

КИНЕТИКА РОСТА И МИКРОМОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{MnCl}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CONH}_3$

© 2012 г. Л. А. Пьянкова, Ю. О. Пунин, С. Н. Бочаров, А. Г. Штукенберг

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: lyuba_ryan@mail.ru

Поступила в редакцию 21.10.2010 г.

Экспериментально изучены кинетика и элементарные процессы роста на поверхности гетерофазных кристаллов $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$, образующихся в системе $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{MnCl}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CONH}_3$. Обнаружено, что смена комплексов в кристалле NH_4Cl с $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ приводит к появлению локального максимума на кинетической кривой и смене дислокационных центров роста с плоских на конические. Кинетика роста граней $\{100\}$ гетерофазных кристаллов $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$ описывается в рамках модели Близнакова с использованием изотермы адсорбции Фаулера–Гуггенгейма, учитывающей латеральное взаимодействие адсорбированных частиц.

ВВЕДЕНИЕ

Гетерофазные аномально смешанные кристаллы широко распространены в природе, особенно среди слоистых силикатов [1–3]. Образуются они как путем твердофазных топотаксических реакций, так и путем прямой кристаллизации [4]. Известно также немало примеров образования таких кристаллов при росте из растворов в лаборатории, в частности при кристаллизации красителей совместно с неорганическими и органическими соединениями [5]. Поскольку процессы роста гетерофазных кристаллов изучены слабо, проводятся систематические исследования этих процессов на примере аномально смешанных кристаллов $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$, представляющих собой сложные, частично когерентные срастания NH_4Cl и самостоятельных микроскопических выделений фаз $(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ [6, 7]. Известно, что образование аномально смешанных кристаллов сопровождается резкими изменениями кинетики роста и морфологии кристаллов. Это является признаком адсорбционного влияния примеси на рост кристалла при ее гетерофазном захвате. В. Клебером [8] был предложен механизм образования аномально смешанных кристаллов при росте за счет эпитаксиальной адсорбции примеси и введен термин “адсорбционно-смешанные кристаллы”. В последующем эта модель развивалась в целом ряде работ, последней из которых является [9].

Влияние эпитаксиальной адсорбции примеси на кинетику кристаллизации рассмотрено на серии систем с “аномальным” изоморфизмом [10–19]. Для большинства этих систем кинетические данные достаточно хорошо описываются про-

стым уравнением Близнакова, основанным на уравнении адсорбции Ленгмюра. Однако это вступает в противоречие с самим принципом устройства аномально смешанных кристаллов, требующим латерального взаимодействия в адсорбционном примесном слое и двумерной кристаллизации примеси на поверхности растущего матричного кристалла.

Поэтому цель данной работы – детальное исследование влияния примеси на кинетику роста и микроморфологию поверхности аномально смешанных кристаллов $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы NH_4Cl выращивались в присутствии примеси MnCl_2 из водно-формамидных растворов в чашках Петри методом снижения температуры в диапазоне переохлаждений $\Delta t = 2-10^\circ\text{C}$. Концентрация примеси MnCl_2 в растворе варьировалась в интервале 0–69.97 г на 100 г растворителя. Массовое отношение вода–формамид в водно-формамидных смесях составило $\text{H}_2\text{O}:\text{CONH}_3 = 1:1$. Сложный растворитель использовался для подавления скелетного роста кристаллов NH_4Cl .

Концентрация марганца в кристаллах NH_4Cl определялась методом рентгенофлуоресцентного анализа, состав фазовых вrostков – монокристалльной дифрактометрией, эти результаты подробно изложены в [7]. Скорости роста граней куба кристаллов NH_4Cl измеряли в микрокристаллизационной кювете по методике, описанной в [20], в диапазоне температур насыщения $t_s = 31.5-35^\circ\text{C}$ для трех $\Delta t = 1, 3$ и 5°C . Для каждого

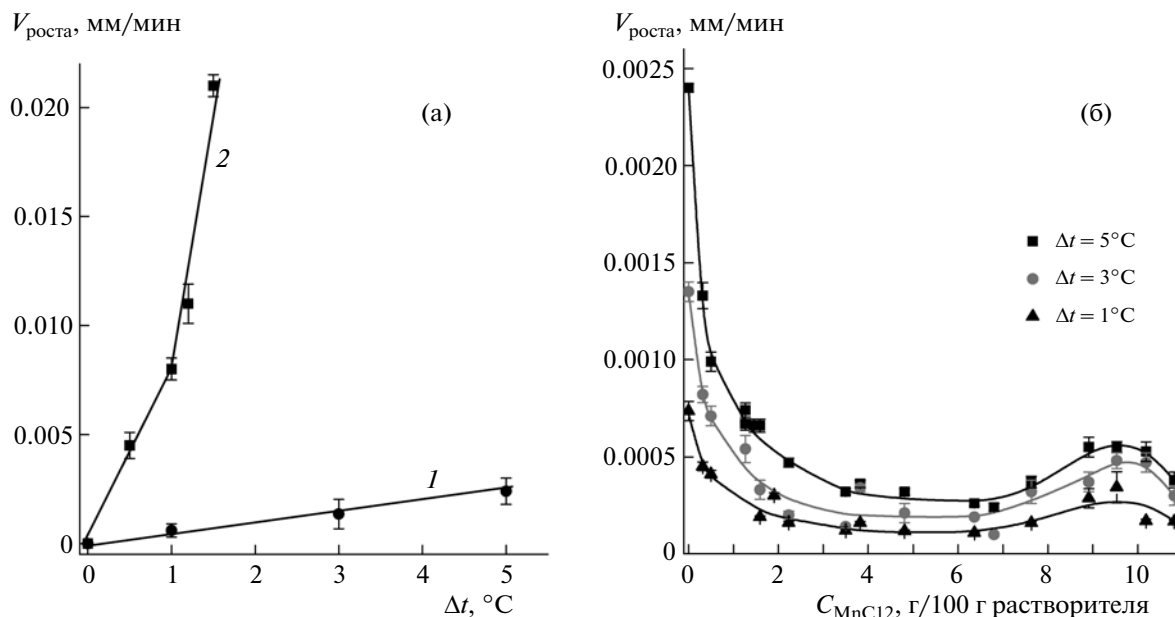


Рис. 1. Зависимости скорости роста грани куба кристалла NH_4Cl из а – водно-формамидного раствора (1 – наши данные) и водного раствора 2 – [26] при $t_s = 35^\circ\text{C}$, б – от концентрации примеси MnCl_2 (при разном Δt и $t_s = 31.5 - 35^\circ\text{C}$).

