

## ДВУМЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА РЕГЕНЕРАЦИОННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ

© 2012 г. В. Г. Томас<sup>1</sup>, П. Н. Гаврюшкин<sup>1, 2</sup>, Д. А. Фурсенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск  
E-mail: vithomas@yandex.ru

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Поступила в редакцию 03.02.2011 г.

Предложена физическая модель, описывающая рост плоских поверхностей кристаллов, не параллельных ни одной возможной грани (регенерационных поверхностей). Согласно модели, изменение скорости роста регенерационной поверхности в ходе ее эволюции и уменьшение количества субиндивидов, слагающих фронт роста, можно объяснить реализацией двух видов геометрического отбора: в пределах каждого субиндивида, выражающийся в поглощении быстрорастущих граней медленно растущими; между субиндивидами приводящий к поглощению одних субиндивидов другими. Численное моделирование роста регенерационной поверхности (30.30.19) кристаллов алюмокалиевых квасцов показало количественное соответствие модели результатам экспериментов.

### ВВЕДЕНИЕ

Как известно, при росте кристаллов из растворов фронт роста поверхности, не параллельной ни одной из возможных граней (регенерационной поверхности), является макроскопически шероховатым. При помещении в ростовую среду такая поверхность покрывается большим количеством близких по размеру пирамидок или ступеней, ограненных мелкими гранями. Дальнейшая эволюция регенерационной поверхности описана во многих работах, например в [1] пирамидки (ступени) становятся более крупными, а набор простых форм, представленных в их огранке, более бедным. Как правило, описанное изменение морфологии такой поверхности сопровождается снижением скорости продвижения ее фронта. Хотя подобная эволюция регенерационных ростовых поверхностей, растущих из водных растворов, описана давно [2], причины ее остаются неясны. Так, в [1] отмечается, что внешне картина изменения формы поверхности в процессе роста напоминает геометрический отбор, имеющий место при росте друзовых агрегатов. Движущие силы такого отбора нечетко выражены, поскольку все участки растущей поверхности монокристалла имеют одинаковую ориентировку.

Разделяя точку зрения автора [1], что описанная эволюция упомянутых поверхностей является следствием геометрического отбора, в настоящей работе изложено другое виденье движущих сил этого процесса.

Терминология в области регенерации кристаллов еще окончательно не сложилась, поэтому определим термины, которые будут использо-

ваться в этой работе. Они полностью совпадают с приведенными в [3].

– Регенерационная поверхность – любая поверхность, ориентировка которой не соответствует ни одной из возможных при данных условиях граней кристалла. В процессе роста такие поверхности приобретают ступенчатый или пилообразный характер.

– Субиндивид – единичный выпуклый участок регенерационной поверхности.

– Фронт роста регенерационной поверхности – огибающая, проходящая через вершины субиндивидов.

– Микрогрань – грань субиндивида на регенерационной поверхности.

– Макрогрань – грань полиэдрического кристалла.

*Постановка задачи и предыдущие результаты.* Цель настоящей работы – построение модели геометрического отбора в ходе роста регенерационной поверхности, адекватно отражающей широко известные экспериментальные факты [1, 2].

– Набор простых форм, представленных в огранке субиндивидов, по мере эволюции поверхности уменьшается.

– В ходе роста средний размер субиндивида увеличивается за счет поглощения одними субиндивидами других.

– Морфологическая эволюция регенерационной поверхности сопровождается изменением ее скорости роста.

Соответствие модели реальным процессам роста регенерационных поверхностей проверяется путем сопоставления результатов численного моделирования с данными экспериментальных на-

блюдений за ростом регенерационных направлений. Данный подход является традиционным при решении так называемых «геометрических задач» роста кристаллов [4], к которым относится и обсуждаемая проблема. Поскольку 3D-анализ такого типа задач сопряжен с рядом трудностей [5], ограничимся двумерным рассмотрением. В качестве отправной точки для построения модели используем результаты [3], согласно которым удовлетворительного соответствия модели и эксперимента можно добиться, исходя из допущений:

- в заданной зоне участок регенерационной поверхности образован ступенями граней, окружающими этот участок;

- скорости роста микрограней регенерационной поверхности равны скоростям роста параллельных им макрограней кристалла;

- влиянием диффузии можно пренебречь.

Полученное в [3] выражение для скорости продвижения фронта роста регенерационной поверхности ( $V$ ), скоростей роста макрограней  $A$  и  $B$  ( $V_A$  и  $V_B$  соответственно), угла  $\alpha$  между нормалью к этим граням и угла  $\beta$  между нормалью к фронту роста регенерационной поверхности и грани  $A$ :

$$V = \frac{V_A \sin(\alpha - \beta) + V_B \sin \beta}{\sin \alpha}, \quad (1)$$

будет использоваться в настоящей работе.

Обсуждая возможные подходы к разработке модели, представим плоскую регенерационную поверхность, покрытую центрами роста – местами появления будущих субиндивидов. Если все центры роста одинаковы, то уменьшения количества субиндивидов по мере роста регенерационной поверхности (без учета влияния симметрии ростовой среды и возможных флуктуаций на фронте роста) не произойдет, т.е. в разрабатываемую модель необходимо внести некоторые различия исходных центров роста на плоской регенерационной поверхности.

Простой пример внесения такого типа различий можно видеть в [6]. Здесь гониометрически определен набор простых форм, наблюдающихся в огранке субиндивидов регенерационных поверхностей (332), (441) кристалла алюмокалиевых квасцов (АКК) на самых ранних этапах роста этой поверхности, и сделано предположение, что в самый начальный момент центры роста ограняются случайной парой микрограней из экспериментально наблюдаемого набора. Ограничение, накладываемое на каждую пару, – микрограни в пределах пары должны иметь противоположные по знаку углы наклона к плоскости исходной затравки, не превосходящие по модулю  $45^\circ$ . В дальнейшем все построенные таким образом микрограни перемещаются со скоростями, равными экспериментально определенным скоростям роста макрограней простых форм.

Численное моделирование по этой модели показало ее качественное соответствие реальному эксперименту по росту регенерационных поверхностей АКК из водного раствора. Но количественного соответствия достичь не удалось: во-первых, временные масштабы процесса в численном и в реальном эксперименте различаются на порядок. Во-вторых, не ясно, почему из набора возможных микрограней исключаются грани, наклоненные к регенерационной поверхности круче  $45^\circ$ .

Желание улучшить эту модель лишения перечисленных недостатков – побудительный мотив настоящей работы.

## МЕТОДИКА РОСТОВОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

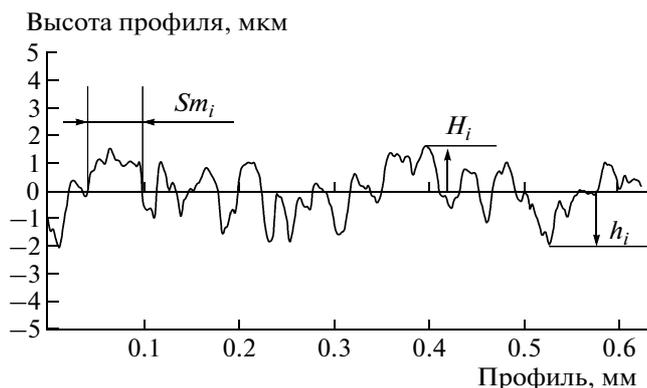
В качестве объекта для проведения численного моделирования и проверки модели исследовались растущие поверхности кристаллов АКК, симметрия  $Pa3$ :

- плоская регенерационная поверхность (30.30.19) АКК;

- грани простых форм диагональной зоны АКК с символами Миллера ( $0 \leq h \leq 4$ ,  $h$ ,  $0 \leq l \leq 4$ ), участвующие, как показано в [3, 6], в образовании субиндивидов на поверхности (30.30.19).

