

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

PRACE ITME

WZROST I CHARAKTERYZACJA KRYSTAŁÓW OBJĘTOŚCIOWYCH

SYMPOZJUM NAUKOWE, 25-26 KWIETNIA 2002, POZNAŃ

2002

Zeszyt 57



**Instytut Technologii
Materiałów Elektronicznych**
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

sekretarz naukowy

tel. 8354416

fax: (4822) 8349003

e-mail: jelens_a@sp.itme.edu.pl

Ośrodek Informacji Naukowej
i Technicznej (OINTE)

tel.: (4822) 8353041-9 w. 129, 425

e-mail: ointe@sp.itme.edu.pl

<http://sp.itme.edu.pl/ds3/>

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych wydaje dwa czasopisma naukowe, których tematyka dotyczy inżynierii materiałowej, elektroniki i fizyki ciała stałego, a w szczególności technologii otrzymywania nowoczesnych materiałów, ich obróbki, miernictwa oraz wykorzystania dla potrzeb elektroniki i innych dziedzin gospodarki:

- * **Materiały Elektroniczne** – zawierające artykuły problemowe, teksty wystąpień pracowników ITME na konferencjach i Biuletyn PTWK,
- * **Prace ITME** – zawierające monografie, rozprawy doktorskie i habilitacyjne oraz
- ** stale aktualizowane **katalogi i karty katalogowe technologii, materiałów, wyrobów i usług** oferowanych przez Instytut i opartych o wyniki prowadzonych prac badawczych.

Informacje można uzyskać:

tel. 8349730; fax: 8349003, komertel/fax 39120764,

e-mail: itme@sp.itme.edu.pl

WZROST I CHARAKTERYZACJA KRYSTAŁÓW OBJĘTOŚCIOWYCH. SYMPOZJUM

POZNAŃ, 25.04 -26.04.2002 R.

**Symposium zorganizowane pod patronatem:
Wydziału Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej
Wydziału Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Polskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów**

KOLEGIUM REDAKCYJNE:

prof. dr hab. inż. Andrzej JELEŃSKI (redaktor naczelny)

doc. dr hab. inż. Paweł KAMIŃSKI (z-ca redaktora naczelnego)

prof. dr hab. inż. Andrzej JAKUBOWSKI, doc. dr hab. inż. Jan KOWALCZYK

doc. dr Zdzisław LIBRANT, dr Zygmunt ŁUCZYŃSKI

doc. dr hab. inż. Tadeusz ŁUKASIEWICZ, prof. dr hab. inż. Wiesław MARCINIAK

prof. dr hab. inż. Władysław K. WŁOSIŃSKI, mgr Anna Waga (sekretarz redakcji)

Adres Redakcji:

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, e-mail: ointe@itme.edu.pl

<http://itme.edu.pl>

tel.	835 44 16 lub 835 30 41 w. 454	- redaktor naczelny
	835 30 41 w. 164	- z-ca redaktora naczelnego
	835 30 41 w. 129	- sekretarz redakcji

PL ISSN 0209 - 0066

SPIS TREŚCI

Badania temperaturowe polioksyetylenoglikolu metodą rozpraszania ramanowskiego Magdalena Mühle.....	5
Ramanowskie rozpraszanie światła w kryształach Marek Kozielski.....	12
Wpływ domieszek na wzrost monokryształów z roztworów Keshra Sangwal.....	32
Rodzina kryształów $A_2BCl_4 \cdot 2H_2O$ - anomalie cieplne, dielektryczne i struktura domenowa Maria Słaboszewska, Zbigniew Tylczyński.....	74
Ramanowskie i dielektryczne badania kryształu $K_3Na(SO_4)_2$ Agnieszka Eichner, Marcelli Kaczmarek, Bogusław Mróz.....	85
Metody mikroskopii sond skanujących w badaniach struktury powierzchni kryształów Ryszard Czajka, Wanda Polewska, Jarosław Gutek.....	92
Indeks autorski	110
Indeks instytucji	111

BADANIA TEMPERATUROWE POLIOKSYETYLENOGLIKOLU METODĄ ROZPRASZANIA RAMANOWSKIEGO

Magdalena Mühle

Do badań rozproszeniowych, z szeregu homologicznego polioksyetylenoglikoli, wybrano związek o średniej masie cząsteczkowej równej 2000 (PEG 2000). Badania temperaturowe ramanowskiego rozpraszania światła wykonano w przedziale temperatur od 300 K do 350 K. Na podstawie danych dotyczących charakterystycznych częstotliwości dla drgań określonych grup atomów w molekułach związków organicznych dokonano identyfikacji charakterystycznych pasm. Na podstawie zależności szerokości połówkowej i intensywności integralnej tego pasma w funkcji temperatury określono zakres temperaturowy przemiany fazowej ciało stałe – żel – ciecz.

1. WSTĘP

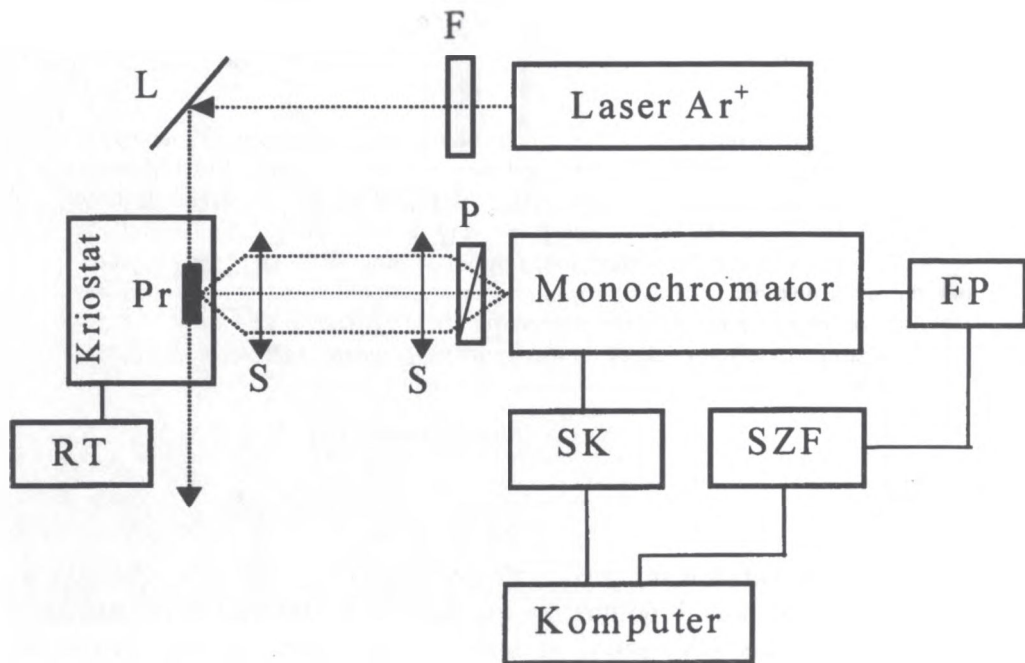
Podstawowymi składnikami tworzyw sztucznych są polimery. Związkami wyjściowymi do produkcji polimerów są często alifatyczne diole, używane jako substraty do dalszych syntez, znalazły również szerokie zastosowanie w przemyśle jako substancje powierzchniowo czynne, zagęszczające, stabilizujące i zwilżające. Ważnym zatem problemem wydaje się określenie niektórych właściwości fizycznych tych związków [1].

Do badań temperaturowych ramanowskiego rozpraszania światła w alifatycznych diolach, z szeregu homologicznego polioksyetylenoglikoli o wzorze ogólnym $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, wybrano związek o masie cząsteczkowej równej 2000, odpowiadającej wartości $n = 45$ (PEG 2000). Związek ten w temperaturze pokojowej jest ciałem stałym.

Polaryzacyjne widma ramanowskiego rozpraszania światła otrzymano korzystając z układu eksperymentalnego, przedstawionego na Rys.1. Jako źródło światła wykorzystano laser argonowy o długości fali promieniowania wzbudzącego równej 488 nm i mocy wiązki nie przekraczającej 200 mW. Badany

¹ Wydział Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej, ul. Nieszawska 13A, 60-965 Poznań, e-mail: Markoz@phys.put.poznan.pl

polimer umieszczono w kriostacie umożliwiającym stabilizację temperatury w zakresie od 300 K do 400 K z dokładnością do ± 0.1 K. Widma rozpraszania ramanowskiego rejestrowano za pomocą chłodzonego fotonowielacza z wykorzystaniem komputerowego systemu zliczania fotonów. Pasma fononowe obserwowane w widmie ramanowskiego rozpraszania światła dopasowano krzywą Lorentza, wyznaczając ich położenie, intensywność integralną i szerokość półkową.

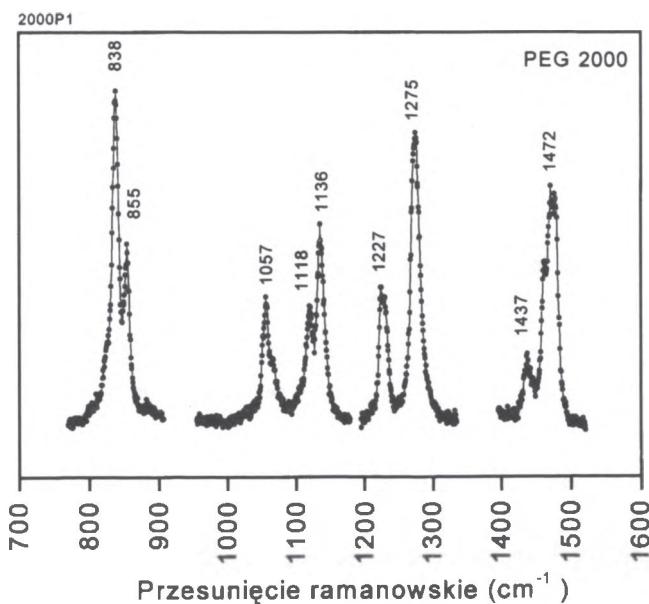


Rys.1. Schemat układu eksperymentalnego: F – filtr interferencyjny, L – zwierciadło płaskie, Pr – próbka, P – polaryzator, RT – regulator temperatury, S – soczewka, SK – silnik krokowy, SZF – system zliczania fotonów, FP – fotonowielacz.

2. WYNIKI

Z otrzymanego dla badanego związku (PEG 2000) widma ramanowskiego rozpraszania światła w temperaturze pokojowej do analizy wybrano obszar odpowiadający przesunięciu ramanowskiemu¹ o liczbach falowych od 700 cm^{-1} do 1600 cm^{-1} , ponieważ w obszarze tym obserwuje się silne pasma fononowe. Na podstawie danych literaturowych [2-4] dotyczących charakterystycznych częstotliwości drgań określonych grup atomów w molekułach związków orga-

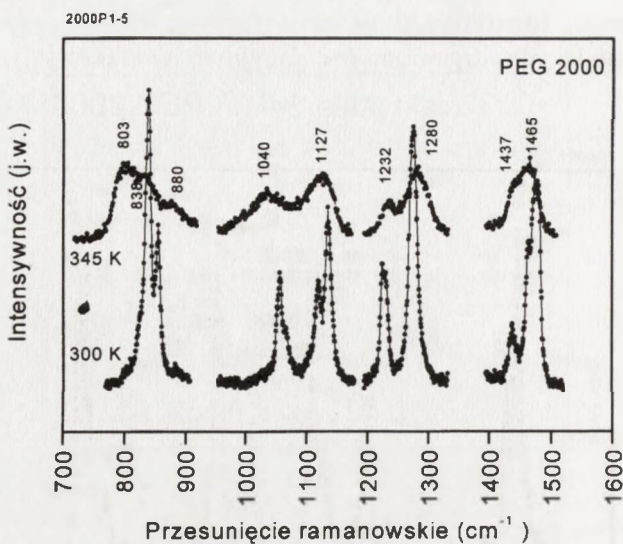
nicznych, dokonano identyfikacji pasm pojawiających się w widmach rozpraszania, odpowiadających drganiom oscylacyjnym charakterystycznym dla PEG (Rys.2).



Rys.2. Widmo ramanowskiego rozpraszania światła dla PEG 2000, otrzymane w temperaturze pokojowej.

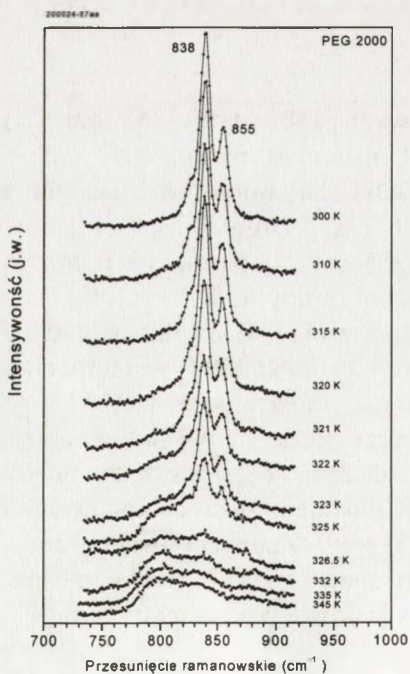
Pasma fononowe o liczbach falowych 838 cm^{-1} i 855 cm^{-1} odpowiadają drganiom szkieletowym molekuly PEG, natomiast pasmo 1057 cm^{-1} - odpowiada drganiom rozciągającym grupy C-OH. Drganiom skręcającym grupy CH_2 odpowiadają pasma 1118 cm^{-1} i 1136 cm^{-1} . Drganiom wachlarzowym grupy CH_2 odpowiadają pasma 1227 cm^{-1} i 1275 cm^{-1} , a pasma 1437 cm^{-1} i 1472 cm^{-1} można przypisać drganiom rozciągającym grupy C-H.

Z analizy widm ramanowskiego rozpraszania światła dla polimeru PEG 2000, otrzymanych w temperaturze pokojowej (ciało stałe) i w temperaturze 343 K (ciecz) wynika, że kształt, intensywność integralna i szerokość połówkowa pasma fononowego, w badanym obszarze liczb falowych, zmieniają się wraz ze wzrostem temperatury (Rys.3). W obszarze częstotliwości, odpowiadającym drganiom szkieletowym molekuly PEG, istnieją dwa charakterystyczne pasma o liczbach falowych 838 cm^{-1} i 855 cm^{-1} . Zaobserwowano, że w obszarze temperatury przemiany fazowej (ciało stałe – żel – ciecz), pasmo fononowe 855 cm^{-1} zanika i pojawiają się dwa nowe pasma (803 cm^{-1} i 880 cm^{-1}).

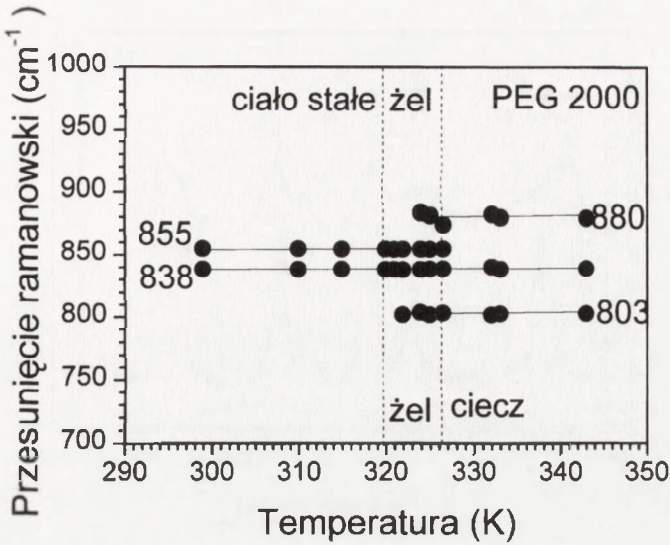


Rys.3. Widma ramanowskiego rozpraszania światła dla PEG 2000 w temperaturze pokojowej i w temperaturze 345 K.

Natomiast pasmo 838 cm^{-1} istnieje we wszystkich trzech stanach skupienia (Rys.4-5). Do dalszej analizy wybrano więc pasmo fononowe 838 cm^{-1} .

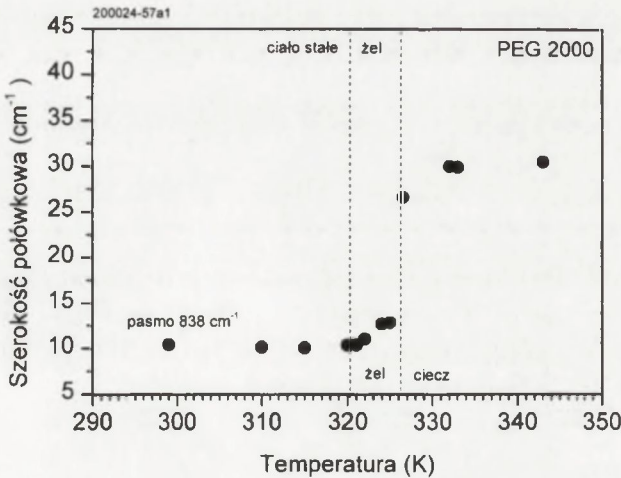


Rys.4. Widma ramanowskiego rozpraszania światła dla PEG 2000 w zakresie liczb falowych 700 cm^{-1} do 1000 cm^{-1} i dla temperatur od 300 K do 345 K.

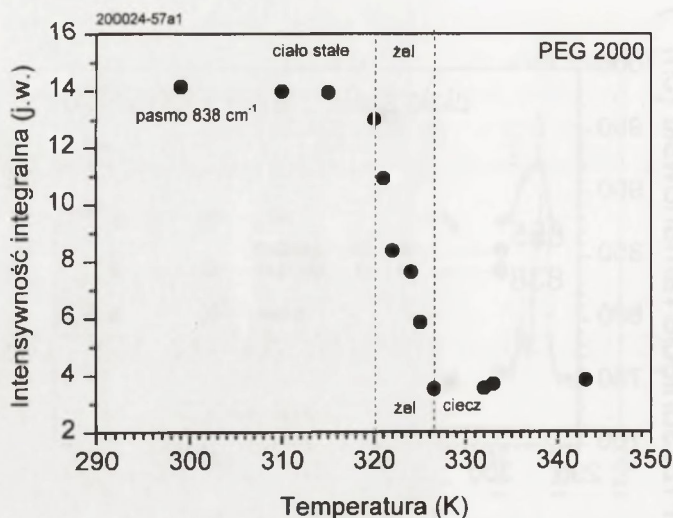


Rys.5. Zmiany położenia wybranych pasm fononowych PEG 2000 od temperatury.

Z zależności temperaturowych szerokości połówkowej (Rys.6) jak i intensywności integralnej (Rys.7) pasma fononowego o liczbie falowej 838 cm^{-1} , określono zakres temperaturowy przemiany fazowej (ciało stałe – żel – ciecz), który odpowiada temperaturom od 320 K do 326 K.



Rys.6. Zależność szerokości połówkowej pasma 838 cm^{-1} w funkcji temperatury.



Rys.7. Zależność intensywności integralnej pasma 838 cm⁻¹ w funkcji temperatury.

3. PODSUMOWANIE

Metodą ramanowskiego rozpraszania światła przebadano polimer wybrany z szeregu alifatycznych dioli - PEG 2000. Na podstawie otrzymanych widm określono rodzaj drgań charakterystycznych dla grup atomowych występujących w badanym polimerze. Wykazano, że z zależności temperaturowych wykonanych widm rozpraszania, można określić zakres temperaturowy przemiany fazowej ciało stałe - żel - ciecz.

Praca została wykonana w ramach Działalności Statutowej Politechniki Poznańskiej (DS 64-001/2002).

Podziękowanie

Dziękuję Panom Profesorom Z. Błaszczakowi z Wydziału Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza i M. Kozielskiemu z Wydziału Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej za propozycję tematyki badawczej, pomoc w uzyskaniu materiału badawczego i dyskusję uzyskanych wyników.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Begum R., Matsuura H.: Conformational properties of short poly(oxyethylene) chains in water studied by IR spectroscopy. *J.Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93, 21, (1997), 3839-3848

- [2] Schrader B.: Raman/infrared atlas of organic compounds. *Weinheim VCH Verlagsgesellschaft* (1989)
- [3] Barańska H., Łabudzińska H., Terpiński J.: Laserowa spektrometria ramanowska. Zastosowanie analityczne. PWN, Warszawa (1981)
- [4] Wojtkowiak B., Chabanel M.: *Spektrochemia molekularna*. PWN, Warszawa (1984)

THE TEMPERATURE STUDY OF THE POLYOXYETHYLENEGLYCOL BY RAMAN SCATTERING METHOD

Summary

The Raman scattering spectra of polyethyleneglycol are presented. The compound examined is PEG 2000, material with average molecular weight 2000. On the grounds of the characteristic frequencies of atomic group vibration in organic compounds the characteristic bands were assigned. The temperature study of the Raman scattering spectra has been performed in temperature from 300 K to 350 K. The temperature dependence of the phonon band parameters of the polymer (full width at half maximum and integral intensity) have given the possibility to estimate temperature range of the phase transition.

RAMANOWSKIE ROZPRASZANIE ŚWIATŁA W KRYSTALACH

Marek Kozielski¹

Przedstawiono zarys teorii ramanowskiego rozpraszania światła w ujęciu klasycznym i kwantowym. Pokazano, że na podstawie widm ramanowskiego rozpraszania światła kryształów objętościowych można określić mechanizmy rozpraszania, koncentrację swobodnych nośników ładunku, współczynniki sztywności i parametr naprężenia wewnętrznego. Ponadto, wprowadzając do sieci podstawowej kryształu inny atom można wyznaczyć mody zlokalizowane dla kryształów dwufazowych. Rozważania teoretyczne (model *MREI*) i dane doświadczalne umożliwiają określenie optycznej i statycznej przenikalności elektrycznej i stałych siłowych występujących pomiędzy atomami w tych materiałach. Z zależności temperaturowej parametrów pasm fononowych kryształów molekularnych i stałych związków polimerowych można określić obszar temperaturowy i temperatury przejść fazowych.

1. WSTĘP

Widma ramanowskiego rozpraszania światła, będąc widmami oscylacyjno-rotacyjnymi, przedstawiają w zaszyfrowany sposób strukturę substancji. Mogą być zatem wykorzystane do wykrywania w cząsteczkach lub kryształach określonych grup atomów lub rodzajów wiązań międzyatomowych czy międzycząsteczkowych, a tym samym do identyfikacji nieznaną substancji czy związków krystalicznych. Pozwalają one również ustalić strukturę geometryczną cząsteczki lub kryształu.

Spektrometry laserowe umożliwiają rejestrację widm ramanowskich dla bardzo małych próbek, rzędu miligramów lub dziesiątych części centymetra sześciennego w szerokim przedziale temperatur i ciśnień, ale także pozwalają obserwować pasma fononowe o niskiej częstotliwości (do kilkudziesięciu cm^{-1}),

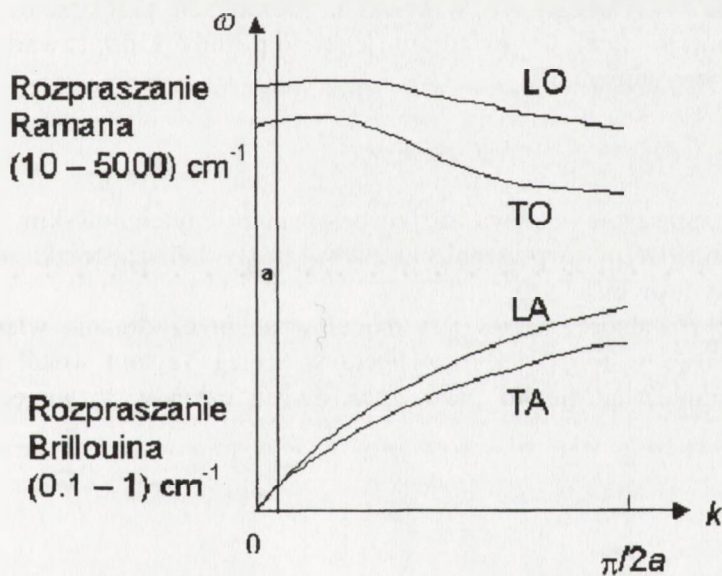
¹ Wydział Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej, ul. Nieszawska 13A,
60-965 Poznań, e-mail: markoz@phys.put.poznan.pl

co wraz z rozwojem teorii grup pozwala przewidzieć liczbę oraz typ drgań sieci krystalicznej i wykonać pełną analizę tych drgań.

Ale czy tylko?

2. RAMANOWSKIE ROZPRASZANIE ŚWIATŁA

Zjawisko rozpraszania światła możemy obserwować w wyniku oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią, które prowadzi do powstania widma rozpraszania rayleighowskiego, brillouinowskiego i ramanowskiego. Pasma rayleighowskie posiadają częstotliwość niezmienną w stosunku do promieniowania padającego. Pasma brillouinowskie powstają w wyniku oddziaływania promieniowania z fononami akustycznymi i są położone w odległości od 0.1 cm^{-1} do 1 cm^{-1} w stosunku do promieniowania padającego. Pasma ramanowskie powstają w wyniku oddziaływania promieniowania z fononami optycznymi i są położone w odległości 10 cm^{-1} do 5000 cm^{-1} od linii wzbudzającej (Rys.1).



Rys.1. Krzywe dyspersji: zaznaczony obszar (a) pokazuje dostępny zakres liczb falowych w pomiarach ramanowskiego i brillouinowskiego rozpraszania światła [1].

Chcąc wytłumaczyć zjawisko ramanowskiego rozpraszania światła w ujęciu klasycznym przyjmuje się, że w procesie rozpraszania składowa elektryczna

promieniowania wzbudzającego oddziałuje z elektronami walencyjnymi i indukuje elektryczny moment dipolowy

$$\mu = \alpha E \quad (1)$$

proporcjonalny do natężenia składowej elektrycznej tego promieniowania i polaryzowalności badanego układu. Natężenie to zmienia się periodycznie w funkcji czasu z częstotliwością ν_0 :

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2)$$

Wynika stąd, że indukowany moment dipolowy drga z częstotliwością promieniowania padającego:

$$\mu = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3)$$

Z elektrodynamiki wiadomo, że każdy drgający dipol staje się źródłem promieniowania wysyłanego we wszystkich kierunkach przestrzeni, o intensywności proporcjonalnej do kwadratu jego amplitudy i do czwartej potęgi częstotliwości jego drgania:

$$I \sim \alpha^2 E_0^2 \nu_0^4 \quad (4)$$

Ten typ rozpraszania nazywa się rozpraszaniem rayleighowskim i byłoby ono jedynym możliwym rozpraszaniem, gdyby atomy lub cząsteczki nie wykonywały drgań własnych.

Jeżeli polaryzowalność układu jest modulowana przez drgania własne układu o częstotliwości ν , to po jej rozwinięciu w szereg Taylora wokół położenia równowagi, ograniczając się do pierwszych dwóch członów rozwinięcia otrzymujemy:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q \quad (5)$$

gdzie $(\delta\alpha / \delta Q)_0$ jest zmianą składowej polaryzowalności danego drgania własnego opisanego współrzędną normalną Q , charakteryzującą przemieszczanie się wszystkich jąder atomów cząsteczki w czasie ich małych wychyleń wokół położenia równowagi. Zmiana współrzędnej normalnej opisana jest wzorem:

$$Q = Q^0 \cos 2\pi\nu t \quad (6)$$

Na podstawie wyrażeń od (1) do (6) otrzymujemy wartość indukowanego momentu dipolowego w postaci:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_{Q=0} E_0 Q^0 [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t] \quad (7)$$

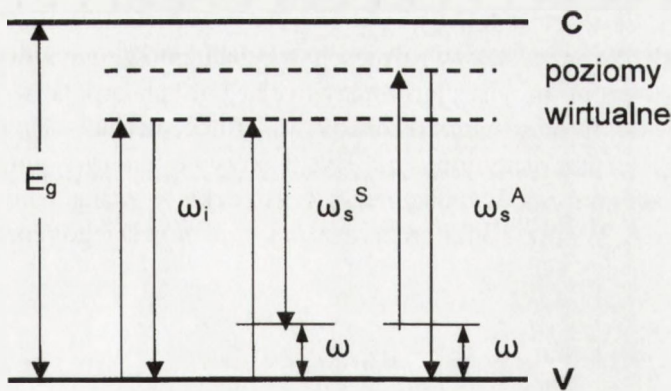
Człony ujęte w nawias kwadratowy odpowiadają rozpraszaniu ramanowskiemu. Każdemu drganiu normalnemu odpowiada emisja dwóch fal elektromagnetycznych o częstotliwościach: $(\nu_0 - \nu)$ - odpowiadającej powstaniu pasma stokesowskiego oraz $(\nu_0 + \nu)$ - odpowiadającej powstaniu pasma antystokesowskiego.

Rozpatrując rozpraszanie ramanowskie w ujęciu kwantowym przyjmuje się, że foton o energii $\hbar\omega_i$ może oddziaływać z zespołem drgających oscylatorów sieci krystalicznej nie bezpośrednio, ale poprzez elektrony.

W procesie rozpraszania światła padający foton $\hbar\omega_i$ oddaje część swej energii sieci krystalicznej w postaci fononu o energii $\hbar\omega$ i opuszcza kryształ z mniejszą energią $\hbar\omega_s^S$, zgodnie z równaniem:

$$\hbar\omega_s^S = \hbar\omega_i - \hbar\omega \quad (8)$$

Przesunięcie częstotliwości w kierunku mniejszych wartości energii jest nazywane *przesunięciem stokesowskim* (Rys. 2). Innym sposobem wyjaśnienia tego oddziaływania jest założenie, że padający foton wzbudza fonon, natomiast kryształ emituje foton o energii $\hbar\omega_s^S$.



Rys.2. Diagram ramanowskiego rozpraszania światła w kryształach: ω_i energia fotonu padającego, ω_s^S , ω_s^A - energia fotonów rozpraszanych, ω - energia fononu, E_g - szerokość pasma zabronionego, C - dno pasma przewodnictwa półprzewodnika, V - wierzchołek pasma walencyjnego.

Wzbudzający foton $\hbar\omega_i$ może przenieść elektron na poziom wirtualny, z którego jest emitowane promieniowanie. Jeżeli wzbudzający foton ma energię większą od energii pasma zabronionego (E_g), to następuje przejście elektronu z pasma walencyjnego do stanu rzeczywistego w paśmie przewodnictwa, co prowadzi do znacznie silniejszego wzbudzenia. Gdy kryształ nie jest przezroczysty dla padającego fotonu, należy poszukiwać fotonów rozpraszanych w wiązce światła odbitego.

Jeżeli sieć kryształu jest wzbudzona, tzn. kiedy w kryształcie istnieje niezerowa gęstość fononów, to w wyniku rozpraszania światła możemy uzyskać emisję fotonu o energii większej niż foton padający:

$$\hbar\omega^s = \hbar\omega_i + \hbar\omega \quad (9)$$

Przesunięcie częstotliwości w stronę wyższych wartości energii nazywamy *przesunięciem antystokesowskim*. Zazwyczaj intensywność modów stokesowskich jest znacznie większa niż antystokesowskich. Spowodowane jest to tym, że prawdopodobieństwo absorpcji fononów jest mniejsze o czynnik $\exp(\hbar\omega/k_B T)$ od prawdopodobieństwa emisji. Jednakże fonony, które powstały w wyniku procesu stokesowskiego (emisja fononów), mogą następnie być absorbowane, czyli mogą uczestniczyć w procesie antystokesowskim. Może się więc zdarzyć, że przy bardzo silnym wzbudzeniu składowe antystokesowskie w widmie rozpraszania mogą być prawie równe składowym stokesowskim.

Teoria przewiduje również, że w rozpraszaniu ramanowskim fotony mogą być rozpraszane na niefononowych drganiach sieci, np. na falach spinowych, drganiach lokalnych jonów paramagnetycznych czy plazmonach (kolektywnych drganiach gęstości ładunku).