Δt скорость роста определялась по 3–6 промежуткам времени, составляющим не менее 10 мин и соответствующим приросту грани не менее 0.001 мм, и значения скоростей роста усреднялись. Среднеквадратичная ошибка средней скорости для одной затравки составляла не более 3%, реальный разброс скоростей роста разных затравок больше (8%) вследствие различной их дефектности.

Параллельно с измерением скоростей роста проводились наблюдения за микроморфологией растущих граней. Более детальное исследование поверхности кристаллов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводилось *in situ* при комнатной температуре $t = 18^\circ\text{C}$ в жидкостной ячейке АСМ в полуконтактном режиме съемки и *ex situ* – в контактном режиме на микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT) по стандартной методике [21]. Количественная оценка толщины ступеней роста, расстояний между ступенями и крутизны вициналей осуществлялась *ex situ*. Обработка данных проводилась в программе NOVA. Провести надежные измерения элементов рельефа поверхности кристаллов *in situ* в водно-формамидном растворе не удалось, можно было увидеть только движение макроступеней при росте, разрастание холмов роста и растворение поверхности путем образования ямок травления. Понижение растворимости NH_4Cl (за счет добавления в раствор HCl) позволило *ex situ* разрешить нанорельеф поверхности – эшелоны элементарных ступеней.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Кинетика кристаллизации. Согласно ранее проведенным исследованиям [22, 23], воздействие примесей тяжелых металлов на рост кристаллов NH_4Cl происходит на фоне сильного торможения их роста формамидом (рис. 1а). Примесь Mn вызывает дальнейшее, еще более сильное замедление роста кристаллов NH_4Cl (рис. 1б). При этом хорошо видно, что зависимость скоростей роста грани (100) кристалла $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$ от $\Delta t = 1 - 5^\circ\text{C}$ при малых концентрациях примеси в растворе более сильная, чем при больших концентрациях, т.е. примесь Mn резко снижает величину кинетического коэффициента. Общий вид зависимости скорости роста $V_{\text{роста}}$ грани куба кристалла NH_4Cl от концентрации примеси MnCl_2 не вполне обычен – график имеет сложную форму. Можно выделить два участка с разным поведением $V_{\text{роста}}$. Первый участок соответствует резкому уменьшению $V_{\text{роста}}$ с увеличением концентрации MnCl_2 в диапазоне 0–6 г/100 г растворителя. Этот участок подобен кинетическим кривым для других систем с аномальным изоморфизмом [10–19, 22, 23]. Второй участок характеризуется небольшим, но достоверным увеличением $V_{\text{роста}}$ при концентрациях MnCl_2 6–11 г/100 г растворителя с дальнейшим падением. Как было показано ранее [6, 7], при концентрации MnCl_2 в растворе порядка 6 г/100 г растворителя происходит смена фазового состава примесных вростков в NH_4Cl с $(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$. Это предполагает и смену состава

ва комплексов, адсорбирующихся на гранях (100) NH_4Cl , что, очевидно, и является причиной не-монотонности кинетических кривых.

Ход кинетической кривой на первом участке – крутое падение с последующим выполаживанием – предполагает действие адсорбирующихся примесей по механизму Близнакова–Чернова, т.е. отравление изломов на ступенях. В этом случае скорость движения ступени

$$V = V_0 - (V_0 - V_\infty)\theta, \quad (1)$$

где θ – степень покрытия изломов примесью, V_0 и V_∞ – скорости движения ступени в отсутствие примеси (концентрация примеси в растворе $C_i = 0$) и при достаточно большой ее концентрации, соответствующей полному отравлению изломов $\theta = 1$.

Если частицы примеси не взаимодействуют друг с другом, то процесс адсорбции примеси описывается изотермой адсорбции Ленгмюра, согласно которой доля изломов на ступени, закрытых примесью, равна

$$\theta = C_i / (A + C_i), \quad (2)$$

$$\text{или } \theta = k_L C_i / (1 + k_L C_i), \quad (3)$$

где постоянная $A \sim \exp(-\varepsilon_{is}/kT)$, ε_{is} – энергия адсорбции примеси, а константа адсорбции $k_L = 1/A$.

Комбинируя (1) и (2), (3), получим, что график зависимости скорости роста от концентрации примеси должен спрямляться в так называемых близнаковских координатах $1/(V_0 - V) - 1/C_i$ [24]:

$$1/(V_0 - V) = 1/(V_0 - V_\infty) + A/((V_0 - V_\infty)C_i). \quad (4)$$

Коэффициент при втором члене в данном уравнении определяет наклон прямой: $A/(V_0 - V_\infty) = \text{const}$. Значения θ находим из уравнения (1):

$$\theta = (V_0 - V)/(V_0 - V_\infty). \quad (5)$$

Действительно, как было показано в [22, 23], кинетические кривые для аналогичной системы $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CuCl}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CONH}_3$ хорошо спрямляются в $1/(V_0 - V) - 1/C_i$ координатах.

Для системы с примесью Mn спрямление кинетических данных в этих же координатах также удовлетворительно выполняется, за исключением области с большими концентрациями Mn, где скорость роста несколько увеличивается при увеличении концентрации примеси (второй участок кинетической кривой).

Уравнение Ленгмюра описывает локализованную мономолекулярную адсорбцию на однородной поверхности, которая не осложнена взаимодействием адсорбированных компонентов между собой. Для данных систем это очень важное предположение, как говорилось выше, заведомо оказывается неверным, так как по рентгеновским

данным [23, 7] примесь образует ориентированные вроски самостоятельных фаз. Это подразумевает, по меньшей мере, латеральное взаимодействие адсорбированных частиц примеси. Для учета такого взаимодействия используется уравнение Фаулера–Гуггенгейма [25, 26]:

$$C_i = [\theta k_{2F} / (1 - \theta)] \exp[-k_{1F}\theta / RT], \quad (6)$$

где член в квадратных скобках – запись уравнения Ленгмюра, а константа k_{1F} в показателе экспоненты характеризует межмолекулярное взаимодействие адсорбат–адсорбат в монослое, а константа k_{2F} взаимодействие адсорбат–адсорбат и соответствует константе k_L в уравнении Ленгмюра.

