симметрия кристалла проявляется наиболее сильно. Паратолуидин относится

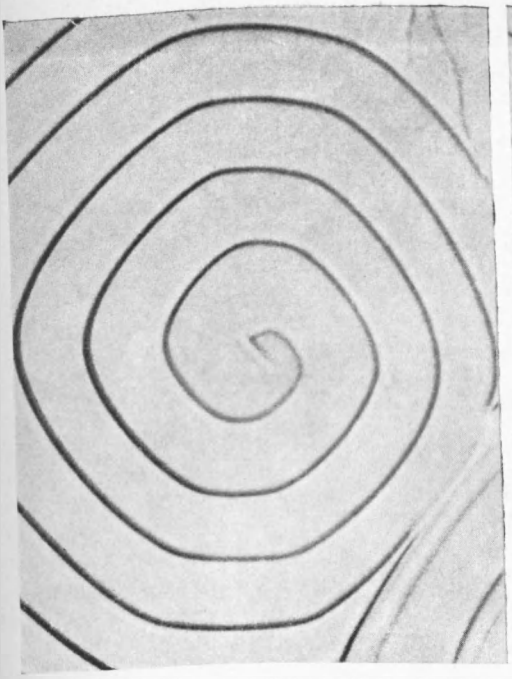
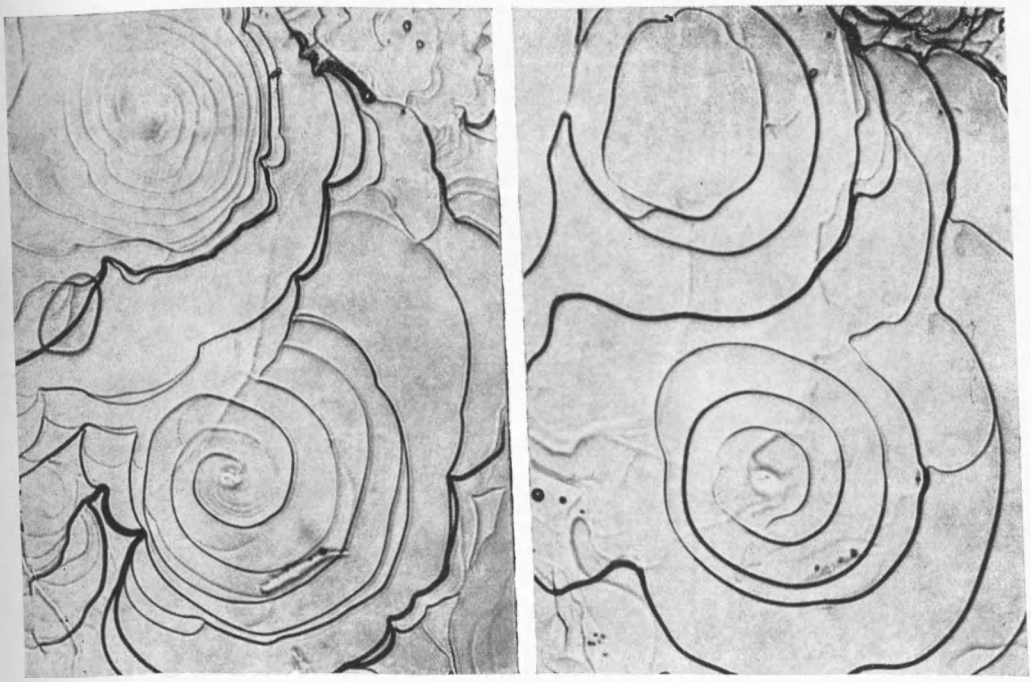


Рис. 1. Однозаходная спираль на кристалле паратолуидина. В центре спирали замкнувшийся шов скелетного роста (× 300)



Рис. 2. Многозаходная четырехугольная спираль. Внизу виден выступ, образуемый каплей расплава паратолуидина (× 360)



а *б*

Рис. 3. Вырождение спирали на кристалле паратолуидина. Интервал между *а* и *д* 4 мин. (× 120)

к ромбическому виду симметрии, и спирали в вышеупомянутом случае имеют форму вытянутых четырехугольников.

Если постепенно увеличивать скорость роста, повышая концентрацию паров паратолуидина, то спирали принимают все более изометрическую форму в результате увеличения числа ребер; они переходят в симметричные четырехугольники, затем восьмиугольники и, наконец, принимают округлые формы (рис. 1 и 2).

В условиях опыта можно наблюдать не только образование и рост спирали, но и ее вырождение. У легколетучих веществ, подобных паратолуидину, форму спирали можно длительно сохранять только в том случае, если внезапно прервать процесс роста. В обычных же случаях, когда продолжается рост кристаллов, спирали на них со временем вырождаются. Происходит это так: образование новых витков прекращается, а последний виток спирали как бы отрывается от центра и начинает перемещаться радиально. Если этот конец спирали достигнет фронта роста предыдущего витка, то он сливается с ним и образует замкнутую окружность. Если оставить условия строго стационарными, то дальнейший рост происходит распространением полученных таким образом концентрических окружностей. Вырождение спирали можно ускорить, увеличивая скорость роста. Спираль с более толстыми слоями вырождается более медленно, с более тонкими слоями быстрее. Вырождение одной спирали совпадает почти всегда с вырождением на препарате всех спиралей с примерно одинаковой толщиной слоев. Динамика вырождения спиралей показана на рис. 3 *а, б*.

Вырожденные спирали в виде концентрических окружностей можно сохранить в том случае, если, как было уже сказано, не менять условий роста. Если же несколько изменить температуру и степень концентрации паров, то, варьируя эти условия, иногда можно снова получить возникновение спирали в том же центре на полученном плато. Следовательно, сверхтонкая структура может сохранять спиральное строение, если в решетке кристалла сохраняется дефект, порождающий спиральный рост.

При росте паратолуидина вблизи точки плавления наблюдается еще одно интересное явление, описанное Л. Коварским (6). При температуре около 40° на поверхности растущего кристалла конденсируются капли жидкого расплава паратолуидина, которые активно участвуют в формировании поверхности кристалла. Капли эти очень подвижны и, появляясь на поверхности кристалла, обычно вращаются на месте, но если капля оторвется от места своего прикрепления, то она движется, стремясь к ближайшему фронту роста. Достигнув фронта роста, капля некоторое время задерживается, а затем, двигаясь вперед, тянет за собой фронт роста, быстро увеличивая выступ, который Л. Коварский назвал «протуберанцем» (рис. 2). Нам удалось заснять на микрокинофильме не только возникновение, рост и вырождение спирали, но и интересное явление растаскивания в разные стороны спирального фронта каплями с протуберанцами.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
22 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. Г. Леммлейн, Вест. АН СССР, **4**, 119 (1945). [2] F. C. Frank, Disc. Farad. Soc., **5**, 48 (1949). [3] A. R. Verma, Crystal Growth and Dislocations, London, 1953. [4] M. Brandstätter, Zs. f. Electrochem., **56**, 16 (1952). [5] Г. Г. Леммлейн, ДАН, **84**, 1167 (1952). [6] L. Kowarski, C. R., **196**, 1091 (1933). [7] L. Kowarski, J. Chem. Phys., **32**, 303 (1935).