W celu zorientowania się w różnicach mechanizmów, na których są oparte metody badania widm oscylacyjno-rotacyjnych, tzn. absorpcja w podczerwieni (spektrometria IR), fluorescencja rezonansowa (fluorymetria - F) i rozpraszanie ramanowskie (R), przedstawiono na Rys.3 krzywe energii potencjalnej (U) stanu podstawowego oraz wzbudzonego cząsteczki z zaznaczonymi poziomami oscylacyjnymi. W przypadku rozpraszania ramanowskiego energia oscylacji wynosi:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_i - \hbar\omega_r \quad (10)$$

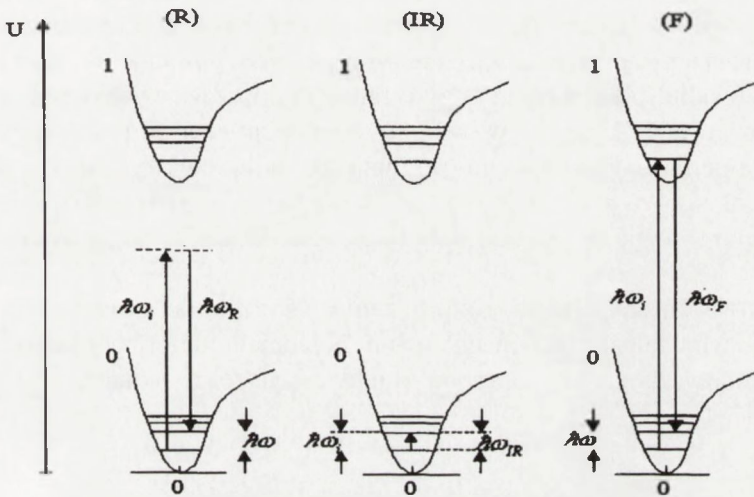
gdzie $\hbar\omega_i$ jest energią wiązki padającej, a $\hbar\omega_r$ jest energią fotonów rozpraszanych dla składowej stokesowskiej. W przypadku spektrometrii w podczerwieni:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_i = \hbar\omega_{IR} \quad (11)$$

gdzie energia wiązki padającej $\hbar\omega_i$ jest równa $\hbar\omega_{IR}$ czyli mierzonej energii promieniowania absorbowanego. W przypadku fluorometrii energia oscylacji równa się:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_i - \hbar\omega_f \quad (12)$$

gdzie $\hbar\omega_f$ jest wartością energii promieniowania emitowanego.



Rys.3. Krzywe energii potencjalnej stanu podstawowego (0) i stanu wzbudzonego (1) z zaznaczonymi poziomami oscylacyjnymi, obserwowanymi dla rozpraszania ramanowskiego (R), spektroskopii w podczerwieni (IR) oraz fluorometrii (F).

3. WYZNACZANIE KONCENTRACJI SWOBODNYCH NOŚNIKÓW ŁADUNKU

W widmach ramanowskiego rozpraszania światła kryształów objętościowych można obserwować zamiast niezaburzonych podłużnych fononów optycznych mieszane mody plazmon - fonon. Wówczas kolektywne drgania objętościowe gęstości ładunku (plazmony) oddziałują z optycznymi fononami podłużnymi. Częstotliwości wypadkowych związanych modów określone są pierwiastkami równania [2]:

$$\text{Re}\{\epsilon\} = 0 \quad (13)$$

Parametrami we wzorze (13) są częstotliwości podłużnego i poprzecznego fononu optycznego (ω_{LO} i ω_{TO}), stała tłumienia plazmonu (γ), stała tłumienia fononu (Γ_p) oraz częstotliwość plazmonowa, opisana wzorem:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{\epsilon_m^*} \quad (14)$$

gdzie n jest koncentracją swobodnych nośników ładunku, m_e^* - masą efektywną elektronu.

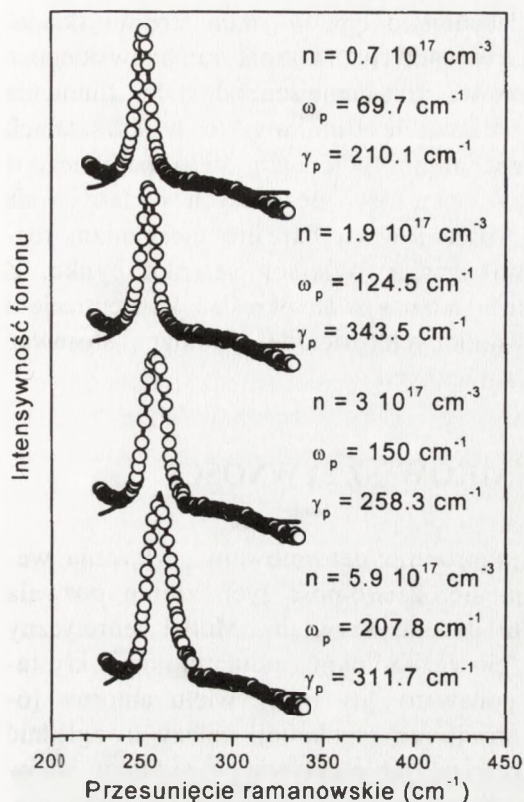
Obserwowane ramanowskie rozpraszanie światła, będące wynikiem oddziaływania plazmon - fonon można wytłumaczyć mechanizmem elektrooptycznym, związanym z potencjałem deformacyjnym bądź mechanizmem związanym z fluktuacją gęstości ładunku. Pierwszy z nich powstaje w wyniku modulacji polaryzowalności elektronów związanych, poprzez wychylenia atomów z położenia równowagi. Drugi - w wyniku modulacji energii polaryzacji, będącej wynikiem istnienia wypadkowego podłużnego pola elektrycznego. Wzajemne oddziaływania spowodowane tymi mechanizmami podporządkowane są tym samym regułem wyboru co oddziaływanie plazmonu z podłużnym fononem optycznym.

Wypadkowa intensywność rozpraszania światła na związanych modach plazmon - fonon, zależna od mechanizmu potencjału deformacyjnego i mechanizmu elektrooptycznego (I_A) oraz od fluktuacji gęstości ładunku (I_B) jest dana równaniem [2-4]:

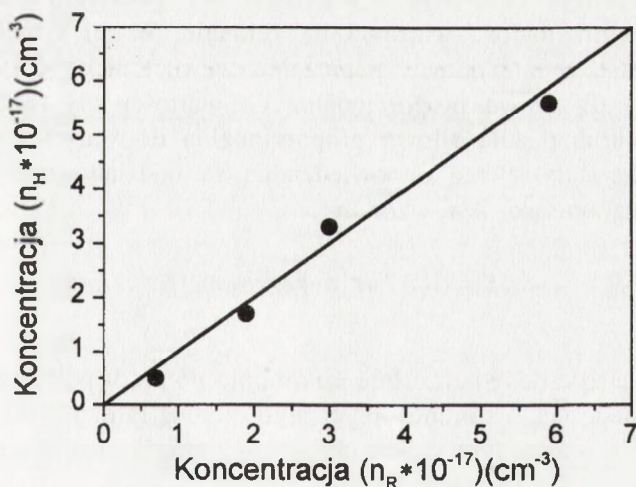
$$I_A + I_B \approx (\omega_r / c)^2 (n_\omega + 1) \text{Im}\{-1/\epsilon\} \quad (15)$$

gdzie: ω_r jest częstotliwością fotonu rozpraszanego, a n_ω - czynnikiem Bosego-Einsteina.

W kryształach objętościowych bardzo często położenie i szerokość półkowa poprzecznego optycznego pasma fononowego w funkcji koncentracji nośników jest stała, natomiast wartości te zmieniają się dla optycznego fononu podłużnego. Na Rys.4 przedstawiono doświadczalny kształt fononu podłużnego (puste kółka) oraz dopasowanie teoretyczne z wykorzystaniem różniczkowego poprzecznego przekroju czynnego na rozpraszanie (linia ciągła). Przedstawione wyniki zostały wykonane dla kryształów selenku cynku [5]. W obliczeniach przyjęto, że parametrami zmiennymi są częstotliwość plazmonu (ω_p), stała tłumienia plazmonu (γ) i koncentracja swobodnych nośników (n). Wartości koncentracji swobodnych nośników ładunku, wyznaczone teoretycznie z widm ramanowskiego rozpraszania światła (Rys.4), można porównać z wartościami koncentracji, wyznaczonymi z pomiarów efektu Halla. Porównanie takie przedstawione jest na Rys.5.



Rys.4. Wybrane pasma fononowe dla kryształów objętościowych ZnSe o różnych wartościach koncentracji swobodnych nośników ładunku. Wyniki eksperymentalne – puste kółka, dopasowanie teoretyczne – linia ciągła. Koncentracja n , częstotliwość ω_p i tłumienie plazmону γ są parametrami dopasowania.



Rys.5. Porównanie wyników pomiarów koncentracji swobodnych nośników ładunku w kryształach ZnSe wyznaczonych z efektu Halla (n_H) i z widm ramanowskiego rozpraszania światła (n_R).

Wartość stałej tłumienia plazmonu decyduje o tym w jakim stopniu składowe I_A lub I_B , wnoszą wkład do intensywności rozpraszania ramanowskiego - (wzór 15). Jeżeli częstotliwość plazmonowa jest mniejsza od stałej tłumienia plazmonu, czyli jeżeli plazmon jest całkowicie tłumiony, to w kryształach główną przyczyną rozpraszania jest mechanizm potencjału deformacyjnego i mechanizm elektrooptyczny. Jak widać z wartości liczbowych podanych na Rys.4 można na podstawie badań rozproszeniowych określić mechanizm rozpraszania swobodnych nośników ładunku w kryształach selenku cynku. Z widm ramanowskiego rozpraszania światła można więc określać koncentrację i mechanizmy rozpraszania nośników swobodnych. Metodę tę można stosować do badania gotowych elementów elektronicznych.

4. WYZNACZANIE WSPÓŁCZYNNIKÓW SZTYWNOŚCI

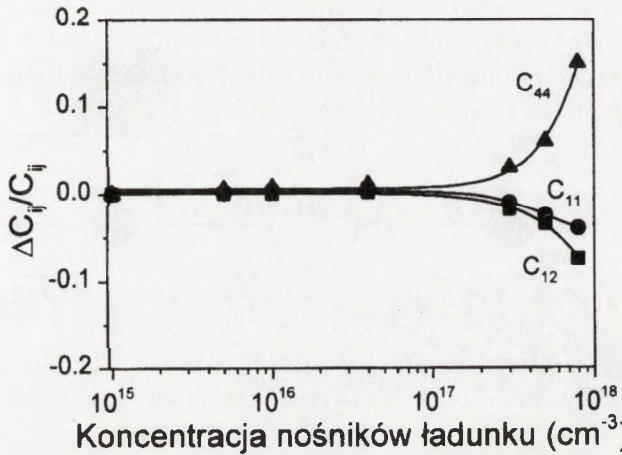
W każdym kryształ, który jest jednorodnie deformowany, wiązania wewnętrzne pomiędzy atomami zmieniają się. Znajomość tych zmian pozwala opisać poprawnie właściwości sprężyste danego kryształu. Model teoretyczny wiążący siły oddziaływania pomiędzy poszczególnymi atomami sieci krystalicznej i współczynnikami sztywności podawany jest przez wielu autorów [6-8]. W modelu tym, dla kryształów o strukturze regularnej, należy uwzględnić dodatkowe siły odpychania, które są zależne od efektywnego ładunku jonów rozmieszczonych w sieci krystalicznej. Oznacza to, że energia odkształcenia, będąca konsekwencją deformacji, powinna być powiększona o składową uwzględniającą wytrzymałość wiązania na zginanie. W tej sytuacji współczynniki sztywności C_{ij} , oraz parametr naprężenia wewnętrznego ξ , wyrażone będą przez centralną stałą siłową proporcjonalną do wartości siły rozciągającej wiązanie (α), niecentralną stałą siłową proporcjonalną do wartości siły zginającej wiązanie (β) oraz stałą siłową odpowiedzialną za oddziaływanie kulombowskie (S). Ostatnia stała opisana jest wzorem:

$$S = (V_a \mu / 4\pi e^2)(\omega_{Lo}^2 - \omega_{To}^2) \quad (16)$$

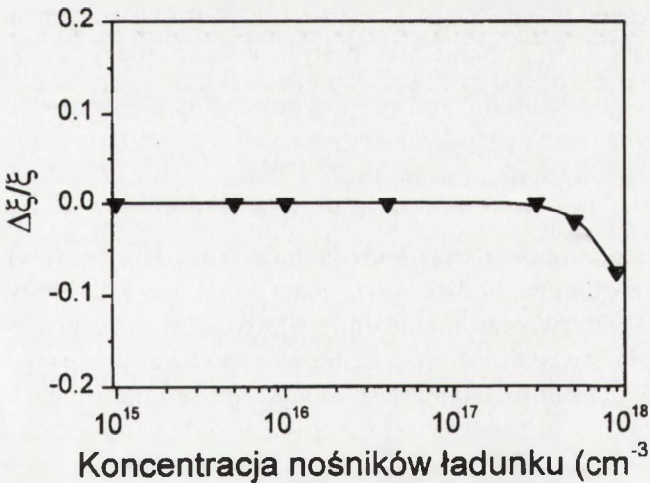
i można ją wyznaczyć doświadczalnie dokonując pomiaru położenia podłużnego (ω_{Lo}) i poprzecznego (ω_{To}) fononu optycznego metodą ramanowskiego rozpraszania światła [9]. We wzorze tym V_a jest objętością komórki elementarnej, a μ - masą zredukowaną.

Jak widać z Rys.6-7, opierając się na teorii podanej przez Martina [10], można określić względne zmiany współczynników sztywności C_{ij} oraz względne zmiany parametru naprężenia wewnętrznego ξ w funkcji koncentracji swo-

obodnych nośników ładunku, na podstawie pomiarów ramanowskiego rozpraszania światła. Przedstawione wyniki oparte są na badaniach właściwości sprężystych w kryształach selenku cynku, dla którego proces wygrzewania kryształu w ciekłym cynku powoduje z jednej strony zmianę koncentracji swobodnych nośników ładunku, z drugiej - usuwanie zbliźniaczeń i defektów, powodujących w końcowym efekcie obniżenie naprężeń wewnętrznych w kryształach.



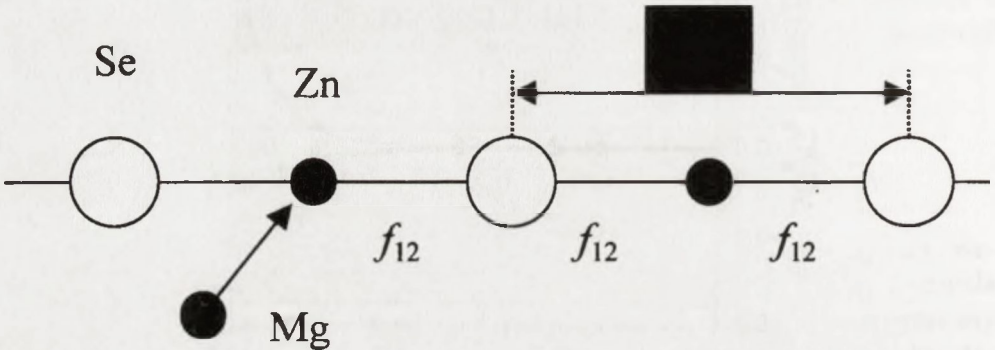
Rys.6. Zależność względnej zmiany współczynników sztywności w funkcji koncentracji swobodnych nośników na przykładzie kryształów ZnSe.



Rys.7. Zależność względnej zmiany parametru naprężenia wewnętrznego w funkcji koncentracji swobodnych nośników na przykładzie kryształów ZnSe.

5. WYZNACZANIE MODÓW ZLOKALIZOWANYCH

Rozważając kryształy dwufazowe, opisane ogólną formułą $A_{1-x}B_xC$, w celu wyznaczenia częstotliwości modów zlokalizowanych, możemy w pierwszym przybliżeniu posłużyć się modelem liniowego łańcucha dwuatomowego - Rys. 8. Zastąpienie w sieci krystalicznej atomu A atomem B może powodować pojawienie się w kryształach modu lokalnego, położonego powyżej gałęzi drgań

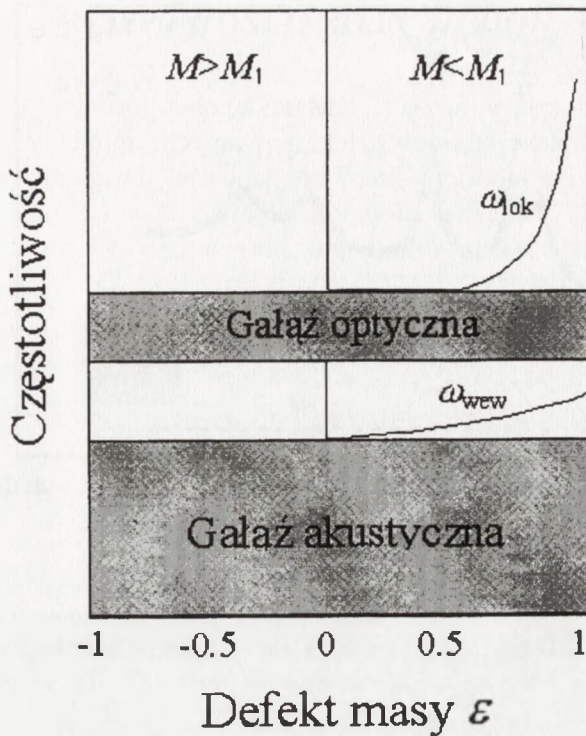


Rys.8. Dwuatomowy liniowy łańcuch atomów M_1 i M_2 . Atom cynku (Zn) w łańcuchu atomowym zostaje podstawiony atomem magnezu (Mg).

optycznych lub modu wewnętrznego usytuowanego między gałęzią drgań optycznych i drgań akustycznych. Zmianę wartości częstotliwości tych modów (Rys. 9) można przedstawić w funkcji parametru defektu masy ϵ_j , zdefiniowanego wzorem [11]:

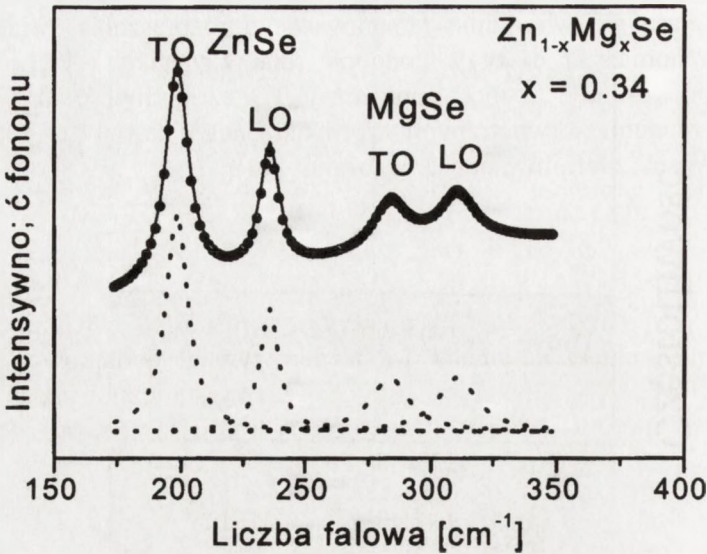
$$\epsilon_j = 1 - M/M_j \quad (17)$$

gdzie M jest masą atomową wprowadzonego atomu, M_j ($j = 1, 2$) jest masą atomową jednego z atomów podstawowej sieci krystalicznej. Mody lokalne i wewnętrzne można obserwować metodami spektroskopii podczerwieni, jak również spektroskopii ramanowskiej. Mody lokalne w większości przypadków są łatwo obserwowane doświadczalnie, natomiast mody wewnętrzne mogą być zwykle obserwowane wyłącznie w niskich temperaturach, gdzie tłumienie ich przez inne mody jest bardzo małe. Tłumienie modów wewnętrznych jest zależne od gęstości stanów elektronowych. Mody te mogą być obserwowane w kryształach wówczas, gdy separacja częstotliwości modów optycznych LO-TO jest duża oraz gdy mod wewnętrzny ma częstotliwość bliską częstotliwości optycznego fononu LO.



Rys. 9. Częstotliwości modu lokalnego (ω_{lok}) i modu wewnętrznego (ω_{wew}) dla liniowego łańcucha dwuatomowego w funkcji defektu masy.

Przykładowe widmo ramanowskiego rozpraszania światła dla dwufazowego kryształu selenku magnezowo-cynkowego ($Zn_{1-x}Mg_xSe$), posiadającego odseparowane pasma: TO i LO($ZnSe$) - podobne oraz TO i LO($MgSe$) - podobne, przedstawia Rys.10 [12]. Wartości rozszczepienia fononów optycznych TO i LO - podobnych charakteryzują rodzaj wiązania pomiędzy atomami Zn-Se i Mg-Se. Mała wartość częstotliwości modu lokalnego w przypadku podstawienia atomu o dużej masie atomowej, spowodowana jest występowaniem dużych wartości stałych siłowych między atomami sieci macierzystej, a wprowadzonym atomem, w stosunku do stałych siłowych występujących między atomami macierzystej sieci krystalicznej. Oznacza to, że wprowadzony atom jest silnie związany z macierzystą siecią krystaliczną. Silne wiązanie między atomami Zn-Se świadczy również o mniejszej jonowości tego wiązania niż wiązania między atomami Mg-Se. Odwrotną sytuację otrzymamy, gdy do sieci krystalicznej wprowadzimy atom o małej masie atomowej.



Rys.10. Widmo ramanowskiego rozpraszania światła kryształu objętościowego ZnSe z podstawionym atomem magnezu. Pełne punkty – wyniki doświadczalne, linia ciągła – dopasowanie krzywą Lorentza, linia przerywana – rozseparowane mody LO i TO na podstawie dopasowania teoretycznego.

Zakładając w pierwszym przybliżeniu liniowość zmian położenia fononów optycznych w funkcji stężenia molowego wprowadzonego atomu można przewidzieć zachowanie się fononów optycznych dla dowolnych stężeń wprowadzonego atomu oraz wyznaczyć częstotliwości modów dla przypadku granicznego ($x = 1$), czyli określić położenie fononów w hipotetycznym kryształ selenku magnezu (MgSe).

6. WYZNACZANIE STAŁYCH MATERIAŁOWYCH

Dokładniejszym modelem pozwalającym dobrze opisać zachowanie się fononów optycznych w kryształach dwufazowych jest model *MREI* (*Modified Random Element Isodisplacement*) [13]. Model ten zdefiniowany jest przez makroskopowe parametry kryształów *AC* i *BC* oraz zakłada, że częścią $(1 - x)$ najbliższych sąsiadów jonów *A* są zawsze jony *C*, natomiast częścią (x) są jony *B*. W modelu tym analizuje się kryształ dla dwóch granicznych przypadków stężenia molowego wprowadzonego atomu - $x = 0$ (kryształ *AC*) i $x = 1$ (kryształ *BC*). Dla przypadku $x = 0$, optyczny mod podłużny kryształu *AC* posiada częstotliwość ω_{LOAC} , mod poprzeczny - częstotliwość ω_{TOAC} . Pozostałe

mody pojawiające się w widmie ramanowskiego rozpraszania światła są modami lokalnymi domieszki o (ω_{lok}). Podobnie, dla przypadku $x = 1$, mod podłużny ma częstotliwość ω_{LOBC} , mod poprzeczny TO częstotliwość ω_{TOBC} , a pozostałe mody są modami wewnętrznymi wprowadzonego atomu (ω_{weu}). Odpowiednie częstotliwości zdefiniowane są wzorami [14]:

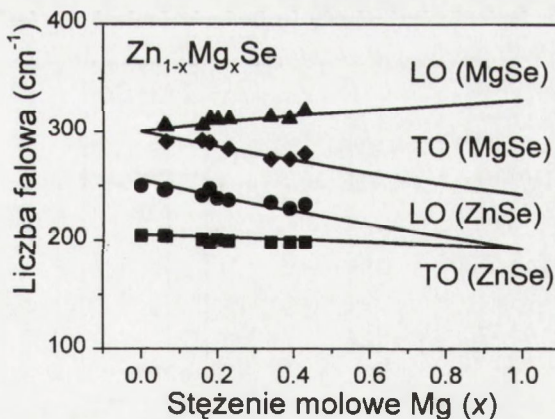
$$\omega_{lok} = \sqrt{F_{AC}/m_B}, \quad \omega_{lok} = \sqrt{F_{BC}/m_A} \quad (18)$$

gdzie F_{AC} i F_{BC} są stałymi siłowymi pomiędzy atomami AC i BC , m_B i m_A - masami atomowymi atomu B i atomu A . Model ten wymaga dodatkowo, żeby wymienione stałe siwowe były zależne od stałych sieci krystalicznej badanych kryształów. Zależność taką można przybliżyć funkcją liniową w postaci [15]:

$$f(x) = F \left(1 + \Theta \frac{a_{BC} - a_x}{a_{BC}} \right) \quad (19)$$

gdzie F jest stałą siwową, Θ - parametrem, a_{BC} - stałą sieci kryształu BC , a_x - stałą sieci krystalicznej kryształu z wprowadzonym atomem B o stężeniu molowym x .

Na podstawie modelu *MREI* można określić dla kryształów dwufazowych zmianę położenia fononów optycznych w całym zakresie możliwych zmian stężenia molowego wprowadzanego atomu. Jako przykład przedstawiono na Rys.11 zmiany położenia fononów optycznych kryształu selenku magnezowo-cynkowego w funkcji stężenia molowego magnezu (Mg), otrzymane na pod-



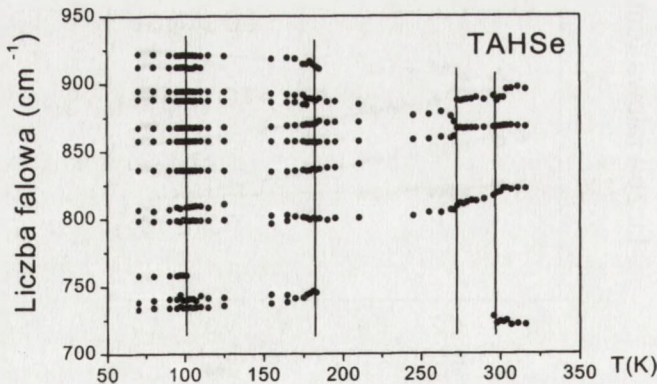
Rys.11. Zależność liczb falowych (częstotliwości fononów optycznych) w funkcji stężenia molowego wprowadzonego atomu. Pełne punkty – wartości eksperymentalne. Linia ciągła – dopasowanie teoretyczne.

stawie eksperymentu (punkty) oraz modelu *MREI* (linia ciągła) [16]. W wyniku dopasowania danych eksperymentalnych do modelu *MREI* można wyznaczyć wartości liczbowe stałych siłowych występujących pomiędzy poszczególnymi atomami i częstotliwości modu lokalnego i wewnętrznego badanych kryształów. Parametrami w tych obliczeniach są statyczna i optyczna przenikalność elektryczna. Wyliczone stałe siłowe, częstotliwości modów i wartości przenikalności elektrycznych dotyczą także hipotetycznego kryształu MgSe, dla którego można określić te parametry teoretycznie, nie badając go bezpośrednio.

7. OKREŚLANIE TEMPERATURY PRZEJŚĆ FAZOWYCH

Temperatury przemian fazowych można określić z zależności temperaturowych widm ramanowskiego rozpraszania światła. Przykładowe badania przeprowadzono dla objętościowych kryształów molekularnych kwaśnego dwuselenianu trójamonowego (TAHSe), fosforanu glicyny (GPI) oraz dla kryształu polioksyetylenoglikolu (PEG 2000), który w temperaturze pokojowej występuje w postaci stałej.

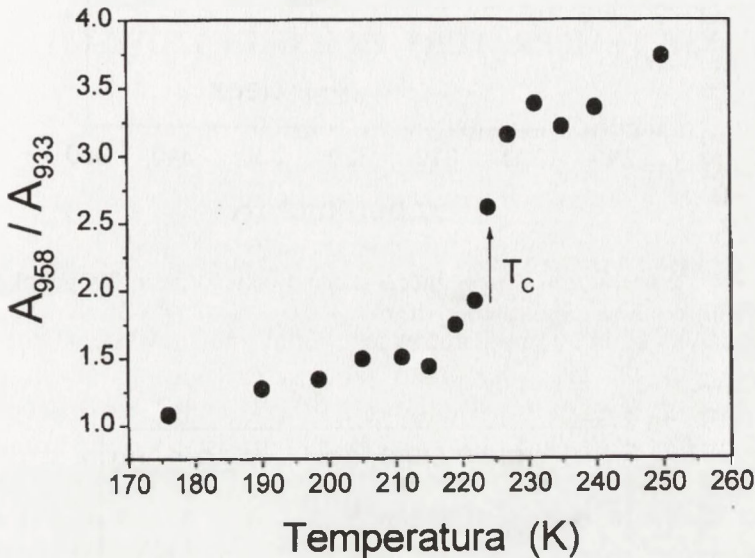
Na podstawie badań temperaturowych widm ramanowskiego rozpraszania światła w kryształach TAHSe określono temperatury następujących przemian fazowych: przejście z fazy superjonowej do fazy o niskim przewodnictwie, przejście z fazy ferroelastycznej III do fazy IV, przejście z fazy paraelektrycznej do fazy ferroelektrycznej i dalsze porządkowanie ferroelektryczne (Rys.12). Dla kryształu TAHSe stwierdzono, że mechanizm tych przemian jest związany z orientacyjnym porządkowaniem grup NH_4 i SeO_4 . Natomiast w mechanizmie



Rys.12. Zależność temperaturowa liczb falowych pasm ramanowskich odpowiadających drganiom rozciągającym grup SeO_4 dla kryształu kwaśnego dwuselenianu trójamonowego.

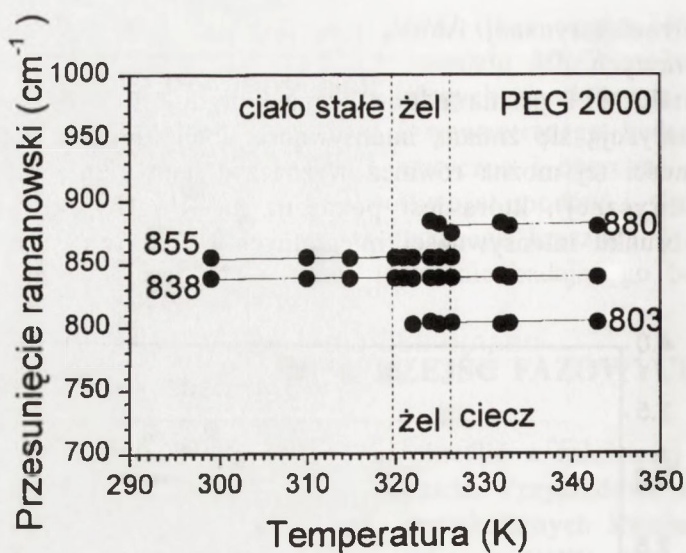
przemiany ferroelektrycznej istotną rolę odgrywa porządkowanie protonów wiązań wodorowych.

Dla kryształu GPI pasma odpowiadające drganiom rozciągającym grupy HPO_3 , charakteryzują się zmianą intensywności integralnej w funkcji temperatury. Z zależności tej można również wyznaczyć temperaturę przemiany fazowej (ferroelektrycznej), która jest pokazana na Rys.13 jako skok wartości liczbowych stosunku intensywności integralnych wybranych pasm fononowych [17-18] .

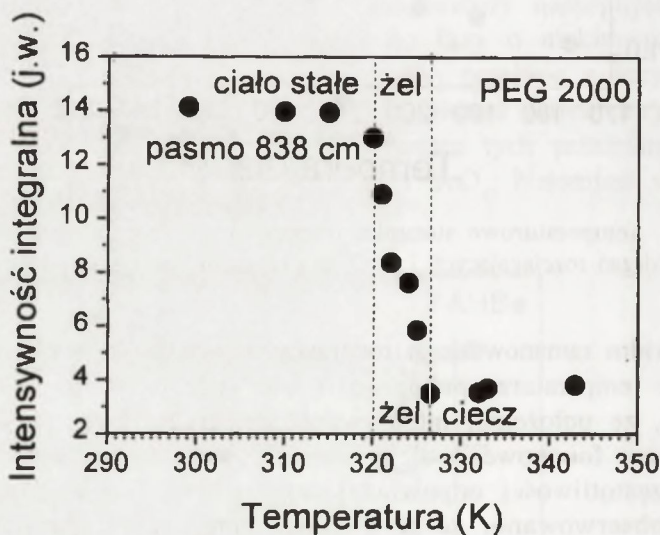


Rys.13. Zmiany temperaturowe stosunku intensywności integralnych pasm 958 cm^{-1} i 933 cm^{-1} (obszar drgań rozciągających P – O) dla kryształu fosforynu glicyny.