Проверить применимость этого уравнения для описания кинетических данных путем их спрямления в подходящих координатах (как это делалось для уравнения Ленгмюра) не удастся. Поэтому использовалось численное моделирование (прямая подгонка) теоретической зависимости к экспериментальным данным путем варьирования констант в этой зависимости. За основу бралась модель Близнакова–Чернова $V = V_0(1 - \theta) + V_\infty\theta$, но для зависимости степени покрытия точек роста θ от концентрации примеси в растворе принималось уравнение Фаулера–Гуггенгейма. Варьируемыми константами являлись k_{1F} , k_{2F} и V_∞ (последняя могла быть и меньше экспериментально достигнутого значения). При этом предполагалось, что V_∞ , т.е. скорость присоединения своих частиц к отравленным примесью точкам роста, не зависит от степени покрытия θ (что неверно и является приближением).

На рис. 2 приведены результаты моделирования в соответствии с уравнениями адсорбции Ленгмюра и Фаулера–Гуггенгейма для первого участка кинетической кривой системы с примесью Mn. Наилучшее соответствие с экспериментом наблюдается в первом случае при $k_L = 0.42$, а во втором – при $k_{1F} = 0.17$ и $k_{2F} = 0.5$.

Для сравнения было проведено моделирование кинетических кривых для систем с аномальным изоморфизмом $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CuCl}_2$, $\text{KCl}-\text{CuCl}_2$, $\text{KCl}-\text{PbCl}_2$, $\text{KCl}-\text{CoCl}_2$, $\text{KCl}-[\text{K}_4(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с использованием литературных данных. Как говорилось выше, все эти системы характеризуются кинетикой по механизму Близнакова и имеют кинетические кривые, подобные таковой на рис. 2. Результаты приведены в таблице. Как видно, коэффициенты k_L и k_{2F} близки и уменьшаются с уменьшением концентрации примеси в растворе, соответствующей $C_i(V_\infty)$, т.е. полному отравлению изломов.

Таким образом, все кривые с резким спадом скоростей роста могут быть приближенно описаны с использованием изотерм адсорбции и Ленг-

мюра, и Фаулера–Гуггенгейма (рис. 2). Это не удивительно, поскольку при определенном соотношении констант k_{1F} и k_{2F} изотерма Фаулера–Гуггенгейма отличается от изотермы Лэнгмюра только в области очень малых концентраций примеси [28, 29]. Следовательно, указанное противоречие между кажущимся соответствием экспериментальных данных Ленгмюровской адсорбции и гетерофазным захватом примеси снимается.

Второй участок зависимости кинетической кривой для концентраций MnCl_2 6–11 г/100 г растворителя характеризуется слабым повышением скорости роста (рис. 1б), что не объясняется в рамках классических механизмов действия примесей и, очевидно, связано именно со сменой фазы примеси, т.е. захватом марганец-формамидного соединения $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_2$ вместо двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7]. Захват другой фазы свидетельствует об изменении состава комплексов в растворе, которые имеют другие константы адсорбции. Это и приводит к изменению кинетики роста.

Для оценки энергии активации присоединения частиц на отравленной поверхности роста использовали кинетические данные, полученные при несколько различных температурах роста (28, 31 и 36°C). Расчеты по уравнению Аррениуса $V = V_{\text{вхр}} \exp(-E_a/RT)$ показали, что минимальная энергия активации $E_a = 93.9$ кДж/моль присоединения частиц наблюдается в системе без примеси MnCl_2 (напомним, что формамид существенно тормозит рост граней (100) NH_4Cl , это и дает значительную величину энергии активации). Небольшое количество примеси MnCl_2 (1.3–1.5 г) приводит к резкому увеличению энергии активации $E_a = 220.8$ кДж/моль, а дальнейшее увеличение концентрации примеси (6.36–10.81 г) приводит опять к снижению энергии активации присоединения частиц $E_a = 114.0$ кДж/моль, что можно связать с изменением состава адсорбирующихся комплексов. Хотя температурные интервалы, использовавшиеся для расчета, невелики, и полу-

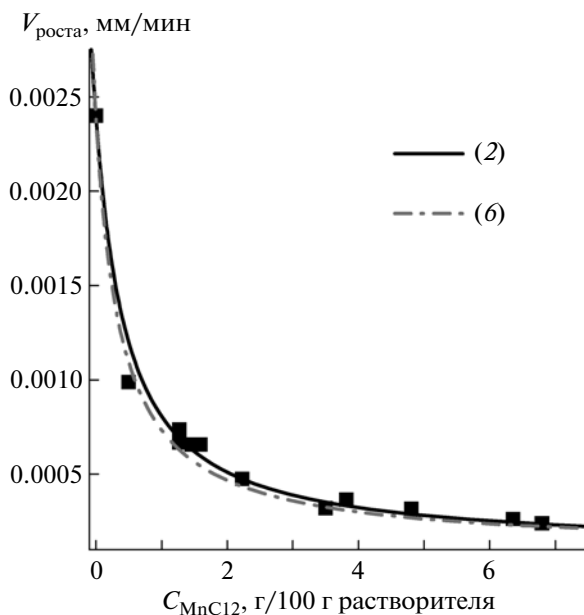


Рис. 2. Аппроксимация зависимости скорости роста грани куба кристалла NH_4Cl от концентрации примеси MnCl_2 уравнением Близнова–Чернова (1) с использованием изотерм адсорбции Ленгмюра (2) и Фаулера–Гуггенгейма (6) в диапазоне $C_i = 0$ –8 г/100 г растворителя при $\Delta t = 5^\circ\text{C}$.

ченные значения энергий активации следует рассматривать как оценочные, они вполне разумны как по абсолютным величинам, так и по характеру изменения в зависимости от содержания примеси в растворе. Близость значений энергии активации в системе без примеси и с максимальным содержанием примеси, возможно, связана с близостью химических и структурных параметров формамида и марганец-формамидного соединения. Тем не менее барьер присоединения частиц минимальный в системе без примесей двухвалентных металлов.