Рост осуществлялся на плоскопараллельные ориентированные затравочные пластины толщиной 4–5 мм, площадью  $\sim 6 \text{ см}^2$  (параллельные возможным граням) или  $\sim 20 \text{ см}^2$  (параллельные (30.30.19)), выпиленные из предварительно выращенных объемных кристаллов АКК. Плоские затравочные пластины выпиливали на штрипсовой маятниковой пиле с двукружным гониометрическим кристаллодержателем. Юстировка кристалла на кристаллодержателе осуществлялась по отражению от грани (111). Погрешность ориентировки распила не превышала  $30'$ . Напиленные затравочные пластины, ориентированные параллельно возможным граням, полировались на картоне под слоем насыщенного раствора АКК. Затравочные пластины, параллельные (30.30.19), обрабатывались по-разному: одна группа полировалась аналогично описанному выше способу, вторая и третья – шлифовались на стекле под слоем насыщенного раствора АКК карборундовыми порошками фракции 20–28 и 80–100 мкм соответственно.

Шероховатость исходных затравочных пластин исследовалась с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа Olympus Lext OLS 4000. В качестве параметров шероховатости находились величины  $S_m$  и  $R_z$ , смысл которых определяется, например, ГОСТом 2789-73. Для получения их значений анализировался квадратный участок поверхности затравки площадью  $0.4096 \text{ мм}^2$ , на котором с фильтрацией ца-



**Рис. 1.** Пример одного из 1024 профилей шероховатости поверхности затравочной пластины, шлифованной порошком 20–28 мкм, приведенных к горизонтальной нулевой линии. На профиле показан смысл параметров  $Sm_i$ ,  $H_i$  и  $h_i$ , используемых для определения  $Rz$  и  $Sm$ .  $Rz = (H + h)/5$ , где  $H$  и  $h$  — сумма пяти наибольших абсолютных значений  $H_i$  и  $h_i$  соответ-

ственно;  $Sm = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Sm_i$ .

рапин строилось 1024 профиля высоты шероховатостей по 1024 значения в каждом с шагом 0.625 мкм. Результирующие значения  $Sm$  и  $Rz$  усреднялись по всем 1024 профилям. Пример профиля с пояснением смысла  $Sm$  и  $Rz$  приведен на рис. 1.

Рост затравочных пластин АКК из водного раствора осуществлялся методом снижения температуры без перемешивания раствора и вращения кристалла. Исходное вещество — дважды перекристаллизованный реактив  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  марки “ч”. Ростовым контейнером служил стеклянный стакан, помещенный в термостат. Температура поддерживалась регулятором ПРОТЕРМ-100. Датчиком служила хромель-алюмелевая термопара. Колебания температуры внутри стакана не превышали  $\pm 0.05^\circ C$ .

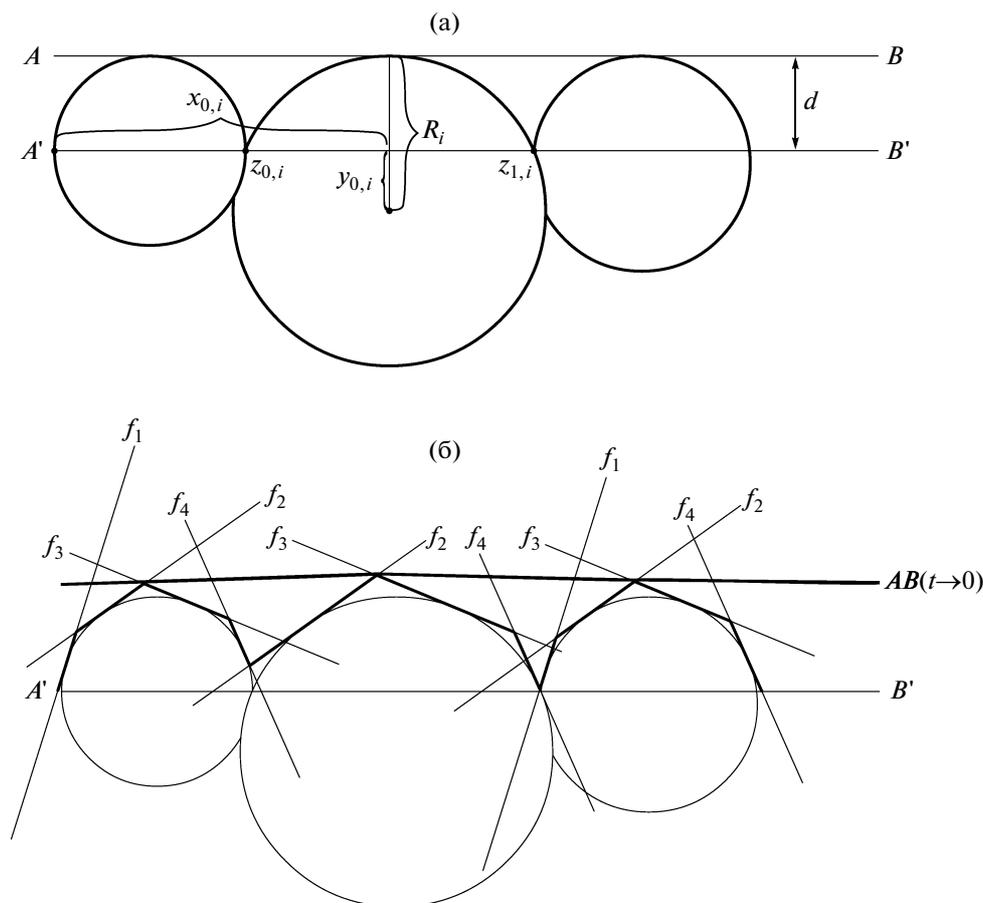
Все эксперименты проводились при температуре насыщенного раствора АКК  $40.5^\circ C$ . Перед началом роста затравка или горизонтальная платформа с закрепленными на ней затравочными пластинами различной ориентировки располагалась над слоем раствора и прогревалась в течение 1 ч, после чего погружалась в раствор и выдерживалась 2–5 ч. За время прогрева температура в термостате снижалась до  $39.4^\circ C$ , чем достигалось пересыщение в растворе около  $0.037 \pm 0.004$  [7].

Скорость роста кристаллов в различных направлениях определялась из толщины выросшего слоя. Для затравок, ориентированных параллельно (30.30.19) и (111), эта величина определялась *in situ* весовым методом, для чего масса затравки (торцы затравок во избежание разрастания вширь в ходе эксперимента изначально покрывались водостойким лаком), помещенной в раствор ( $m_c$ ),

постоянно фиксировалась на весах Sartorius TE313S (разрешение 1 мг). Фиксация массы затравки начиналась через 5–7 с после помещения ее в раствор, в течение которых прекращались колебания весов. Полученное значение  $m_c$  пересчитывалось на истинную массу затравки ( $m$ ) по формуле  $m = m_c \rho_c / (\rho_c - \rho_l)$ , где  $\rho_c = 1.757 \text{ г/см}^3$  — плотность кристаллов АКК [8] и  $\rho_l = 1.095 \text{ г/см}^3$  — плотность насыщенного при  $40.5^\circ C$  раствора (измерена авторами). Для затравки площадью  $20 \text{ см}^2$  точность весов  $\pm 1 \text{ мг}$  позволяет разрешить прирост толщины  $\sim 0.7 \text{ мкм}$ . Прирост массы затравки пересчитывался в прирост ее толщины с учетом измеренной палеткой (погрешность 2%) площади растущей поверхности.

Изложенный метод определения скоростей роста неприменим для остальных возможных граней, поскольку при указанных пересыщениях в отсутствие вращения кристалла их плоский фронт роста нарушается диффузионными провалами. Со временем эти провалы разрастаются, оставляя лишь островки грани (т.е. площадь грани неконтролируемо меняется со временем), причем этот процесс идет тем быстрее, чем выше скорость роста. Для определения скоростей роста таких граней затравки (111) и двух других (например, (110) и (221)) монтировались вертикально на горизонтальной платформе, помещались в раствор АКК и росли в нем в течение 4 ч. Измеряя толщину выросших на затравках слоев микрометром с погрешностью  $\pm 0.01 \text{ мм}$  (за это время выросший слой (111) составлял 0.15–0.2 мм) и учитывая известную скорость роста октаэдра (определена, как описано ранее), находили скорости роста пары граней, растущих одновременно с гранью (111). Таким способом удалось определить скорости роста граней (001), (110), (221) и (112). Скорости роста граней простых форм диагональной зоны с большими индексами Миллера определить не удалось, поскольку плоские участки, параллельные затравке, исчезали в течение первого часа эксперимента. За это время на грань октаэдра слой значимой толщины нарасти не успевает.