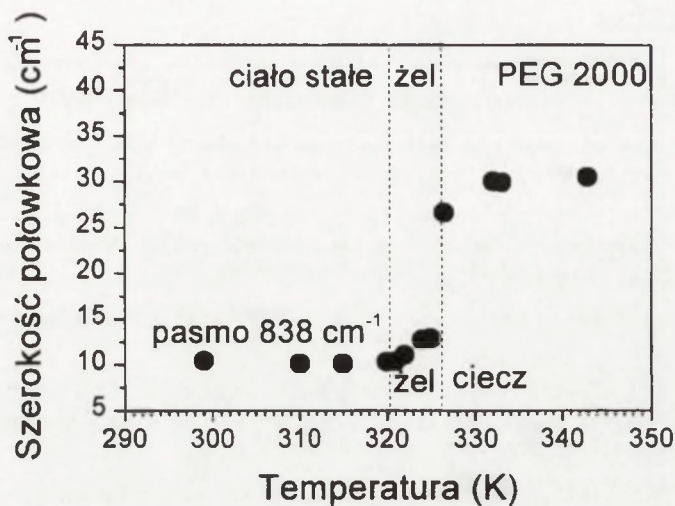
Z analizy widm ramanowskiego rozpraszania światła dla polimeru PEG 2000, otrzymanych w temperaturze pokojowej (ciało stałe) i w temperaturze wyższej (ciecz) wynika, że położenie, intensywność integralna i szerokość połówkowa wybranego pasma fononowego ulega zmianie wraz ze wzrostem temperatury. W obszarze częstotliwości odpowiadającej drganiom szkieletowym molekule PEG 2000 zaobserwowano, że w obszarze temperatury przemiany fazowej (ciało stałe - żel - ciecz) pewne pasma fononowe zanikają i pojawiają się nowe pasma (Rys.14). Z analizy zmian temperaturowych szerokości połówkowej i intensywności integralnej np. pasma 838 cm^{-1} można określić zakres temperaturowy przemiany fazowej (Rys.15-16).



Rys.14. Zależność temperaturowa przesunięcia ramanowskiego pasm dla polioksyetylenoglikolu (PEG 2000) o masie cząsteczkowej 2000.



Rys.15. Zmiana intensywności integralnej pasma ramanowskiego 838 cm⁻¹ w funkcji temperatury dla PEG 2000.



Rys.16. Zmiana szerokości półwłkowej pasma ramanowskiego 838 cm^{-1} w funkcji temperatury dla PEG 2000.

8. PODSUMOWANIE

Odpowiadając na pytanie postawione we wstępie wykazano, że z widm ramanowskiego rozpraszania światła można określić dla kryształów objętościowych wartości częstotliwości fononów optycznych i stałą tłumienia plazmonu, mechanizm rozpraszania i koncentrację swobodnych nośników ładunku, współczynniki sprężystości i parametr naprężenia wewnętrznego. Ponadto dla dwufazowych kryształów objętościowych można określić modowość kryształu, częstotliwości modów lokalnych i wewnętrznych oraz wartość rozszczepienia modów optycznych. Wykorzystując dodatkowo model teoretyczny można wyliczyć stałe siłowe występujące pomiędzy atomami, określić jonowość wiązań atomowych w kryształach oraz wartości statycznych i optycznych przenikalności elektrycznych. Badając nieciągłości temperaturowe różnych parametrów pasm fononowych można poszukać przemian fazowych i wyznaczyć ich przedziały temperaturowe.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Oleś A.: Metody doświadczalne fizyki ciała stałego. Warszawa, WNT 1998, 294 s.
- [2] Klein M.V., Ganguly B.N., Colwell P.J.: Theoretical and experimental study of Raman scattering from coupled LO- fonon-plasmon modes in silicon carbide. *Phys. Rev. B* 6, 2380, (1973)
- [3] Yugami H., Nakashima S., Sakai K., Kojima H., Hangyo M., Mitsuishi A.: Raman scattering plazmon-LO-phonon coupled in n-ZnSe. *J. Phys. Soc. Jap.* 56, (1987), 1881
- [4] Cardona M., w: Light Scattering in Solids II, red. M.Cardona, G.Güntherodt, Berlin, Springer, 1982
- [5] Bała W., Firszt F., Grinberg M., Drozdowski M., Kozielski M.: Characterization of the plasmon-LO phonon coupled modes in n-ZnSe crystals by Raman scattering. *Acta Phys. Pol. A* 75, (1989), 75-78
- [6] Kaeating P.N.: Effect of invariance requirements on the elastic energy of crystals with application to the diamond structure. *J. Appl. Phys.* 33, (1962), 3371
- [7] Kunc K., Balkanski M., Nusimovici M.A.: Lattice dynamics of sevrall ANB8-N compounds having the zinblend structure. I. Deformable-bond approximation. *Phys. Stat. Sol. (b)* 71, (1975), 341; II. Numerical calculations. *Phys. Stat.Sol. (b)*, 72, (1975), 229; III. Trends in model parameters. *Phys. Stat. Sol. (b)* 72, (1975), 249
- [8] Martin M.R.: Elastic properties of ZnS structure semiconductors. *Phys. Rev. B* 1, 4005, 1070
- [9] Drozdowski M., Bała W., Kozielski M., Ziobrowski P.: Elastic properties of ZnSe single crystals and ZnSe epitaxial layers grown on GaAs. Properties of Wide Bandgap II-VI Semiconductors, ed.by R.Bhargava, EMIS Datareviews Series, No. 17, 3-11 (1997)
- [10] Porto S. P. S., w: Light Scattering Spectra of Solids, red. Wright G. B., Springer, Berlin, 1969
- [11] Lucovsky G, Brodsky M. H., Burstein E.: Extension of linear diatomic- chain model for the calculation of local-mode frequencies in crystals. *Phys. Rev. B2*, 8, (1970), 3295
- [12] Kozielski M., Szybowicz M., Firszt F., Łęgowski S., Męczyńska H., Sekulska B., Szatkowski J., Paszkowicz W.: Raman scattering in $Zn_{1-x}Mg_xSe$ mixed crystals. *Acta Phys.Pol. A* 90, (1996), 1040-44
- [13] Chang I.F., Mitra S.S.: Application of a modified random-element-isodisplacment model to long-wavelength optic phonons of mixed crystals. *Phys. Rev.* 172, (1968), 924
- [14] Genzel L., Madin T.P., Perry C.H.: Model of long-wavelength optical-phonon modes of mixed crystals. *Phys. Stat. Sol. B62*, (1974), 83
- [15] Van Vechten J.A., Bergstresser T.K.: Electronic structures of semiconductor alloys. *Phys. Rev. B* 1, (1969), 335
- [16] Firszt F., Łęgowski S., Męczyńska H., Szatkowski J., Isshiki T., Shiojiri M., Kozielski M., Szybowicz M., Paszkowicz W.: *Photoluminescence, cathodoluminescence and Raman investigations of $Zn_{1-x}Mg_xSe$ mixed crystals. Proc. SPIE - Solid State Crystals*, 178, (1997), 213-16

- [17] Runka T., Kozielski M., Drozdowski M., Szczepańska L.: Raman study of the ferroelectric phase transition in GPI single crystals. *Proc. SPIE - Solid State Crystals* 3724, (1999), 301-304
- [18] Runka T., Kozielski M., Drozdowski M., Szczepanska L.: Raman scattering study of the ferroelectric phase transition in GPI and DGPI crystals. *Ferroelectrics*, 239, (2000), 125-131

RAMAN LIGHT SCATTERING IN CRYSTALS

Summary

In this paper, the brief review of the theory of Raman light scattering in classical and quantum description is presented. It has been shown, that using Raman scattering spectra obtained for bulk crystals, there is possibility to determine a scattering mechanisms, free carrier concentration, the elastic constants and internal strain parameter of the crystals being under study. Moreover, introducing into unit cell of the crystal another atoms (dopants), it makes possible to determine the local modes of the mixed crystals. The both, theoretical considerations (Modified Random Element Isodisplacement model) and experimental data make it possible to determine the dielectric constants and force constants appearing between atoms in crystal. The temperature dependence of the phonon band parameters of the molecular crystals and solid phase of the polymer gives the possibility to estimate temperature area and temperature of the phase transition.

WPLYW DOMIESZEK NA WZROST MONOKRYSTAŁÓW Z ROZTWORÓW

Keshra Sangwal¹

Przedstawiono przegląd obecnego stanu podstawowych problemów dotyczących kinetyki wzrostu kryształów w obecności domieszek w roztworze oraz współczynnika segregacji domieszki w kryształach w funkcji parametrów wzrostu. Po krótkim omówieniu do pokroju kryształów i kinetyki wzrostu kryształów wprowadzono pojęcie domieszek ruchliwych i procesów adsorpcji na powierzchniach kryształów. Następnie przedstawiono ogólny wstęp do modeli kinetycznych adsorpcji domieszek na załamach w stopniach (model Kuboty i Mullina) i na tarasie powierzchni ściany kryształu (model Cabrery i Vermilyea'ego) oraz podstawowe równania kinetyki wzrostu i barier przesycenia w obecności domieszek. Omówiono również takie problemy jak ustalenie mechanizmu adsorpcji domieszek z danych doświadczalnych oraz zwiększenia prędkości wzrostu w obecności domieszek. Następnie przedstawiono zagadnienie współczynnika segregacji domieszek z punktu widzenia warunków wzrostu oraz wpływu domieszek na rozpuszczalność substancji jonowych. Zaprezentowano ogólne uwagi na temat badań wpływu domieszek na wzrost kryształów z roztworów.

1. WPROWADZENIE

Od dawna wiadomo, że domieszki, zarówno te zamierzone jak i przypadkowe, zawarte w środowiskach wzrostowych powodują zmianę ogólnego wyglądu swobodnie rosnących kryształów. W literaturze omawiającej wzrost kryształów zmiany ogólnego wyglądu kryształów zwane są zmianami makromorfologii lub modyfikacją pokroju. Przesycenie dostępne dla wzrostu, temperatura wzrostu oraz zawartość domieszki w środowisku są głównymi czynnikami, które powodują te zmiany w danym kryształ, a wiążą się one ze zmianami prędkości wzrostu jego poszczególnych ścian w zależności od wyżej wymienionych czynników. W związku z tym często mówi się, że zmiana makromorfologii obejmuje zagadnienia kinetyki wzrostu kryształów. W literaturze ol-

¹ Zakład Fizyki Stosowanej Instytutu Fizyki Politechniki Lubelskiej, ul. Nadbystrzycka 38, 20-618 Lublin, e-mail: sangwal@antenor.pol.lublin.pl

brzymia liczba prac odnośnie domieszek dotyczy wzrostu kryształów z roztworów. W pracach [1-4] można znaleźć przegląd najnowszej literatury obejmującej zagadnienia wzrostu kryształów z roztworów w obecności domieszek.

W swojej monografii Buckley [5] przedstawia chronologicznie przegląd pierwszych doniesień dotyczących zagadnienia modyfikacji pokroju kryształów z roztworów. Burzliwy postęp w tej dziedzinie nastąpił w latach 1956-1970, gdy opublikowano wiele oryginalnych prac doświadczalnych i zaproponowano różnorodne modele teoretyczne wyjaśniające przyczyny zmiany makromorfologii. Pośród różnych propozycji modele Cabrery-Vermilyea'ego [6] i Bliznakova [7-8] są podstawą naszej obecnej wiedzy dotyczącej mechanizmu odpowiedzialnego za zmianę kinetyki wzrostu ścian kryształów na poziomie atomowym/molekularnym. Następnym krokiem w badaniach wpływu domieszek na wzrost kryształów obejmuje lata osiemdziesiąte, gdy w 1985 roku Berkovitch-Yellin i in. [9-10] wysunęli koncepcję domieszek wykreowanych (tworzonych) na miarę (tailor-made impurities). Kolejnym krokiem w zakresie kinetyki wzrostu kryształów z roztworów zrobili w 1995 roku Kubota i Mullin [11], którzy wprowadzili zmiany w modelu Cabrery-Vermilyea. W roku 1999 Sangwal [2] rozważał połączenie modeli Cabrery-Vermilyea'ego, Bliznakova i Kuboty-Mullina, wprowadzając podział domieszek na domieszki ruchliwe i nieruchliwe.

Domieszki wywołujące zmiany w kinetyce wzrostu kryształów wbudowują się jednocześnie w sieć krystaliczną podczas wzrostu. Zjawisko to nazywa się segregacją domieszek, a miarą segregacji domieszki jest jej współczynnik segregacji. Czynniki określające wartość współczynnika segregacji są tymi samymi, które powodują zmiany w kinetyce wzrostu, a należą do nich przesylenie dostępne dla wzrostu, temperatura wzrostu oraz zawartość domieszki w środowisku. Oznacza to, że istnieje związek pomiędzy procesami odpowiedzialnymi za zmianę makromorfologii i wartość współczynnika segregacji.

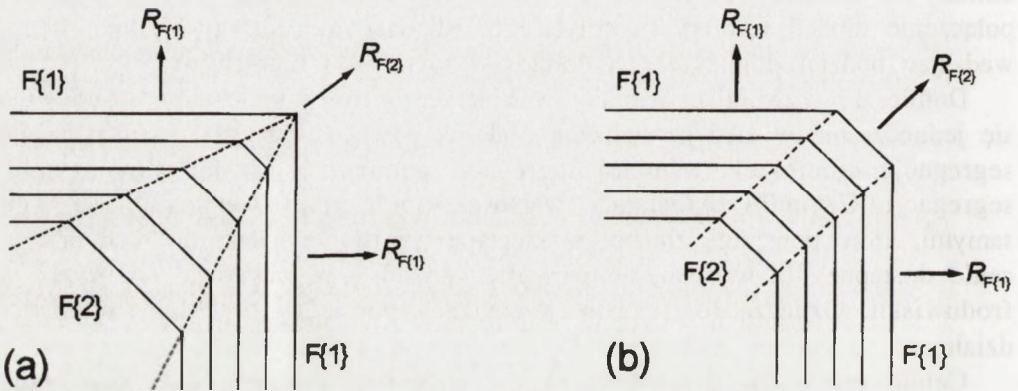
Celem pracy jest przedstawienie, w sposób poglądowy, obecnego stanu podstawowych problemów dotyczących kinetyki wzrostu kryształów w obecności domieszek w roztworze oraz omówienie wpływu parametrów wzrostu na współczynnik segregacji domieszki w kryształach.

2. POKRÓJ WZROSTOWY KRYSZTAŁÓW I PRĘDKOŚCI WZROSTU

Przez pokrój wzrostowy kryształów rozumie się ich ogólny wygląd tworzony przez ściany rosnące w środowisku wzrostowym o określonych warunkach takich jak jego przesylenie i temperatura oraz zawartość w nim zanieczyszczeń. Oznacza to, że pokrój kryształów jest synonimem ich zewnętrznej formy tworzonej przez ściany krystalograficzne. W dziedzinie wzrostu kryształów

często używa się słowa morfologia zamiast pokrój, jednakże przez morfologię rozumie się tutaj makromorfologię, zapominając o strukturach znajdujących się na ścianach kryształu, tzn. o mikromorfologii.

Rys.1 przedstawia dwie różne formy wzrostowe pewnego kryształu ze ścianami F{1} i F{2}. Rys.1a pokazuje sytuację, gdy ściana F{2} zanika z czasem i ostatecznie jedynie ściany F{1} pozostają w pokroju. W odróżnieniu od pokroju na Rys.1a, pokrój na Rys.1b składa się ze ścian F{1} i F{2}. Można rozważyć również sytuację, gdy zanikają ściany F{1} a ściany F{2} tworzą pokrój wzrostowy kryształu. Z tych rozważań geometrycznych wynika, że względna prędkość przesuwania się ścian F{1} i F{2} ostatecznie określa pokrój kryształu. Prędkość przesuwania się ściany lub po prostu prędkość wzrostu ściany, oznaczona jako R_F na Rys.1, zależy od struktury powierzchni danej ściany, stężenia jednostek wzrostu dostępnych dla rosnącej ściany i temperatury wzrostu. Miarą stężenia jednostek wzrostu dostępnych dla rosnącej ściany jest przesylenie środowiska.

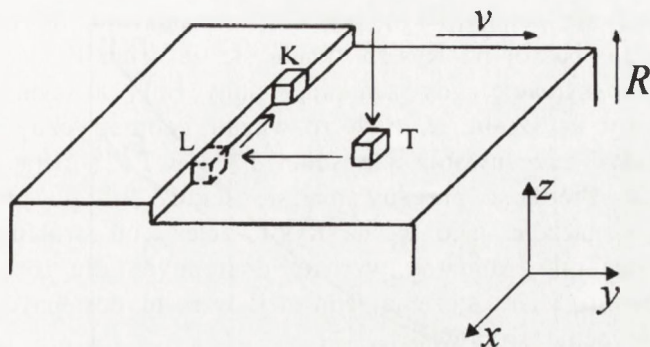


Rys.1. Dwie różne formy wzrostowe pewnego kryształu ze ścianami F{1} i F{2}: a) ściana F{2} zanika z czasem i ostatecznie jedynie ściany F{1} pozostają w pokroju; b) ściany F{1} i F{2} rozwijają się równocześnie.

Fig.1. Two different growth forms of a crystal with F{1} and F{2} faces: a) disappearance of F{2} faces with time, leading ultimately to the presence of F{1} faces alone in the growth habit; b) simultaneous development of F{1} and F{2} faces.

Rys.2 przedstawia schematycznie strukturę powierzchni ściany typu F (Flat - gładki; tutaj gładki atomowo). Niegładkość powierzchni ścian typu F jest wynikiem pojawienia się na nich:

- 1) stopni - poprzez dwuwymiarowe zarodkowanie lub obecność punktów wyjścia dyslokacji,
- 2) załomów w stopniach - poprzez fluktuacje statystyczne i nagromadzenie jednostek wzrostu.



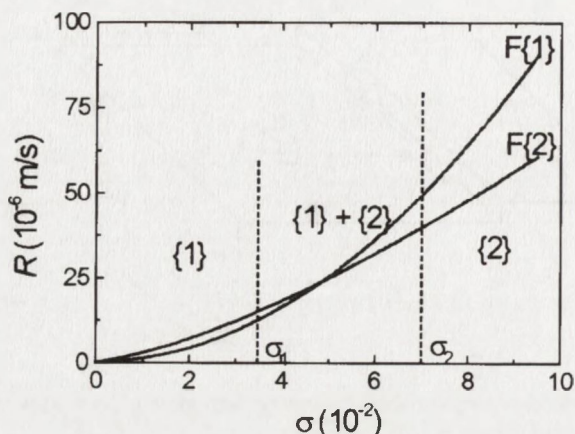
Rys.2. Schematyczne przedstawienie różnych pozycji dostępnych do wychwytu jednostek wzrostu na gładkiej powierzchni ściany typu F kryształu.

Fig.2. Schematic illustration of different sites available for the capture of growth units on the smooth surface of an F - type face of a crystal.

Stężenie jednostek wzrostu dostępnych dla rosnącej ściany i temperatura wzrostu określają kinetykę wzrostu ściany. Wędrowka jednostek wzrostowych znajdujących się w objętości środowiska wzrostowego do ostatecznych miejsc ich przyłączenia się w kryształ zachodzi przez dyfuzję: do tarasu T (Terrace) na gładkiej powierzchni, następnie do stopnia L (Ledge) na powierzchni tarasu i ostatecznie do załomu K (Kink) w stopniu. Można powiedzieć, że proces dyfuzji na tych etapach jest kolejno: trój-, dwu- i jednowymiarowy. Prawdopodobieństwo wychwytu (adsorpcji) jednostek wzrostu w miejscach T, L i K jest określone przez energię wiązania ϕ między najbliższymi sąsiadami i liczbę n takich wiązań i jest proporcjonalne do $\exp(n\phi)$. Wynika stąd, że najbardziej uprzywilejowanymi miejscami do przyłączenia się jednostek wzrostu są załomy K, ponieważ prawdopodobieństwo tego procesu jest największe. W następstwie tego prędkość v przesuwania się stopni na ścianie i prędkość R wzrostu ściany zależą w głównej mierze od gęstości załomów na powierzchni. W związku z tym ściany schodkowe S (Stepped) i załomowe K (Kinked), które z natury swojego charakteru mają ogromną liczbę załomów, na ogół nie pojawiają w pokroju kryształów rosnących ze środowisk „czystych”.

Struktura powierzchni różnych ścian F jest różna. Powoduje to, że zależność ich prędkości R od przesylenia σ i temperatury T również jest inna, a ściany pojawiające się w jednych warunkach zanikają w pokroju w innych. W

pokroju kryształu pozostają jedynie ściany rosnące najwolniej, jak to pokazano na Rys.3 dla wzrostu w stałej temperaturze. Można zauważyć, że ściana {1} dominuje w pokroju w obszarze przesylenia $0 < \sigma < \sigma_1$, a ściana {2} dla $\sigma > \sigma_2$, podczas gdy obie ściany {1} i {2} są obecne w obszarze $\sigma_1 > \sigma > \sigma_2$.



Rys.3. Zależność prędkości R strukturalnie różnych ścian $F\{1\}$ i $F\{2\}$ w stałej temperaturze T od przesylenia σ . Można zauważyć, że ściana {1} dominuje pokrój w obszarze przesylenia $0 < \sigma < \sigma_1$, a ściana {2} dla $\sigma > \sigma_2$, podczas gdy obie ściany $F\{1\}$ i $F\{2\}$ są obecne w obszarze $\sigma_1 > \sigma > \sigma_2$ [12].

Fig.3. Dependence of growth rate R of structurally different $F\{1\}$ and $F\{2\}$ faces at a constant temperature T on supersaturation σ . It may be noted that face {1} dominates in the habit in the supersaturation region $0 < \sigma < \sigma_1$, face {2} for $\sigma > \sigma_2$, while both $F\{1\}$ and $F\{2\}$ faces are present in the region $\sigma_1 > \sigma > \sigma_2$ [12].

3. KINETYKA WZROSTU KRYSZTAŁÓW: OGÓLNE WPROWADZENIE

Każdy kryształ rosnący z roztworu posiada w swoim pokroju swobodnie rozwijające się ściany F , które rosną zgodnie z mechanizmem wzrostu warstwowego. Źródłami warstw są: powstawanie dwuwymiarowych zarodków krytycznego rozmiaru oraz istnienie punktów wyjścia dyslokacji na rosnącej ścianie. Na swobodnie rosnących ścianach F większości kryształów obserwuje się wzgórki wzrostu w postaci spiral i makrospiral wzrostowych. Pojedyncze odizolowane spirale wzrostowe powstają na punktowych źródłach, w których znajduje się jedna lub więcej dyslokacji, natomiast makrospirale powstają w miejscach wyjścia dyslokacji, które ułożone są w szeregu lub w innej przypadkowej konfiguracji. Odległości między sąsiadującymi dyslokacjami w tym przypadku też są przypadkowe i nierówne sobie.

Gdy grupa równoodległych dyslokacji śrubowych rozmieszczonych wzdłuż linii o długości L bierze udział we wzroście danej ściany kryształu, zależność jej prędkości wzrostu R od przesycenia σ można wyrazić równaniem [3, 13-14]:

$$R = \sigma^2 / (X + Y\sigma) \quad (3.1)$$

gdzie:

$$Y = \frac{2La}{ih\Omega N_0 \beta_i} \quad (3.2)$$

$$X = \frac{19\gamma\Omega}{kT} \frac{a}{ih\Omega N_0 \beta_i} = \frac{19\gamma_i a}{2kTL} \quad Y = GY \quad (3.3)$$

W równaniach tych i jest liczbą dyslokacji uczestniczących we wzroście, h - wysokością stopnia elementarnego, N_0 - liczbą jednostek wzrostu na jednostce powierzchni ściany, γ - energią powierzchniową, $\gamma_i = \gamma\Omega/a \approx \gamma a^2$ - liniową swobodną energią krawędziową stopnia, Ω - objętością cząsteczki, a - rozmiarem jednostki wzrostu, k - stałą Boltzmanna, T - temperaturą, a współczynnik kinetyczny ruchu stopnia β_i wyraża się w postaci:

$$\beta_i = v / \sigma = av \exp(-W / kT) \quad (3.4)$$

gdzie: v oznacza prędkość ruchu stopnia na powierzchni, ν - częstość drgań cząsteczki/atomu na powierzchni, a W jest energią aktywacji wzrostu (tj. energią potrzebną do przyłączenia się jednostek wzrostu do stopnia).

Prędkość wzrostu ściany R można również zapisać w postaci [2, 15]:

$$R = A\sigma^n \quad (3.5)$$

gdzie wartość stałej A jest związana z energią aktywacji wzrostu W (równanie (3.4)), a wartość n mieści się w zakresie 11/12 i 2. W przypadku dyslokacji jednostkowej (tzn. dyslokacji o wartości wektora Burgersa $b = h$) gdy $L = 0$ (i $Y = 0$), równania (3.2) i (3.5) redukują się do równania klasycznego prawa parabolicznego Burтона, Cabrery i Franka (*paraboliczne prawo BCF* [16]):

$$R = A_0 \sigma^2 \quad (3.6)$$

gdzie: $n = 2$ i $A_0 = 1/X$.

Warto zaznaczyć, że powyżej przedstawiono jedynie podstawowe równania kinetyki wzrostu kryształów. Z łatwością można znaleźć szczegółową i obszerną literaturę na temat mechanizmów wzrostu [3, 17-20] i morfologii powierzchni [3, 21].

4. RUCHLIWE I NIERUCHLIWE DOMIESZKI [2]

Obraz kinetyczny adsorpcji cząsteczek domieszki z roztworów na powierzchniach kryształów podczas ich wzrostu jest bardzo podobny do przedstawionego wyżej obrazu wychwytu jednostek wzrostu ze środowiska wzrostowego na powierzchni rosnącej ściany. Jednakże podczas wzrostu z roztworów zawierających domieszki jednostki wzrostu i cząsteczki domieszki konkurują ze sobą o te same potencjalne miejsca adsorpcji, tzn. T, L czy K. Efektywnymi domieszkami podczas wzrostu mogą być jedynie domieszki, których cząsteczki adsorbują się na miejscach adsorpcji silniej niż jednostki wzrostu. Nie różniąc cząsteczki domieszki od jednostki wzrostu rozważmy ogólnie proces adsorpcji cząsteczek na powierzchni wzrostowej.

Każda cząsteczka docierająca do powierzchni pozostaje na niej jakiś czas, po którym rozprowadza się w środowisku wzrostowym. Czas adsorpcji τ_{ad} można określić z równania Frenkla [22]

$$\tau_{ad} = \tau_{01} \exp(Q_{ad} / R_G T) \quad (4.1)$$

gdzie: τ_{01} jest okresem drgań cząsteczki w stanie zaadsorbowanym, Q_{ad} – ciepłem adsorpcji równym ilości ciepła wydzielonego, gdy cząsteczka jest przeniesiona z roztworu do stanu adsorbowanego, R_G – stałą gazową. Jak widać z równania (4.1) τ_{ad} silnie zależy od wartości Q_{ad} . Po zaadsorbowaniu cząsteczka wędruje po powierzchni, skacząc w czasie τ_{sdiff} z jednego miejsca adsorpcji do drugiego, dopóty, aż uzyska energię aktywacji Q_{sdiff} . Czas pobytu τ_{sdiff} dla zaadsorbowanej cząsteczki i energia aktywacji dla dyfuzji powierzchniowej Q_{sdiff} są związane zależnością:

$$\tau_{sdiff} = \tau_{02} \exp(Q_{sdiff} / R_G T) \quad (4.2)$$

gdzie: τ_{02} jest rzędu τ_{01} . Podobnie możemy podać wyrażenie na czas pobytu cząsteczek na bezzałomowym obszarze stopni oraz w załomie:

$$\tau_{step} = \tau_{03} \exp(Q_{step} / R_G T) \quad (4.3)$$

$$\tau_{kink} = \tau_{04} \exp(Q_{kink} / R_G T) \quad (4.4)$$

gdzie τ_{03} i t_{04} są również rzędu τ_{01} a Q_{step} i Q_{kink} oznaczają odpowiednio energie aktywacji dla adsorpcji cząsteczki na stopniu i w załomie.

Z równań (4.1) i (4.2) można otrzymać wyrażenie na drogę dyfuzji powierzchniowej λ_s zaadsorbowanej cząsteczki:

$$\lambda_s = a \tau_{ad} / \tau_{sdiff} = a \exp[(Q_{ad} - Q_{sdiff}) / R_G T] \quad (4.5)$$

gdzie: a jest odległością między jednakowymi miejscami adsorpcji na powierzchni. Z równania (4.5) wynika, że gdy $Q_{ad} > Q_{sdiff}$, $\lambda_s > a$ i cząsteczka jest ruchliwa, natomiast gdy $Q_{ad} \leq Q_{sdiff}$, $\lambda_s \leq a$ i cząsteczka pozostaje praktycznie nieruchliwa.

Wyżej omawiana ogólna koncepcja dyfuzji cząsteczek wzrostu z roztworu do załomów oraz pojęcie ruchliwych i nieruchliwych cząsteczek na powierzchni jest również słuszna w przypadku wpływu domieszek na kinetykę wzrostu kryształów. Kinetyczny wpływ domieszki na prędkości wzrostu można rozpatrywać jako zachodzący w następujących trzech etapach:

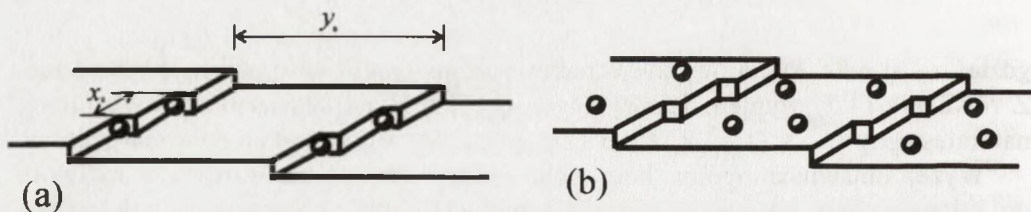
- 1) adsorpcja cząsteczki domieszki wędrującej z roztworu (ciepło adsorpcji Q_{ad}),
- 2) dyfuzja na powierzchni zaadsorbowanej cząsteczki domieszki (energia aktywacji Q_{sdiff}),
- 3) adsorpcja cząsteczek domieszki, wędrujących po powierzchni, na bezzałomowych obszarach stopni (zmiana energii swobodnej Q_{step}) i na załomach w stopniach (zmiana energii swobodnej Q_{kink}).

Względne wartości powyżej wymienionych energii decydują o miejscu i sposobie adsorpcji domieszki. Możliwe są następujące sytuacje:

- 1) gdy $Q_{ad} \leq Q_{sdiff}$ niezależnie od wartości Q_{step} i Q_{kink} , adsorpcja domieszki zachodzi na tarasie. W tym przypadku cząsteczki domieszki są nieruchliwe,
- 2) gdy $Q_{sdiff} < Q_{ad}$, cząsteczki zaadsorbowane na tarasie są ruchliwe na powierzchni i mogą być następnie adsorbowane zarówno na bezzałomowych obszarach stopni jak i w ich załomach. Ponieważ zawsze $Q_{step} < Q_{kink}$, adsorpcja wędrujących po tarasie cząsteczek domieszki jest zawsze uprzywilejowana w załomach,
- 3) gdy $Q_{kink} \gg Q_{step} > Q_{ad}$, cząsteczki domieszki wędrują bezpośrednio z roztworu do załomów i zostają tam zaadsorbowane.

Ponieważ dyfuzja powierzchniowa cząsteczek wzrostu jest istotna podczas wzrostu kryształów z roztworów bez domieszki [15], można przypuszczać, że odgrywa ona również dominującą rolę w przypadku wzrostu z roztworów zawierających domieszki. W związku z tym sytuację 3 można pominąć w dalszych rozważaniach.