Микроморфология растущих граней. Исследование растущей поверхности кристалла NH_4Cl в отсутствие примеси MnCl_2 в растворе и в присут-

Вычисленные значения констант адсорбции

Система	Δt , °C	$C_i(V_\infty)$, г/100 г растворителя	k_L	k_{2F}	k_{1F}	Литература
$\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1	105.9	0.9	0.9	0.15	[27]
$\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	2.5	105.9	0.5	0.5	0.1	настоящая работа
$\text{NH}_4\text{Cl}-\text{MnCl}_2$	5	6.8	0.42	0.5	0.17	
$\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CuCl}_2$	5	2.3	0.042	0.12	1.2	[23]
$\text{KCl}-[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3.4	0.3	0.003	0.005	0.1	[15]
$\text{KCl}-\text{CuCl}_2$	0.9	0.34	0.007	0.009	0.01	[16, 17]
$\text{KCl}-\text{CoCl}_2$	1.5	0.23	0.001	0.001	0.5	
$\text{KCl}-\text{PbCl}_2$	1.5	0.054	0.0003	0.001	1	



Рис. 3. Морфология грани куба NH_4Cl в растворе с примесью формамида – фото *in situ* в микрокристаллизационной кювете, $\Delta t = 5^\circ\text{C}$.

ствии ее при разных концентрациях (1.7, 3.5, 6.8, 10.5, 22.5 г/100 г растворителя) показало, что изменение микроморфологии грани контролируется главным образом концентрацией примеси Mn в растворе и в меньшей степени пересыщением. Наблюдения в микрокристаллизационной кювете проводились при $t_s \sim 32\text{--}35^\circ\text{C}$, в интервале переохлаждений $\Delta t = 1\text{--}7^\circ\text{C}$, на затравках размером 20×25 мм.

В отсутствие примеси MnCl_2 , но в присутствии органической примеси формамида слои роста имеют гладкие, округлые очертания, слабая анизотропия проявляется лишь при утолщении сло-

ев. Увеличение Δt приводит к появлению грубой изрезанности слоев роста (рис. 3). Направление движения слоев – от краев к центру кристалла, т.е. диффузионное сопротивление росту достаточно велико, несмотря на тормозящее действие формамида. Таким образом, формирование макрослоев связано в данном случае с падением пересыщения к центру грани и является начальной стадией скелетного роста (на рис. 3 виден провал в центре грани).

При небольших концентрациях примеси MnCl_2 рост поверхности кристалла NH_4Cl осуществляется за счет разрастания толстых округлых слоев (рис. 4а), формирующих плоские аксессуары роста. При высоких концентрациях примеси (от 6 г/100 г растворителя) наряду с плоскими аксессуарами появляются холмики роста с острыми вершинами, также имеющие округлые очертания. При максимальной концентрации примеси в растворе рост грани осуществляется исключительно за счет холмиков с острыми вершинами (рис. 4б) и микроморфология поверхности (100) кристалла NH_4Cl остается практически одинаковой при разных Δt . Увеличение Δt ведет лишь к более бурному росту аксессуаров и, как следствие, более грубому рельефу поверхности.

Растворение кристаллов по морфологии обратно росту. Если кристалл рос плоскими аксессуарами, то при растворении тоже образуются плоскодонные ямки, если рост идет на островершинных холмиках, то при растворении на этих местах возникают остродонные ямки. Эти результаты свидетельствуют об образовании плоских

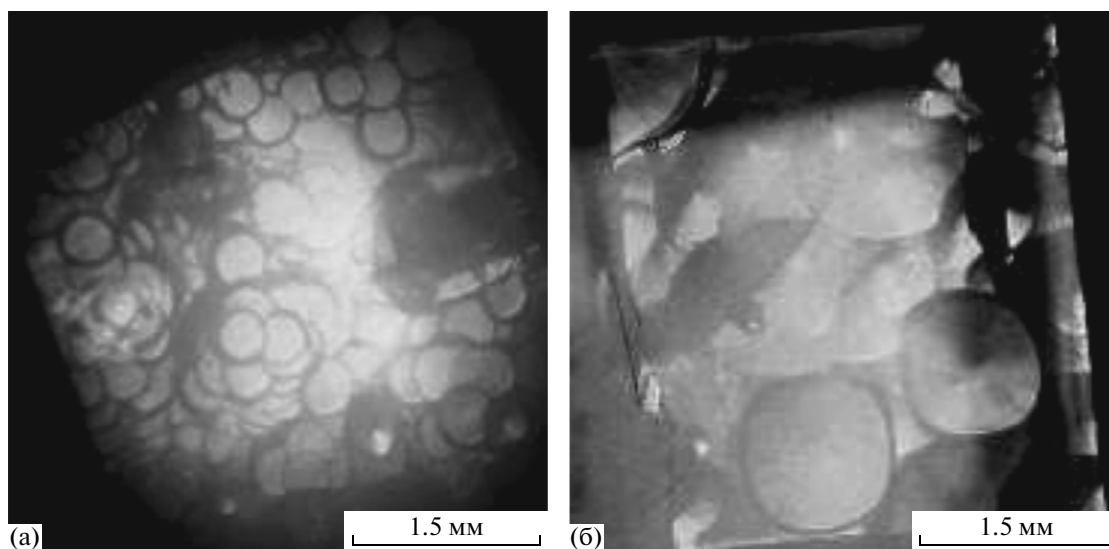


Рис. 4. Изменение микроморфологии грани куба в зависимости от содержания примеси в растворе (а, б – концентрация примеси MnCl_2 3.5, и 10.8 г/100 г растворителя соответственно, фото *in situ* в микрокристаллизационной кювете, $\Delta t = 1\text{--}3^\circ\text{C}$).

