

**ДЕЯКІ ФУНДАМЕНТАЛЬНІ АСПЕКТИ
ДИСЛОКАЦІЙНОГО РОСТУ МІКРО- ТА НАНОМАТЕРІАЛІВ**

О.О. Кулик

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна**alex.kulyk.by@gmail.com*

Механізм росту на гвинтових дислокаціях, що забезпечує безперервне джерело у вигляді спіральної сходини, залишається актуальним механізмом отримання наноматеріалів високої чистоти для наноелектроніки, нанофотоніки, перетворення сонячної енергії, термоелектричного та електрохімічного накопичення енергії, а також для хімічного та біологічного зондування (див., напр., [1, 2] і посилання в них). Управління швидкістю сходини поблизу і на певній відстані від гвинтової дислокації дозволяє вирощувати як одновимірні нанопроводи і нанотрубки, так і двовимірні нанопластилини [1], а також, за слабкої взаємодії між шарами можливе формування надструктур з двовимірних наноматеріалів [2].

Цей механізм росту став широко відомий після публікації класичної теорії Бартона, Кабрери, Франка (БКФ) ще 1951 року [3]. Початковий вивід кінетичного диференціального рівняння, що описує ріст спіральної сходини, ґрунтується на аналогії між спіраллю і двовимірним круглим зародком, що знаходиться за умов росту. Рівняння описує округлі спіралі в ефективно ізотропних системах, коли впливом кристалографічної орієнтації на рух сходин можна знехтувати. Такі умови для елементарних сходинок можуть мати місце при рості кристалів з пари або випаровуванні, коли процесом, що контролює швидкість сходини, є дифузія структурних одиниць росту (атомів, молекул), адсорбованих на терасах, а не кінетика вбудовування їх в сходину [3]. Тому припускається, що сходини розташовані досить далеко одна від одної і їхні дифузійні поля не перекриваються. У цьому випадку говорять про локальну динаміку сходини, тобто швидкість сходини визначається лише локальним пересиченням і кривизною сходини.

В рамках стандартної моделі БКФ, але на основі кращого наближення форми спіралі, Кабрера і Левін (КЛ) запропонували наближення для розрахунку відстані між витками спіралі [4]. Коли немає різниці між ростом і випаровуванням, ця відстань швидко досягає граничного значення, що дорівнює 19 радіусам двовимірного критичного зародка. Для цього випадку у роботі [4] на основі чисельних розрахунків було представлено стаціонарну спіраль, що складається з двох витків. Згодом було опубліковано багато робіт, присвячених різним аспектам механізму спірального росту, у тому числі, поширенню теорії БКФ на багатошарові спіралі [5], розгляду ефекту «зворотної дії», викликаного перекриттям дифузійних полів сусідніх сходин [6], з'ясуванню ролі анізотропії поверхневого натягу сходин і анізотропії коефіцієнта поверхневої дифузії [7] і т.п. Випадок заокруглених сходин з

великою густиною зломів є характерним для кристалічних поверхонь металів і напівпровідників за високих температур (>1000 K) в процесі осадження або випаровування з парової фази і аналізувався за допомогою рівняння Гіббса-Томсона (див. [8-10] та посилання там).

У багатьох експериментальних роботах вважається, що еквідистантна морфологія спіралі на стадії стаціонарного росту підтверджує висновок спіральної теорії КЛ про те, що спіраль стає Архімедовою з відстанню від свого центру. До кінця минулого століття теоретичне трактування форми та відстані між витками неізотропних - полігонізованих спіралей, які спостерігалися, зокрема, при рості з розчинів, також призводило до коефіцієнта при кроці спіралі, близькому до 19 [7, 12-15]. У той самий час систематичним експериментальним дослідженням перевірки теоретичних результатів не приділялося належної уваги. Лише з початку 2000-х років у зв'язку з активним розвитком методу атомно-силової мікроскопії з'явилася велика кількість експериментальних даних про особливості формування спіралей, що відрізнялися від прогнозів теорії спіралей КЛ. Вони стосуються як випадку росту з пари, так і росту з розчину і пов'язані як з відмінністю умов росту від умов локального наближення БКФ (див. [16, 17] і посилання в них), так і зі складністю досліджуваних кристалічних систем, до яких класичні уявлення, розроблені для кристалів Коссея [18-20], можуть бути непридатними.