Z wyżej podanej dyskusji można wnioskować, że cząsteczki domieszki mogą być silnie adsorbowane jedynie na załomach w stopniach, jeśli one mogą się poruszać po powierzchni oraz na tarasie powierzchni, jeśli one nie mogą się poruszać. Takie domieszki są nazywane odpowiednio ruchliwymi i nieruchliwymi domieszkami. Rys. 4a i b przedstawiają odpowiednio przykłady takich domieszek. Rysunki te pokazują szereg równoległych i równoodległych stopni na powierzchni oraz załomy na stopniach.



Rys.4. Schematyczne przedstawienie cząsteczek domieszki silnie zaadsorbowanych: a) na załomach w stopniach; b) na tarasie powierzchni. Rysunki pokazują szereg równoległych i równoodległych stopni na powierzchni oraz załomy w stopniach.

Fig.4. Schematic illustration of strongly adsorbed impurity particles: a) kinks in steps; (b) on the surface terrace. These figures show arrays of parallel and equally - spaced steps on the surface and kinks in steps.

Założmy, że średnia odległość pomiędzy stopniami na powierzchni wynosi y_0 , a pomiędzy załomami w stopniach jest równa x_0 , oraz, że zaadsorbowane cząsteczki domieszki są nieruchome w porównaniu z prędkością przesuwania się stopni. Jeśli na tarasie średnia odległość pomiędzy miejscami adsorpcji wynosi λ , a pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami domieszki d , to stopień pokrycia (lub ułamkowe pokrycie) powierzchni przez cząsteczki domieszki możemy wyrazić w postaci [8]:

$$\theta = (\lambda d)^{1/2} \quad (4.6)$$

W przypadku adsorpcji na załomach można przyjąć, że wszystkie cząsteczki domieszki lądujące na tarasie wędrują do załomów. Wskutek tego można zakładać, iż stopień pokrycia powierzchni θ przez cząsteczki domieszki jest równy liniowemu pokryciu stopni θ_1 . Jeśli średnia odległość pomiędzy załomami w stopniu, zajętyymi przez cząsteczki domieszki też wynosi d , to pokrycie powierzchni jest równe:

$$\theta = \theta_1 = (x_0/d) \quad (4.7)$$

Stopień pokrycia powierzchni θ można wyrazić równaniami izoterm adsorpcji [22-23]. Często stosuje się *izotermę Langmuira*:

<http://rcin.org.pl>

$$\theta = Kc_i / (1 + Kc_i) \quad (4.8)$$

gdzie: c_i oznacza stężenie domieszki w roztworze, a K jest stałą Langmuira:

$$K = \exp(Q_{diff} / R_G / T) \quad (4.9)$$

W równaniu (4.9) Q_{diff} jest różniczkowym ciepłem adsorpcji odpowiadającym stopniu pokrycia θ .

Izoterma Langmuira nie zawsze opisuje zadowalająco zależność stopnia pokrycia θ od stężenia domieszki c_i . Istnieje wiele przypadków, gdy izotermę Temkina i Freundlicha opisują adsorpcję domieszki lepiej niż *izoterma Langmuira*.

a) Izoterma Temkina

$$\theta = Z(\ln C_0 + \ln c_i) \quad (4.10)$$

gdzie: Z jest stałą, a C_0 wyraża się następująco:

$$C_0 = \exp(Q_{diff}^0 / R_G T) \quad (4.11)$$

gdzie: Q_{diff}^0 oznacza początkowe ciepło adsorpcji odpowiadające stopniu pokrycia $\theta \rightarrow 0$. Związek między Q_{diff}^0 i Q_{diff} można wyrazić jako [23-24]:

$$Q_{diff} = Q_{diff}^0 (1 - B\theta) \quad (4.12)$$

gdzie stała $B < 1$.

b) Izoterma Freundlicha

$$\theta = m(c_i / c_i^*)^m \quad (4.13)$$

gdzie: c_i^* oznacza stężenie domieszki przy $\theta \rightarrow 0$ oraz

$$m = kT / \varepsilon_m \quad (4.14)$$

gdzie miara rozkładu energii adsorpcji na powierzchni ε_m jest związana ze stopniem pokrycia θ i różniczkowym ciepłem adsorpcji Q_{diff} równaniem:

$$Q_{diff} = -\varepsilon_m \ln \theta \quad (4.15)$$

<http://rcin.org.pl>

W powyższych rozważaniach przyjęliśmy, że proces adsorpcji zachodzi tak szybko, że adsorpcja osiąga równowagę natychmiast, a to oznacza, że stopień pokrycia jest niezależny od czasu. Jednakże w niektórych przypadkach adsorpcja zachodzi wolno, a w takich sytuacjach należy rozważyć adsorpcję nierównowagową [25-26]. Wtedy wypadkową szybkość adsorpcji można zapisać w postaci:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1(1-\theta)c_i - k_2\theta \quad (4.16)$$

gdzie: k_1 i k_2 są odpowiednio stałymi adsorpcji i desorpcji cząsteczek domieszki. Po scałkowaniu równania (4.16) z początkowym warunkiem $\theta = 0$ dla $t = 0$, dla stężenia domieszki c_i otrzymujemy:

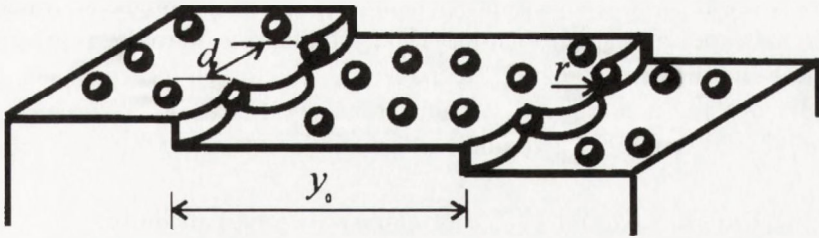
$$\theta = \theta_{eq} \{1 - \exp(-t/\tau)\} \quad (4.17)$$

gdzie θ_{eq} jest wyrażona równaniami (4.10), (4.12) i (4.14) oraz τ jest stałą czasową, dla której adsorpcja osiąga równowagę (tzn. $\theta \rightarrow \theta_{eq}$).

5. KINETYKA WZROSTU W OBECNOŚCI DOMIESZEK

5.1. Modele Cabrery-Vermilyea'ego i Kuboty-Mullina: wspólne korzenie i różnice

Rozważmy szereg elementarnych, równoległych i równoodległych prostych stopni wzrostu poruszających się w kierunku y . Istnieją dwie możliwości kontaktu stopnia z cząsteczkami domieszki. Gdy cząsteczki domieszki są ruchliwe, adsorbują się one w niektórych załomach na stopniu i zatrzymują jego ruch w miejscach adsorpcji. W przypadku nieruchliwej domieszki zaadsorbowane cząsteczki zachowują się ze swojej natury jak „zatyczki” w ruchu stopnia. Jednakże w obu przypadkach obszary kontaktu zwijają się, podczas gdy pozostałe części stopnia nadal poruszają się, osiągając wybrzuszenie o promieniu krzywizny r względem linii łączącej najbliższe „zatyczki” (Rys.5). Stopień zatrzymuje się, jeśli odległość d między cząsteczkami domieszki jest mniejsza niż podwójny krytyczny promień dwuwymiarowego zarodka na powierzchni (tj. $d < 2r_c$). Jednakże gdy $d > 2r_c$, stopień „wyciska się” między dwiema cząsteczkami domieszki. Tak więc cząsteczki domieszki zmieniają konfigurację prostych stopni i ich średnia prędkość v w obecności domieszki maleje w porównaniu z prędkością v_0 w układzie bez domieszki.



Rys.5. Schematyczne przedstawienie wybrzuszenia stopnia w przypadku jego kontaktu z zaadsorbowanymi cząsteczkami domieszki. Z czasem obszary stopnia w kontakcie z cząsteczkami domieszki zwijają się wokół nich, podczas gdy pozostałe części stopnia nadal poruszają się, osiągając promień krzywizny r względem linii łączącej najbliższe cząsteczki domieszki.

Fig.5. Schematic presentation of bulging out of a step when it comes in contact with adsorbed impurity particles. With time the parts of the step in contact with the adsorbed impurity particles curl around them, while the remaining parts of the step continue to move ahead, attaining a radius of curvature r relative to the line joining the nearest impurity particles.

Prędkość v ruchu stopnia o krzywiznie r można wyrazić w postaci [6, 16]:

$$v_r / v_0 = 1 - r_c / r \quad (5.1)$$

gdzie: krytyczny promień r_c dwuwymiarowego zarodka jest związany z przesyceniem σ równaniem:

$$r_c = \gamma_l a / kT\sigma \quad (5.2)$$

a gdy krzywizna stopnia osiąga minimum:

$$d = 2r \quad (5.3)$$

W równaniu (5.2) liniowa swobodna energia krawędziowa stopnia $\epsilon\gamma_l = \gamma\Omega/a$, gdzie: γ jest energią powierzchniową, Ω jest objętością cząsteczki, a jest rozmiarem jednostki wzrostu. Z równań (5.1) i (5.3) otrzymujemy:

$$v_d / v_0 = 1 - 2r_c / d \quad (5.4)$$

Równanie (5.4) jest wyjściowym równaniem opisującym zależność prędkości stopnia v_d od jego krzywizny $d/2$ po przekroczeniu nieruchomych zatyczek.

Można zauważyć, że w obecności domieszki średnia prędkość ruchu stopnia v jest mniejsza niż v_0 , a większa niż v_d . Cabrera i Vermilyea [6] zakładali, że:

$$v = (v_0 v_d)^{1/2} \quad (5.5)$$

podczas gdy Kubota i Mullin [11] zaproponowali inną zależność:

$$v = (v_0 + v_d) / 2 \quad (5.6)$$

Po podstawieniu v_d z równania (5.4) do zależności (5.5) i (5.6), otrzymujemy odpowiednio:

$$v / v_0 = (1 - 2r_c d^{1/2})^{1/2}, \quad (5.7)$$

$$v / v_0 = 1 - r_c / d \quad (5.8)$$

Jeszcze raz podkreślmy, że w równaniach (5.7) i (5.8) d oznacza średnią odległość między najbliższymi zaadsorbowanymi cząsteczkami domieszki. Ponadto, mimo wyprowadzenia tych równań z tej samej zależności (5.4), założenia odnośnie średniej geometrycznej i arytmetycznej prędkości v_0 i v_d prowadzą do zupełnie innych zależności między v i d .

5.2. Podstawowe równania kinetyki przesuwania się warstwy i wzrostu ściany

W punkcie 2 podaliśmy współzależności między ułamkowym pokryciem powierzchni θ przez cząsteczki domieszki i ich średnią odległością d (równania (4.6) i (4.7)). Podstawiając te zależności do równań (5.7) i (5.8) otrzymujemy:

$$v / v_0 = 1 - \alpha_s \theta^{1/2} \quad (5.9)$$

$$v / v_0 = 1 - \alpha_l \theta \quad (5.10)$$

gdzie: współczynniki efektywności domieszki α_s i α_l dla adsorpcji na tarasie powierzchni i załomach w stopniach można podać w postaci:

$$\alpha_s = \sigma_s^0 / \sigma = \gamma_s a / kT \lambda \sigma \quad (5.11)$$

$$\alpha_l = \sigma_l^0 / \sigma = \gamma_l a / kT x_0 \sigma \quad (5.12)$$

<http://rcin.org.pl>

gdzie: λ i x_0 oznaczają odpowiednio średnie odległości między zaadsorbowanymi cząsteczkami domieszki na tarasie i w załomach.

Zgodnie z pierwszym modelem adsorpcji na załomach lansowanym w 1958 roku przez Bliznakova [7-8], wkłady załomów zajętych i niezajętych przez domieszki do wypadkowej prędkości v są odpowiednio v_0 i v_∞ , tj.

$$v = v_0(1 - \theta) + v_\infty \theta \quad (5.13)$$

gdzie θ wyraża się równaniami izoterm adsorpcji. Gdy $v_\infty = 0$, równanie (5.13) przechodzi w (5.10) z $\alpha_1 = 1$. Jednakże w modelu Kuboty-Mullina $0 < \alpha_1 < \infty$.

Podstawiając wartości θ z równań (4.8), (4.10) i (4.13) do równań (5.8) i (5.7) można otrzymać podstawowe zależności v od c_i dla mechanizmów adsorpcji Kuboty-Mullina i Cabrery-Vermilyea'ego, jak podano niżej.

(a) Mechanizm adsorpcji Kuboty-Mullina

(1) *Izoterma Langmuira:*

$$v_0 / (v_0 - v) = (1 / \alpha_1) (1 + 1 / Kc_i) \quad (5.14)$$

(2) *Izoterma Temkina:*

$$(v_0 - v) / v = Z\alpha_1 (\ln C_0 + \ln c_i) \quad (5.15)$$

(3) *Izoterma Freundlicha:*

$$(v_0 - v) / v_0 = \alpha_1 m (c_i / c_i^*)^m \quad (5.16)$$

(b) Mechanizm adsorpcji Cabrery-Vermilyea'ego

(1) *Izoterma Langmuira:*

$$[v_0 / (v_0 - v)]^2 = (1 / \alpha_s)^2 (1 + 1 / Kc_i) \quad (5.17)$$

(2) *Izoterma Temkina:*

$$\{(v_0 - v) / v_0\}^2 = Z\alpha_s^2 (\ln C_0 + \ln c_i) \quad (5.18)$$

(3) *Izoterma Freundlicha:*

$$[(v_0 - v) / v_0]^2 = \alpha_s^2 m (c_i / c_i^*)^m \quad (5.19)$$

Równania (5.14-5.19) są słuszne również dla prędkości wzrostu ściany R , jeśli założymy, że R jest wprost proporcjonalna do prędkości ruchu stopnia v . Wtedy w tych równaniach v zastępujemy przez R . Wszystkie symbole występujące w równaniach (5.14-5.19) zostały wprowadzone w punkcie 2.

5.3. Współczynnik efektywności domieszki i wpływ czynników termodynamicznych

Ogólne cechy współczynnika efektywności domieszki α_i można rozpatrywać z punktu widzenia zależności v/v_0 od stopnia pokrycia θ . Wygodnie jest rozważyć zależności v/v_0 od stężenia domieszki c_i w roztworze, korzystając z izoterm adsorpcji domieszki. Rozważmy *izotermę Langmuira i Freundlicha*. Wtedy odpowiednio otrzymujemy:

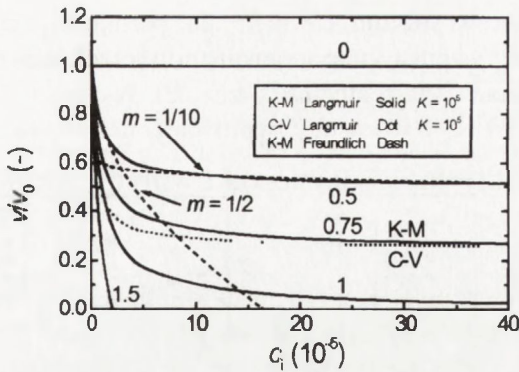
$$v/v_0 = 1 - \alpha_i [Kc_i / (1 + Kc_i)], \quad (5.20)$$

$$v/v_0 = 1 - \alpha_i [m(c_i / c_i^*)^m], \quad (5.21)$$

gdzie poszczególne symbole zostały wyjaśnione w punkcie 2.

Rys.6 przedstawia zależność średniej bezwymiarowej prędkości v/v_0 ruchu stopnia od bezwymiarowej wartości stężenia domieszki c_i dla różnych wartości współczynnika efektywności domieszki $\alpha_i = \alpha$. Można zauważyć, że gdy $\alpha_i = 0$, domieszka nie ma wpływu na v . Dla innych wartości α_i prędkość v zawsze dąży do zera przy jakiejś wartości stężenia domieszki c_i . Jednakże można stwierdzić, że gdy $\alpha_i \rightarrow \infty$ domieszka momentalnie zatrzymuje wzrost. Z Rys.6 również można wnioskować, że dla $c_i > 3 \times 10^{-5}$ (tj. $K_{ci} > 3$) zarówno *izoterma Langmuira* jak i *Freundlicha* z $m = 1/10$ przewidują porównywalne wartości v/v_0 . W obszarze $c_i > 3 \times 10^{-5}$ (tj. $K_{ci} < 2$) obie izotermę przewidują podobne wartości v/v_0 , jeśli $m = 1/2$ w izotermie Freundlicha, jak pokazano na Rys.6b.

Zgodnie z równaniem (5.12) współczynnik efektywności domieszki α liniowo rośnie ze wzrostem $1/\sigma$. Taką zależność stwierdzono w wielu układach [4, 26]. Ta obserwacja oznacza, że w tych układach dla danej ściany energia powierzchniowa $\gamma = \gamma_i/a^2$ jest wielkością stałą, niezależną od stężenia c_i domieszki. Ponadto, średnia odległość między miejscami adsorpcji x_0 nie zależy od przesylenia σ i stężenia c_i domieszki. Warto pamiętać, że te „niezależności” γ i x_0 mogą występować jedynie przy stałej wartości energii adsorpcji domieszki Q_{diff} (naturalnie dla stałej wartości K ; równanie (4.9)). Na podstawie obserwacji niezależności γ , x_0 i Q_{diff} od σ i c_i można wnioskować, że w tych układach efekt domieszki na wzrost jest czysto kinetyczny. W przypadku naruszenia tych niezależności w układzie mówi się o konkurującym lub dominującym efekcie czynników termodynamicznych.

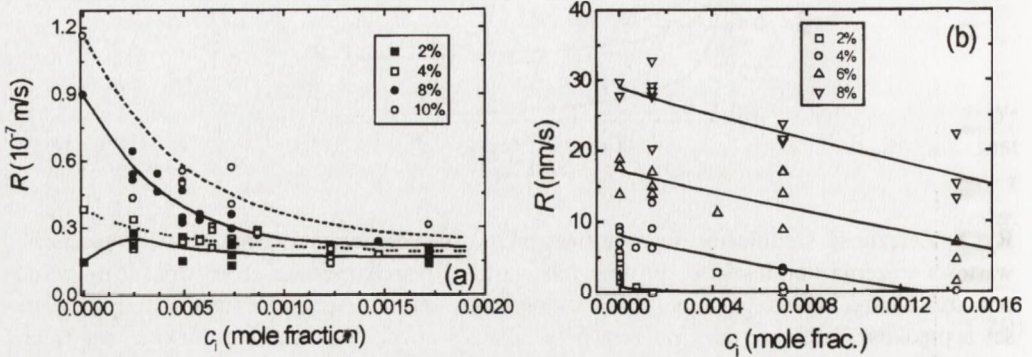


Rys.6. Zależność średniej bezwymiarowej prędkości v/v_0 ruchu stopnia od bezwymiarowej wartości stężenia domieszki c_i dla różnych wartości współczynnika efektywności domieszki $\alpha = \alpha_i$. Można zauważyć, że gdy $\alpha = 0$ domieszka nie ma wpływu na v . Dla innych wartości α prędkość v zawsze dąży do zera przy jakiejś wartości stężenia domieszki c_i , a gdy $\alpha = \infty$ domieszka momentalnie zatrzymuje wzrost.

Fig.6. Dependence of average dimensionless rate v/v_0 of displacement of a step on its dimensionless impurity concentration c_i for different values of the impurity effectiveness parameter $\alpha = \alpha_i$. It may be noted that when $\alpha = 0$ the impurity has no effect on v . For other values of α the rate v always approaches zero at some value of impurity concentration c_i , and when $\alpha = \infty$ the impurity spontaneously inhibits growth.

Rys.7a przedstawia przykład zależności prędkości wzrostu R ściany (001) kryształów jednowodnego szczawianu amonu (ammonium oxalate monohydrate; AO) od stężenia c_i domieszki Cu(II) w roztworze wodnym dla różnych przesyczeń σ . Z Rys.7a widać, że dla $\sigma = 4\%$, 8% i 10% R maleje ze zwiększeniem c_i . W przypadku $\sigma = 2\%$ R najpierw rośnie, a następnie ze wzrostem c_i maleje, osiągając maksimum przy $c_i = 2.4 \times 10^{-4}$ ułamka molowego. Rys.7b pokazuje inny typowy przykład zależności R ściany (010) kryształów AO od stężenia c_i domieszki Cr(III) w roztworze dla niektórych σ . W tym przypadku dla wszystkich σ , oprócz niewielkich maksimów przy $c_i \approx 10^{-4}$, R prawie liniowo maleje ze wzrostem c_i w ten sposób, że po przekroczeniu pewnej krytycznej wartości c_i prędkość R wynosi zero. W odróżnieniu od Cr(III), w przypadku Cu(II) R bardzo wolno maleje ze wzrostem c_i powyżej wartości $c_i \approx 10^{-3}$. Rys.7b pokazuje, że krytyczna wartość c_i dla Cr(III), gdy $R = 0$, rośnie ze wzrostem przesycenia σ . Fizycznie obserwacja ta świadczy o istnieniu bariery przesycenia σ^* , która odpowiada zawartości domieszki w roztworze, a kryształ rośnie jedynie gdy $\sigma > \sigma^*$. Z Rys.7a można zauważyć, że w przypadku Cu(II) nie istnieje bariera przesycenia, jednakże na Rys.7b można zaobserwować słabe maksima przy $c_i \approx 10^{-4}$ Cr(III). Takie maksima obserwowano w przypadku Cr(III) w zależnościach $R(c_i)$ dla wszystkich ścian, a wysokość maksimów była największa w przypadku najszybciej rosnącej ściany

(001). Początkowy wzrost na wykresach $R(c_i)$ przypisuje się efektom termodynamicznym, związanym ze spadkiem energii powierzchniowej w obecności małych zawartości domieszki w roztworze [12, 28].

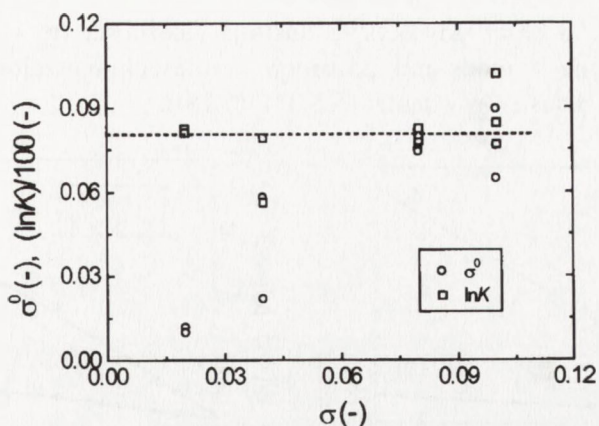


Rys.7. Przykłady zależności liniowej prędkości wzrostu R ścian kryształów AO od stężenia c_i domieszki w roztworze wodnym dla różnych przesyceń σ : a) ściana (001) i domieszka Cu(II) [27]; b) ściana (100) i domieszka Cr(III) [29].

Fig.7. Examples of the dependence of linear growth rate R of the faces of AO crystals on impurity concentration c_i in aqueous solutions for different supersaturations σ : a) the (001) face and Cu(II) impurity [27]; b) the (100) face and Cr(III) impurity [29].

Podobieństwo między wykresami na Rys.7a-7b oraz wykresami pokazanymi na Rys.6 jest oczywiste, jeśli pomijamy początkowy wzrost R . Z grubsza zależności $R(c_i)$ dla Cu(II) są podobne do przewidywanych wykresów dla całego zakresu c_i , gdy $\alpha \leq 1$, podczas gdy dla Cr(III) są podobne do krzywych na Rys.6 w początkowym zakresie c_i .

Pomijając punkty dla $c_i = 0$ odbiegające od ogólnej zależności, z danych $R(c_i)$ dla różnych przesyceń σ można policzyć R_0 , α_i i K z równania (5.14) i następnie $\sigma^0 = \gamma_1 a / k T x_0 = \sigma \alpha_i$ (równanie (5.12)) oraz różniczkową energię adsorpcji domieszki Q_{diff} (równanie (4.9)). Na Rys.8 pokazano zależności σ^0 i $\ln K = Q_{diff} / R_G T$ dla ściany (001) kryształów AO w obecności Cu(II) (Rys.7a). Z Rys. można zauważyć, że energia adsorpcji Q_{diff} nie zależy od przesyceń σ i wynosi 20 kJ/mol. Jednakże wielkość σ^0 silnie zależy od σ i osiąga stałą wartość 0.08 dla $\sigma > 4\%$. Zależność σ^0 od σ jest wynikiem zależności średniej odległości x_0 od przesyceń σ . Podobna analiza danych $R(c_i)$ dla ścian (100), (010) i (001) AO w obecności Cr(III) pokazuje [29], że w przypadku tej domieszki wartość σ^0 jest rzędu 0.03 i nie zależy od σ , a wartość różniczkowej energii adsorpcji Q_{diff} dla wolno rosnących ścian (100) i (010) maleje ze zwiększeniem przesyceń σ .



Rys.8. Zależności stałej σ^0 i energii adsorpcji domieszki $Q_{diff} (= R_G T \ln K)$ dla ściany (001) kryształów AO od przesylenia σ w obecności Cu(II) (na podstawie wyników Rys.7a.)

Fig.8. Dependence of constant σ^0 and energy of impurity adsorption $Q_{diff} (= R_G T \ln K)$ for the (001) face of AO crystals on supersaturation σ in the presence of Cu(II) (based on the results of Fig.7a).

Z powyższych rozważań można wnioskować, że wpływ każdej domieszki na kinetykę wzrostu jest cechą indywidualną. Ogólnie, jeśli na wykresach $R(c_i)$ lub $v(c_i)$ dla określonego przesylenia σ nie pojawiają się maksima w zakresie początkowych wartości c_i dla danej ściany kryształu i wartość różniczkowej energii adsorpcji Q_{diff} jest stała dla różnych przesyceń σ , to można powiedzieć z przekonaniem, że termodynamiczne czynniki nie mają wpływu na kinetykę wzrostu w danym układzie wzrostowym. Jednakże w tych układach można obserwować zależność σ^0 od σ w wyniku zależności średniej odległości x_0 od przesylenia σ .

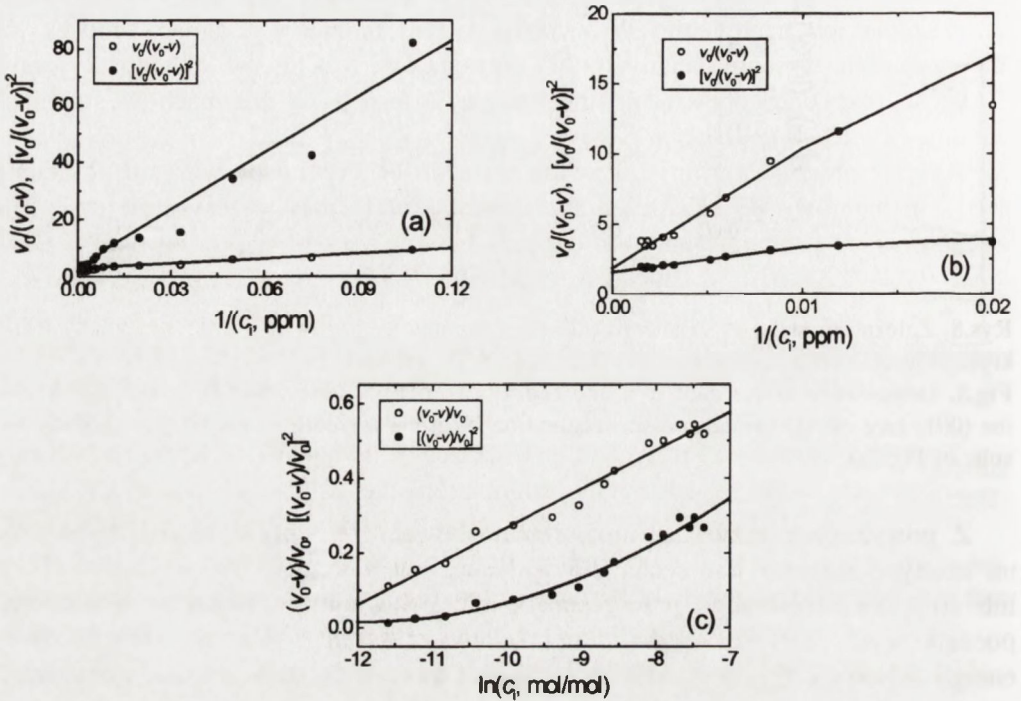
5.4. Określanie mechanizmu adsorpcji domieszki

Przez termin „określanie mechanizmu adsorpcji” rozumiemy ustalanie: 1) mechanizmu adsorpcji cząsteczek domieszki na załomach w stopniach (mechanizm Kuboty-Mullina) lub na tarasie powierzchni (mechanizm Cabrery-Vermilyea'ego), 2) izotermi adsorpcji.

W tym celu, zgodnie z równaniami (5.14-5.19), przeprowadza się analizę danych zależności prędkości v przesuwania się stopnia na danej ścianie lub prędkości R ściany od stężenia domieszki c_i dla różnych wartości przesylenia σ . Tutaj posłużymy się paroma przykładami.

Rys.9a-9c pokazuje wykresy zależności prędkości ruchu stopni v od stężenia c_i jonów $S_2O_6^{2-}$ na ścianie {111} kryształów $NaClO_3$ przy przesyleniu $\sigma = 4 \times 10^{-3}$, zgodnie z równaniami opartymi odpowiednio na izotermach Langmuira i Temkina. Rys.9a przedstawia wykresy zależności $(v_0 - v)/v_0$ i

$v_0^2(v_0 - v)^2$ od c_i^{-1} , podczas gdy Rys.9c ilustruje zależności $(v_0 - v)/v_0$ i $(v_0 - v)^2/v_0^2$ od $\ln c_i$, zgodnie z modelami adsorpcji domieszek na załomach (równania (5.14) i (5.15)) i tarasie (równania (5.17) i (5.18)).



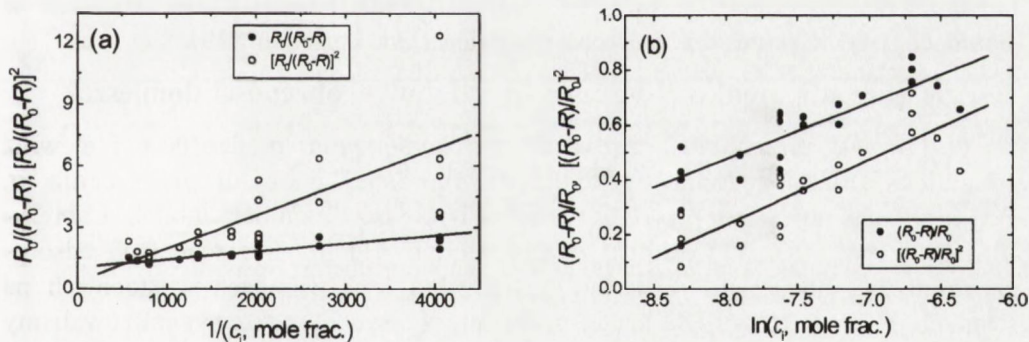
Rys.9. a), c) wykresy zależności prędkości ruchu stopni v od stężenia c_i jonów $S_2O_6^{2-}$ na ścianie {111} kryształów $NaClO_3$ przy przesyceniu $\sigma = 4 \times 10^{-3}$, zgodnie z równaniami opartymi na izotermach Langmuira i Temkina, odpowiednio; b) pokazuje początkowy obszar (a) w powiększeniu. Wykresy: a), b) zależności $v_0/(v_0 - v)^2$ i $v_0^2/(v_0 - v)^2$ od c_i^{-1} i c) zależności $(v_0 - v)/v_0$ i $(v_0 - v)^2/v_0^2$ od $\ln c_i$ (według [2] na podstawie danych [30]).

Fig.9. a), c) plots of the dependence of displacement rate v of steps on the concentration c_i of $S_2O_6^{2-}$ ions on the {111} faces of $NaClO_3$ crystals at supersaturation $\sigma = 4 \times 10^{-3}$, according to the equations based on Langmuir and Temkin isotherms, respectively; b) shows a magnified part of (a) close to the origin. Curves: (a, b) dependence of $v_0/(v_0 - v)^2$ and $v_0^2/(v_0 - v)^2$ on c_i^{-1} , c) dependence of $(v_0 - v)/v_0$ and $(v_0 - v)^2/v_0^2$ on $\ln c_i$ (after [2] based on data from [30]).