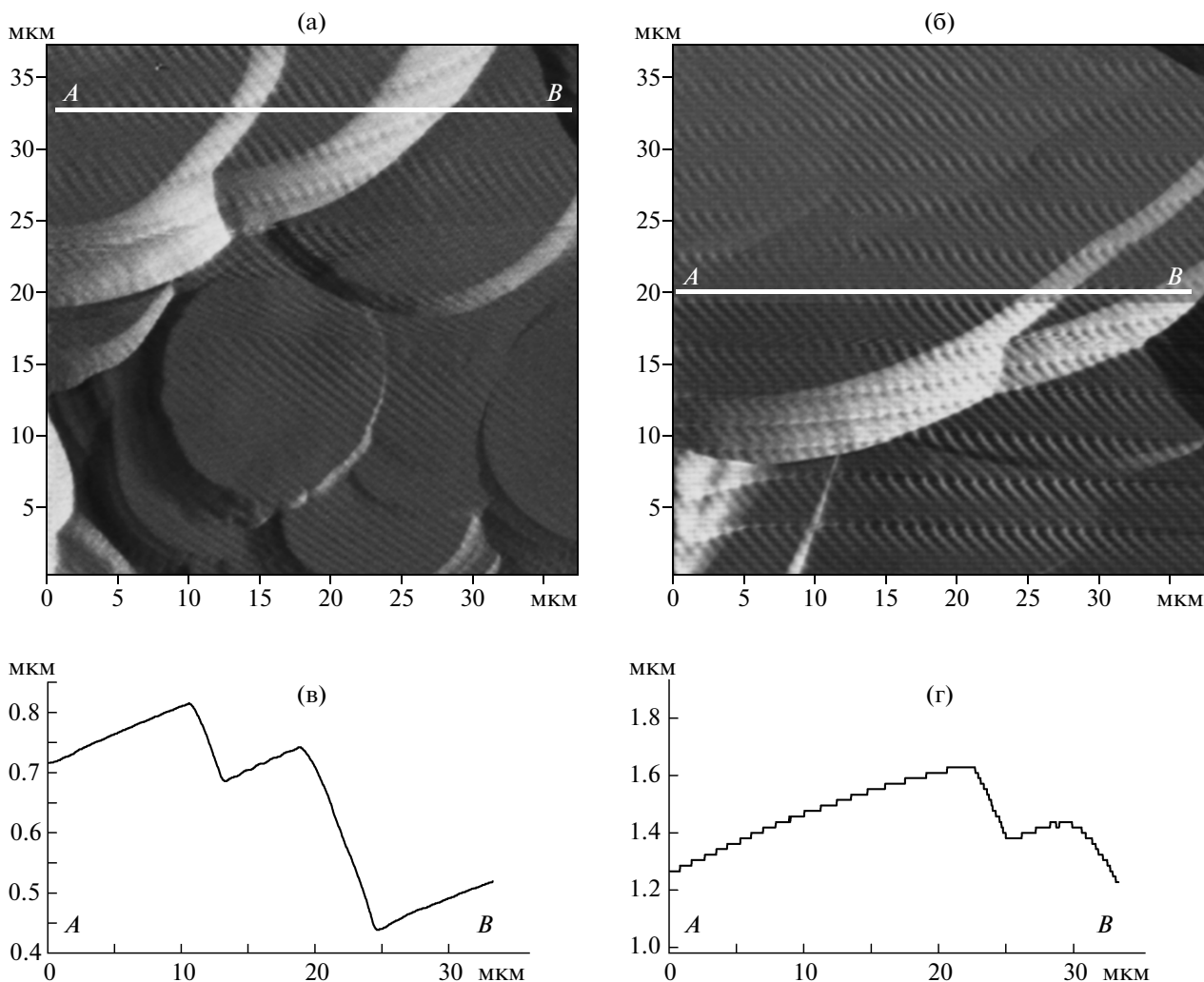


Рис. 5. Эволюция микроморфологии растущей поверхности кристалла NH_4Cl при малой концентрации примеси MnCl_2 , $\Delta t = 6^\circ\text{C}$ (АСМ в полуконтактном режиме); а, б – через 18 мин; в, г – соответствующие им профили поверхности по линии АВ.

аксессуарий роста и островершинных холмиков на выходах дислокаций.

Плотность центров роста (количество центров на 1 мм^2 исследуемой поверхности кристалла при примерно одинаковом времени роста (20–30 мин)) при всех Δt немонотонно изменяется с увеличением концентрации примеси Mn^{2+} в растворе, проходя через максимум при $C_i = 4.5$ и резко падая при $C_i = 6.5 \text{ г/100 г}$ растворителя.

Как было показано выше, при этой же концентрации примеси в растворе меняется и кинетика роста кристалла, а согласно рентгеновским данным – и состав примесной фазы, захватываемой кристаллами NH_4Cl [7, 22, 23]. Таким образом, очевидно, что эффекты возрастания скорости роста, изменения формы аксессуарий роста и падения их плотности при увеличении концентрации MnCl_2 в растворе выше 6.5 г/100 г растворителя

связаны между собой и вызваны изменением состава адсорбирующихся комплексов примеси.

Более тонкие детали микроморфологии грани растущего кристалла NH_4Cl выявляет АСМ. На рис. 5 показаны элементы микроморфологии растущей поверхности при малых концентрациях MnCl_2 в растворе (1.7 г/100 г растворителя) – это плоские округлые аксессуарии роста, диаметр которых составляет $6\text{--}16 \text{ мкм}$, а высота их торцов $120\text{--}240 \text{ нм}$. Плоские аксессуарии в действительности слабо выпуклы, склоны их имеют угол наклона всего 0.2° , что соответствует расстоянию между элементарными ступенями порядка 100 нм . АСМ разрешает на поверхности аксессуарий ступени с расстоянием $0.5\text{--}1.0 \text{ мкм}$ (плотность ступеней $1\text{--}2$ на 1 мкм), т.е. высота их на порядок больше, чем элементарных ступеней. Отсюда суммарный вектор Бюргерса дислокационных источников $m \geq 10$ элементарных слоев.