Різноманітність ефектів, що виходять за рамки стандартної моделі БКФ, що спостерігаються в експериментах, зумовило появу багатьох теоретичних підходів та методів дослідження спірального руху сходинок. Серед тих, що дозволили отримати результати, близькі до моделі БКФ, можна виділити використання теорії Гінзбурга-Ландау для моделі спірального росту [7, 21], застосування фазово-польового підходу для вивчення динаміки формування спіральних гребенів у моделі БКФ [22], використання динамічного підходу Ланжевена для спірального росту кристалів [23], моделювання спірального росту методом Монте-Карло [24], числові дослідження спірального росту з урахуванням моделі БКФ методом набору рівнів [25], тощо. Результат спіральної теорії КЛ вважається класичним, він наводиться в підручниках з росту кристалів [26] і, з урахуванням супутніх ефектів, продовжує використовуватися для інтерпретації експериментальних даних, отриманих при формуванні ізотропних спіралей [27, 28]. У той самий час нам не відомі експериментальні роботи, у яких було б представлено результати прямих доказів спіральної теорії КЛ. Це, передусім, стосується морфології спіралей на нестаціонарній стадії формування за умов, що відповідають локальній межі БКФ. Частково відповісти на це питання можна, отримавши і вивчивши аналітичні розв'язки кінетичного рівняння КЛ для ізотропних спіралей.

Вихідне нелінійне рівняння, що описує ріст кристала за умов, коли в місці виходу гвинтової дислокації на поверхню утворюється округла спіраль, має вигляд [4]:

$$\frac{d\varphi(s, \omega_1)}{ds} = \left(1 - \frac{s_0}{s^2}\right) \sec(\varphi(s, \omega_1)) - \frac{\tan(\varphi(s, \omega_1))}{s} - \omega_1 s, \quad (1)$$

де φ – кут між безрозмірним радіус-вектором s (далі – радіус спіралі) і дотичної до спіралі в даній точці, ω_1 – безрозмірна кутова швидкість обертання спіралі (частота обертання), s_0 – параметр, що характеризує прояв пружних ефектів, пов'язаних з наявністю дислокації, і визначає ріст кристала при $s_0 > 0$, або випаровування/розчинення при $s_0 < 0$. Одним із результатів прояву пружних ефектів є наявність порожнистого зародка (що виникає з порожнистого ядра Франка вздовж лінії дислокації [29, 3]).

На першому етапі за допомогою запропонованого методу знаходження аналітичних розв'язків було досліджено рівняння (1) для випадку утворення округлої спіралі на гвинтовій дислокації за відсутності різниці між ростом і випаровуванням кристала ($s_0 = 0$) [30]. Метод ґрунтується на знаходженні асимптотичних розв'язків для малих значень $\varphi(s, \omega_1)$ при $0 \leq s < s_1$, де $s_1 \geq 1$; точних розв'язків для кінцевих значень $\varphi(s, \omega_1)$ при $s_1 \leq s \leq s_2$, де s_2 визначається з умови $|\varphi(s_2, \omega_1)| < \pi/2$; та асимптотичних розв'язків для кінцевих значень $|\varphi(s, \omega_1)| \approx \pi/2$ при $s \geq s_2$. Потім використовується метод узгодження отриманих розв'язків і їх похідних за безрозмірним радіусом для двох значень радіусів (s_1, s_2), що визначаються з умов задачі. В окремому випадку, що є найбільш дослідженим в літературі для кутової швидкості $\omega_1=0.33$, точний розв'язок є результатом зшивання асимптотичного розв'язку вихідного рівняння для малих кутів спіралі, точного розв'язку в інтервалі безрозмірних радіусів спіралі, що дорівнюють і більше за одиницю, та асимптотичного розв'язку для великих радіусів. При цьому для великих радіусів спіралі асимптотичним розв'язком є загальний розв'язок рівняння Абеля другого роду. Аналіз отриманого розв'язку показав, що крок спіралі не є постійним і рівним 19 (рис 1а). Перший крок спіралі має порядок 4π і монотонно зменшується зі збільшенням радіусу за законом $L_n \approx 16.65543(\sqrt{n} - \sqrt{n-1})$, прямуючи до нуля при $n \gg 1$.