Na Rys.9a i 9c można zauważyć duży rozrzut danych. Mimo tego Rys. 9a pokazuje, że krzywe dla adsorpcji na załomach i na tarasie można przedstawić jako dwie linie w obszarach $0 < c_i^{-1} < 0.01 \text{ ppm}^{-1}$ i $c_i > 0.01 \text{ ppm}^{-1}$. Tę cechę wykresów wyraźnie pokazuje Rys.9b, który przedstawia w powiększeniu początkowy obszar Rys.9a. W odróżnieniu od Rys.9a i 9c dla *izotermi Langmu-*

ira, Rys.9b pokazuje, że zależność $(v_0 - v)/v_0$ od $\ln c_1$ jest liniowa w całym zakresie stężenia domieszki c_1 , podczas gdy nachylenie wykresu zależności $(v_0 - v)/v_0^2$ od $\ln c_1$ stopniowo rośnie wraz ze zwiększaniem c_1 . Teoretyczne zależności nie przewidują ani „załamania” na wykresach ani stopniowego zwiększenia ich nachylenia. W związku z tym można wyciągnąć wniosek, że w przypadku wzrostu ściany $\{111\}$ kryształów NaClO_3 w obecności jonów $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ w roztworze obowiązuje mechanizm adsorpcji na załomach w stopniach zgodnie z *izotermą Temkina*.

Rys.10 prezentuje inny przykład zależności prędkości wzrostu R ściany (001) kryształów AO od stężenia c_1 jonów Cu(II) przy przesyceniu $\sigma = 8\%$, zgodnie z równaniami opartymi odpowiednio na *izotermach Langmuira* i *Temkina*. Rys.10a przedstawia wykresy zależności $R_0/(R_0 - R)$ i $R^2/(R_0 - R)^2$ od c_1^{-1} , podczas gdy Rys.10b ilustruje zależności $(R_0 - R)/R_0$ i $(R_0 - R)^2/R_0^2$ od $\ln c_1$, zgodnie z modelami adsorpcji domieszek na załomach (równania (5.14) i (5.15)) i tarasie (równania (5.17) i (5.18)). Oszacowane wartości stałych K lub C_0 , energii adsorpcji Q_{diff} lub $Q_{diff}^0 \propto$ oraz współczynniki korelacji dopasowania danych zebrano w Tab.1. Z Tab.1 widać, że z punktu widzenia współczynnika korelacji izoterma adsorpcji Temkina opisuje zależności lepiej niż *izoterma Langmuira*. Jednocześnie w przypadku *izoterm* Temkina współczynniki korelacji są podobne dla adsorpcji na załomach w stopniach i na tarasie powierzchni. Na podstawie kryterium najlepszego współczynnika korelacji można dojść do wniosku, że *izoterma Temkina* wskazuje na adsorpcję domieszki Cu(II) na załomach w stopniach [27].



Rys.10. Przykład zależności prędkości R ściany (001) kryształów AO od stężenia c_1 jonów Cu(II) przy przesyceniu $\sigma = 8\%$ zgodnie z równaniami opartymi na izotermach Langmuira i Temkina, odpowiednio. Wykresy: a) zależności $R_0/(R_0 - R)$ i $R^2/(R_0 - R)^2$ od c_1^{-1} i b) zależności $(R_0 - R)/R_0$ i $(R_0 - R)^2/R_0^2$ od $\ln c_1$ [27].

Fig.10. Example of the dependence of growth rate R of (001) face of AO crystals on the concentration c_1 of Cu(II) ions for supersaturation $\sigma = 8\%$, according to equations based of Langmuir and Temkin isotherms, respectively. Curves: a) dependence of $R_0/(R_0 - R)$ and $R^2/(R_0 - R)^2$ on c_1^{-1} , and b) dependence of $(R_0 - R)/R_0$ and $(R_0 - R)^2/R_0^2$ on $\ln c_1$ [27].

Tabela 1.Wielkości parametrów adsorpcji dla ściany (001) AO przy $\sigma = 8\%$ w obecności Cu(II) [27].

Izoterma	Miejsca adsorpcji	K lub C_0 [(mol/mol) ⁻¹]	Q_{diff} lub Q_{diff}^0 (kJ/mol)	WKD*
Langmuir	Załomy	2.7×10^3	19,7	0.810
	Taras	8.4×10^2	16.8	0.757
Temkin	Załomy	3.0×10^4	22.8	0.851
	Taras	8.0×10^3	22.5	0.854

* WKD - współczynnik korelacji dopasowania

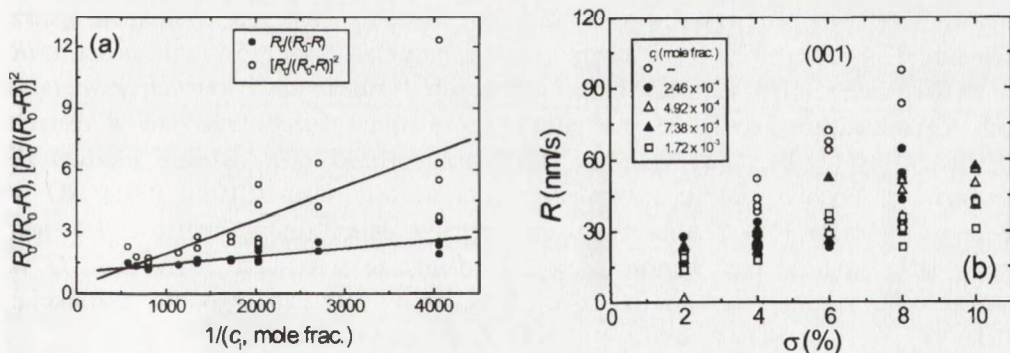
Warto zaznaczyć, że podczas ustalania mechanizmu adsorpcji w przypadku dużego rozrzutu wyników w pomiarach prędkości dla stałej wartości c_i kryterium najlepszego współczynnika korelacji w dopasowaniu danych $R(c_i)$ i $v(c_i)$ według równań (5.14-5.19) może być mylące. W takich sytuacjach należy dodatkowo uwzględnić przebieg zależności $R(\sigma)$ i $v(\sigma)$ dla stałej wartości stężenia domieszki c_i . Jeśli wykresy zależności $R(\sigma)$ i $v(\sigma)$ mają początek w pobliżu punktu (0,0) dla różnych wartości c_i (tzn. bariera przesylenia $\sigma^* \rightarrow 0$; punkt 5.6), to można powiedzieć, że adsorpcja domieszki zachodzi na załomach w stopniach (na przykład: Rys.11). W przeciwnym przypadku, gdy bariera przesylenia $\sigma^* \gg 0$ (na przykład: Rys.13), adsorpcja następuje na tarasie. Ponadto, zapamiętajmy, że wartość ciepła adsorpcji na załomach w stopniach jest większa niż na tarasie powierzchni kryształu [19].

5.5. Zwiększenie prędkości wzrostu kryształów w obecności domieszek

W powyższych punktach rozważaliśmy zmniejszenie prędkości v i R wraz ze zwiększeniem stężenia c_i domieszki dla danej wartości przesylenia σ . Wykresy zależności $R(c_i)$ i $v(c_i)$ tłumaczyliśmy przy pomocy modeli Cabrery-Vermilyea'ego i Kuboty-Mullina, opartych odpowiednio na założeniach adsorpcji cząsteczek domieszki, na tarasie powierzchni i na załomach w stopniach na ścianach F kryształów. Dla danej wartości przesylenia σ zasygnalizowaliśmy przypadki obserwacji początkowego zwiększenia i następnie zmniejszenia tych prędkości wraz ze zwiększeniem stężenia c_i domieszki. Początkowe zwiększenie prędkości przypisaliśmy wpływowi czynników termodynamicznych, związanych ze zmniejszeniem wartości energii powierzchniowej w wyniku adsorpcji cząsteczek domieszki. Takie zwiększenie prędkości w obecności domieszek może również nastąpić, jeśli trójwymiarowe klastery, wytrącenia oraz krystaliny domieszki znajdujące się na tarasie powierzchni rosnących ścian zapewniają dodatkowe źródła stopni [1, 31-33]. Jednakże w literaturze jest mało przykła-

dów zwiększenia prędkości wzrostu ze zwiększeniem stężenia c_i domieszki dla danej wartości przesylenia σ . Ponadto, do tej pory mało jest danych doświadczalnych, które pozwalałyby udowodnić, że zwiększenie prędkości wzrostu ze zwiększeniem stężenia c_i jest spowodowane przez zmniejszenie energii powierzchniowej (czynnik termodynamiczny) czy przez czynniki kinetyczne związane z generowaniem dodatkowych załamów przez trójwymiarowe klaster, wytrącenia oraz krystalicy domieszki.

Ostatnio Sangwal i in. [27, 29, 34-36] intensywnie badali kinetykę wzrostu ścian (100), (010) i (001) kryształów AO w roztworach wodnych zawierających jony Cu(II), Mn(II), Fe(III) i Cr(III). Zaobserwowano, że ze zwiększeniem stężenia c_i domieszki dla wszystkich trzech ścian jony Cr(III) i Mn(II) powodują zmniejszenie, a Fe(III) zwiększenie prędkości ich wzrostu. Jednakże w przypadku Cu(II), ze zwiększeniem stężenia c_i domieszki prędkość R wzrostu ścian (100) i (010) zwiększa się a ściany (001) maleje dla różnych wartości przesylenia σ . Rys.11a-b przedstawia odpowiednio zależności R ścian (100) i (001) kryształów AO od σ dla różnych wartości c_i . Dane dla ściany (001) pokazane na Rys.11b były przedstawione na Rys.7a, gdzie zmniejszenie R ze wzrostem c_i jest rzeczywiste. W odróżnieniu od zależności $R(\sigma)$ na Rys.11a i b można zauważyć bardzo wyraźne zwiększenie wartości R ze zwiększeniem c_i . Na przykład dla $\sigma = 6\%$, w porównaniu z czystym roztworem wartość R wzrosła prawie 2,5 raza w roztworze zawierającym stężenie domieszki $c_i = 1.72 \times 10^{-3}$ ułamka molowego. Podobnie do kryształów otrzymanych z



Rys.11. Zależności prędkości wzrostu R ścian: a) (010); b) (001) kryształów AO od σ dla różnych wartości c_i domieszki Cu(II). Dane dla ściany (001) pokazane na (b) były przedstawione na Rys.7a, gdzie zmniejszenie R ze wzrostem c_i jest rzeczywiste. Można zauważyć na (a) bardzo wyraźne zwiększenie wartości R ze zwiększeniem c_i przy niskich wartościach c_i [34].
Fig.11. Dependence of the growth rate R of the: a) (010); b) (001) faces of AO crystals on σ for different values of c_i of Cu(II) impurity. Data for the (001) face shown in (b) are presented in Fig.7a, where a decrease in R with a increase in c_i is clearly seen. In (a) a well-defined increase in R with increasing c_i may be noted at low values of c_i [34].

roztworów bez domieszki [37], badania przy pomocy mikroskopu optycznego powierzchni ścian wzrostowych kryształów otrzymanych z roztworów z domieszkami wykazały pojawienie się makrospirali i makroskopowych wzgór'ów wzrostu na morfologicznie ważnych ścianach typu (100) i (010) kryształów AO [29, 35-36]. Nie obserwowano obecności trójwymiarowych klasterów, wytrąceń oraz krystalitów domieszki na tarasach powierzchni rosnących ścian.

Powyższe wyniki wskazują jedynie na wpływ czynnika termodynamicznego na zwiększenie prędkości wzrostu ścian kryształów AO. Jednakże parametry zależności R i v od c_i dla danej wartości σ , opartych na modelach Cabrery-Vermilyea'ego i Kuboty-Mullina, nie dają bezpośrednio wystarczającej informacji na temat czynników termodynamicznych. Powodem takiego stanu rzeczy jest to, że ani współczynnik efektywności domieszki α ani stopień pokrycia θ powierzchni nie jest związany bezpośrednio z energią powierzchniową γ ($\gamma\alpha^2 = \gamma_i$). Współczynnik α jest funkcją γ i średniej odległości między miejscami adsorpcji (x_0 lub λ), a stopień pokrycia θ jest związany z procesami adsorpcji (z racji energii adsorpcji domieszki Q_{diff}). W związku z tym na podstawie analizy danych $R(c_i)$ dla różnych σ według równań modeli Cabrery-Vermilyea'ego i Kuboty-Mullina nie jest możliwe odseparowanie wpływu czynników kinetycznych od termodynamicznych.

Mając na uwadze fakt, że dobrze rozwinięte makroskopowe wzgórki wzrostu i makrospirale powstają na morfologicznie ważnych ścianach nawet w obecności domieszek, Sangwal i Mielniczek-Brzóska [29, 34-35] zaproponowali przeprowadzenie analizy danych $R(\sigma)$ dla różnych wartości c_i według, między innymi, teorii wzrostu spiralnego z udziałem współdziałających dyslokacji (patrz równanie (3.1)). Rys.12a przedstawia typowy przykład wykresów zależności σ^2/R od σ dla ściany (100) kryształów AO rosnących z roztworów wodnych zawierających różne stężenia Fe(III). Można zauważyć, że mimo dużego rozrzutu w danych doświadczalnych, dla danej wartości stężenia domieszki σ^2/R rośnie liniowo ze wzrostem σ . Podobną zależność znaleziono dla wzrostu ścian (010) i (001) AO w obecności Fe(III) [35]. Zaobserwowano, że dla danej ściany wartość $1/Y$ jest prawie stała, podczas gdy wartość $G = X/Y$ maleje ze wzrostem c_i . Wartość G w funkcji $c_i^{1/2}$ zaprezentowano dla różnych ścian na Rys.12b, zgodnie z funkcją: gdzie: G_0 jest wartością G dla $c_i = 0$ oraz Z jest pewną stałą.

$$G = G_0(1 - Zc_i^{1/2}) \quad (5.22)$$

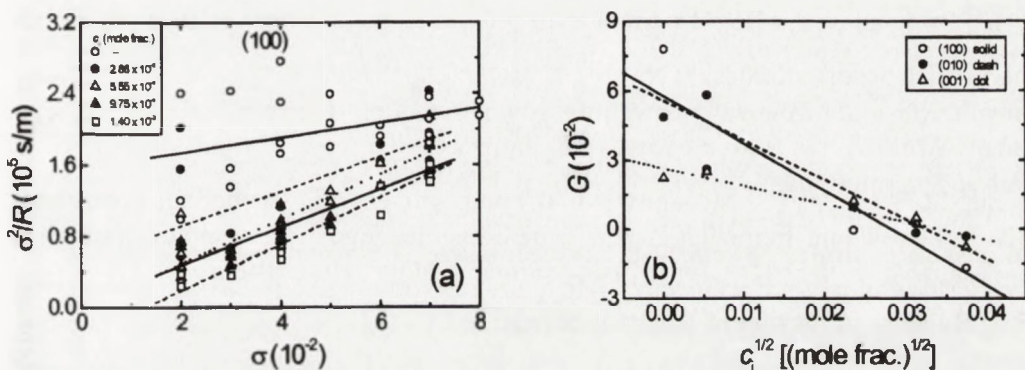
Stałość wartości $1/Y$ oznacza, że dla danej ściany zmiany wartości β_i spowodowane przez domieszkę są kompensowane podobnymi zmianami w wyrazie $2la/ihN_0\Omega$ (równanie (3.2)). Z drugiej strony współzależność (3.3) wskazuje na niezależność stosunku Y/L od c_i (równanie (5.22)). Zakładając

teraz, że $\Omega \approx a^3$, równanie (5.22) można przepisać w postaci:

$$\frac{\gamma_i}{kT} = \frac{\gamma_{i0}}{kT} (1 - K' c^{1/2}) \quad (5.23)$$

gdzie: γ_i i γ_{i0} są odpowiednio liniowymi swobodnymi energiami stopni dla wzrostu z roztworów bez domieszki i z domieszką, a stała K' jest związana z Z zgodnie z zależnością:

$$K' = \frac{2L}{19a} Z \quad (5.24)$$



Rys.12. a) typowy przykład wykresów zależności σ^2/R od σ dla ściany (100) kryształów AO z roztworów wodnych zawierających Fe(III) o różnych stężeniach. Można zauważyć, że mimo dużego rozrzutu w danych doświadczalnych, dla danej wartości stężenia domieszki σ^2/R rośnie liniowo ze wzrostem σ ; b) wartość G w funkcji $c_i^{1/2}$ dla różnych ścian, zgodnie z funkcją (5.22) [35].

Fig. 12. a) typical example of the plots of σ^2/R against s for the (100) face of AO crystals from aqueous solutions containing different concentrations of Fe(III). Note that, despite a large scatter in the experimental data, for a given value of impurity concentration σ^2/R increases linearly with increasing σ ; b) value of G as a function of $c_i^{1/2}$ for different faces, according to Eq. (5.22) [35].

Jeśli zakładamy, że, pokrycie powierzchni przez domieszkę $\theta = Kc_i$ (zgodnie z izotermą adsorpcji Langmuira, gdy $1 \ll Kc_i$ [24]), to stała $K' = K^{1/2}$, gdzie K wyraża się równaniem (4.9). Zauważmy, że zależność $c_i \propto \theta^{1/2}$ w równaniu (5.23) oznacza, że zmiana wartości energii powierzchniowej γ (gdzie: $\gamma = \gamma/a^2$) zachodzi z powodu przypadkowej adsorpcji cząsteczek domieszki na rosnącej powierzchni (a nie na załomach w stopniach).

Fizyczna interpretacja równania (5.23) polega na generowaniu dodatkowych załamów przez adsorbowane cząsteczki domieszki na poruszających się stopniach lub przez powstawanie dwuwymiarowych zarodków na tarasie powierzchni. Analiza doświadczalnych danych $R(\sigma)$ dla kryształów AO rosnących z roztworów zawierających Fe(III) i Cu(II) według modelu wielokrotnego dwuwymiarowego zarodkowania wykazała bezpośrednią zależność zmiany energii powierzchniowej γ od stężenia domieszki c_i [34,35] w postaci:

$$\Delta G_p^* = \Delta G_{p0}^* (1 - bc_i^m), \quad (5.25)$$

gdzie ΔG_p^* i ΔG_{p0}^* oznaczają odpowiednio zmiany energii swobodnej potrzebnej do utworzenia stabilnych dwuwymiarowych zarodków na doskonałej powierzchni kryształu rosnącego z roztworu bez domieszki i z domieszką oraz b i m są stałymi. Równanie (5.25) jest podobne do jego analogu w trójwymiarowym zarodkowaniu [19-20]:

$$\Delta G_{het}^* = \Phi \Delta G_{hom}^* \quad (5.26)$$

gdzie ΔG_{hom}^* i ΔG_{het}^* są odpowiednio zmianami energii swobodnej potrzebnej dla zarodkowania homogenicznego i heterogenicznego oraz współczynnik $\Phi \leq 1$. Oczywiście, $\Phi = (1 - bc_i^m)$ i jego wartość maleje ze wzrostem c_i .

5.6. Bariery przesylenia podczas wzrostu

W punkcie 4.2 powiedzieliśmy, że stopień wzrostu zatrzymuje się, jeśli odległość d między zaadsorbowanymi cząsteczkami domieszki jest mniejsza niż podwójny promień dwuwymiarowego stabilnego zarodka na powierzchni (tj. $v = 0$ dla $d < 2r_c$). Podobnie zakładając, że prędkość wzrostu ściany $R \propto v$, otrzymujemy warunek: $R = 0$ dla $d < 2r_c$. Podstawiając $v = 0$ i $R = 0$ w równaniach (5.9) i (5.10) otrzymujemy krytyczną wartość przesylenia σ_{cl} i σ_{cs} odpowiednio w modelach Kuboty-Mullina i Cabrery-Vermilyea'ego w postaci:

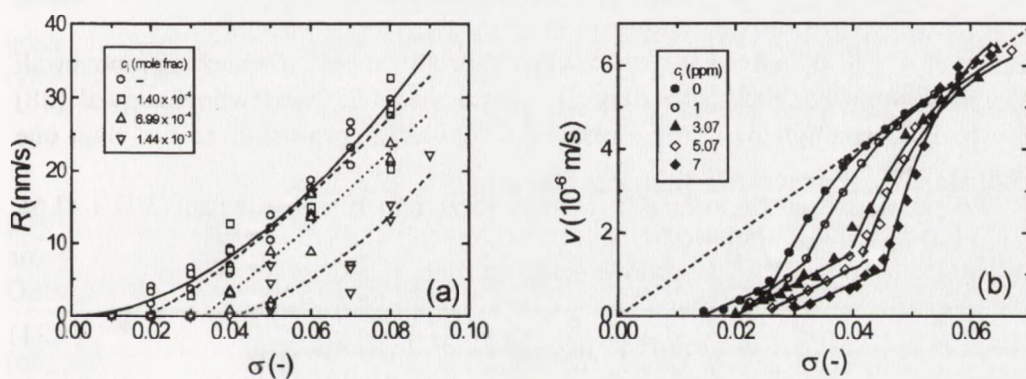
$$\sigma_{cl} = \sigma_i^0 \theta, \quad (5.27)$$

$$\sigma_{cs} = \sigma_s^0 \theta^{1/2} \quad (5.28)$$

gdy: σ_i^0 i σ_s^0 są podane przez równania (5.12) i (5.11), a pokrycie powierzchni θ przez domieszki wyraża się izotermami adsorpcji (równania (4.8), (4.10) i (4.13)). Fizycznie krytyczna wartość przesylenia oznacza, że wzrost zachodzi, gdy przesylenie $\sigma > \sigma_c$, gdzie σ_c oznacza σ_{cl} lub σ_{cs} . W obszarze przesylenia $0 < \sigma < \sigma_c$ prędkości ruchu stopnia v i wzrostu ściany R wynoszą zero. Przesylenie krytyczne σ_{cl} i σ_{cs} nazywamy barierami przesylenia dla wzrostu.

W tym miejscu trzeba zwrócić uwagę na fakt, że średnia odległość x_0 między załomami jest większa niż odległość λ między możliwymi miejscami adsorpcji na tarasie powierzchni, w związku z czym $\sigma_s^0 < \sigma_s^0$. Ponadto, nawet dla tej samej wartości pokrycia powierzchni θ , $\theta_i < \theta_s^{1/2}$ i dlatego $\sigma_{cs} < \sigma_{cl}$. Należy podkreślić, że z racji jej małej wartości, bariera przesylenia σ_{cl} może nie być obserwowalna w pomiarach doświadczalnych.

Rys.13a-b przedstawiają typowe przykłady barier przesylenia. Rys.13a pokazuje zależność prędkości wzrostu R od przesylenia σ dla ściany (100) kryształów AO otrzymanych z roztworów wodnych zawierających różne stężenia c_i domieszki Cr(III) [29]. Z Rys.13a można zauważyć istnienie bariery przesylenia σ_s , której wartość rośnie ze wzrostem stężenia c_i domieszki. Zależność prędkości ruchu stopnia v na ścianie (100) kryształów KDP rosnących z roztworów wodnych w obecności różnych stężeń c_i domieszki Fe(III) od przesylenia σ przedstawiono na Rys.13b. Tak jak w przypadku AO, na Rys.13b również można zaobserwować istnienie bariery przesylenia σ_s , a jej wartość rośnie ze wzrostem stężenia c_i domieszki Fe(III). Tak jak w oryginalnej pracy



Rys.13. Typowe przykłady barier przesylenia: a) zależność prędkości wzrostu R od przesylenia σ dla ściany (100) kryształów AO otrzymanych z roztworów wodnych zawierających różne stężenia c_i domieszki Cr(III); b) zależność prędkości ruchu stopnia v na ścianie (100) kryształów KDP rosnących z roztworów wodnych w obecności różnych stężeń c_i domieszki Fe(III) od przesylenia σ . Na b) można zauważyć istnienie bariery przesylenia σ_s , której wartość rośnie ze wzrostem stężenia c_i domieszki. Według pracy [38] na podstawie danych z prac [29] i [39], odpowiednio.

Fig.13. Typical examples of supersaturation barriers: a) dependence of growth rate R on supersaturation σ for the (100) face of AO crystals obtained from aqueous solutions containing different concentrations c_i of Cr(III) impurity; b) dependence of displacement rate v of steps on the (100) face of KDP crystals growing from aqueous solutions in the presence of different concentrations c_i of Fe(III) impurity on supersaturation σ . In (b) the appearance of a supersaturation barrier σ_s , the value of which increases with an increase in impurity concentration c_i , may be noted. After [38] based on data from refs. [29] and [39], respectively.

Rashkovicha i Kronskey'ego [39], oznaczmy tę barierę σ_c przez σ_d . Na Rys. 13b można jednakże zauważyć, że w przypadku KDP pojawia się nowa bariera przesylenia σ^* . W obszarze przesylenia $0 < \sigma < \sigma_d$ prędkość v liniowo rośnie ze wzrostem σ , a zależność v od σ jest stosunkowo słaba. Po przekroczeniu bariery σ^* prędkość v gwałtownie rośnie ze wzrostem σ do wartości, która jest równa wartości v dla roztworu bez domieszki. Oznaczmy to przesylenie, gdy wartość v dąży do wartości w roztworze bez domieszki, przez σ^{**} . W obszarze $\sigma > \sigma^{**}$ domieszka nie ma wpływu na wartość v i rośnie ona liniowo ze wzrostem σ .

Przy określaniu mechanizmu adsorpcji domieszki w oparciu o wartości barier przesylenia σ_c (oraz σ_d i σ^*) w funkcji stężenia domieszki wyznaczanie ich wartości z analizy danych $R(\sigma)$ i $v(\sigma)$ jest bardzo ważną czynnością. W literaturze podano kilka empirycznych zależności do określania wartości bariery:

$$v = b(\sigma - \sigma_d)^2 \quad \text{Rashkovich, Kronskey [39]} \quad (5.29)$$

$$R = A'(\sigma - \sigma^*)^{n'} \quad \text{Bredikhin i in. [40]} \quad (5.30)$$

gdzie: b , A' i n' są stałymi empirycznymi. Simon i in. [41] również zaproponowali zależność typu (5.29) dla prędkości wzrostu ścian R . Niedawno Sangwal [38] krytycznie przeanalizował te zależności i doszedł do wniosku, że nie mają one teoretycznego uzasadnienia.

Po podstawieniu wartości R z równań (5.9) i (5.10) do równań (3.1) i (3.6), odpowiednio, otrzymujemy:

$$R = \frac{\sigma}{Y(G + \sigma)}(\sigma - \sigma_c) \quad (5.31)$$

$$R = A\sigma^{n-1}(\sigma - \sigma_c) \quad (5.32)$$

gdzie $\sigma_c = \sigma^0 F$ ($F = \theta$ lub $F = \theta^{1/2}$; równania (5.9) i (5.10), odpowiednio). Gdy $G \gg \sigma$ i $n = 2$ w równaniach (5.31) i (5.32), to dla tradycyjnego prawa parabolicznego BCF otrzymujemy:

$$R = A\sigma(\sigma - \sigma_c). \quad (5.33)$$

Kubota i in. [42] również w podobny sposób wyprowadzili równanie (5.33). Wykresy na Rys.13a przedstawiają dopasowanie danych doświadczalnych $R(\sigma)$ dla ściany (100) kryształów AO.

Podczas wyprowadzania równań (5.31) i (5.32) zakładaliśmy, że $R \propto v$. Ponieważ $v = \beta_1 \sigma$ (równanie (3.4)), to korzystając z założenia $R \propto v$ i równania (5.33) można zapisać:

$$v = \beta_{10}(\sigma - \sigma_c) \quad (5.34)$$

gdzie: $\beta_{10} = v_0/\sigma$ oznacza współczynnik kinetyczny ruchu stopnia dla układu bez domieszki oraz v_0 i v są, odpowiednio, prędkościami ruchu stopni w nieobecności i obecności domieszki. Zauważmy, że należy spodziewać się, że wartość β_{10} nie zależy od stężenia domieszki c_1 , co oznacza, że energia aktywacji W dla wzrostu nie zależy od c_1 (równanie (3.4)). W przypadku, gdy wartość β_{10} zależy od stężenia domieszki c_1 , energia aktywacji W dla wzrostu również zależy od c_1 . W zasadzie zmiana ΔW w energii aktywacji W z powodu obecności domieszki jest funkcją przesycenia σ , więc można założyć, że:

$$\Delta W / kT = k_1(\sigma - \sigma_c) \quad (5.35)$$

gdzie: k_1 jest stałą zależną od chemicznych własności domieszki i jest miarą jej efektywności zmniejszania prędkości. Wtedy z równań (5.34) i (5.35) otrzymujemy:

$$v = A_1(\sigma - \sigma_c) \exp(\sigma - \sigma_c) \quad (5.36)$$

gdzie: $A_1 = \beta_{1p} \exp k_1$ i z definicji nie zależy od stężenia domieszki c_1 , ponieważ nowy współczynnik kinetyczny ruchu stopni β_{1p} jest niezależny od domieszki. Oznacza to, że $\beta_{10} \leq \beta_{1p}$, w zależności od wartości ΔW .

Do tej pory rozważyliśmy przyczyny pojawienia się bariery przesycenia σ_c (obszar przesycenia $0 < \sigma < \sigma_d$, gdzie $\sigma_c = \sigma_d$) i jej współzależność ze stężeniem i rodzajem domieszki. W tym obszarze przesycenia adsorpcja domieszki zachodzi w ten sposób, że stopień pokrycia powierzchni osiąga wartość równowagową natychmiast i nie zależy od czasu (tj. $\theta = \theta_{eq}$). Teraz zwróćmy uwagę na obszar przesycenia $\sigma_d > \sigma > \sigma^*$, w którym prędkości v i R dla danej wartości stężenia c_1 domieszki nagle rosną ze wzrostem σ do wartości przesycenia σ^* . Pochodzenie takiej zależności wiąże się z przejściem procesu adsorpcji domieszki w adsorpcję nierównowagową (nietrwałą), w której stopień pokrycia zależy od czasu t , i współzależność między θ i θ_{eq} wyraża się równaniem (4.17). W przypadku mechanizmu adsorpcji domieszki na załomach (tj. modelu Kuboty-Mullina), po podstawieniu wartości θ z równania (4.17) do równania (5.36) otrzymujemy [38]:

$$v = \beta_{1p} \sigma + \beta_{1p}(\sigma^0 \theta) \{ \exp(t/\tau) - 1 \} \quad (5.37)$$

gdzie: pierwszy człon $\beta_{ip}\sigma$ oznacza prędkość ruchu stopni odpowiadającą adsorpcji natychmiastowej i obejmuje obszar przesylenia $\sigma < \sigma^*$, a drugi człon odpowiada adsorpcji nierównowagowej. Współczynnik kinetyczny stopnia β_{ip} został zdefiniowany wcześniej. Podczas analizy danych $v(\sigma)$ dla KDP zaobserwowano, że w obszarze $\sigma^* < \sigma < \sigma^{**}$ można je zadowalająco przedstawić równaniem:

$$v = A_2[\exp\{-p(\sigma - \sigma^*) - 1\}] \quad (5.38)$$

gdzie: A_2 i p są stałymi. Oznacza to, że w równaniu (5.37) mamy:

$$t/\tau = -p(\sigma - \sigma^*) \quad (5.39)$$

oraz $A_2 = \beta_{in}\sigma^0\theta = v_0[(\sigma^0/\sigma)\theta]$. Typowe przykłady dopasowania danych doświadczalnych dla kryształów KDP danych równaniem (5.38) w zakresie przesylenia $\sigma^* < \sigma < \sigma^{**}$ pokazuje Rys. 13b.