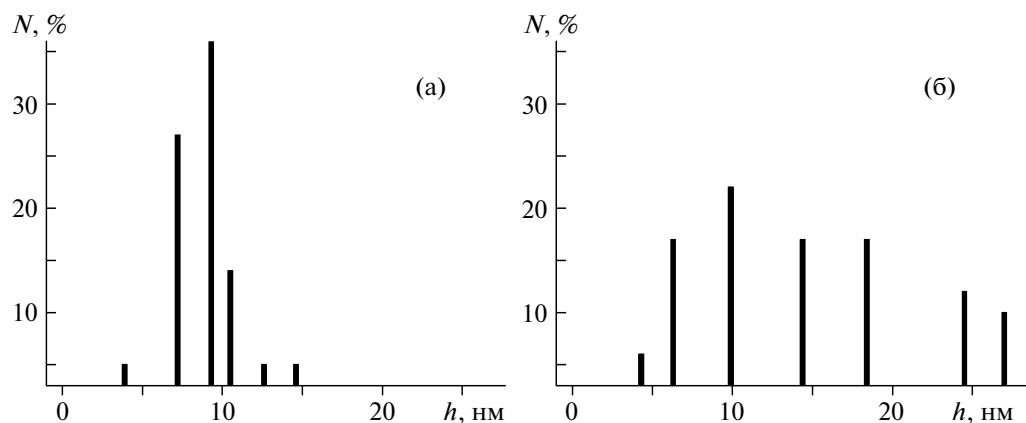


Рис. 6. Изменение распределения высот микроступеней со временем: $\tau = 0$ (а), 36 мин (б). Условия – рис. 5.

По мере разрастания происходит утолщение торца плоского аксессуория с одновременным увеличением его наклона и замедлением роста. Более высокая скорость движения тонкого торца по сравнению с толстым хорошо видна на рис. 5, что подтверждают профили AB через поверхность грани. Средняя скорость расширения плоских аксессуарий (0.83 мкм/мин) сопоставима со скоростью нормального роста грани. Средняя высота микроступеней на поверхности плоских аксессуарий со временем также возрастает, а распределение их по высотам расплывается (рис. 6). Картина, представленная на рисунке, подобна эволю-

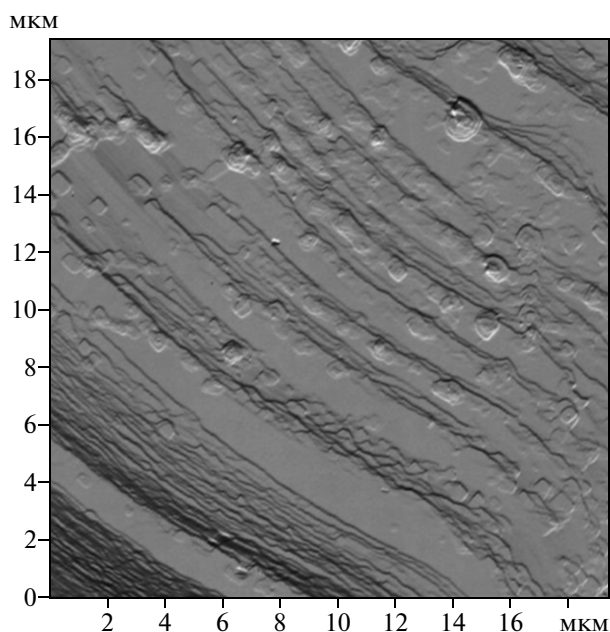


Рис. 7. Наноморфология поверхности кристалла NH_4Cl – эшелоны “элементарных” ступеней. Концентрация MnCl_2 8.91 г/100 г растворителя, $\Delta t = 8^\circ\text{C}$ (АСМ, полуконтактный режим съемки).

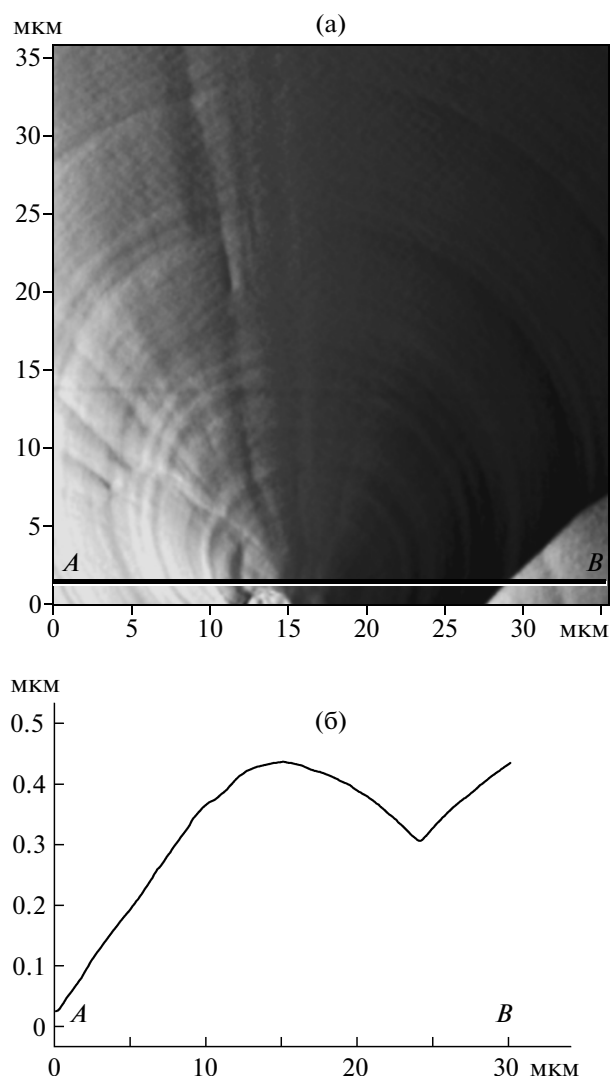


Рис. 8. Микроморфология растущей поверхности кристалла NH_4Cl при концентрации MnCl_2 10.8 г/100 г растворителя (а) и профиль через вершину холмика роста по линии AB (б), $\Delta t = 6^\circ\text{C}$ (АСМ, полуконтактный режим съемки).