Для определения изменения количества субиндивидов на единицу длины профиля, перпендикулярного оси диагональной зоны (плотности субиндивидов), затравочная пластина, параллельная (30.30.19), с заданной шероховатостью поверхности в течение некоторого времени экспонировалась в пересыщенном растворе, после чего извлекалась и высушивалась фильтровальной бумагой. На фотографии регенерационной поверхности, полученной с использованием микроскопа Olympus VX-51 с фотокамерой Olympus ColourView III, проводилось 10 параллельных профилей, вдоль которых вручную подсчитывалось количество субиндивидов. Итоговый резуль-



**Рис. 2.** Пояснение к геометрическому построению модельной регенерационной поверхности: а – задание исходной шероховатости макроскопически плоской затравки; б – мгновенное огранение шероховатостей микрогранями, параллельными произвольно выбранному макрограням  $f_1, f_2, f_3, f_4$ ,  $AB(t \rightarrow 0)$  – фронт роста построенной регенерационной поверхности.

тат для каждой экспозиции в растворе – среднее из десяти величин.

### МОДЕЛЬ И МЕТОДИКА ЕЕ ЧИСЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ

*Модель.* Для реализации геометрического отбора в ходе эволюции растущей регенерационной поверхности необходимо внести некоторые различия исходных центров роста на ней. Вероятно, самым естественным способом задания различий является предположение обязательного существования на макроскопически гладкой поверхности неких случайным образом распределенных микроскопических нарушений – выступов и углублений. Нарушения могут появиться в результате механической обработки регенерационной поверхности (распиловка, шлифование), начального декорирования выходящих на поверхность дефектов [9] и других причин (например, флуктуационных возмущений на фронте роста [4]). Примем, что эти нарушения – результат

шлифовки плоской поверхности затравки шлифовальным порошком.

В двумерном рассмотрении будем считать, что макроскопически плоский фронт роста (линия  $AB$ , рис. 2а) в начальный момент времени ( $t = 0$ ) является комбинацией соприкасающихся дуг окружностей радиусов от  $R_{\min}$  до  $R_{\max}$ , причем высоты ( $d$ ) всех дуг равны  $R_{\min}$ , а хорды, отсекающие их, лежат на одной прямой  $A'B' \parallel AB$ .

Параметр, характеризующий вертикальную амплитуду шероховатостей модельной поверхности,  $Rz \equiv R_{\min}$  (рис. 1, 2а). Исходя из равномерности распределения величины  $R_i$  на отрезке  $[R_{\min}, R_{\max}]$ , среднее значение радиуса задающей субиндивид окружности  $\bar{R} = (R_{\max} + R_{\min})/2$ , следовательно, средний горизонтальный шаг между ближайшими выступами, характеризующийся параметром шероховатости,  $Sm = 2\sqrt{R_{\max}R_{\min}}$ .

Второе допущение: при начальном  $t \neq 0$  регенерационная поверхность, представленная совокупностью дуг окружностей (рис. 2а), превраща-

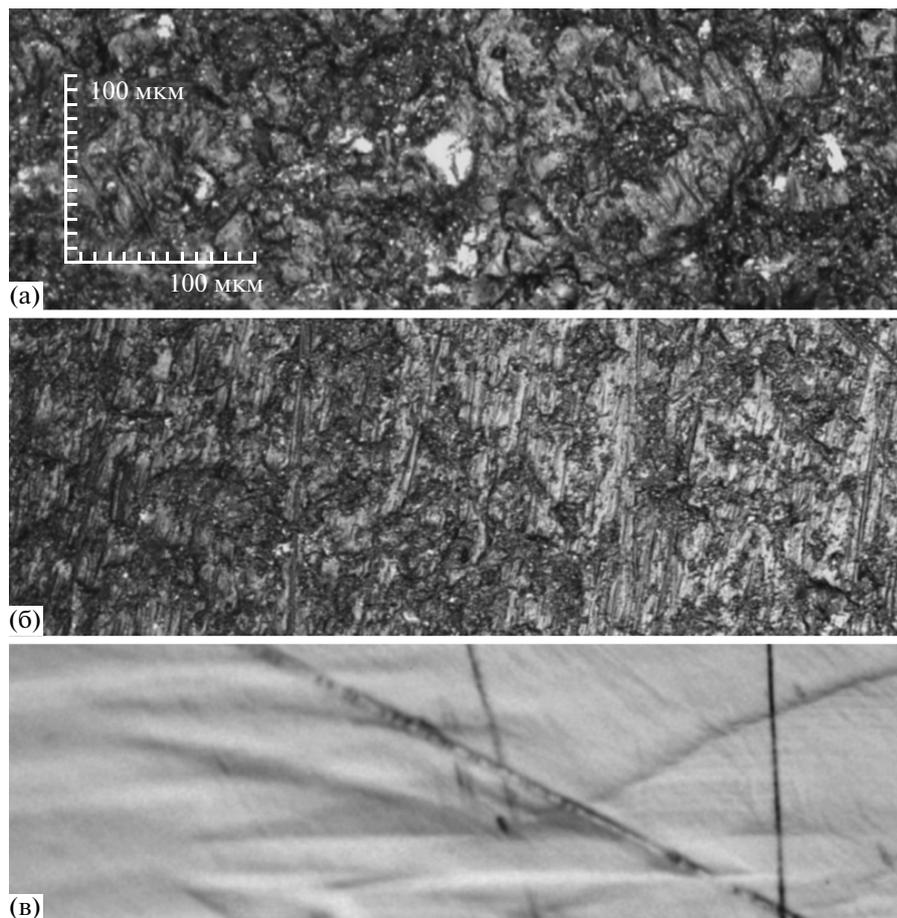


Рис. 3. Фрагменты поверхности исходных затравочных пластин (30.30.19): а – шлифованы с порошком 80–100 мкм; б – с порошком 20–28 мкм; в – полированная пластина. Olympus Lext OLS 4000.

ется в ломаную (рис. 2б). Каждый из отрезков ломаной – двумерное представление возможной грани кристалла, касающейся дуги, лежащей в зоне с осью, перпендикулярной плоскости рисунка. Таким образом, задаем шероховатый фронт роста, покрытый исходными субиндивидами. Обратим внимание, что внесенные различия в значения  $R_i$  сразу могут привести к различию в огранке исходных субиндивидов – микрограни  $f_1$ , присутствующие на левом и правом субиндивидах, отсутствуют на среднем (рис. 2б). Причина – невозможность построения касательной, параллельной  $f_1$ , к средней дуге.

Третье допущение полностью совпадет с имеющимся в [3]: скорости роста микрограней регенерационной поверхности равны скоростям роста параллельных им макрограней кристалла. Кроме того, показана приемлемость этого допущения.

*Методика численного моделирования.* Реализация изложенной модели выполнена в виде программы в среде программирования Delphi-5.

Программа выполняет следующие последовательные шаги.

1. Построение исходной поверхности, аналогичной приведенной на рис. 2а.

– На прямой  $A'B'$  (рис. 2а) задается отрезок  $[0, L]$  известной длины. На отрезке  $[0, L]$  генерируется  $N$  дуг окружностей радиуса  $R_i$  ( $i = 1 \dots N$ ,  $R_i \in [R_{\min}, R_{\max}]$  – случайное равномерно распределенное число).

– Для каждой окружности известного радиуса  $R_i$  по известной левой точке пересечения  $i$ -й окружности с прямой  $A'B'$  ( $z_{0,i}$ ) находится правая точка пересечения с этой прямой ( $z_{1,i}$ ) и координаты центра окружности ( $x_{0,i}, y_{0,i}$ ). Из рис. 3а видно, что  $(z_{0,i=1}) \equiv 0$ ,  $(z_{1,i}) \equiv (z_{0,i+1})$  по построению,  $y_{0,i} = R_i - R_{\min}$ ,  $x_{0,i} = z_{0,i} + \Delta$ ,  $z_{1,i} = x_{0,i} + \Delta$ , где  $\Delta = \sqrt{R_i^2 - y_{0,i}^2}$ . Данный процесс повторяется для все возрастающего  $i$  до тех пор, пока  $z_{1,i} < L$ ; найденные  $R_i, z_{1,i}, x_{0,i}$  и  $y_{0,i}$  накапливаются в массив.