Analiza danych $v(\sigma)$ dla różnych domieszek w przypadku wzrostu kryształów KDP pokazała, że wartości A_1 , A_2 i p są praktycznie stałe, charakterystyczne dla danej domieszki i nie zależą od stężenia domieszki c_i . Ponadto zauważono, że $A_2 \approx \beta_{ip}\sigma$, co oznacza, że w przypadku kryształów KDP wyraz $(\sigma^0/\sigma)\theta = 1$ (równanie (5.37)) i w obszarze $\sigma^* < \sigma < \sigma^{**}$ nie zależy od rodzaju i stężenia domieszki. Zakładając, że σ^0 jest wielkością stałą (równania (5.11) i (5.12)), ze stałości $(\sigma^0/\sigma)\theta$ można wnioskować, że stopień pokrycia powierzchni θ rośnie liniowo ze wzrostem przesylenia σ .

W zależności od dostępnych danych $R(\sigma)$ i przypuszczalnego mechanizmu wzrostu można znaleźć wartości σ_c w funkcji stężenia domieszki c_i , korzystając z równań (5.31)-(5.33). Podobnie, w zależności od obszaru przesylenia, z danych $v(\sigma)$ dla różnych wartości c_i można określić σ_d ($\sigma_d = \sigma_c$) i σ^* przy pomocy równań (5.34), (5.36) i (5.38). Następnie, dane $\sigma_c(c_i)$, $\sigma_d(c_i)$ i $\sigma^*(c_i)$ można poddać analizie w celu określenia mechanizmów i parametrów adsorpcji.

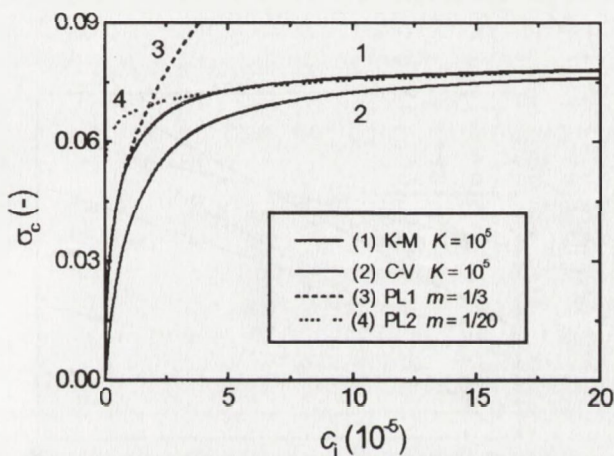
Rozważmy izotermy adsorpcji Langmuira i Freundliha. W przypadku adsorpcji Langmuira z równań (5.27) i (5.28) otrzymujemy:

$$\sigma_c^n = \sigma^{0n} [Kc_i / (1 + Kc_i)] \quad (5.40)$$

gdzie: stała K jest podana przez równanie (4.9), σ^0 przez równania (5.11) i (5.12) oraz potęga $n = 1$ i $n = 2$ dla adsorpcji odpowiednio na załomach w stopniach i na tarasie powierzchni, zgodnie z mechanizmami adsorpcji Kuboty-Mullina i Cabrery-Vermilyea'ego. Jeżeli adsorpcja zachodzi zgodnie z izotermą Freundliha, to z równania (4.13) można otrzymać zależność dla adsorpcji na załomach w stopniach:

$$\sigma_c = \sigma^0 m (c_i / c_i^*)^m \quad (5.41)$$

gdzie: poszczególne oznaczenia zostały zdefiniowane w punkcie 3. Załóżmy, że $\sigma^0 = 0.08$ (wartość prawdopodobna dla kryształów otrzymywanych z roztworów), wtedy zgodnie z równaniami (5.40) i (5.41) można otrzymać zależność σ_c w funkcji stężenia domieszki c_i , jak przedstawia to Rys.14, gdzie c_i jest w jednostkach arbitralnych. Rys.13 pokazuje, że dla stałej $K = 10^5$ przebieg krzywych $\sigma_c(c_i)$ według modeli Kuboty-Mullina i Cabrery-Vermilyea'ego jest podobny. W przypadku adsorpcji na załomach w stopniach (tzn. modelu Kuboty-Mullina) zależność $\sigma_c(c_i)$ przewidywana z izotermi Langmuira może być powtórzona przy pomocy izotermi Freundlicha w całym zakresie c_i ze zmienną wartością m . Najniższa wartość m (rzędu $1/20$) występuje przy dużych c_i w zakresie $c_i > 5 \times 10^{-5}$, a najwyższa równa 1 przy niskich c_i w zakresie $0 < c_i < 5 \times 10^{-5}$, przy tym wartość c_i^* rośnie



Rys.14. Teoretyczna zależność σ_c w funkcji stężenia domieszki c_i dla $\sigma^0 = 0.08$, zgodnie z równaniami (5.40) i (5.41). Na rysunku c_i jest w jednostkach arbitralnych, a w przypadku izotermi Langmuira stała $K = 10^5$.

Fig.14. Theoretical dependence of σ_c on impurity concentration c_i for $\sigma^0 = 0.08$, according to Eqs. (5.40) and (5.41). In the figure c_i is in arbitrary units and in the case of Langmuir isotherm the constant $K = 10^5$.

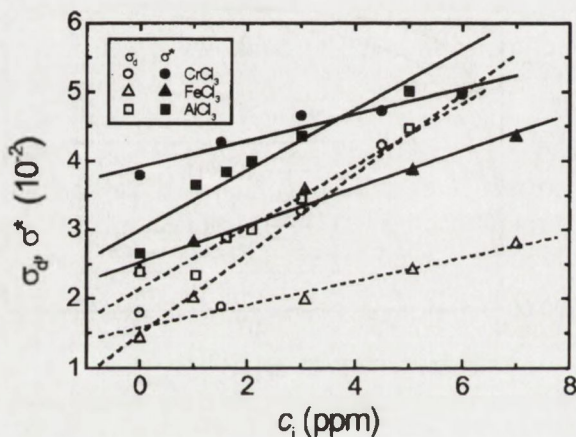
wraz ze wzrostem wartości m . Dla danej izotermi adsorpcji, mimo podobnego przebiegu krzywych zależności $\sigma_c(c_i)$ przewidywanego przez modele Kuboty-Mullina i Cabrery-Vermilyea'ego, krzywe te są rozróżnialne. W celu rozróżniania tych mechanizmów wygodnie jest przepisać równanie (5.40) w postaci:

$$\left(\frac{I}{\sigma_c} \right)^n = \left(\frac{I}{\sigma^0} \right)^n \left(1 + \frac{I}{Kc_i} \right) \quad (5.42)$$

i sporządzić wykresy $(1/\sigma_c)^n$ w funkcji $1/c_i$ dla $n = 1$ i 2 . Zgodnie z tymi mechanizmami wykres zależności $(1/\sigma_c)^n$ od $1/c_i$ jest linią prostą z odcinkiem $(1/\sigma^0)^n$ w punkcie $1/c_i = 0$ i nachyleniem $(1/\sigma^0)^n/K$. Na podstawie zasady najlepszego dopasowania danych doświadczalnych można ustalić mechanizm oraz parametry adsorpcji. Jednakże w tym miejscu należy pamiętać, że w przypadku dużego rozrzutu w danych doświadczalnych $\sigma_c(c_i)$ zasada najlepszego dopasowania zawodzi.

Rys.15 przedstawia zależność barier przesycenia σ_d i σ^* dla prędkości ruchu stopnia v na ścianie (100) kryształów KDP rosnących z roztworów wodnych zawierających domieszki Fe(III), Cr(III) i Al(III) od stężenia domieszki c_i . Wartości σ_d i σ^* określono z danych zależności prędkości v od przesycenia σ (Rys.3b). Z Rys.15 można zauważyć, że:

- 1) dla $c_i = 0$ istnieje bariera przesycenia dla wszystkich domieszek,
- 2) w całym zakresie stężenia domieszki $0 < c_i < 7$ ppm wartości σ_d i σ^* rosną liniowo ze wzrostem c_i (tzn. $\sigma_c \propto c_i$).



Rys.15. Zależność barier przesycenia σ_d i σ^* dla wzrostu ściany (100) KDP z roztworów wodnych zawierających domieszki Fe(III), Cr(III) i Al(III) od stężenia domieszki c_i . Wartości σ_d i σ^* określono z danych zależności prędkości ruchu stopnia v od przesycenia σ [38].

Fig.15. Dependence of supersaturation barriers σ_d i σ^* for the growth of the (100) face of KDP from aqueous solutions containing Fe(III), Cr(III) and Al(III) impurities on their concentration c_i . The values of σ_d and σ^* were determined from the data of the dependence of step displacement rate v on supersaturation σ [38].

Przyczyną pojawienia się bariery przesycenia σ_d dla $c_i = 0$ są zanieczyszczenia znajdujące się nawet w roztworach przygotowanych z substancji czystych kupowanych komercyjnie. Liniowa zależność oznacza, że w równaniu (5.42) $1/Kc_i \gg 1$ (tj. $Kc_i \ll 1$). Niezależnie od tego, że $Kc_i \ll 1$, wzrost ścian

(100) KDP w obecności domieszek Fe(III), Cr(III) i Al(III) jest typowym przykładem mechanizmu adsorpcji domieszki na załamach w stopniach (model Kuboty-Mullina).

Zaobserwowano [37], że w przypadku wzrostu ścian (100) KDP wartości różniczkowej energii adsorpcji Q_{diff} otrzymane z danych $\sigma^*(c_i)$ w obecności różnych domieszek są praktycznie takie same i równe 31.5 kJ/mol, podczas gdy te otrzymane z danych $\sigma_d(c_i)$ stosunkowo znacznie różnią się od siebie i rosną według następującej kolejności: FeCl₃, AlCl₃ i CrCl₃. Ta kolejność zgadza się z ich efektywnością hamowania wzrostu.

Na koniec należy zwrócić uwagę na fakt, że zamiast $\sigma_c \propto c_i$ czasami obserwuje się zależność $\sigma_c \propto c_i^m$, gdzie $m < 1$ [29, 34-35]. Ta zależność jest przykładem adsorpcji według izotermi Freundlicha.

6. WSPÓŁCZYNNIK SEGREGACJI DOMIESZKI

Wychwyty domieszek przez kryształy podczas ich wzrostu z roztworów jest zjawiskiem powszechnym. Jest on wypadkowym efektem wielu czynników takich jak: skład chemiczny roztworu, względne rozpuszczalności fazy macierzystej i domieszki, oddziaływania między cząsteczkami substancji macierzystej i domieszki, względne rozmiary jonów zastępujących (domieszki) i zastępowanych (substancji macierzystej), podobieństwo struktury krystalicznej obu faz oraz warunki krystalizacji [19, 43-44]. Obszerna literatura poświęcona badaniom współzależności między wychwytem domieszek w kryształach i wpływami różnych czynników dotyczy termodynamicznego (równowagowego) współczynnika segregacji k_0 .

W przypadku wzrostu kryształów z roztworów zawierających domieszki temperatura wzrostu, przesycenie roztworu σ oraz stężenie domieszki c_i określają poziom wychwyty domieszki [45-50]. Wychwyty domieszki definiuje się przez jej efektywny współczynnik segregacji (podziału) k_{eff} . Ze zwiększeniem σ wartość k_{eff} rośnie dla układów z $k_0 < 1$ a maleje dla układów z $k_0 > 1$. Znalezienie współzależności między k_0 i k_{eff} jest tematem wielu rozważań teoretycznych. W jednych rozważaniach nacisk jest położony na kinetykę procesów adsorpcji cząsteczek domieszki na załamach w stopniach a w drugich - na kinetykę przesuwania się ściany. Zakładając transport masy przez dyfuzję objętościową Burton i in. [51] otrzymali zależność:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-R\delta / D)} \quad (6.1)$$

gdzie: R jest prędkością wzrostu ściany, δ jest grubością warstwy dyfuzyjnej, D -

współczynnikiem dyfuzji substancji w roztworze. Dla $k_0 \ll 1$ równanie (6.1) upraszcza się do postaci:

$$k_{eff} = k_0 \exp(R\delta / D) \quad (6.2)$$

Zgodnie z tym równaniem k_{eff} rośnie wykładniczo ze wzrostem R .

Hall [52] brał pod uwagę mechanizm wzrostu warstwowego oraz relaksację warstwy adsorpcji i otrzymał następujące równanie:

$$k_{eff} = k_0 + (k_{ads} - k_0) \exp(-R_1 / R) \quad (6.3)$$

gdzie: prędkość wzrostu $R_1 = h/\tau$ (h jest grubością warstwy rosnącej ściany, τ jest okresem wzrostu kolejnych warstw), a k_{ads} jest współczynnikiem segregacji w warstwie adsorpcji. Kitamura i Sunagawa [53] zaproponowali równanie podobne do (6.3), uwzględniając relaksację w załomach na stopniach.

Gdy prawdopodobieństwo przyłączenia i odłączenia się cząsteczek domieszki na załomach decyduje o procesie wychwytu domieszki, to zgodnie z Voronkovem i Chernovem [54] efektywny współczynnik segregacji może być wyrażony równaniem:

$$k_{eff} = \frac{k_0}{1 + \sigma / \sigma_{const}} \quad (6.4)$$

gdzie σ_{const} oznacza pewną stałą, zależną od elementarnych częstości przyłączenia i odłączenia cząsteczek substancji macierzystej i domieszki. Gdy $\sigma / \sigma_{const} \ll 1$, wyrażenie (6.4) można zapisać w postaci:

$$k_{eff} = k_0 - k_0 \sigma / \sigma_{const} \quad (6.5)$$

Według równań (6.3) i (6.4) $\sigma_{const} > 0$ dla cząsteczek domieszki silniej adsorbujących niż cząsteczki substancji macierzystej (tj. $k_0 > 1$). W wyniku tego ze zwiększeniem σ wartość k_{eff} maleje. Jednakże $\sigma_{const} < 0$ dla cząsteczek domieszki słabiej adsorbujących niż cząsteczki substancji macierzystej (tj. $k_0 < 1$). Wtedy ze zwiększeniem σ wartość k_{eff} rośnie.

W swoich rozważaniach Sangwal i in. [55-56] uwzględnili stopień pokrycia powierzchni przez adsorpcję cząsteczek domieszki oraz zależność zgromadzenia i ubytku solwatowanych cząsteczek substancji macierzystej przy załomach w stopniach ściany F kryształów od przesylenia σ . Otrzymali oni ogólne równanie łączące k_{eff} z równowagowym współczynnikiem segregacji k_0 , stężeniem domieszki c_i i przesyleniem σ w postaci [56]:

<http://rcin.org.pl>

$$k_{\text{eff}} = k_0 + B_2 \sigma_{\text{eff}}^{1+n_2} / c_1^m \quad (6.6)$$

gdzie m , B_2 i n_2 są stałymi oraz efektywne przesycenie $\sigma_{\text{eff}} = \sigma - \sigma_0$ (σ_0 oznacza krytyczną wartość przesycenia σ , po przekroczeniu której następuje wychwyty domieszki w kryształach). Stała n_2 jest miarą odchylenia od liniowości zależności k_{eff} od σ_{eff} i dla liniowej zależności $n_2 = 0$. Podczas wyprowadzania równania (6.5) wykorzystano izotermę Freundlicha, jednakże stosując izotermę Langmuira można też otrzymać równanie (6.6) z $m = 1$ [55].

Zgodnie z rozważaniami w pracy [54], $n_2 > 0$ gdy $k_0 < 1$ (tzn. $B_2 > 0$) i jest wynikiem zgromadzenia cząsteczek substancji macierzystej przy załomach. W konsekwencji k_{eff} rośnie ze wzrostem σ_{eff} . Jednakże $n_2 < 0$ gdy $k_0 > 1$ (tzn. $B_2 < 0$) i jest wynikiem ubytku cząsteczek substancji przy załomach, a wtedy k_{eff} maleje ze wzrostem σ_{eff} .

W przypadku $k_0 < 1$, jeżeli $n_2 = 0$ i $m = 1$ otrzymujemy:

$$k_{\text{eff}} = k_0 + B_2 \sigma_{\text{eff}} / c_1 \quad (6.7)$$

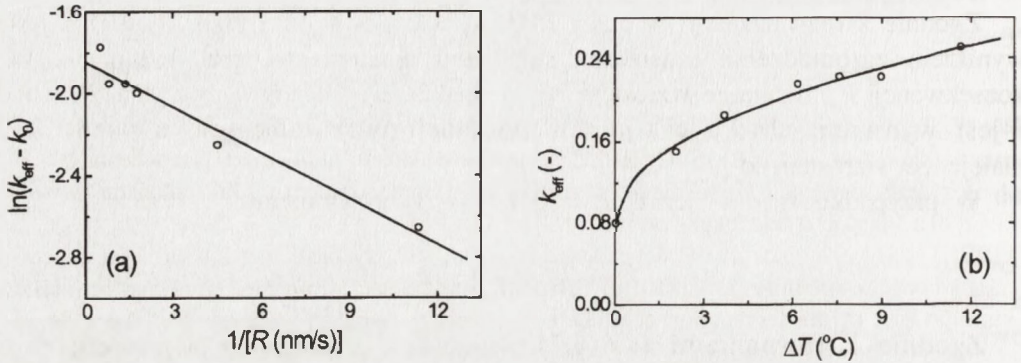
Zgodnie z równaniami (6.6-6.7) wartość k_{eff} rośnie ze wzrostem σ_{eff} i zmniejszeniem c_1 . Co do zależności k_{eff} od σ podobny wniosek wyciągnęliśmy z równania (6.4).

Warto tutaj zauważyć, że równania (6.4-6.7) bezpośrednio nie łączą k_{eff} z prędkością wzrostu R ściany kryształu. Jednakże pamiętając, że R jest funkcją σ (punkt 3), z wyżej wymienionych równań można otrzymać zależności k_{eff} od R . Mimo tego nadal pozostaje problem bezpośredniego opisu współzależności między k_{eff} i c_1 w modelu Voronkova i Chernova.

Tsuchiyama i in. [50] badali zależności $R(\sigma)$ i $k_{\text{eff}}(R)$ dla ścian $\{111\}$ kryształów $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ w obecności $\text{Pb}(\text{II})$ w wodnych roztworach. Ich wyniki pokazały, że poczynając od wartości $k_{\text{eff}} = 0,08$ dla $R = 0$ (tzn. $k_{\text{eff}} = k_0$) k_{eff} rośnie ze wzrostem R . Analiza wyników z równań (6.1) i (6.2) wykazała, że w układzie $(\text{Ba},\text{Pb})(\text{NO}_3)_2$ dyfuzja objętościowa w roztworze nie decyduje o wartości k_{eff} oraz że relaksacja na załomach na rosnącej powierzchni jest czynnikiem kontrolującym jego wartość. Rys.16a przedstawia wykres w funkcji $1/R$ dla układu $(\text{Ba},\text{Pb})(\text{NO}_3)_2$. Zgodnie z przewidywaniami według równania (6.3), zależność między $\ln(k_{\text{eff}} - k_0)$ i $1/R$ jest liniowa.

W przypadku wykresu przedstawionego na Rys.16a jego nachylenie $R_1 = h/\tau = 0,0743$ nm/s i odcinek $\ln(k_{\text{ads}} - k_0) = -1,846$. Jak już zaznaczono $k_0 = 0,08$ oraz dla ściany $\{111\}$ kryształu $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ grubość warstwy $h = 0,469$ nm. Stąd otrzymujemy: $\tau = 6,3$ s i $k_{\text{ads}} = 0,24$. Wartość k_{ads} jest rzędu granicznej wartości k_{eff} przy największych prędkościach R , jednakże sens fizyczny takiej dużej wartości τ jest niejasny.

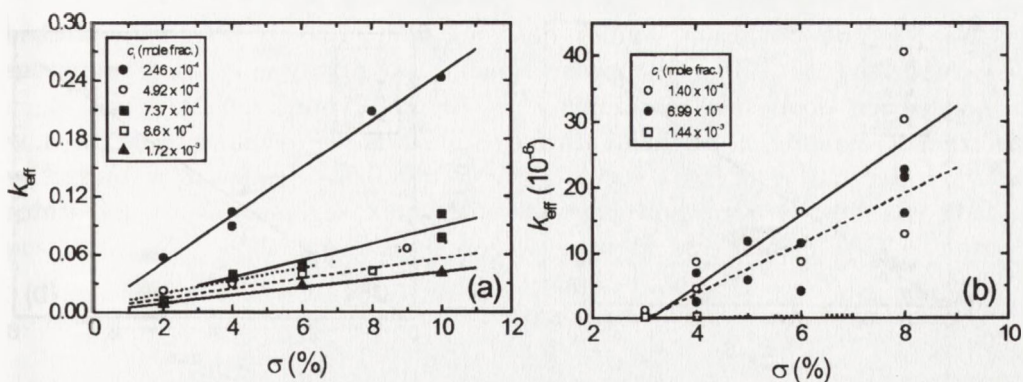
Na Rys.16b pokazano wyniki doświadczalne dla k_{eff} w funkcji stopnia przechłodzenia ΔT (które jest proporcjonalne do przesylenia σ) tego układu zawierającego domieszki o stężeniu $c_1 \approx 10$ mol% oraz wykres dopasowania zależności zgodnie z równaniem (6.6) ze stałą wartością $k_0 = 0.08$ oraz $B_2/c_1^m = 0.05$ i $(1 + n_2) = 0.46$ (tj. dla $n_2 = -0.54$). Ponieważ w przypadku układu $(\text{Ba,Pb})(\text{NO}_3)_2$ równowagowy współczynnik segregacji $k_0 < 1$, ujemna wartość n_2 jest nieoczekiwana (patrz wyżej) i niezrozumiała.



Rys.16. a) wykres liniowej zależności $\ln(k_{\text{eff}} - k_0)$ od $1/R$ dla układu $(\text{Ba,Pb})(\text{NO}_3)_2$ zgodnie z przewidywaniami równania (6.3) [50]; b) zależność doświadczalnych k_{eff} od stopnia przechłodzenia ΔT dla układu $(\text{Ba,Pb})(\text{NO}_3)_2$, zawierającego domieszki o stężeniu $c_1 \approx 10$ mol% [50]. Wykres dopasowania przedstawia zależność według równania (6.6).

Fig.16. a) plot of the linear dependence of $\ln(k_{\text{eff}} - k_0)$ on $1/R$ for $(\text{Ba,Pb})(\text{NO}_3)_2$ system according to the predictions of Eq. (6.3) [50]; b) dependence of experimental k_{eff} on the degree of cooling ΔT for $(\text{Ba,Pb})(\text{NO}_3)_2$ system with impurity concentration $c_1 \approx 10$ mol% [50]. The fitted curve represents the dependence according to Eq. (6.6).

W ostatnich kilku latach Sangwal i in. [27, 56] przeprowadzili badania zależności współczynnika segregacji k_{eff} dwu- i trójwartościowych kationów w kryształach AO otrzymanych z roztworów wodnych od przesylenia σ i stężenia domieszki c_1 . Rys.17a-b pokazuje typowe przykłady zależności k_{eff} od σ dla różnych wartości stężenia c_1 domieszek Cu(II) i Cr(III). Z Rys.17a widać, że współczynnik segregacji k_{eff} dla Cu(II) rośnie ze wzrostem σ i zmniejszeniem c_1 w obszarze przesylenia $\sigma > 0$. Jednakże na Rys.17b wzrost wartości współczynnika segregacji k_{eff} dla Cr(III) ze zwiększeniem σ i zmniejszeniem c_1 można zauważyć w obszarze przesylenia σ powyżej $\sigma = \sigma_0$. Pierwsza obserwacja odnośnie zależności k_{eff} od przesylenia σ oznacza, że podobnie do bariery przesylenia σ_c dla wzrostu (punkt 5.6) występuje bariera przesylenia σ_0 , po przekroczeniu której k_{eff} rośnie liniowo ze wzrostem σ . W związku z tym we wszystkich rozważaniach teoretycznego opisu zależności k_{eff} od σ należy zastąpić σ przez $\sigma_{\text{eff}} = \sigma - \sigma_0$.



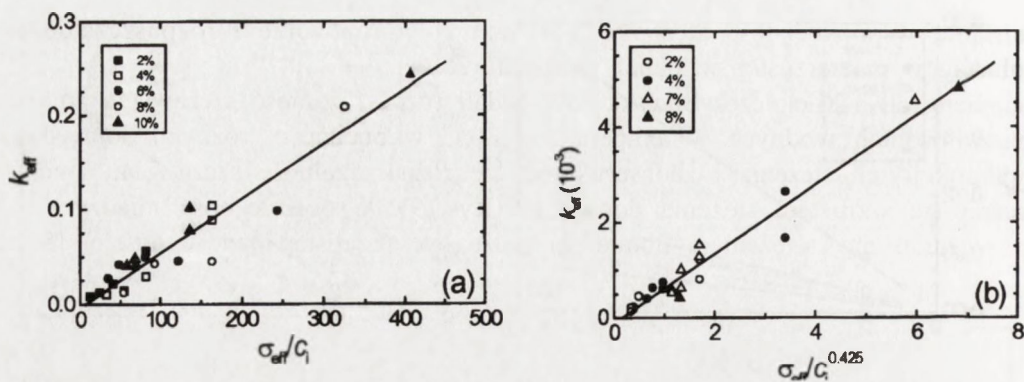
Rys.17. Typowe przykłady zależności k_{eff} w kryształach AO od σ dla różnych wartości stężenia c_i domieszki: a) Cu(II), b) Cr(III). Z rysunków widać, że w obszarze przesylenia $\sigma > \sigma_0$ współczynnik segregacji k_{eff} rośnie ze wzrostem σ i zmniejszeniem c_i . Jak pokazują wyniki dla Cr(III), wartość σ_0 nie zależy od c_i [56].

Fig.17. Typical examples of the dependence of k_{eff} in AO crystals on σ for different concentrations c_i of the impurity: a) Cu(II), b) Cr(III). It may be seen from the figure that for supersaturation $\sigma > \sigma_0$ the segregation coefficient k_{eff} increases with an increase in σ and a decrease in c_i . As shown by the results for Cr(III), the value of σ_0 does not depend on c_i [56].

Na podstawie Rys.17 można dojść do wniosku, że nie wszystkie domieszki ujawniają barierę przesylenia σ_0 . W przypadku AO zaobserwowano istnienie σ_0 dla Mn(II) i Cr(III), ale nie dla Cu(II) i Fe(III). Ponadto, jak pokazały wyniki dla Cr(III), w odróżnieniu od bariery przesylenia σ_c w przypadku wzrostu, wartość której rośnie ze wzrostem stężenia domieszki, wartość c_i , wartość σ_0 nie zależy od c_i . Ten wynik świadczy, że mechanizmy adsorpcji domieszki odpowiedzialne za kinetykę wzrostu i segregacji domieszek są różne.

Sangwal i in. [27] zaobserwowali, że mechanizm segregacji domieszki z udziałem transportu masy przez dyfuzję objętościową (równanie (6.1)) nie jest słuszny w przypadku kryształów AO. Rys.18 przedstawia typowy przykład wykresu k_{eff} w funkcji σ_{eff}/c_i dla kryształów AO. Zgodnie z przewidywaniami według równania (6.7) zależność między k_{eff} i σ_{eff}/c_i jest liniowa.

Na koniec trzeba podkreślić, że nadal jest mało prac doświadczalnych na temat współczynnika segregacji w kryształach otrzymanyh z roztworów.



Rys.18. Typowy przykład liniowej zależności k_{eff} od σ_{eff}/c_i dla kryształów AO w obecności: a) Cu(II), b) Fe(III), zgodnie z przewidywaniami równania (6.7) [27, 56].

Fig.18. Typical example of linear dependence of k_{eff} on σ_{eff}/c_i for AO crystals in the presence of: a) Cu(II), b) Fe(III), according to the predictions of Eq. (6.7) [27,56].

7. ROZPUSZCZALNOŚĆ SOLI JONOWYCH W OBECNOŚCI DOMIESZEK

W poprzednich punktach przedstawiono wyniki badań wpływu domieszek na kinetykę wzrostu kryształów i współczynnik ich segregacji w rosnącym kryształ. W teoretycznych i doświadczalnych rozważaniach zwrócono uwagę na dwa czynniki: przesylenie roztworu σ i stężenie domieszki c_i w roztworze. Ponadto można mówić o jeszcze jednym ukrytym czynniku, który pośrednio lub bezpośrednio wpływa na kinetykę wzrostu i segregację domieszki. Takim czynnikiem jest temperatura wzrostu. W teoretycznych równaniach wpływ temperatury na kinetykę wzrostu i segregację domieszki jest wyrażony przez temperaturowe zależności: współczynnika kinetycznego stopnia β_1 (równanie (3.4)), koncentracji jednostek wzrostu N_0 na rosnącej ścianie (równanie (3.1)) i stopnia pokrycia powierzchni θ przez domieszkę (równania (4.6) i (4.7)). Koncentracja jednostek wzrostu N_0 jest bezpośrednio związana z rozpuszczalnością tj. stężeniem równowagowym roztworu c_0 ($N_0 \approx c_0/a$, gdzie a oznacza rozmiar jednostki wzrostu).

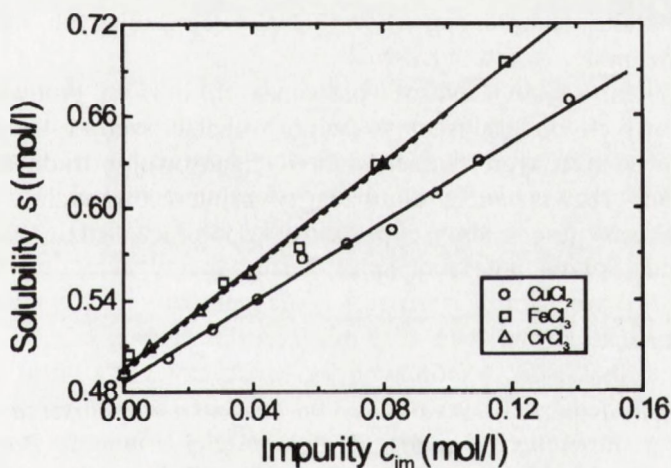
Należy podkreślić, że wpływ rozpuszczalności na kinetykę wzrostu przez N_0 jest pośredni, podczas gdy przez przesylenie $\sigma = (c - c_0)/c_0$ (gdzie c jest rzeczywistym stężeniem w danej temperaturze) jest bezpośredni. Wszystkie powyższe rozważania dotyczyły sytuacji, gdy rozpuszczalność substancji macierzystej w danej temperaturze nie zmienia się w roztworze w obecności domieszek. Jednakże wiadomo jest, że wiele czynników, w tym domieszki, powodują zmianę rozpuszczalności c_0 [57-58]. W związku z tym celowym jest

badanie współzależność stężenia domieszki c_i w roztworze i rozpuszczalności substancji macierzystej w danej temperaturze.

Sangwal i Mielniczek-Brzóska [59] badali rozpuszczalność szczawianu amonu w roztworach wodnych w temperaturze 30°C w obecności różnych domieszek w funkcji ich stężenia i zaobserwowali, że rozpuszczalność szczawianu amonu rośnie ze wzrostem stężenia domieszki (Rys.19). Współzależność między rozpuszczalnością i stężeniem domieszki może być przedstawiona w postaci [59]:

$$s = s_0 + Cc_{im} \quad (7.1)$$

gdzie: rozpuszczalność s i stężenie domieszki c_{im} są wyrażone w mol/l, stała $s_0 = 0,492$ mol/l oznacza rozpuszczalność szczawianu amonu w niedomieszkowym roztworze oraz wartość nachylenia C wynosi odpowiednio 1,296, 1,674 i 1,682 dla Cu(II), Fe(III) i Cr(III). Analiza wyników wykazała, że zwiększenie rozpuszczalności AO wraz ze wzrostem stężenia domieszki jest spowodowane przez zmianę entropii mieszania ΔH_{mix} . Im większy jest wpływ domieszki na wartość ΔH_{mix} , tym większa jest zmiana rozpuszczalności.



Rys.19. Rozpuszczalność s szczawianu amonu w roztworach wodnych w temperaturze 30°C w funkcji stężenia c_{im} różnych domieszek [59].

Fig.19. Solubility s of ammonium oxalate in aqueous solution at a temperature of 30°C as a function of the concentration c_{im} of different impurities [59].

8. PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy przedstawiono krótki przegląd podstawowych zagadnień dotyczących wpływu domieszek na procesy wzrostu kryształów z roztworów wodnych. Zagadnienia omawiane w pracy obejmują głównie okres ostatnich 6-7 lat. Głównym celem przeglądu jest zaprezentowanie teoretycznego i doświadczalnego spojrzenia na omawianie zagadnienia. Autor nie starał się ani streszczać wszystkich wyników, ani cytować wszystkich prac publikowanych w ostatnich latach. W związku z tym wybór rysunków i cytowanej literatury jest jedynie przykładowy. Śledząc literaturę cytowaną w tej pracy dociekliwy czytelnik może znaleźć obszerny materiał dotyczący zagadnień omówionych tutaj.

Na podstawie wyników przedstawionych w pracy można dojść do wniosku, że pełna znajomość wpływów domieszek na wzrost kryształów jest możliwa przez:

1) badania doświadczalne kinetyki wzrostu i konfrontację tych wyników z teoriami wzrostu kryształów,

2) badania procesów adsorpcji na powierzchniach wzrostowych,

3) badania składu chemicznego kompleksów powstających na powierzchniach kryształów podczas ich wzrostu.

Podejście 1) jest czysto fizyczne, natomiast 2) i 3) są typowe chemiczne. Ponadto każde z tych podejść stanowi samo w sobie szeroki temat badawczy. W konsekwencji w obecnych czasach mizერი finansowej i trudności aparaturowych optymalnym rozwiązaniem dla badaczy zainteresowanych wyżej wymienionymi dziedzinami jest interdyscyplinarna współpraca, gdzie zarówno fizyk jak i chemik mają swoje pole do popisu.

Podziękowania

Autor wyraża wdzięczność swoim współpracownikom, zwłaszcza dr. E. Mielniczek-Brzósce, dr. K. Wójcikowi, mgr T. Pałczyńskiej i mgr. J. Borcowi, za ich ciągły udział w badaniach i techniczną pomoc w pracach, które stanowią główny trzon tego opracowania.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Sangwal K.: *Prog. Cryst. Growth Charact.*, 32, (1996), 3
- [2] Sangwal K.: *J. Cryst. Growth*, 203, (1999), 197
- [3] Sangwal K.: *Prog. Cryst. Growth Charact.*, 36, (1998), 163
- [4] Kubota N.: *Cryst. Res. Technol.*, 36, (2001), 749

- [5] Buckley H.E.: *Crystal Growth*, Wiley, New York, 1951
- [6] Cabrera N., Vermilyea D.A., w: *Growth and Perfection of Crystals*, (Redaktorzy) R.H. Doremus, B.W. Roberts, D. Turnbull Wiley, New York, (1958), 393
- [7] Bliznakov G.M.: *Bull. Acad. Sci. Bulg. Ser. Phys.* 4, (1954), 135
- [8] Bliznakov G.M.: *Fortschr. Min.*, 36, (1958), 149
- [9] Berkovitch-Yellin Z., van Mil J., Adadi L., Lahav M., Leiserowitz L.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 107, (1985), 3111
- [10] Adadi L., Berkovitch-Yellin Z., Weissbuch I., van Mil J., Shimon L.J.W., Lahav M., Leiserowitz L.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2, (1985), 466
- [11] Kubota N., Mullin J.W.: *J. Cryst. Growth*, 152, (1995), 203
- [12] Kern R.: *Rost Kristallov* 8, (1967), 5
- [13] Chernov A.A., Rashkovich L.N., Smol'skii I.L., Kuznetsov Yu.G., Mkrtychyan A.A., Malkin A.I.: *Rost Kristallov*, 15, (1986), 43
- [14] Chernov A.A., Rashkovich L.N., Mkrtychyan A.A.: *J. Cryst. Growth*, 74, (1986) 101
- [15] Sangwal K.: *J. Cryst. Growth* 192, (1998), 200
- [16] Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C.: *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, A243, (1951), 299
- [17] Bennema P., Gilmer G.H., w: *Crystal growth – an introduction*, (Redaktor) P. Hartman North-Holland, Amsterdam, (1973), rozdz.10, 263
- [18] Ohara M., Reid R.C.: *Modeling crystal growth rates from solutions*, Prentice-Hall, New Jersey, 1973
- [19] Chernov A.A., w: *Modern Crystallography III: Crystal Growth*, (Redaktor) A.A. Chernov (Springer, Berlin, 1983), 4
- [20] Sangwal K., w: *Elementary crystal growth*, (Redaktor) K. Sangwal (SAAN, Lublin, 1994), 4
- [21] Sangwal K., Rodriguez-Clemente R.: *Surface morphology of crystalline solids* (Trans Tech, Zurich, 1991).
- [22] de Boer J.H., *The dynamical character of adsorption*, (Oxford University Press, Oxford, 1953)
- [23] Eggers D.F., Gregory N.W., Halsey G.D., Rabinovitch B.S.: *Physical Chemistry* (Wiley, New York, 1964), 18
- [24] Ościk J.: *Adsorption*: PWN, Warsaw, 1982
- [25] Kubota N., Yokota M., Mullin J.W.: *J. Cryst. Growth*, 214, (2000), 480
- [26] Kubota N., Otsuka H., Doki N., Yokota M., Sato A.: *J. Cryst. Growth*, 220, (2000), 135
- [27] Mielniczek-Brzóska E., Gietzak-Koćwin K., Sangwal K.: *J. Cryst. Growth*, 212, (2000), 532
- [28] Davey R.J., w: *Industrial Crystallization* 78, (Redaktorzy) E.J. de Jong, S.J. Jancić (North-Holland, Amsterdam, 1979), 169
- [29] Sangwal K., Mielniczek-Brzóska E.: *J. Cryst. Growth*, (in press)
- [30] Ristić R., Shekunov B.Yu., Sherwood J.N.: *J. Cryst. Growth*, 139, (1994), 336

- [31] Owczarek I., Sangwal K.: *J. Cryst. Growth*, 102, (1990), 574
- [32] Kuznetsov V.A., Okhrimenko T.M., Rak M.: *J. Cryst. Growth*, 193, (1998), 164
- [33] Yokota M., Saito N., Hirai J., Sato A., Kubota N.: *AIChE Journal*, 43, (1997), 3264
- [34] Sangwal K., Mielniczek-Brzóska E.: *Cryst. Res. Technol.* 36, (2001), 837
- [35] Sangwal K., Mielniczek-Brzóska E.: *J. Cryst. Growth*, 233, (2001), 343
- [36] Sangwal K., Mielniczek-Brzóska E., (praca w przygotowaniu)
- [37] Sangwal K., Zdyb A., Chocyk D., Mielniczek-Brzóska E.: *Cryst. Res. Technol.*, 31, (1996), 267
- [38] Sangwal K.: *J. Cryst. Growth* (in press)
- [39] Rashkovich L.N., Kronskey N.V.: *J. Cryst. Growth* 182 (1997) 434
- [40] Bredikhin V.I., Ershov V.I., Korolikhin V.V., Lizyakina V.N., Potapenko S.Yu., Khlyunev N.V.: *J. Cryst. Growth*, 84, (1987), 509
- [41] Simon B., Grassi A., Boistelle R.: *J. Cryst. Growth*, 26, (1974), 90
- [42] Kubota N., Yokota M., Mullin J.W.: *J. Cryst. Growth*, 182, (1997), 86
- [43] Brice J.C.: *The growth of crystals from liquids*, (North-Holland, Amsterdam, 1973
- [44] Kirkova E., Djarova M., Donkova B.: *Prog. Cryst. Growth Charact.*, 32, (1996), 111
- [45] Zhmurova Z.I., Khaimov-Mal'kov V.Ya.: *Kristallografija*, 15, (1970), 135
- [46] Zhmurova Z.I., Khaimov-Mal'kov V.Ya.: *Kristallografija*, 15, (1970), 142
- [47] Hottenhuis M.H.J., Lucasius C.B.: *J. Cryst. Growth*, 91, (1988), 623
- [48] Hottenhuis M.H.J., Oudenampsen A.: *J. Cryst. Growth*, 92, (1988), 513
- [49] de Vreugd C.H., Witkamp G.J., Rosmalen G.M.: *J. Cryst. Growth*, 144, (1994), 78
- [50] Tsuchiyama A., Kitamura M., Sunagawa I.: *J. Cryst. Growth*, 55, (1981), 510
- [51] Burton J.A., Prim R.C., Slichter W.P.: *J. Chem. Phys.* 21, (1953), 1987
- [52] Hall R.N.: *J. Phys. Chem.*, 57, (1953), 836
- [53] Kitamura M., Sunagawa I., w: *Collected Abstracts 5th Intern. Conf. on Crystal Growth*, Cambridge, MA, 1977, 92; cytowana w [49]
- [54] Voronkov V.V., Chernov A.A.: *Kristallografija*, 12, (1967), 222
- [55] Sangwal K., Pańczyńska T.: *J. Cryst. Growth*, 212, (2000), 522
- [56] Sangwal K., Mielniczek-Brzóska E., Borc J.: *J. Cryst. Growth* (in press)
- [57] Pataki L., Zapp E.: *Basic Analytical Chemistry*, Akademiai Kiado, Budapest, 1980
- [58] Barrow G.M.: *Chemia fizyczna*, wyd.3, PWN, Warszawa, 1978
- [59] Sangwal K., Mielniczek-Brzóska E. (praca w przygotowaniu)

EFFECT OF IMPURITIES ON THE GROWTH OF SINGLE CRYSTALS FROM SOLUTIONS

Summary

The present state of the main problems in the area of growth kinetics of crystals in the presence of impurities from solutions and segregation coefficient of impurities in the crystals as a function of growth parameters is reviewed. After a short introduction to growth habit and growth kinetics of crystals, the concepts of mobile and immobile impurities and elementary processes of adsorption of impurity particles on the surfaces of crystals are briefly outlined. The general features of the kinetic models of adsorption of impurities at kinks in the ledges (Kubota and Mullin's model) and on the terrace of the surface of the F face of a crystal (Cabrera and Vermilyea's model), and the main equations of growth kinetics and supersaturation barrier in the presence of impurities are then presented. Problems like the determination of mechanism of adsorption of impurities from the experimental data and increases in the growth rate in the presence of impurities are also discussed. Thereafter the topic of segregation coefficient of impurities from the standpoint of growth conditions and the effect of impurities on the solubility of ionic compounds are described. Finally some general comments on the investigations of the effect of impurities on crystal growth from solutions are made.

RODZINA KRYSZTAŁÓW $A_2BCl_4 \cdot 2H_2O$ - ANOMALIE CIEPLNE, DIELEKTRYCZNE I STRUKTURA DOMENOWA

Maria Słaboszewska¹, Zbigniew Tylczyński¹

W czterech kryształach, należących do rodziny opisanej ogólną formułą $A_2BCl_4 \cdot 2H_2O$ ($A = NH_4, K, Cs$; $B = Cu, Mn$), badano własności cieplne (metodą DSC), własności dielektryczne (w zakresie częstości 300 Hz + 1 MHz) oraz strukturę domenową, w zakresie temperatury od 50 K do temperatury dehydratacji. Anomalie cieplne, charakterystyczne dla przejść fazowych II rodzaju, obserwowano jedynie dla kryształu $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$, przy czym dla próbek monokrystalicznych rejestrowano dwie anomalie w temperaturach 200 K i 230 K, a dla próbek proszkowych tylko jedną anomalię w $T_1 = 200$ K. Niewielkie anomalie zespolonej przenikalności dielektrycznej występowały dla kryształu $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ w temperaturach 200 K i 68 K. Anomalie te miały miejsce zarówno dla próbek wyciętych prostopadle jak i równolegle do osi tetragonalnej. Ponadto w zakresie temperatury od 230 K do temperatury dehydratacji obserwowano niewielką dyspersję dielektryczną. W kryształach, w których jonem A jest jon Cs^+ , obserwowano w świetle spolaryzowanym strukturę domenową, charakterystyczną dla uporządkowania ferroelastycznego. Położenie ścian domenowych można było zmieniać przy pomocy niewielkiego zewnętrznego naprężenia. Podczas ogrzewania, przed temperaturą dehydratacji, struktura domenowa ulegała reorganizacji.

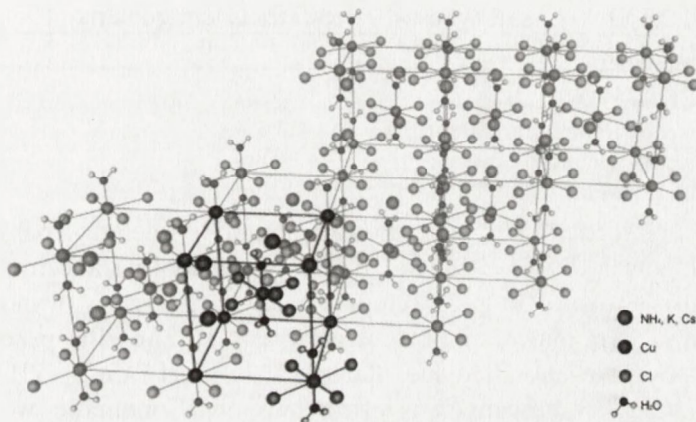
1. WSTĘP

W temperaturze pokojowej kryształy o ogólnej formule $A_2BCl_4 \cdot 2H_2O$ ($A = NH_4, K, Cs$; $B = Cu, Mn$) wykazują symetrię tetragonalną z grupą przestrzenną $P4_2/mnm$, $Z = 2$ [1]. Strukturę ich tworzą atomy miedzi otoczone przez oktaedry złożone z czterech chlorów i dwóch molekuł wody. Jony chloru na planie a-a tworzą romb. Położenie oktaedru wokół jonu miedzi

umiejscowionego w pozycji $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ możemy otrzymać przekształcając poło-

¹ Wydział Fizyki Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań
e-mail: marychas@hoth.amu.edu.pl

zenie oktaedru wokół jonu miedzi w pozycji (0, 0, 0) za pomocą czterokrotnej osi śrubowej, równoległej do osi tetragonalnej. Wraz z obniżaniem temperatury można oczekiwać uporządkowania wiązań wodorowych w molekułach wody krystalizacyjnej oraz deformacji całych oktaedrów. Strukturę kryształów, o formule $A_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ przedstawia Rys.1. Natomiast symetrię kryształów $A_2MnCl_4 \cdot 2H_2O$ ($A = Cs, Rb$) określono jako trójskośną $P\bar{1}$, $Z = 1$ [2]. Tak różna symetria kryształów należących do jednej rodziny sugeruje, iż dla kryształów $Cs_2MnCl_4 \cdot 2H_2O$ i $Rb_2MnCl_4 \cdot 2H_2O$ wybrano inną możliwą komórkę elementarną.



Rys.1. Struktura kryształów o ogólnej formule $A_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$.

Fig.1. Structure of $A_2BCl_4 \cdot 2H_2O$ crystal family.

Jak dotychczas, w badaniach tej rodziny kryształów, szczególna uwaga zwrócona była na własności magnetyczne. W temperaturach bliskich 1 K zaobserwowano uporządkowania ferromagnetyczne. Brak jest natomiast w danych literaturowych informacji dotyczących przemian ferroicznych. Wyjątek stanowią kryształy $(NH_4)_2MnCl_4 \cdot 2H_2O$ [3] i $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ [4].

2. EKSPERYMENT I REZULTATY

Monokryształy otrzymywano z roztworów wodnych chlorków ACl i $BCl_2 \cdot 2H_2O$ rozpuszczanych w stosunku stechiometrycznym. Trzykrotna rekryształizacja pozwoliła otrzymać kryształy o dużej czystości. Kolory i kształty poszczególnych kryształów oraz ich temperatury dehydratacji, wyznaczone przy po-

mocy mikroskopu polaryzacyjnego, prezentuje Tab.1. Temperatura rozkładu kryształu $Cs_2MnCl_4 \cdot 2H_2O$ wyznaczona metodą TG wynosi 383 K.

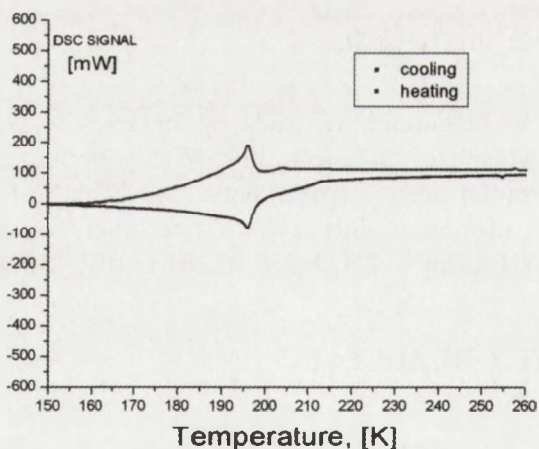
Tabela 1. Kolory, kształty i temperatury dehydratacji poszczególnych kryształów.

Table 1. Shapes, colours and dehydration temperatures of individual crystals.

kryształ	kolor	kształt	temperatura dehydratacji
$(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$	niebieski	piramida tetragonalna	353 K
$K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$	zielony	piramida tetragonalna	338 K
$Cs_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$	seledynowy	piramida tetragonalna	temperatura pokojowa
$Cs_2MnCl_4 \cdot 2H_2O$	różowy	igły	343 K

2.1. WŁASNOŚCI CIEPLNE

Badania własności cieplnych prowadzone były metodą różnicowej kalymetrii skaningowej (DSC) zarówno dla próbek monokrystalicznych jak i proszkowych o masie około 30 mg. Tempo zmiany temperatury wynosiło 1, 10, 20 i 50 deg/min. Anomalie cieplne, charakterystyczne dla przejść fazowych II rodzaju, obserwowano jedynie dla kryształu $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$, przy czym dla próbek monokrystalicznych rejestrowano dwie anomalie w temperaturach



Rys.2. Termogramy otrzymane podczas grzania (czerwony) i chłodzenia (niebieski) dla kryształu $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$.

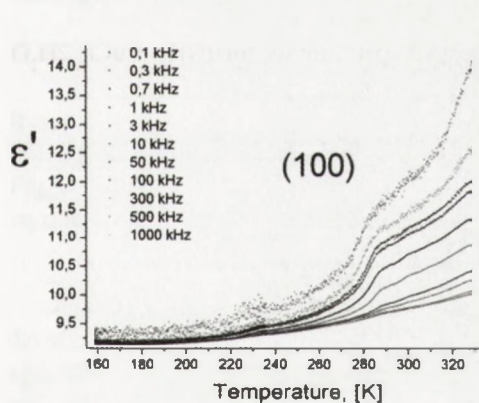
Fig.2. Thermal properties of $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ crystal; red - heating, blue - cooling.

<http://rcin.org.pl>

200 K i 240 K, a dla próbek proszkowych tylko jedną anomalię w 200 K, co jest zgodne z wynikami zamieszczonymi w [4]. Dla bardzo szybkiej zmiany temperatury (50 deg/min), również dla próbek proszkowych w pobliżu 240 K obserwowano zmiany nachylenia charakterystyki temperaturowej. Termogramy otrzymane podczas grzania i chłodzenia dla kryształu $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ prezentuje Rys.2.

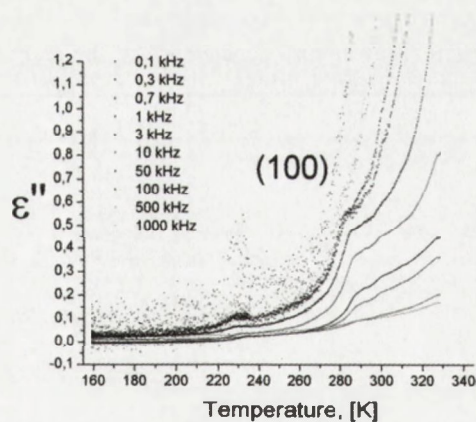
2.2. WŁASNOŚCI DIELEKTRYCZNE

Pomiary zespolonej przenikalności dielektrycznej wykonano przy pomocy miernika LRC 4824A (Hewlett-Packard) w zakresie częstotliwości od 300 Hz do 1 MHz. Badania wykonywano w zakresie temperatury od pokojowej do ciekłego helu; tempo zmiany temperatury wynosiło 0,5 deg/min. Próbki o grubości $\sim 0,4$ mm i powierzchni 30 mm², wycięte w kierunkach prostopadłych do osi krystalograficznych [100], [010] i [001], umieszczono pomiędzy masywnymi miedzianymi elektrodami aby minimalizować gradient temperatury. Powierzchnie próbek były pokrywane pastą srebrną. Tempo zmiany temperatury było kontrolowane regulatorem UNIPAN 660, a jako termopary użyto złącza miedź-konstantan (dla pomiarów od temperatury pokojowej do 90 K) oraz złącza chromel-CuFe (dla pomiarów poniżej 90 K). Podczas pomiarów rejestrowano część rzeczywistą (ϵ') i urojoną (ϵ'') przenikalności dielektrycznej oraz temperaturę przy pomocy komputera klasy PC.



Rys.3. Temperaturowa zależność rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej dla kryształu $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; kierunek [100].

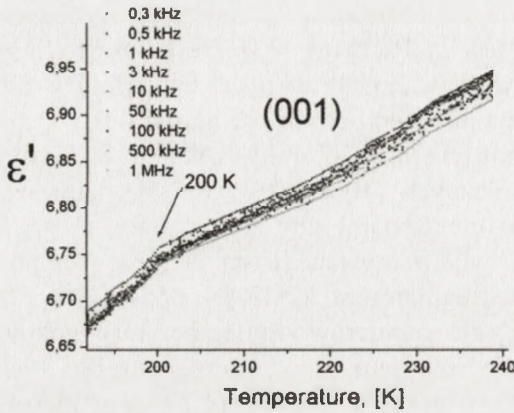
Fig.3. Temperature dependence of the real component of permittivity for $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal; direction [100].



Rys.4. Temperaturowa zależność urojonej części przenikalności dielektrycznej dla kryształu $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; kierunek [100].

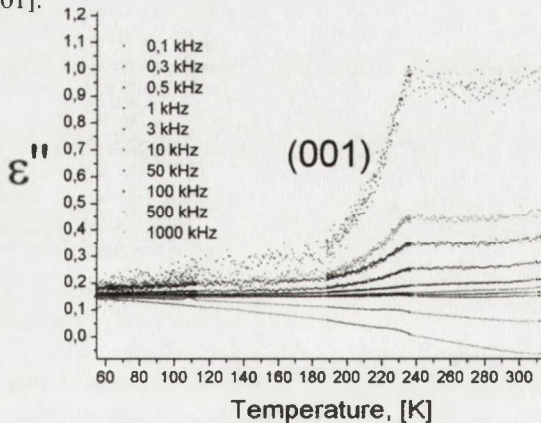
Fig.4. Temperature dependence of the imaginary component of permittivity for $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal; direction [100].

Niewielkie anomalie zespolonej przenikalności dielektrycznej występowały dla kryształu $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ w temperaturach 200 K i 68 K. Anomalie te miały miejsce zarówno dla próbek wyciętych prostopadłe jak i równoległe do osi tetragonalnej. Na Rys.3-4 przedstawiono temperaturową zależność ϵ' i ϵ'' w kierunku [100], natomiast na Rys.5-6 dla kierunku [001] dla chłodzenia. Ponadto w zakresie temperatury 160 ± 20 K, dla próbek wyciętych w kierunku [100], obserwowano anomalną ujemną zależność temperaturową



Rys.5. Temperaturowa zależność rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej dla kryształu $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$; kierunek [001].

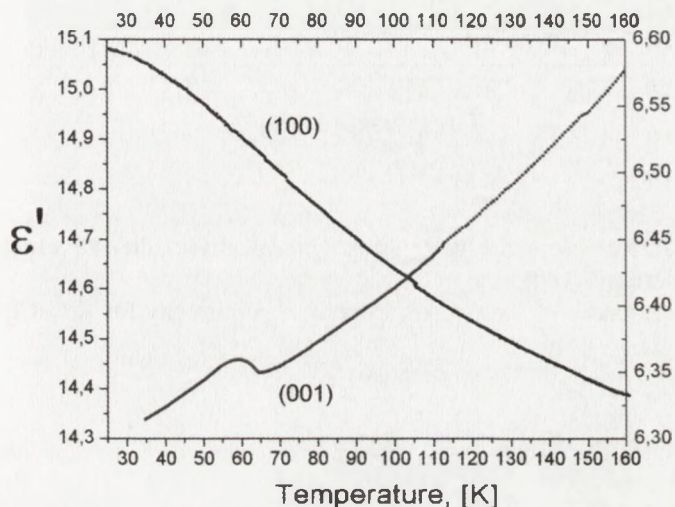
Fig.5. Temperature dependence of the real component of permittivity for $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ crystal; direction [001].



Rys.6. Temperaturowa zależność urojonej części przenikalności dielektrycznej dla kryształu $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$; kierunek [001].

Fig.6. Temperature dependence of the imaginary component of permittivity for $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ crystal; direction [001].

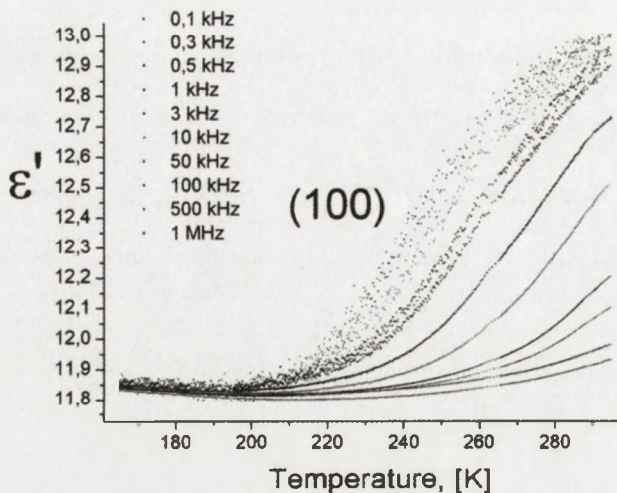
$\frac{1}{\epsilon'} \left(\frac{d\epsilon'}{dT} \right) = -3,40 \cdot 10^{-4} K^{-1}$, natomiast dla próbek wyciętych w kierunku [001] występuje normalna zależność temperaturowa ϵ' , a jej pochodna wynosi $\frac{1}{\epsilon'} \left(\frac{d\epsilon'}{dT} \right) = 3,35 \cdot 10^{-4} K^{-1}$. Obie zależności prezentuje Rys.7. W zakresie temperatur od 230 K do temperatury dehydratacji obserwowano niewielką dyspersję dielektryczną.



Rys.7. Temperaturowa zależność rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej dla kryształu $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$; dla kierunków [100] i [001]; częstotliwość - 100 kHz.

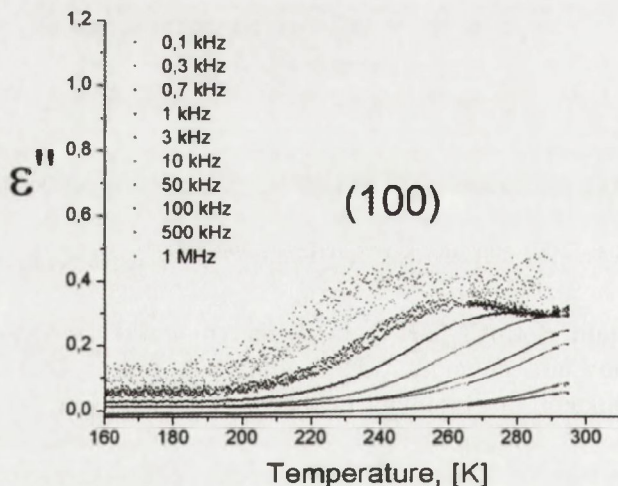
Fig.7. Temperature dependence of the real component of permittivity for $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ crystal; directions: [100] and [001]; frequency - 100 kHz.

Dla kryształu $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$, w badanym zakresie temperatur nie stwierdzono występowania anomalii odpowiadających przemianom fazowym, co jest zgodne z wynikami otrzymanymi w badaniach cieplnych. W zakresie temperatur od 200 K do temperatury dehydratacji obserwowano, dla wszystkich kierunków, dyspersję dielektryczną o przebiegu charakterystycznym dla zjawisk relaksacyjnych. Zależność temperaturową dla rzeczywistej i urojonej części przenikalności dielektrycznej prezentują Rys.8-9.



Rys.8. Temperaturowa zależność rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej dla kryształu $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$; kierunek [100].

Fig.8. Temperature dependence of the real component of permittivity for $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ crystal; direction [100].

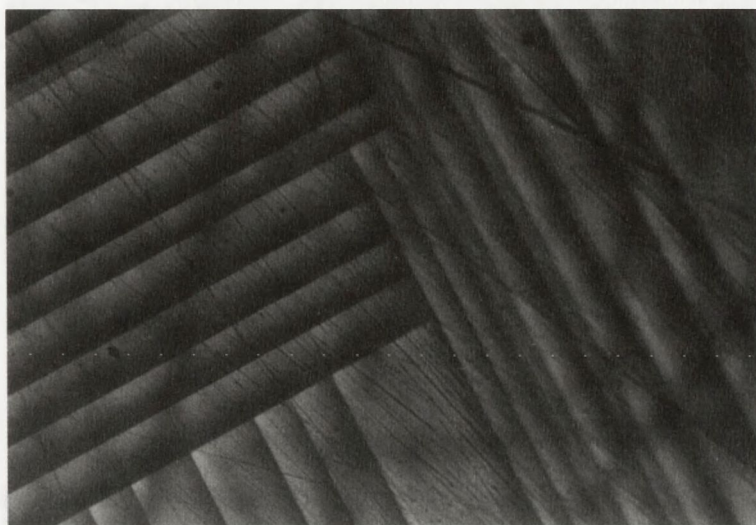


Rys.9. Temperaturowa zależność urojonej części przenikalności dielektrycznej dla kryształu $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$; kierunek [100].

Fig.9. Temperature dependence of the imaginary component of permittivity for $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ crystal; direction [100].

2.3 WŁASNOŚCI OPTYCZNE

W kryształach, w których jonem A jest jon Cs^+ , obserwowano w świetle spolaryzowanym strukturę domenową, charakterystyczną dla uporządkowania ferroelastycznego. Rys.9-10 prezentują strukturę domenową odpowiednio dla kryształu $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Cs}_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Położenie ścian domenowych



Rys.10. Struktura domenowa w kryształe $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

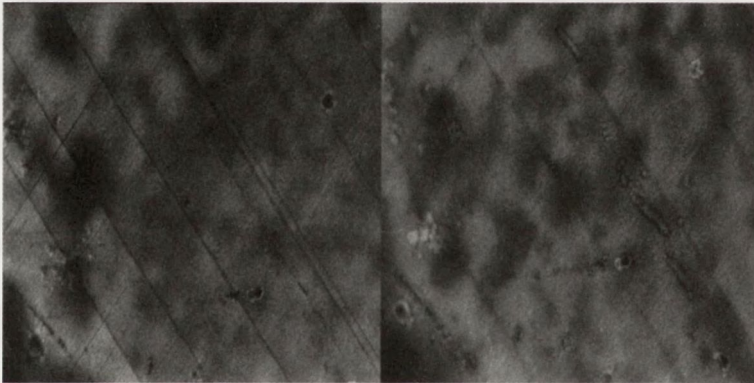
Fig.10. Domain structure in $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal.

można było zmieniać przy pomocy niewielkiego zewnętrznego naprężenia mechanicznego. Strukturę domenową, w temperaturze pokojowej, w obu kryształach prezentują Rys.10-11. Podczas ogrzewania, przed temperaturą dehydratacji, struktura domenowa ulegała reorganizacji. W kryształe $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 302 K znikła co druga domena, a w kryształe $\text{Cs}_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 333 K obserwowano podział większych domen na mniejsze obszary. Zmiany w wyglądzie struktury domenowej dla obu kryształów prezentują Rys.12-13. Tempo zmiany temperatury wynosiło 10 deg/min. Tak szybkie tempo zmiany temperatury umożliwiało obserwację zmian struktury domenowej w wysokich temperaturach dzięki opóźnieniu procesu dehydratacji i niszczenia powierzchni próbek. W pozostałych kryształach, w badanym zakresie temperatur (90 ÷ 360 K) nie stwierdzono struktury domenowej ani zmian w obszarze ich przejść fazowych.