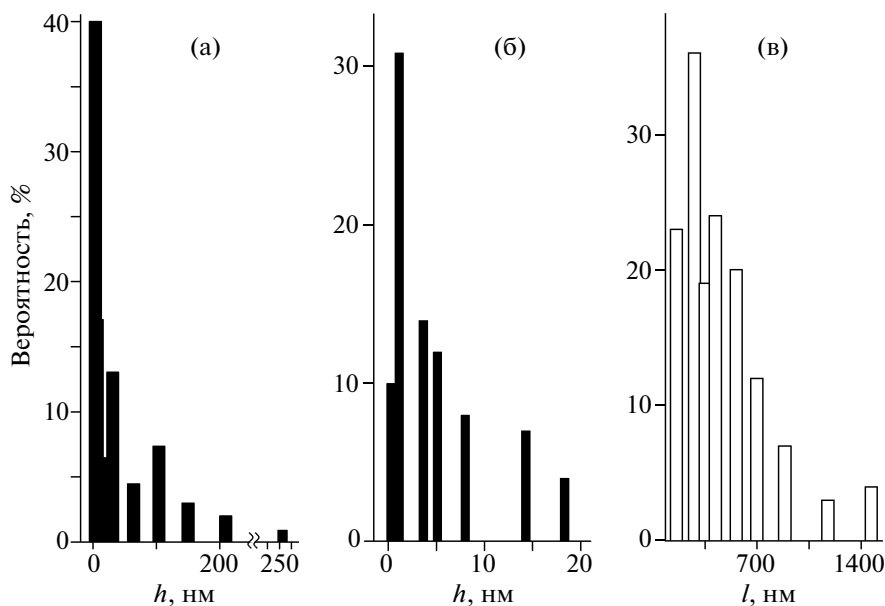


Рис. 9. Объединенные гистограммы частоты встречаемости высот ступеней (а – общая, б – детальная) и расстояний между ними (в) для островершинных холмиков роста (по пяти холмикам), концентрация MnCl_2 10.8 г/100 г растворителя, $\Delta t = 6^\circ\text{C}$.

ции распределения ступеней по высоте при электрокристаллизации серебра [27] и объясняется коалесценцией низких ступеней вследствие их более высокой скорости движения.

Данные АСМ позволяют выделить три масштаба толщин слоев роста – микро-, нано- и “элементарные” слои (200–300, 1.31–9.8 и 0.38–0.93 нм соответственно). “Элементарные” слои, выявленные при использовании “замедлителя роста” HCl , по толщине сопоставимы с размерами элементарной ячейки NH_4Cl ($a = 0.3878$ нм). “Элементарные” слои собираются в эшелоны ступеней (рис. 7) с шириной террас между ними порядка 1 мкм.

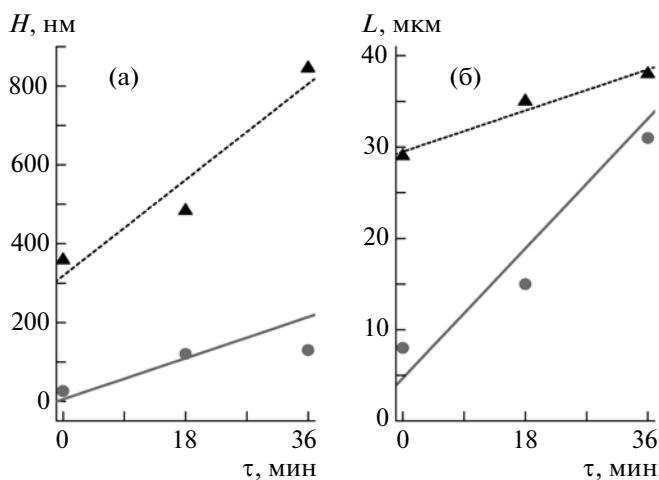


Рис. 10. Увеличение высоты (а) и ширины основания (б) островершинного холмика со временем.

Островершинные холмики роста (рис. 8) характеризуются широким спектром высот ступеней (рис. 9) от 0.31 до 500 нм и более, частота встречаемости низких ступеней существенно выше, чем “высоких” ступеней (9–30 нм) и макроступеней (более 100 нм). Крутизна склонов холмиков составляет в среднем от 0.9° до 2.9° . Высоты холмиков составляют сотни нанометров (от 75 до 800 нм). При этом наблюдается вытеснение мелких холмиков более крупными, высота и ширина основания которых со временем возрастают (рис. 10).

Островершинные холмики часто асимметричны (рис. 8б), а скорость движения ступеней со стороны пологого склона может быть в 2 раза больше, чем со стороны крутого. Это в определенной степени аналогично движению торцов плоских аксессуаров – низкие торцы перемещаются быстрее высоких.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании предыдущих рентгеновских исследований кристаллов $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$ [6, 7] можно утверждать, что увеличение концентрации примеси MnCl_2 в растворе более 6 г/100 г растворителя приводит к изменению фазового состава примесных востков с $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$, а значит – и состава примесных комплексов, адсорбирующихся на гранях $\{100\}$. Это в свою очередь приводит к изменению кинетики роста и микроморфологии растущей поверхности в довольно узком интервале концентраций при-

меси, “скачком”. Совместное использование кинетических и микроморфологических данных позволяет, исходя из теории дислокационного роста [28–30], оценить параметры элементарных процессов роста по обе стороны этой концентрационной границы.

Скорость движения ступеней роста (в расчете на элементарные ступени) $v = V/p = dV/a$, где p – крутизна склона холмика роста, d – расстояние между ступенями, V – скорость нормального роста грани, a – параметр элементарной ячейки NH_4Cl (высота элементарной ступени на грани {100}). Для малых и больших концентраций примеси (1.7 и 10.6 г MnCl_2 на 100 г растворителя) и $\Delta t = 5^\circ\text{C}$ (относительное пересыщение $\sigma = 8 \times 10^{-2}$) средние наклоны вициналей составляют 0.2° и 2.0° соответственно. Тогда по данным рис. 16 скорости движения ступеней равны 3×10^{-6} и 2×10^{-7} м/с. Это дает возможность оценить кинетические коэффициенты $\beta = v/(\omega C_s \sigma)$ [29], где $\omega \sim 6 \times 10^{-29} \text{ м}^{-3}$ – удельный объем частицы в кристалле, $C_s \sim 3 \times 10^{27} \text{ м}^{-3}$ – концентрация насыщенного раствора. Отсюда оценки β для малой и большой концентраций примеси MnCl_2 в растворе – 2.0×10^{-4} и 1.3×10^{-5} м/с.

Таким образом, кинетические коэффициенты присоединения частиц к ступеням различаются на порядок, хотя скорости нормального роста для данных концентраций примеси близки (рис. 16). Последнее обеспечивается разницей (опять же на порядок) плотностей элементарных ступеней, что следует из резко различной крутизны склонов акцессорий роста, фиксируемой даже визуально (“плоские” акцессории и островершинные холмики).