На другому етапі аналогічним методом було досліджено рівняння (1) для спіральної сходни, що виходить із порожнистого зародка, з урахуванням пружних ефектів, пов'язаних з наявністю гвинтової дислокації ($s_0 \neq 0$) [31]. Пошук аналітичних та асимптотичних розв'язків здійснювали у трьох часткових областях s в інтервалі зміни кутів спіралі $-\pi/2 \leq \varphi(s, \omega_1) \leq \pi/2$. Потім використовували метод зшивання отриманих розв'язків та їх похідних за безрозмірним радіусом для трьох значень радіусу (s_1, s_2, s_3), що визначаються з умов задачі. В окремих випадках виходу спіралі з порожнистого зародка під кутами $\pm\pi/2$ при значеннях параметрів, досліджених у [4], складовий аналітичний розв'язок з певним ступенем

точності узгоджується з відповідними чисельними розв'язками. Аналіз отриманого аналітичного розв'язку показав, що має місце зміна напрямку обертання спіралі, яку можна спостерігати у ростових експериментах за наявності порожнистого зародка [32, 33]. Крок спіралі зменшується із збільшенням радіусу (рис 1б).

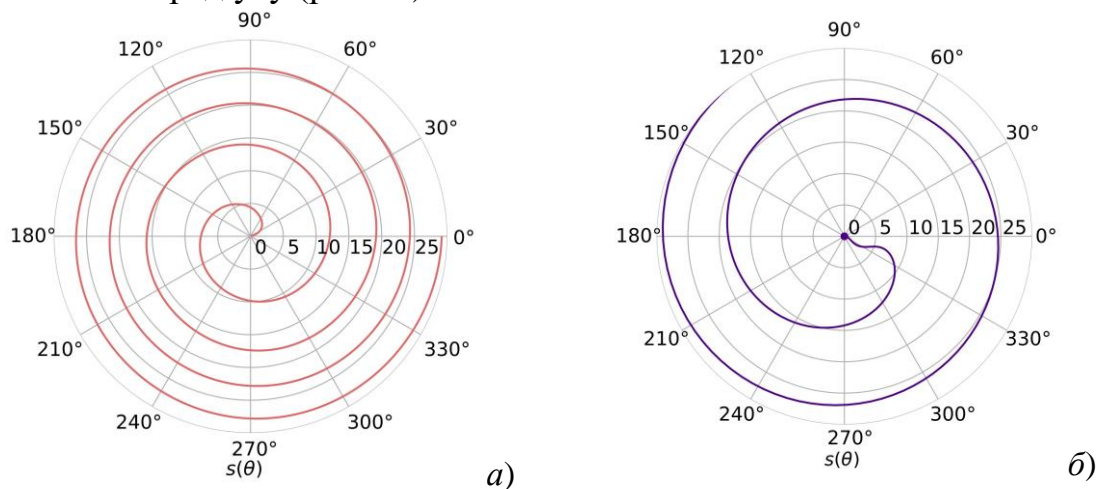


Рис. 1. Спіралі, відновлені у полярних координатах (s, θ) , виходячи з отриманих аналітичних розв'язків рівняння (1):
 а) – при $s_0 = 0, \omega_1 = 0.33$; б) – при $s_0 = 0.5, \omega_1 = 0.236$.