2. Ограничение исходной поверхности (рис. 2б).

– На базе данных экспериментов по росту реальных кристаллов строится массив возможных граней из  $J$  пар элементов  $\beta_j$  (угол наклона  $j$ -й грани к затравке) и  $V_j$  (скорость роста этой грани), ранжированный по убыванию  $\beta_j$  ( $\pi/2 > \beta_j > -\pi/2$ ). При построении, например, рис. 2б,  $J = 4$ .

– Определение точек касания. Задавая двумерное представление грани уравнением  $y = x \operatorname{tg}(\beta_j) + b_{i,j}$  и перебирая последовательно все значения  $\beta_j$ , находим ординату точки касания  $j$ -й грани и  $i$ -й дуги  $y' = R_i \cos(\beta_j) + y_{0,i}$ . Если  $y' < 0$  (точка касания  $j$ -й грани и  $i$ -й дуги находится ниже прямой  $A'B'$ ), грань исключается из рассмотрения, в противном случае находится свободный член уравнения прямой  $b_{i,j} = R_i \cos(\beta_j) - \operatorname{tg}(\beta_j)(x_{0,i} - R_i \sin(\beta_j)) + y_{0,i}$ . Полученные  $b_{i,j}$  вместе с соответствующими ему  $\beta_j$  и  $V_j$  заносятся в массив микрограней.

– Последовательная огранка субиндивидов. Повторяя операцию, описанную выше, последовательно от  $i = 1$  до  $i = N$  для всех дуг, получаем полный массив микрограней. Массив содержит  $M$  троек  $\beta_m, b_m$  и  $V_m$  ( $m = 1 \dots M, 2N \leq M \leq JN$ ), которые полностью задают ломаную, описывающую двумерную поверхность модельной плоской затравки в первый момент времени  $t \neq 0$  и условия ее дальнейшего продвижения. Для случая, приведенного на рис. 2б,  $M = 11$ .

3. Пошаговый рост ограненной поверхности.

– Параллельный перенос каждой микрограни в направлении вектора ее скорости роста на расстояние  $V_m \tau$ , где  $\tau = 0.1$  с – временной интервал между последовательными шагами. Эта операция сводится к пересчету значений  $b_m$ :  $b_m(t + \tau) = b_m(t) + V_m \tau / \cos(\beta_m)$ .

– Определение координат вершин ломаной. Перебирая последовательно массив микрограней для всех  $m$  ( $1 \leq m < M$ ), находим координаты  $x'_m, y'_m$  точки пересечения  $m$ -й прямой с  $(m + 1)$ -й:  $x'_m = (b_{m+1} - b_m) / (\operatorname{tg} \beta_m - \operatorname{tg}(\beta_{m+1}))$ ,  $y'_m = x'_m \operatorname{tg}(\beta_m) + b_m$ . Таким путем определяются правые концы  $m$ -го отрезка и левые  $(m + 1)$ -го ломаной. Очевидно, левый конец первого и правый конец последнего отрезков имеют ординату 0, откуда находятся их абсциссы.

– Определение выклинившихся граней. Критерий исчезновения  $(m + 1)$ -й грани:  $x'_{m+1} \leq x'_m$ . Если исчезновение микрограней имело место, то соответствующие тройки  $\beta_{m+1}, b_{m+1}, V_{m+1}$  удаляются из массива микрограней ( $M$  уменьшается), участки ломаной пересчитываются, согласно сказанному ранее. Новая ломаная определена и в несколько шагов выводится на монитор как изохро-

на роста в нарощем на регенерационную поверхность слое.

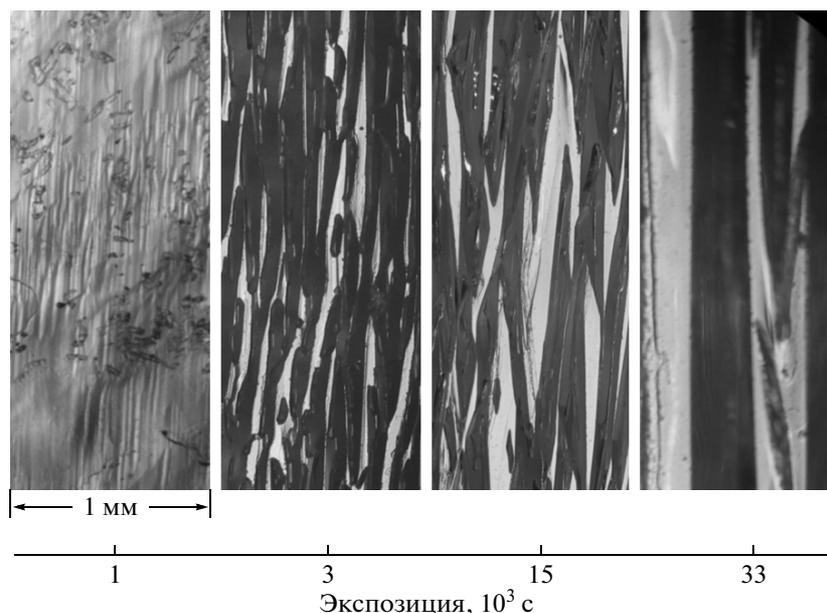
– Мониторинг морфологии регенерационной поверхности и текущей скорости ее роста. Среди всей совокупности найденных вершин ломаной найдутся такие, для которых выполняется неравенство  $y'_{m-1} < y'_m > y'_{m+1}$ . Вершину с ординатой  $y'_m$  назовем вершиной субиндивида. Количество таких вершин на каждом шаге подсчитывается и выводится на монитор. Одновременно находим площадь  $S(t + \tau)$  под ломаной на отрезке  $[0, L]$  как сумму площадей элементарных прямоугольных трапеций. Величина  $H(t + \tau) = S(t + \tau) / L$  – средняя толщина нарощенного слоя, ее значение на каждом шаге выводится на монитор. Зная  $H(t + \tau)$  и эту величину для предыдущего шага  $H(t)$ , находим текущую среднюю скорость роста поверхности  $V(t + \tau) = (H(t + \tau) - H(t)) / \tau$  и выводим ее на монитор.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РОСТОВЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Фрагменты поверхностей исходных затравок АКК, параллельных (30.30.19) и обработанных с различной грубостью, приведены на рис. 3. Параметры шероховатости этих поверхностей –  $S_m$  и  $R_z$  – составили соответственно: для поверхности, шлифованной порошком 80–100 мкм – 85.6 и 7.48 мкм; порошком 20–28 мкм – 44.1 и 3.48 мкм; для полированной пластины – 40.7 и 0.14 мкм.

Изменение исходно полированной поверхности (30.30.19) в ходе ее регенерации можно проследить на рис. 4. В экспериментах с малой экспозицией ( $\sim 10^3$  с) гониометрические измерения индексов микрограней провести не удалось. Опираясь на результаты по регенерации шаров [3], полагаем, что их индексы Миллера представляют собой различные комбинации чисел, не превосходящие 4. В экспериментах длительностью  $\sim 3 \times 10^3$  с субиндивиды значительно крупнее; они огранены микрогранями с индексами, не превосходящими 2. Дальнейшая эволюция регенерационной поверхности приводит к тому, что из граней зоны  $[1 \bar{1} 0]$  в огранке субиндивидов принимают участие лишь микрограни (111), (110) и  $(11 \bar{1})$ . Количественная информация об изменении средней плотности субиндивидов приведена в табл. 1.