Падение β в узком интервале концентраций примеси вполне может быть объяснено возрастанием прочности адсорбции примеси при изменении состава адсорбирующихся комплексов (адсорбция $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ на поверхности {100} NH_4Cl , уже модифицированной адсорбцией формамида). Резкое падение расстояния между ступенями d (в расчете на элементарные ступени) вряд ли может быть вызвано столь же резким (на порядок) возрастанием мощности дислокационных источников. Более реальная причина – уменьшение краевой энергии ступеней η за счет адсорбции марганец-формамидных комплексов на торцах ступеней. Соответственно уменьшается и величина $d \sim 19\omega\eta/(akt\sigma)$. К сожалению, для сложных центров роста в выражение для расстояния между ступенями $d = (19\omega\eta/(akt\sigma) + L)1/m$ входят такие не определяемые в нашем эксперименте величины, как суммарный вектор Бюргерса m и периметр L центра роста. Приняв $m = 10$ и $L = 10^{-7}$ м, получим очень грубые оценки $\eta \sim 10^{-10}$ и 10^{-11} Дж/м для плоских и островершинных ак-

цессорий роста соответственно. Пропорциональность η и β предполагается правилом Вульфа [29] (хотя имеются данные в пользу обратного соотношения этих величин [30]). Наблюдающееся небольшое увеличение скорости нормального роста и уменьшение эффективной энергии активации роста при переходе через граничную концентрацию ~ 6 г $\text{MnCl}_2/100$ г растворителя в рамках этой гипотезы объясняется несколько более сильным падением η по сравнению с β .

ВЫВОДЫ

Кинетика роста граней {100} гетерофазных кристаллов $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}$ в системе $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{MnCl}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CONH}_3$ может быть описана в рамках модели Близнакова, но с использованием изотермы адсорбции Фаулера–Гугенгейма, учитывающей латеральное взаимодействие адсорбированных частиц. Такое описание не противоречит аномально изоморфному захвату примеси Mn кристаллами NH_4Cl , фиксируемому РФА.

Изменение фазового состава примесных вrostков в кристаллах $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}$ с $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ при увеличении концентрации MnCl_2 более 6 г/100 г растворителя сопровождается появлением локального максимума на кинетической кривой. Одновременно меняется форма дислокационных центров роста с плоской на коническую.

При переходе через граничную концентрацию MnCl_2 в растворе резко меняется характер элементарных процессов роста – на порядок падают расстояния между элементарными ступенями, а также оценочные значения кинетического коэффициента и краевой энергии ступеней. В качестве причины этих эффектов предполагается изменение состава примесных комплексов, адсорбирующихся на гранях {100} кристаллов NH_4Cl .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-05-00881-а) и при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (проект № МК-442.2009.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Франк-Каменецкий В.А. Природа структурных примесей и включений в минералах. Л.: Наука, 1964. 239 с.
2. Звягин Б.Б., Романов Е.Г. // Структурная кристаллография / Под ред. Вайнштейна Б.К. М.: Наука, 1992. С. 114.
3. Ferraris G., Khomyakov A.P., Belluso E., Soboleva S.V. // Eur. J. Mineral. 1998. V. 10. № 5. P. 865.
4. Veblen D.R. // Rev. Mineral. 1992. V. 27. P. 181.

5. *Kahr B., Gurney R.W.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 893.
6. *Пьянкова Л.А., Бочаров С.Н., Штукенберг А.Г. и др.* // Тез. сем. “Минералогическая интервенция в микро- и наномир”, Сыктывкар, 2009. С. 482.
7. *Пьянкова Л.А., Бочаров С.Н., Штукенберг А.Г. и др.* // Вестн. СПбГУ. 2011. Сер. 7. № 1. С. 45.
8. *Kleber W.* // Z. Phys. Chem. 1959. B. 212. H. 3–4. S. 222.
9. *Pastero L., Aquilano D.* // Cryst. Growth Design. 2008. V. 8. № 9. P. 3451.
10. *Kleber W.* // Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. 1965. B. 10. H. 1–4. S. 52.
11. *Драганова Д.* // Ежегодник Софийского университета, хим. ф-т. 1965. Т. 60. С. 169.
12. *Драганова Д.* // Тез. докл. VI Междунар. конф. по росту кристаллов, Москва, 1980. С. 49.
13. *Франке В.Д., Пунин Ю.О., Котельникова Е.Н. и др.* // Получение и анализ чистых веществ: Межвуз. сб. ГГУ, 1987. С. 48.
14. *Платонова Н.В., Пунин Ю.О., Франке В.Д., Котельникова Е.Н.* // Журн. структур. химии. 1994. Т. 34. № 5. С. 70.
15. *Steinike U.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1962. B. 317. № 6. S. 186.
16. *Steinike U.* // Kristall Technik. 1966. B. 1. H. 2. S. 285.
17. *Steinike U.* // Kristall Technik. 1971. B. 6. H. 1. S. 17.
18. *Hähnert M., Kleber W.* // Kolloidn. Zh. 1959. B. 162. S. 36.
19. *Al-Jibbouri S., Ulrich J.* // Cryst. Res. Technol. 2001. V. 36. № 12. P. 1365.
20. *Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин Ю.О., Касаткин А.П.* Выращивание кристаллов из растворов. Л.: Недра, 1983. 200 с.
21. *Cohen Samuel H., Lightbody Marcia L.* Atomic Force Microscopy / Scanning Tunneling Microscopy 3, New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. 294 с.
22. *Франке В.Д., Пунин Ю.О., Платонова Н.В.* // Вестн. СПбГУ. 2003. Сер. 7. № 2. С. 16.
23. *Франке В.Д., Пунин Ю.О., Пьянкова Л.А.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. №1. С. 80.
24. Современная кристаллография. М.: Наука, 1980. Т. 3. 408 с.
25. *Де Бур Я.* Динамический характер адсорбции. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 290 с.
26. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
27. *Punin Yu. O., Franke V.D.* // Cryst. Res. Technol. 1998. V. 33. № 3. P. 449.
28. *Чернов А.А.* // УФН. 1961. Т. 73. Вып. 2. С. 279.
29. *Чернов А.А., Рашкович Л.Н., Смольский И.Л. и др.* // Рост кристаллов. М.: Наука, 1986. Т. 15. С. 43.
30. *Рашкович Л.Н., Шекунов Б.Ю.* // Рост кристаллов. М.: Наука, 1990. Т. 18. С. 124.