Для валідації розробленої моделі морфологію центральних витків спіралей досліджували за допомогою електронно-мікроскопічних зображень елементарних сходинок, що утворювалися в процесі росту/випаровування на гранях $\{100\}$ лужно-галоїдних кристалів (ЛГК) NaCl, KCl навколо гвинтових дислокацій [34], а також, в експериментах з термічно індукованого руху макроскопічних пор в ЛГК і подальшої релаксації їх форми в ізотермічних умовах [35]. Через дуже низький рівень недосичення гвинтові дислокації є єдино можливими джерелами сходинок на поверхнях пор, що випаровуються. За таких умов можуть формуватися спіралі округлої форми, що відповідають локальній межі БКФ, оскільки (i) їх утворюють лише сходинки моноіонної висоти, (ii) дифузійні поля сусідніх сходинок не перекриваються і режим їх руху максимально наближений до дифузійного, (iii) відсутній ефект зворотної дії, (iv) коефіцієнт поверхневої дифузії є ізотропним. Це дозволило опосередковано за кінетикою руху великих пор продемонструвати, що коефіцієнт при кроці спіралей на стаціонарній стадії має порядок 4π .

Література

1. F. Meng, et al., Acc. Chem. Res. 46(7) (Jul. 2013) 1616–1626.
2. Yu. Zhao, et al., Acc. Mater. Res. 3(3) (Feb. 2022) 369–378.
3. W.K. Burton, et al., Philos. Trans. R. Soc. London, 243(866) (1951)

4. N. Cabrera, et al., *Phil. Mag.* 1(5) (1956) 450-458.
5. A.A. Chernov, *Sov. Phys. Usp.* 4(1) (1961) 116-148.
6. N. Cabrera, et al., John Wiley & Sons Inc., New York, 1963, pp. 3-28.
7. H. Müller-Krumbhaar, et al., *J. Cryst. Growth* 38(1) (1977) 13-22.
8. B. Van der Hoek, et al., *J. Cryst. Growth* 58(2) (1982) 365-380.
9. A. Pimpinelli, et al., Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
10. H.C. Jeong, et al., *Surf. Sci. Rep.* 34(6-8) (1999) 171-294.
11. J.G. McLean, et al., *Phys. Rev. B* 55(3-15) (1997) 1811.
12. R. Kaishev, Nauka, Moscow, 1962, v. 3, pp. 26-36.
13. E. Budevski, et al., *J. Crystal Growth* 29(3) (1975) 316-320.
14. A.A. Chernov, et al., *Kristallografiya*, 32(3) (1987) 737-754.
15. J.J. De Yoreo, et al., *J. Cryst. Growth* 182(3-4) (1997) 442-460.
16. B. Ranguelov, et al., *Surf. Sci.* 600(21) (2006) 4848-4854.
17. M. Seiss, et al., *J. Cryst. Growth* 384 (2013) 129-134.
18. A.A. Chernov, et al., *J. Cryst. Growth* 275(1-2) (2005) 1-18.
19. S. Karthika, et al., *Cryst. Growth and Des.* 16(11) (2016) 6663-6681.
20. V.V. Ivanov, et al., *J. Phys. Chem. Solids* 181 (2023) 111542.
21. I.S. Aranson, et al., *Phys. Rev. Lett.* 80(8) (1998) 1770-1773.
22. A. Karma, et al., *Phys. Rev. Lett.* 81(20) (1998) 4444-4447.
23. F. Faló, et al., *Phys. Rev. B* 43(10) (1991) 8081-8088.
24. R. Xiao, et al., *Phys. Rev. A* 43(6) (1991) 2977-2992.
25. P. Smereka, *Physica D*, 138(3-4) (2000) 282-301.
26. I.V. Markov, 2nd ed., World Scientific, Singapore, 2003.
27. H. Asakawa, et al., *Cryst. Growth Des.* 14(7) (2014) 3210-3220.
28. G. Miyamoto, et al., *Cryst. Growth Des.* 22(11) (2022) 6639-6646.
29. F.C. Frank, *Acta Crystallogr.* 1951, 4, 497-501.
30. O.P. Kulyk, et al., *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 703 (2024) 135319.
31. O.O. Kulyk, et al., *ISBE2025/IWNT 2025, Prog. Abstr. Book*, 2025, 99-100.
32. P. Pirouz. Materials Research Society, 512 (2011) 113-118.
33. Y. Picard, et al., *J. Appl. Phys.* 104(12) (2008) 124906.
34. O.O. Kulyk, et al., *ISBE 2024, Prog. Abstr. Book*, 2024, 237-238.
35. O.O. Kulyk, et al., *ICNERE2025, Prog. Abstr. Book*, 2025, 173-174.