Другая необходимая информация – это данные о скоростях роста макрограней. Скорость роста октаэдра (111) по данным пяти независимым экспериментам по мониторингу привеса затравки составила  $1.06$  мм/сут  $\pm 14\%$ . Данные по относительным скоростям роста остальных макрограней (скорость роста (111) выбрана за единицу) приведены в табл. 2. Результаты по мониторингу



**Рис. 4.** Изменение морфологии исходно полированной регенерационной поверхности затравки (30.30.19) АКК в процессе роста. Фрагменты фотографий поверхностей из экспериментов с различной экспозицией (отсчет времени от момента погружения затравки в пересыщенный раствор). Горизонтальный размер каждого участка 1 мм. В положении отблеска на всех фотографиях, кроме первой, находятся микрограни (111). Ось зоны  $[1\ 10]$  горизонтальна в плоскости рисунка.

привеса регенерирующей затравки (30.30.19) даны далее в сравнении с результатами численного моделирования. Они представляются достаточными для проверки адекватности описания моделью результатов ростовых экспериментов.

#### ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

До проведения численного моделирования рассмотрим в двумерном случае единичный, не взаимодействующий с другими, субиндивид на поверхности (30.30.19), задаваемый полуокружностью радиуса  $R = 0.4$  мм (рис. 5). В начальный момент времени он ограничен всеми используемыми в рассмотрении гранями, а скорость продвижения ординаты его вершины обусловлена скоростями роста граней (332) и (221), наклоненными к плоскости затравки на углы  $1.115^\circ$  и  $-4.653^\circ$  соответственно. Опираясь на данные табл. 2 и полагая не определенные экспериментально скорости роста остальных граней  $V_{nd} = 15$  мм/сут, из (1) получим  $V(t=0) = 13.9$  мм/сут. В результате последовательного поглощения быстрорастущих граней медленно растущими огранка субиндивида постепенно обедняется, изменяется и пара граней, формирующая вершину рассматриваемого субиндивида. При  $t \sim 36$  с она сформирована гранями (111) и (221),  $V(t=36\text{ с}) \approx 7$  мм/сут; при  $t \sim 4$  мин эта пара (111) и (110),  $V(t=4\text{ мин}) \approx 2.3$  мм/сут. Наконец, при  $t \sim 36$  мин вершина

субиндивида примет стационарную огранку — (111) и  $(11\bar{1})$ , а скорость продвижения ее ординаты — стационарное значение  $V(t \geq 36\text{ мин}) \approx 1.1$  мм/сут = const. Изменение скорости прироста средней толщины выросшего слоя (именно эту величину определяли в эксперименте, измеряя прирост массы на затравку известной площади) будет вести себя аналогично, а ее значение — стремиться к величине 1.1 мм/сут.

Пример подобного рассмотрения эволюционирующей поверхности (30.30.19), покрытой большим количеством взаимодействующих субиндивидов, построенной с помощью численного моделирования, приведен на рис. 6. К зафиксированному на рисунке моменту времени все субиндивиды приняли стационарную огранку, сформированную (111) и  $(11\bar{1})$ . Детали эволюции можно проследить на врезке рис. 6, на которой приведен увеличенный фрагмент сечения выросшего слоя, порожденного тремя растущими взаимодействующими субиндивидами  $a, b, c$ , задаваемыми дугами окружностей с радиусами  $R_a > R_c > R_b$ . Значение  $R_b$  таково, что точка касания  $(11\bar{1})$  и соответствующей дуги лежит выше поверхности затравки, поэтому исходный субиндивид содержит эту грань. Субиндивиды  $a$  и  $c$  эту грань не содержат.

Из рассмотренного примера ясно, что, оперируя достаточно большим количеством выступов и варьируя в некоторых пределах значения  $R_{\max}$ ,

**Таблица 1.** Изменение количества субиндивидов во времени на регенерирующих поверхностях затравок алюмокалиевых квасцов параллельных (30.30.19), обработанных различным образом

Экспозиция, с	Среднее количество субиндивидов на 1 мм профиля		
	Шлифовка, абразив 100–80 мкм	Шлифовка, абразив 28–20 мкм	Полировка
600	12	24	
960	11	20.5	
1680	9	14	30
3360	7	9	27.5
4260	5.5	7.5	18.5
5280	5.5	7	14
6180	4.5	6.5	12.5
6900	4.5	6.5	11
7620	4.5	6.5	10
8340	4.5	6	9
9000	4	6	8
9660	4	6	8
10380	4	6	7.5
11580	4	6	6
13860	4	5.8	5.5
17460	3.5	5.8	5.5
21060	3	5	5
24660	3	4.5	4.5
28620	2.5	4	4
33120	2.5	3.5	3.5
36120	2.5	3.5	3.5
39720	2	3	3.3
49620	2	2	2.5

$R_{min}$  и  $V_{nd}$ , можно качественно описать все наблюдаемые при эволюции регенерирующей поверхности явления: последовательное обеднение огранки субиндивидов, уменьшение их количества и снижение скоростей роста регенерационной поверхности до некоторых стационарных значений. Отсюда вывод, что модель качественно верна. Перейдем к проверке ее соответствия реальным процессам на количественном уровне.

Для этого обсудим влияние входных подгоночных параметров на выходные параметры численного моделирования – количество субиндивидов как функцию времени  $N(t)$  и скорость роста регенерационной поверхности  $V(t)$ , а затем исследуем статистическую воспроизводимость численного моделирования.

Для проверки влияния скоростей роста быстрорастущих граней, которые экспериментально

**Таблица 2.** Относительные скорости роста плоских ориентированных затравок, изготовленных из кристаллов алюмокалиевых квасцов

$hkl$	100	211	111	211	110
Относительная скорость роста	5.3	11	1	9.5	4.8

Примечание. Экспозиция – 48 ч.

определить не удалось  $V_{nd}$ , на выходных параметрах численного моделирования проведены эксперименты при фиксированных значениях  $R_{min} = 10$  и  $R_{max} = 100$  мкм и двух значениях  $V_{nd}$ , равных 25 и 15 мм/сут. Как и ожидалось, такие вариации значений  $V_{nd}$  действительно выражаются в изменении времени существования быстрорастущих граней. Например, времена существования микрограней (114) составляют 12 и 50 с, (113) – 5 и 25 с, (111) – 12 и 25 с. Однако никакого влияния на количество субиндивидов эти вариации не оказывают, как и в пределах погрешности расчетов на среднюю толщину выросшего слоя – за 12 с экспозиции она составляет 8 мкм в обоих случаях.

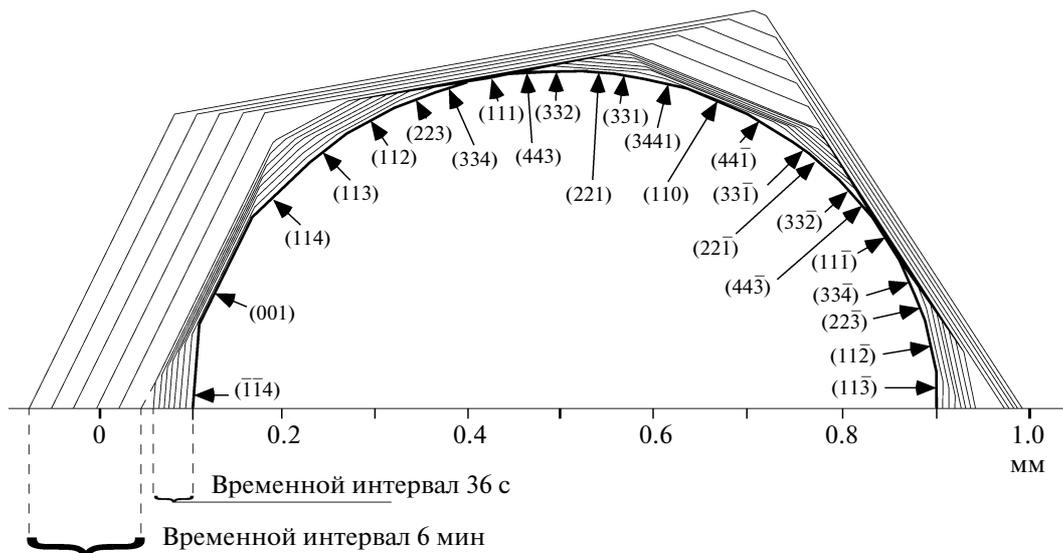
Рассмотрим влияние  $R_{min}$  и  $R_{max}$ . При  $R_i = \bar{R}$  для любого  $i$  ( $\bar{R} = (R_{max} + R_{min})/2$  – математическое ожидание  $R_i$ ) начальное количество субиндивидов  $N_0$  на отрезке длиной  $L$  в момент времени  $t = 0$  составит:

$$N_0 = L / \sqrt{2R_{min} \times 2R_{max}} \quad (2)$$

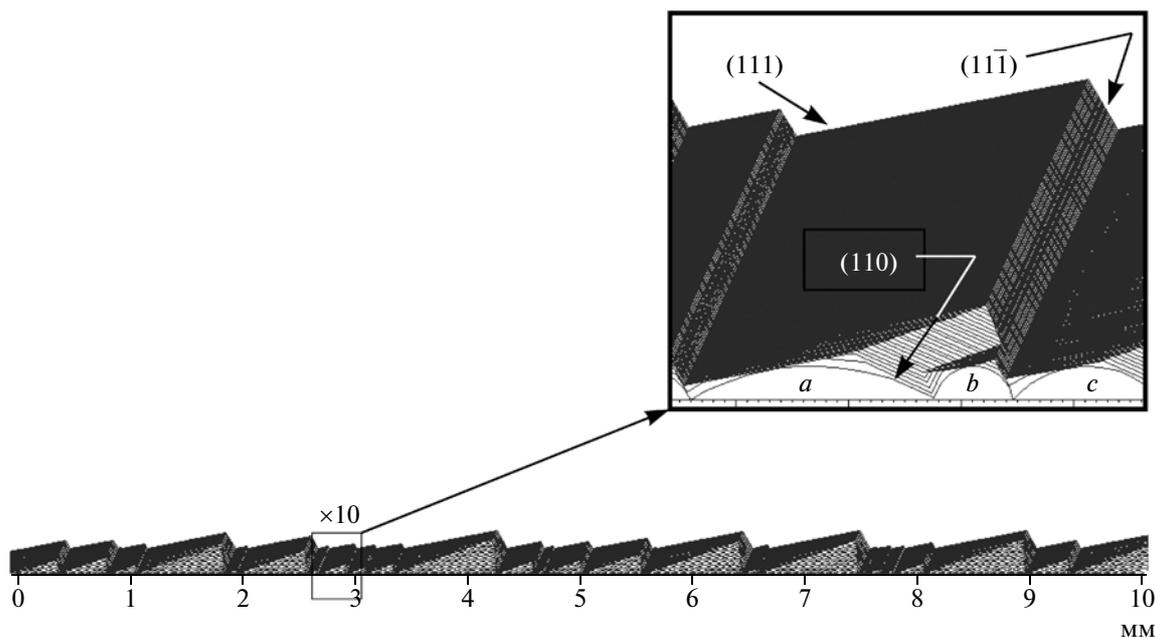
Как было показано, стационарная огранка субиндивидов образована парой граней октаэдра (111) и (111̄). Заметим, что грань  $j$ -й простой формы на  $i$ -м субиндивиде, характеризующаяся углом наклона грани к затравке  $\beta_j$ , в рамках приведенной модели появляется, если к задающей субиндивид дуге окружности можно построить касательную, параллельную данной грани, т.е. выполняется  $R_i \leq R_{min}/(1 - \cos(\beta_j))$ . Подставляя в неравенство значение  $\beta_{(111̄)} = -59.389^\circ$ , получаем величину критического радиуса задающей окружности  $R_{cr}$ , при которой субиндивид исходно еще будет содержать грань (111̄):  $R_{cr} \approx 2R_{min}$ . Очевидно, что количество таких субиндивидов  $N_s$  составит  $N_s \approx N_0(R_{cr} - R_{min})/(R_{max} - R_{min})$  или с учетом (2)

$$N_s \approx \frac{LR_{min}}{2(R_{max} - R_{min})\sqrt{R_{max}R_{min}}} \quad (3)$$

Согласно сказанному,  $N_s$  является оценочным количеством субиндивидов на стадии стационарного роста. Сопоставление оценочных значений  $N_0$  и  $N_s$  с результатами численных экспериментов (по 10 экспериментов для каждого фиксирован-



**Рис. 5.** Эволюция единичного, не взаимодействующего с другими, субиндивида (двумерный случай) на поверхности (30.30.19) задаваемого полуокружностью радиуса  $R = 0.4$  мм. Тонкие линии – изохроны роста (в начальные 4.2 мин шаг между соседними изохронами 36 с, затем – 6 мин), толстые – начальная огранка. В секторах роста октаэдра отдельные изохроны с шагом 36 с не разрешаются (часть сектора кажется черной). Стрелки приписывают символы Миллера микрорамкам, ограняющим исходную полуокружность.



**Рис. 6.** Пример среза слоя, выросшего на затравку (30.30.19), построенного численным моделированием при  $R_{\max} = 200$ ,  $R_{\min} = 20$  мкм,  $V_{nd} = 15$  мм/сут. Исходная плотность субиндивидов  $6.5 \text{ мм}^{-1}$ , конечная –  $2.4 \text{ мм}^{-1}$ . Внешние (черные) участки субиндивидов сложены секторами роста граней октаэдра, внутренние – сложены секторами роста граней других простых форм. Врезка: фрагмент поверхности с увеличением в 10 раз. Шаг между изохронами роста 1 мин. Отдельные изохроны для граней октаэдра не разрешаются (их сектора роста черные).

ного набора  $R_{\max}$ ,  $R_{\min}$ ) приведено в табл. 3. Наблюдается хорошее соответствие между результатами численного моделирования и оценками, сделанными по формулам (2), (3). Продолжать аналогичное сопоставление при других значениях  $R_{\max}$  представляется излишним, поскольку

из (2) и (3) следует, что одновременное изменение  $R_{\max}$  и  $R_{\min}$  на некий множитель  $\mu$  приведет к изменению величин  $N_0$  и  $N_S$  в  $\mu^{-1}$  раз.

Сделаем замечание. Как видно из табл. 3, уменьшение  $R_{\min}$  делает событие, при котором не-

**Таблица 3.** Сопоставление оценочных значений начального  $N_0$  и конечного  $N_S$  количества субиндивидов на профиле длиной 10 мм с результатами численных экспериментов (10 экспериментов для каждого набора  $R_{max}, R_{min}$ )

$R_{max}$ , мкм	$R_{min}$ , мкм	$N_0$ , расчет по (2)	$\bar{N}_0 \pm \xi^*$ , моделирование	$N_S$ , расчет по (3)	$\bar{N}_S \pm \xi^*$ , моделирование
200	80	39.5	$39.6 \pm 1.1$	26.4	$27.2 \pm 4.8$
200	40	55.9	$56.4 \pm 4.8$	14.0	$12.0 \pm 5.8$
200	20	79.1	$81.6 \pm 7.2$	8.8	$9.0 \pm 6.5$
200	10	111.8	$117.2 \pm 6.2$	5.9	$7.0 \pm 6.8$
200	5	158.1	$164.8 \pm 8.0$	4.1	$4.4 \pm 3.3$
200	2	250	$261.8 \pm 8.2$	2.5	$2.2 \pm 3.3$

\* Погрешность, доверительный интервал 0.95.

которое количество субиндивидов исходно содержит микрогрань ( $11\bar{1}$ ), все более редким. При дальнейшем уменьшении  $R_{min}$  появление субиндивида с ( $11\bar{1}$ ) станет событием исключительным, что приведет к необходимости рассмотрения в качестве стационарной огранки субиндивида набор (111) и (110) с соответствующим изменением (3).

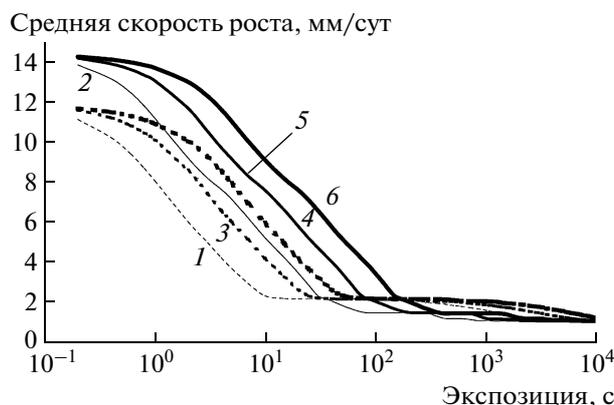
Влияние значений  $R_{max}$  и  $R_{min}$  на переход количества субиндивидов от значений  $N_0$  до  $N_S$  по мере эволюции регенерационной поверхности рассмотрим при сопоставлении результатов реальных ростовых и численных экспериментов. Заметим, что переходный участок (как показали численные эксперименты) хорошо описывается функцией, убывающей по закону  $a \lg(t) + b$ , константы  $a$  и  $b$  также зависят от  $R_{max}$  и  $R_{min}$ .

Влияние  $R_{max}$  и  $R_{min}$  на среднюю скорость роста регенерационной поверхности как функции времени иллюстрируется на рис. 7. Максимальная скорость роста при  $t \rightarrow 0$  обусловлена скоростями роста микрограней (332) и (221) и близка к рассчитанной по (1) – 13.9 мм/сут. В течение первых 100 с она резко убывает по закону, близкому к  $\text{const}(\lg(t)) + b$ . Величина  $b$  зависит от  $R_{max}$  и  $R_{min}$ , что вполне естественно, так как время существования исчезающих граней на субиндивиде прямо пропорционально радиусу порождающей его окружности. При времени более 100 с скорость роста постепенно снижается до стационарной, обусловленной скоростями роста (111) и ( $11\bar{1}$ ), и составляющей в полном соответствии с (1) 1.1 мм/сут.

Из рис. 7 видно, что основное изменение скорости роста регенерационной поверхности происходит в течение первых секунд, т.е. в период, когда в реальном ростовом эксперименте замеры изменения толщины нарощенного слоя еще не проводятся. Поэтому будем сопоставлять в численном и реальном экспериментах толщины нарощенных слоев – интегральные величины от скорости роста. Тогда в координатах “время – толщина на-

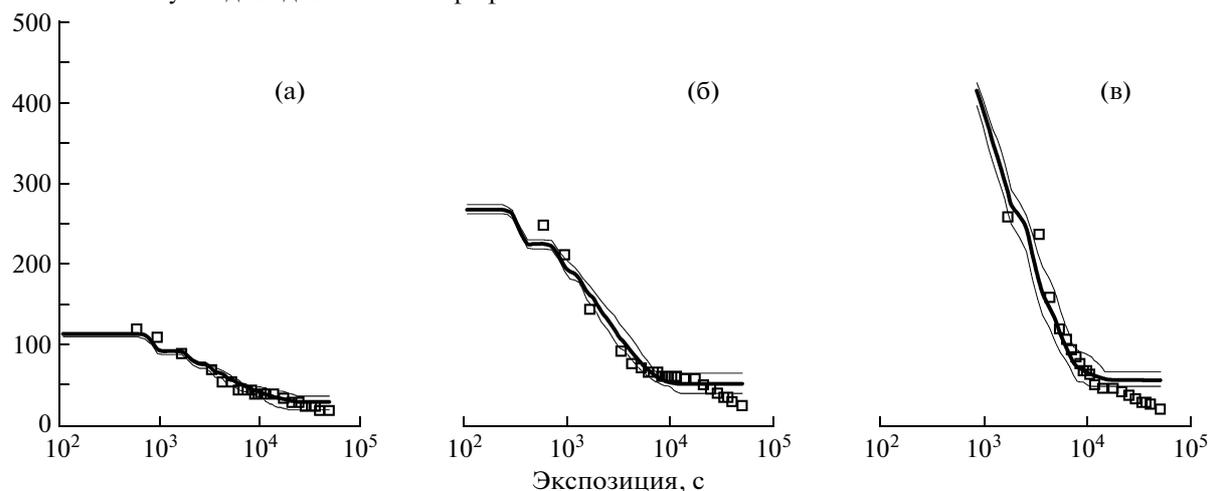
росшего слоя” неизмеренный прирост толщины в течение первых секунд приведет к смещению графика по оси ординат.

Приступим непосредственно к сопоставлению результатов по реальному росту поверхности (30.30.19) и его численному моделированию. На рис. 8 приведено изменение количества субиндивидов на реальной регенерирующей поверхности для затравок, имеющих различную исходную шероховатость. Эти данные удалось описать моделью, варьируя значения  $R_{min}$  и  $R_{max}$  и зафиксировав  $V_{nd} = 15$  мм/сут. Стремления приблизить всю совокупность данных ростовых экспериментов моделью не было, так как при экспозициях более  $10^4$  с размеры субиндивидов (~0.2 мм) становятся соизмеримыми с толщиной диффузионного слоя вокруг растущей затравки [10], и исходное допущение об отсутствии существенного влияния диффузии на процесс регенерации явно не соблюдается.



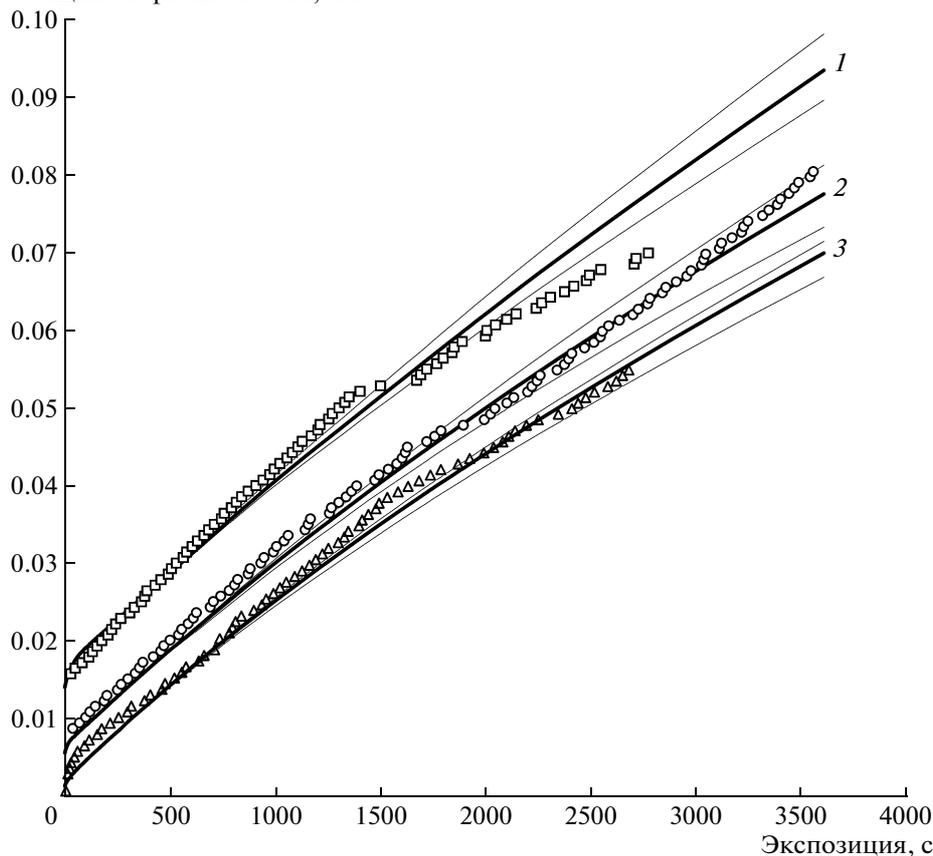
**Рис. 7.** Влияние  $R_{max}$  и  $R_{min}$  на изменение скорости роста регенерирующей поверхности (30.30.19) по данным численного моделирования при  $V_{nd} = 15$  мм/сут.  $R_{max}/R_{min} = 20/2$  (1),  $20/8$  (2),  $50/5$  (3),  $50/20$  (4),  $100/10$  (5),  $100/40$  (6).

Количество субиндивидов на 10 мм профиля



**Рис. 8.** Изменение количества субиндивидов в экспериментах по росту регенерирующей поверхности (30.30.19) АКК для затравок с различной исходной грубостью обработки поверхности и их приближение численным моделированием при подобранных значениях  $R_{\max}$  и  $R_{\min}$ . Толстые линии – значения, полученные усреднением пяти численных экспериментов для каждого набора  $R_{\max}$  и  $R_{\min}$ , тонкие – максимальных и минимальных значений в этих экспериментах: а – обработка затравки порошком 80–100 мкм,  $R_{\max} = 100$ ,  $R_{\min} = 20$  мкм; б – порошок 20–28 мкм,  $R_{\max} = 50$ ,  $R_{\min} = 8$  мкм; в – полированная затравка,  $R_{\max} = 25$ ,  $R_{\min} = 1.9$  мкм.

Толщина наростшего слоя, мм



**Рис. 9.** Изменение толщины наростшего слоя в экспериментах по росту регенерирующей поверхности (30.30.19) АКК для затравок с различной исходной грубостью обработки поверхности (значки) и их приближение численным моделированием (линии) при значениях  $R_{\max}$  и  $R_{\min}$ , подобранных для описания изменения количества субиндивидов (рис. 8). Толстые линии – значения, полученные усреднением пяти численных экспериментов для каждого набора  $R_{\max}$  и  $R_{\min}$ , тонкие – линии минимальных и максимальных значений в этих экспериментах: 1 –  $R_{\max} = 100$ ,  $R_{\min} = 20$ ; 2 –  $R_{\max} = 50$ ,  $R_{\min} = 8$ ; 3 –  $R_{\max} = 25$ ,  $R_{\min} = 1.9$  мкм. Обработка затравок порошком 80–100 мкм –  $\square$ , 20–28 мкм –  $\circ$ , полировка –  $\Delta$ .

**Таблица 4.** Сравнение параметров шероховатости  $Rz$  и  $Sm$  (мкм) всех трех типов затравок (30.30.19) алюмокалиевых квасцов, используемых в ростовых экспериментах, с таковыми для модельных поверхностей

Тип обработки поверхности затравок	Ростовой эксперимент		Моделирование*	
	$Rz$	$Sm$	$Rz \equiv R_{\min}$	$Sm = 2\sqrt{R_{\max}R_{\min}}$
Шлифовка, порошок 80–100 мкм	7.48	85.6	20	86
Шлифовка, порошок 20–28 мкм	3.48	44.1	8	39
Полировка	0.14	40.7	1.9	13

\* Используются значения  $R_{\min}$  и  $R_{\max}$ , подобранные для описания плотности субиндивидов.

Сопоставим результаты численного моделирования, использующие уже подобранные для описания плотности субиндивидов значения  $R_{\min}$  и  $R_{\max}$ , с данными по изменению толщины нарощенного слоя. Такое сопоставление приведено на рис. 9, где наблюдается соответствие модели и ростового эксперимента для интервала времен 0–10<sup>3</sup> с.

Как отмечалось ранее, величины  $R_{\min}$  и  $R_{\max}$  можно сопоставить с параметрами шероховатости построенных модельных поверхностей:  $Rz \equiv R_{\min}$ ,  $Sm = 2\sqrt{R_{\max}R_{\min}}$ . В табл. 4 сопоставляются параметры  $Rz$  и  $Sm$ , измеренные для всех трех типов затравок методом конфокальной микроскопии, с таковыми для модельных поверхностей (используются уже подобранные для описания плотности субиндивидов значения  $R_{\min}$  и  $R_{\max}$ ). Для шлифованных затравок соответствие между парами параметров  $Sm$  реальных исходных затравочных пластин и соответствующих им модельных поверхностей почти точное. Различия в парах  $Rz$  выше ~ в 2.5 раза, что считается вполне удовлетворительным соответствием. Сказанное позволяет рассматривать субиндивиды, появляющиеся на поверхности шлифованных пластин АКК, генетическими потомками шероховатостей, возникающих при механической обработке затравок.

Для случая полированных затравок подобного совпадения не наблюдается. Это согласуется с результатами [9], где показано, что в первые моменты регенерации на поверхности полированных затравок образуются углубления и выступы (размеры их – первые микроны), маркирующие выходы дислокаций. Именно они являются предшественниками появляющихся позднее субиндивидов; на порядок более мелкие шероховатости, появляющиеся в ходе полировки, существенного влияния на формирование субиндивидов оказать не могут.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена 2D-модель, описывающая рост плоских поверхностей кристаллов, не параллельных ни одной из возможных граней кристалла

(регенерационных поверхностей). Модель базируется на допущениях: влиянием диффузии на ростовые процессы можно пренебречь; участок регенерационной поверхности образован ступенями граней, окружающими этот участок; скорости роста микрограней регенерационной поверхности равны скоростям роста параллельных им макрограней.

Сравнением с результатами реальных ростовых экспериментов по росту затравки {30.30.19} алюмокалиевых квасцов показана возможность получения количественного соответствия между моделью и экспериментом. Подгоночные параметры модели  $R_{\min}$  и  $R_{\max}$ , описывающие исходную шероховатость модельной поверхности, имеют конкретный физический смысл и сопоставимы с результатами измерений шероховатости исходных шлифованных затравочных пластин алюмокалиевых квасцов.

Численным моделированием показано, что макроскопически шероховатый фронт роста регенерационных поверхностей можно рассматривать как потомка шероховатости (генезис этой шероховатости может быть различным) исходной затравки. Наблюдаемое изменение скорости роста регенерационной поверхности в ходе ее эволюции и уменьшение количества субиндивидов, слагающих фронт роста, можно объяснить реализацией двух видов геометрического отбора: отбор в пределах каждого субиндивида, выражающийся в поглощении быстрорастущих граней медленно растущими; отбор между субиндивидами, приводящий к последовательному поглощению одних субиндивидов другими. Движущей силой последнего являются различия в форме исходных шероховатостей поверхности, приводящие к тому, что наборы микрограней, формирующих разные субиндивиды, не совпадают.

Учитывая постулаты модели и ее количественное соответствие эксперименту, можно подвергнуть сомнению распространенную точку зрения, согласно которой регенерационные поверхности в отличие от плоских граней растут по нормальному механизму. Вероятно, механизм роста регенерационных поверхностей совпадает с механизмами роста граней, формирующих субиндивиды.

Авторы выражают благодарность В.И. Косякову (ИНХ СО РАН, Новосибирск), Ю.Н. Пальянову, С.З. Смирнову и А.Ф. Хохрякову (ИГМ, СО РАН, Новосибирск) за плодотворное обсуждение.

Техническая и финансовая помощь в проведении исследований оказана ООО Тайрус, Новосибирск. Возможность проведения исследований на микроскопе Olympus Lext OLS 4000 предоставлена ООО Мелитек (Москва) и ЗАО Научное оборудование (Новосибирск).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Асхабов А.М.* Регенерация кристаллов. М.: Наука, 1979. 174 с.
2. *Балашёва М.Н., Шафрановский И.И.* // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1948. № 1. С. 97.
3. *Гаврюшкин П.Н., Томас В.Г.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 2. С. 359.
4. *Taylor J.E., Cahn J.W., Handwerker C.A.* // Acta Metall. Mater. 1992. V. 40. P. 1443.
5. *Brednikhina A., Debelov V.A.* // J. Cryst. Growth. 2009. V. 311. P. 666.
6. *Гаврюшкин П.Н., Томас В.Г.* // Тез. докл. Междунар. конф. "Кристаллогенезис и минералогия", С-Пб, 1–5 октября 2007. С. 10.
7. *Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. и др.* Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 3. 1008 с.
8. *Винчелл А.Н., Винчелл Г.* Оптические свойства искусственных минералов М.: Мир, 1967. 526 с.
9. *Сиповский Д.П.* // Кристаллография. 1964. Т. 9. Вып. 2. С. 242.
10. *Ковалевский А.Н.* Дис. Исследование кинетики растворения и роста кристаллов. канд. геол.-минерал. наук. Петропавловск-Камчатский: ИВ ДВНЦ АН СССР, 1975.