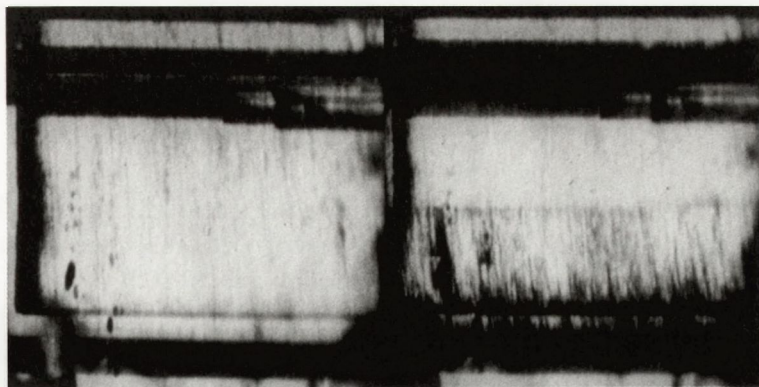
Rys.11. Struktura domenowa w kryształe $Cs_2MnCl_4 \cdot 2H_2O$.

Fig.11. Domain structure in $Cs_2MnCl_4 \cdot 2H_2O$ crystal.



Rys.12. Zmiany struktury domenowej, w procesie grzania w kryształe $Cs_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$; temperatura pokojowa (po lewej); 302 K (po prawej).

Fig.12. Change of domain structure in $Cs_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ crystal on heating; room temperature (left side); 302 K (right side)



Rys.13. Zmiany struktury domenowej, w procesie grzania w kryształach $\text{Cs}_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; temperatura pokojowa (po lewej); 333 K (po prawej).

Fig.13. Change of domain structure in $\text{Cs}_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal on heating; room temperature (left side); 333 K (right side).

3. PODSUMOWANIE

W kryształach $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, w zakresie temperatur od 30 K do temperatury dehydratacji zarówno w badaniach własności cieplnych jak i dielektrycznych stwierdzono występowanie anomalii temperaturowych dla 200 i 240 K. Ponadto w pomiarach przenikalności dielektrycznej obserwowano zagięcie charakterystyki temperaturowej w 68 K. W kryształach $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Cs}_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w świetle spolaryzowanym obserwowano strukturę domenową oraz jej zmiany w procesie grzania tuż przed procesem dehydratacji.

4. BIBLIOGRAFIA

- [1] Chrobak J.: *Z. Kristallogr.*, 88, (1934), 35
- [2] Jensen S. J.: *Acta Chem. Scand.*, 18, (1964), 2085
- [3] Haussuhl S., Podeswa R., Wagner R.: *Z. Kristallogr.*, 173, (1985), 139
- [4] Suga H., Sorai M., Yamanaka T.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, (1965), 1007

$A_2BCl_4 \cdot 2H_2O$ CRYSTAL FAMILY - THERMAL AND DIELECTRIC PROPERTIES AND DOMAIN STRUCTURE

Summary

Four crystals representing the family of the general formula $A_2BCl_4 \cdot 2H_2O$, where: A = NH_4 , K, Cs; B = Cu, Mn, have been subjected to the thermal (DSC) study, dielectric study (in the frequency range 300 Hz ÷ 1 MHz) and observations of domain structure, in the temperature range from 50 K to the dehydration temperature. Thermal anomalies, characteristic of second order phase transitions, were observed for $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ crystal, for single crystal samples at 200 K and 230 K while for powdered samples only at 200 K. Dielectric measurements revealed only slight anomalies for $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ crystal at 200 K and 68 K. Moreover, dielectric dispersion was observed in the temperature range from 230 K to the dehydration temperature. Dielectric anomalies were reported for samples cut out along all crystallographic directions. The optical studies for crystals with ion Cs^+ , performed using a polarisation microscope, revealed domain structures characteristic of the ferroelastic ordering. The switching of the ferroelastic domain walls was induced by small external stress. During heating the ferroelastic domain structure was found to reorganize just below the temperature of dehydration.

RAMANOWSKIE I DIELEKTRYCZNE BADANIA KRYZTAŁU $K_3Na(SO_4)_2$

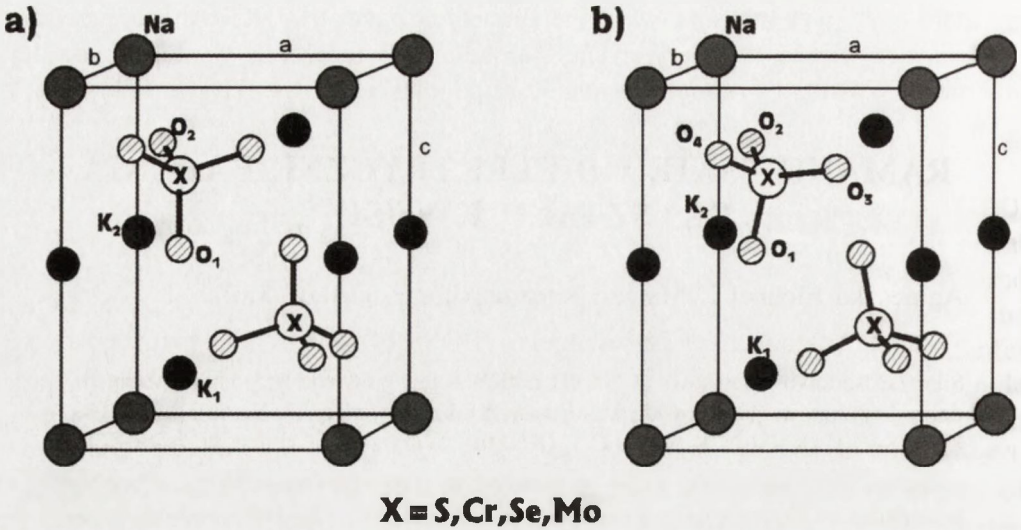
Agnieszka Eichner¹, Marcei Kaczmariski¹, Bogusław Mróz¹

Siarczan sodowo - potasowy $K_3Na(SO_4)_2$ (KNS) jest głównym przedstawicielem rodziny kryształów glaserytu, do której należą także kryształy: $K_3Na(CrO_4)_2$ (KNCr), $K_3Na(SeO_4)_2$ (KNSe) i $K_3Na(MoO_4)_2$ (KNMo). Wszystkie te kryształy, poza KNS, wykazują przejście fazowe z fazy paraelastycznej $\bar{3}m$ do ferroelastycznej $2/m$ odpowiednio w temperaturach 239, 346 i 513 K. Dlaczego nie obserwujemy ferroelastycznego przejścia fazowego w kryształach KNS? Odpowiedź na to pytanie daje związek pomiędzy deformacją tetraedrycznych anionów XO_4^{2-} , a temperaturą T_c przejścia fazowego w kryształach z rodziny glaserytu. W kryształach KNS aniony SO_4^{2-} mają kształt bliższy idealnego tetraedru niż aniony w pozostałych glaserytach, dlatego też temperatura przejścia fazowego jest niższa w porównaniu z kryształami KNCr. Na tej podstawie przejście fazowe w kryształach KNS zostało przewidziane w $T_c = (75 \pm 25)K$. W celu potwierdzenia tych przewidywań wykonano badania ramanowskie i dielektryczne tego kryształu.

1. WSTĘP

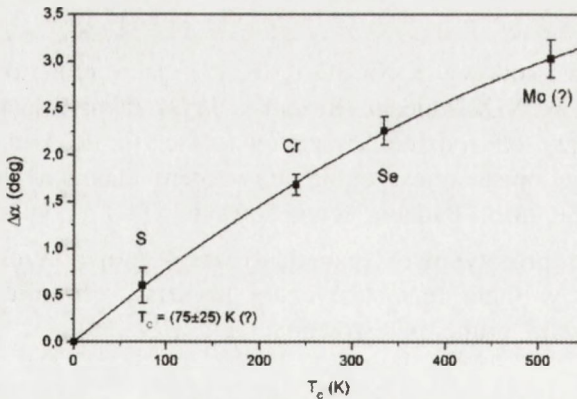
Siarczan potasowo-sodowy $K_3Na(SO_4)_2$ (KNS), jako minerał o nazwie glaseryt był znany już w XIX stuleciu. Razem z kryształami selenianu, chromianu i molibdenianu tworzy on rodzinę kryształów glaserytu. Rodzina tych ferroelastycznych kryształów opisana jest ogólnym wzorem chemicznym: $K_3Na(XO_4)_2$, gdzie $X = S, Cr, Se, Mo$. Badania rentgenowskie [1-4] przyporządkowały tym kryształom, w fazie prototypowej (paraelastycznej) grupę przestrzenną $P\bar{3}m1$ (Rys.1a), natomiast w fazie ferroelastycznej kryształy chromianu, selenianu i molibdenianu posiadają grupę przestrzenną $C2/c$ (Rys.1b).

¹ Wydział Fizyki Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, ul. Umultowska 85, 61 - 614 Poznań,
e-mail: agnesbuba@poczta.onet.pl



Rys.1. Struktura kryształów z rodziny glaserytu w fazie: a) paraelastycznej; b) ferroelastycznej.
Fig.1. Structure of the glaserite family crystals in: a) the paraelastic; b) the ferroelastic phase.

Dotychczasowe badania tej grupy kryształów dowiodły, że występuje w nich przejście z fazy para- do ferroelastycznej. Dla kryształu $K_3Na(CrO_4)_2$ takie przejście fazowe zachodzi w temperaturze 239 K, dla kryształu $K_3Na(SeO_4)_2$ w 334 K, a dla kryształu $K_3Na(MoO_4)_2$ w 513 K. Nie stwierdzono występowania takiego przejścia w kryształach KNS. Związek pomiędzy deformacją tetraedrycznych anionów XO_4^{2-} , a temperaturą przejścia fazowego w kryształach z rodziny glaserytu [5] sugeruje, że taka przemiana fazowa w kryształach KNS powinna występować w temperaturze ~ 75 K (Rys.2). Dotychczasowe badania tego



Rys.2. Związek pomiędzy deformacją anionów XO_4^{2-} , a temperaturą ferroelastycznego przejścia fazowego w kryształach z rodziny glaserytu [5].

Fig.2. Correlation between the deformation of tetrahedral XO_4^{2-} anions and the ferroelastic phase transition temperature in glaserite family crystals [5].

kryształu były wykonywane w temperaturach powyżej 100 K, dlatego przejście fazowe nie zostało zaobserwowane. W celu potwierdzenia występowania tej przemiany zostały wykonane badania ramanowskie i dielektryczne kryształu KNS.

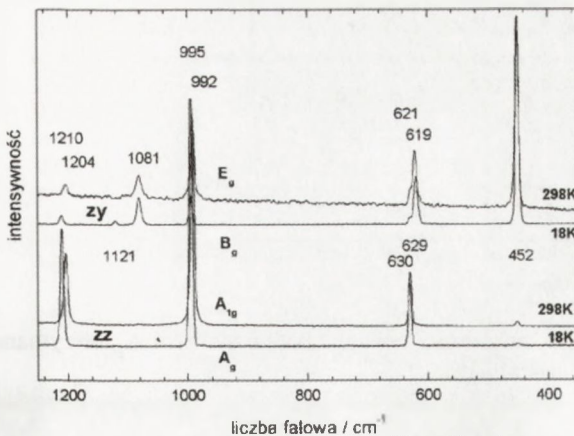
2. EKSPERYMENT

Wszystkie widma ramanowskie, przedstawione w tej pracy, uzyskano za pomocą spektrofotometru ramanowskiego JEOL JRS - S1. Widma przeglądowe w zakresie od 0 do 1250 cm^{-1} rejestrowane były przy użyciu szczeliny o szerokości spektralnej 3 - 6 cm^{-1} . Do wzbudzenia widm stosowano promieniowanie jonowego lasera argonowego o długości fali 514.5 nm. Do pomiarów użyto monokryształu wyciętego w kształcie prostopadłościanu o wymiarach 4 x 5 x 6 mm^3 i krawędziach równoległych do osi a, b i c kryształu. Badania przeprowadzono w zakresie temperatur od 18 do 300 K.

Badania własności dielektrycznych wykonano używając miernika LCR HP 4284A w zakresie częstości 0.1 kHz - 1 MHz. Zmiany przenikalności dielektrycznej zmierzono w przedziale temperatur od 25 do 150 K. Pole mierzące wynosiło 8.3 V/cm. Do pomiarów użyto próbek o wymiarach 4 x 4 x 0.5 mm^3 .

3. WYNIKI I DISKUSJA

Widma ramanowskie drgań wewnętrznych (Rys.3) nie wykazują spektakularnych zmian podczas obniżania temperatury od pokojowej do około 18 K. Jediną obserwowaną konsekwencją obniżenia symetrii jest pojawienie się pa-

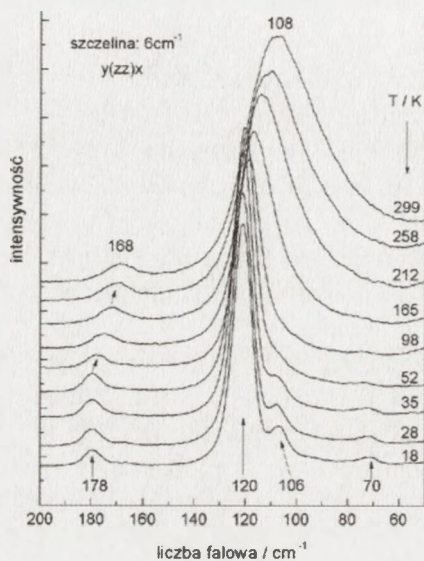


Rys.3. Widma ramanowskie drgań wewnętrznych w kryształach $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ w wysokiej (298 K) i niskiej (18 K) temperaturze.

Fig.3. Raman spectra of the internal vibrations in $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ crystal at the high (298 K) and the low (18 K) temperatures.

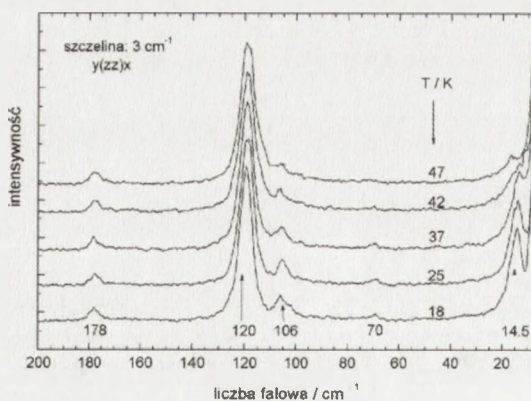
sma 1121 cm^{-1} o niewielkim natężeniu i symetrii B_g . Dodatkowo widoczne są niewielkie zmiany liczby falowej innych pasm.

Znacznie bardziej interesujące są zmiany obserwowane w obszarze drgań sieci. Na Rys.4 przedstawiono widma w zakresie liczb falowych $50 - 200\text{ cm}^{-1}$ (szczelina spektralna 6 cm^{-1}) dla temperatur od 18 do 299 K. Dodatkowo w



Rys.4. Widma ramanowskie drgań sieci dla różnych temperatur.

Fig.4. Raman spectra of the lattice vibrations for different temperatures.



Rys.5. Niskotemperaturowe widma ramanowskie drgań zewnętrznych o symetrii A_g , otrzymane w możliwie najwyższej rozdzielczości spektrometru.

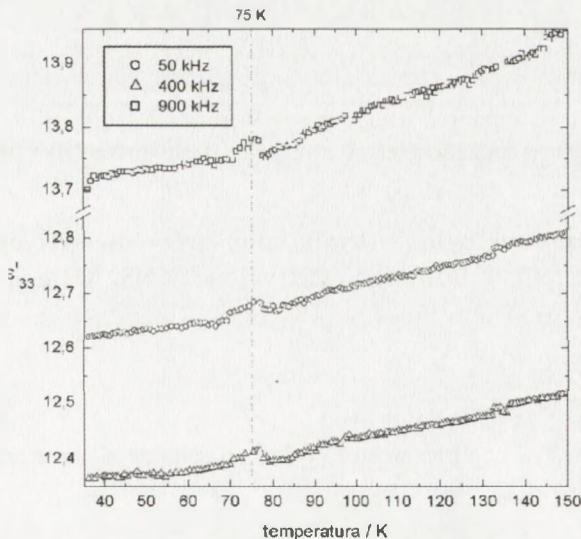
Fig.5. Low - temperature Raman spectra of the external vibrations of A_g symmetry obtained at the highest possible resolution of the spectrometer.

zakresie 18 - 47 K wykonano takie pomiary przy węższej szczelinie spektralnej (3 cm^{-1}), umożliwiającej obserwację widma w pobliżu linii Rayleigha (Rys.5).

Można zauważyć, że pasmo o największej intensywności i liczbie falowej 120 cm^{-1} (Rys.4), wraz ze wzrostem temperatury stopniowo poszerza się i wzrasta jego asymetria. Zmiany te obserwuje się w fazie wysokotemperaturowej. Poniżej pewnej temperatury (około 75 K) pasmo to jest symetryczne i nie zmienia liczby falowej. Ponadto liczba falowa pasma 178 cm^{-1} nie zmienia się w fazie niskotemperaturowej do $\sim 75 \text{ K}$, a powyżej tej temperatury obniża swą wartość osiągając 168 cm^{-1} w temperaturze pokojowej. Pasmo 106 cm^{-1} zanika w obszarze temperatur 52 - 98 K. W fazie niskotemperaturowej pojawia się, w pobliżu linii Rayleigha, fonon o liczbie falowej 14.5 cm^{-1} , którego zachowanie jest podobne do zmian pasma 106 cm^{-1} (Rys.5).

Przez analogię do innych kryształów z rodziny glaserytów, uwzględniając prezentowane pomiary ramanowskie można przyjąć, że przejście z fazy paraelastycznej do ferroelastycznej w kryształach KNS ma miejsce w temperaturze około 75 K. W celu potwierdzenia istnienia takiej przemiany fazowej wykonano dodatkowo pomiary dielektryczne tego kryształu.

Własności dielektryczne kryształu KNS zostały zmierzone w kierunkach [100], [010] i [001]. Podczas chłodzenia i grzania zaobserwowano anomalie ϵ'_{33} w temperaturze $\sim 75 \text{ K}$. Jednak te bardzo małe zmiany ϵ'_{33} sugerują, że przejście fazowe, oczekiwane w 75 K, jest słabo związane ze zmianami wła-

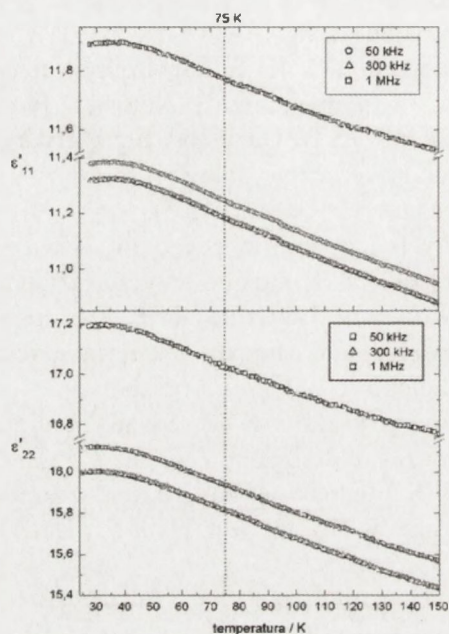


Rys.6. Temperaturowe zmiany ϵ'_{33} dla różnych częstości.

Fig.6. The temperature dependencies of ϵ'_{33} for different frequencies.

ności elektrycznych kryształu KNS. Na Rys.6 przedstawiono temperaturowe zmiany ϵ'_{33} dla różnych częstości.

W kierunkach [100] i [010] nie zaobserwowano zmian własności dielektrycznych kryształu w temperaturze 75 K. Zaobserwowano jedynie zmianę nachylenia funkcji $\epsilon'(T)$ w temperaturze około 40 K (Rys.7).



Rys.7. Temperaturowe zmiany ϵ' zmierzone w kierunkach [100] i [010].

Fig.7. The temperature dependencies of ϵ' measured along the [100] and [010] directions.

Widma ramanowskie oraz wyniki pomiarów dielektrycznych potwierdzają występowanie przejścia fazowego w kryształach KNS, w temperaturze ~ 75 K.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Okada K., Oosaka J.: Structures of potassium sodium sulphate and tripotassium sodium disulphate. *Acta Crystallogr. B*, 36, (1980), 919-921
- [2] Madariaga G., Bręczewski T.: Structure and phase transition of $K_3Na(CrO_4)_2$. *Acta Crystallogr. C*, 46, (1990), 2019-2021

- [3] Fábry J., Bręczewski T., Petříček V.: Structure determination of the ferroelastic triple - twinned phase of $K_3Na(SeO_4)_2$ at 291 K and its parent phase at 390 K. *Acta Crystallogr. B*, 49, (1993), 826-832
- [4] Fábry J., Petříček V., Vanek P., Císařová I.: Phase transition in $K_3Na(MoO_4)_2$ and determination of the twinned structures of $K_3Na(MoO_4)_2$ and $K_{2.5}Na_{1.5}(MoO_4)_2$ at room temperature. *Acta Crystallogr. B*, 53, (1997), 596-603
- [5] Kaczmarski M., Mróz B.: Raman study of the ferroelastic phase transition in $K_3Na(SeO_4)_2$. *Phys. Rev. B*, 57, (1998), 13589-13598

RAMAN AND DIELECTRIC STUDY OF $K_3Na(SO_4)_2$ CRYSTAL

Summary

Tripotassium sodium disulphate $K_3Na(SO_4)_2$ (abbreviated as KNS) is a main member of the glaserite family crystals, which also includes: $K_3Na(CrO_4)_2$ (KNCr), $K_3Na(SeO_4)_2$ (KNSe) and $K_3Na(MoO_4)_2$ (KNMo) crystals. All of these crystals, excluding KNS, exhibit a phase transition from the paraelastic $\bar{3}m$ to the ferroelastic $2/m$ phase at the temperatures 239, 346 and 513 K, respectively. Why the ferroelastic phase transition has not been observed in KNS crystal? A possible explanation could be given by the study of the correlation between the deformation of the XO_4^{2-} anions and the T_c temperatures in glaserite family crystal. In the KNS crystal the SO_4^{2-} anions are much close to ideal tetrahedral shape than in the other glaserite crystals and this results in lowering the phase transition temperature comparing with KNCr crystal. On the basis of this study the phase transition temperature of KNS crystal was predicted at $T_c = (75 \pm 25)$ K. In order to confirm the prediction the complementary Raman and dielectric experiments were performed.

METODY MIKROSKOPII SOND SKANUJĄCYCH W BADANIACH STRUKTURY POWIERZCHNI KRYSTAŁÓW

Ryszard Czajka¹, Wanda Polewska¹, Jarosław Gutek¹

Mikroskopia sond skanujących (*SPM*) jest jedną z młodszych technik badawczych, a jej powstanie wiąże się ze skonstruowaniem skaningowego mikroskopu tunelowego (*STM*) przez G. Binniga i H. Rohrera w 1982 r. Mikroskop ten umożliwia badania struktury powierzchni ciał stałych, przewodzących bądź półprzewodzących z tzw. prawdziwą atomową zdolnością rozdzielczą, tzn. umożliwia obserwację pojedynczych atomów lub mono-atomowych defektów na badanych powierzchniach. *STM* w wersji elektrochemicznej (*ECSTM*) umożliwia obserwację *in situ* zjawisk mających miejsce na złączu elektroda-elektrolit. Specjalna konstrukcja tej wersji mikroskopu pozwala sterować procesami zachodzącymi na powierzchni zanurzonej w elektrolicie elektrody. Czyni to *ECSTM* szczególnie atrakcyjnym narzędziem w badaniach np. rekonstrukcji powierzchniowych, krystalizacji lub rozpuszczania elektrod monokrystalicznych czy korozji metali.

Badania struktury powierzchniowej materiałów nieprzewodzących umożliwia mikroskop sił atomowych (*AFM*), skonstruowany wg pomysłu G. Binniga w 1986 r. Wyżej wymienione mikroskopy oraz kilkanaście ich mutacji (np. elektrochemiczny - *STM*, mikroskop sił tarcia - *FFM*, mikroskop sił magnetycznych - *MFM*, etc.) umożliwiają także korelację struktury krystalicznej z innymi własnościami fizycznymi struktur powierzchniowych.

W ostatnich kilku latach pojawiły się konstrukcje *SPM* umożliwiające badania struktury powierzchni w szerokim zakresie temperatur od kilkudziesięciu mK do 1400 K. Otwierają one szerokie perspektywy przed badaniami różnorodnych przejść fazowych w skali nanometrowej *in-situ* w funkcji temperatury.

¹ Instytut Fizyki Wydziału Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej,
ul. Nieszawska 13a, 60-965 Poznań
e-mail: czajka@phys.put.poznan.pl; polewska@phys.put.poznan.pl;
gutek@phys.put.poznan.pl

1. WSTĘP

Minęło właśnie 20 lat od powstania pierwszego skaningowego mikroskopu tunelowego (*STM*), skonstruowanego przez Gerda Binniga i Heinricha Rohrera [1] w Laboratoriach IBM w Ruschlikön koło Zurichu w Szwajcarii. Przyrząd ten po raz pierwszy umożliwił odwzorowanie topografii powierzchni ciał stałych w przestrzeni realnej z atomową zdolnością rozdzielczą. Ideę konstrukcji *STM*, Binnig wraz z współpracownikami [2] rozszerzył o przyrząd umożliwiający obserwację dowolnych materiałów, także izolatorów - mikroskop sił atomowych (*AFM*). Obecnie istnieje wiele mutacji *STM* i *AFM*, pracujących w różnych środowiskach (próżnia, ciecze, gazy), badających własności fizyczne powierzchni i wielu układów i struktur nanometrowych. Przyrządy te stają się standardowymi urządzeniami w laboratoriach naukowych i przemysłowych. Całą rodzinę tych mikroskopów określa się jedną wspólną nazwą - mikroskopy sond skanujących (Scanning Probe Microscopes - *SPM*).

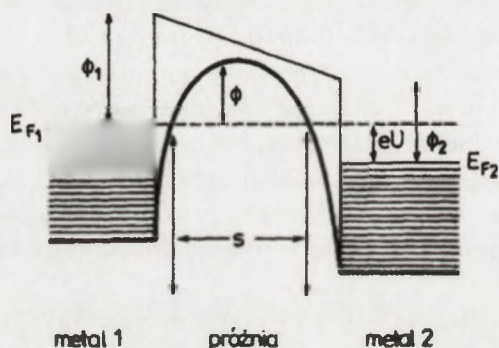
STM powstał w wyniku zapotrzebowania na przyrząd umożliwiający badania struktury tlenków metali stosowanych jako bariery tlenkowe w złączach Josephsona. Niejednorodność tych struktur, fluktuująca w skali nano- i subnano-metrowej, wymagała nowej techniki badawczej umożliwiającej badania w przestrzeni realnej oraz z tzw. "prawdziwą" atomową zdolnością rozdzielczą, tzn. z taką, która umożliwi obserwację mono-atomowych defektów bądź adsorbentów.

Powstaje pytanie, dlaczego potrzebna jest nam taka technika? Przecież badania rentgenowskie, rezonansu jądrowego czy elektronowego pozwalają ustalić strukturę ciał stałych (odległości międzyatomowe, symetrię, etc.) z olbrzymią precyzją! Zapominamy jednak, że precyzja ta wynika z uśredniania po wielu tysiącach komórek elementarnych. Współczesna technologia materiałowa, w tym ta jej część związana z wytwarzaniem urządzeń elektronowych, bazuje na strukturach o rozmiarach pojedynczych nanometrów. Obecność w nich policzalnej liczby defektów bądź atomów domieszek może diametralnie zmienić działanie tych urządzeń. Pojawia się więc naturalna potrzeba obrazowania nanostruktur, a jednocześnie ich modyfikacji i badania ich własności fizycznych, które najczęściej różnią się od własności materiałów litych. Mikroskopia sond skanujących spełnia zapotrzebowanie na wiele z wymienionych wyżej zadań badawczych i diagnostycznych, stawianych przez nanotechnologię i ma bezpośredni wpływ na jej szybki rozwój.

W artykule koncentrujemy się na możliwościach zastosowań kilku odmian mikroskopów sond skanujących, takich jak *STM*, *ECSTM* czy *AFM*, w badaniu struktury krystalicznej powierzchni kryształów.

2. SKANINGOWY MIKROSKOP TUNELOWY (STM)

Skaningowy mikroskop tunelowy (STM) działa w oparciu o zjawisko kwantowo-mechaniczne jakim jest zdolność przepływu (tunelowania) elektronów z jednego przewodnika do drugiego poprzez izolującą przerwę (i związaną z nią - barierę potencjału) [3]. W przypadku mikroskopu pracującego w warunkach próżni elektrony tunelują z ostrza metalowego przez barierę próżniową do próbki lub w kierunku odwrotnym. Aby zjawisko to mogło zajść, po drugiej stronie bariery muszą występować dozwolone i niezapełnione stany energetyczne elektronów w paśmie przewodnictwa. Sytuację taką możemy wytworzyć przez przyłożenie różnicy potencjałów między ostrzem a próbką, co schematycznie przedstawia Rys.1.



Rys.1. Diagram poziomów energetycznych dla złącza tunelowego spolaryzowanego napięciem U : s - szerokość bariery potencjału, ϕ_1 i ϕ_2 - prace wyjścia, odpowiednio dla lewej i prawej elektrody.

Fig.1. Diagram of energy levels for a tunnel junction biased with U voltage; s - width of the potential barrier, ϕ_1 and ϕ_2 - work functions, for the left and right electrode, respectively.

Obliczenia kwantowe [4] prowadzą do ogólnej zależności między opornością tunelową R , a odległością między ostrzem i próbką s :

$$R \propto e^{C_s \sqrt{\phi}} \quad (1)$$

gdzie: $C = 4\pi \frac{\sqrt{2m}}{h} = 10,25 \text{ (eV)}^{-1/2} \text{ nm}^{-1}$

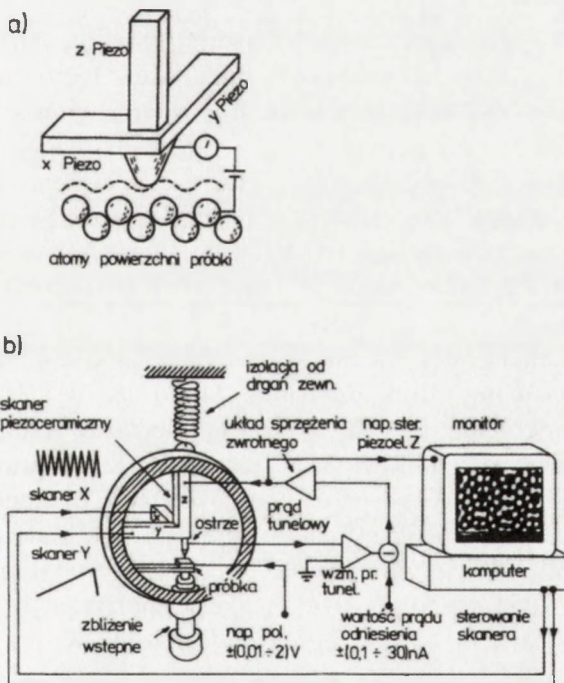
m - masa elektronu,

h - stała Plancka,

$\bar{\varphi}$ - średnia praca wyjścia dla lewej i prawej elektrody.

Oznacza to, że prąd tunelowy I_t maleje wykładniczo z odległością s między ostrzem, a próbką. Zakładając typową sytuację, $s \approx 1 \text{ nm}$ i $\bar{\varphi} \approx 5 \text{ eV}$, możemy oszacować, że efektem zmiany wartości s o $\sim 1\%$ będzie zmiana I_t aż o 50% . Jest to główną przyczyną wyjątkowo dużej zdolności rozdzielczej mikroskopu w kierunku prostopadłym do badanej powierzchni.

Prąd tunelowy jest jednym z czterech głównych elementów niezbędnych do działania mikroskopu tunelowego jako przyrządu odwzorowującego topografię badanej powierzchni. Pozostałe elementy to sonda w kształcie ostrza o możliwie najmniejszym promieniu krzywizny (kilka do kilkunastu nm), piezoceramiczny skaner (zabezpieczający przemieszczanie sondy w skali nanometrowej) oraz układ elektroniczny zapewniający kontrolę (stałej) odległości sondy od próbki. Schemat ideowy *STM* przedstawia Rys.2.

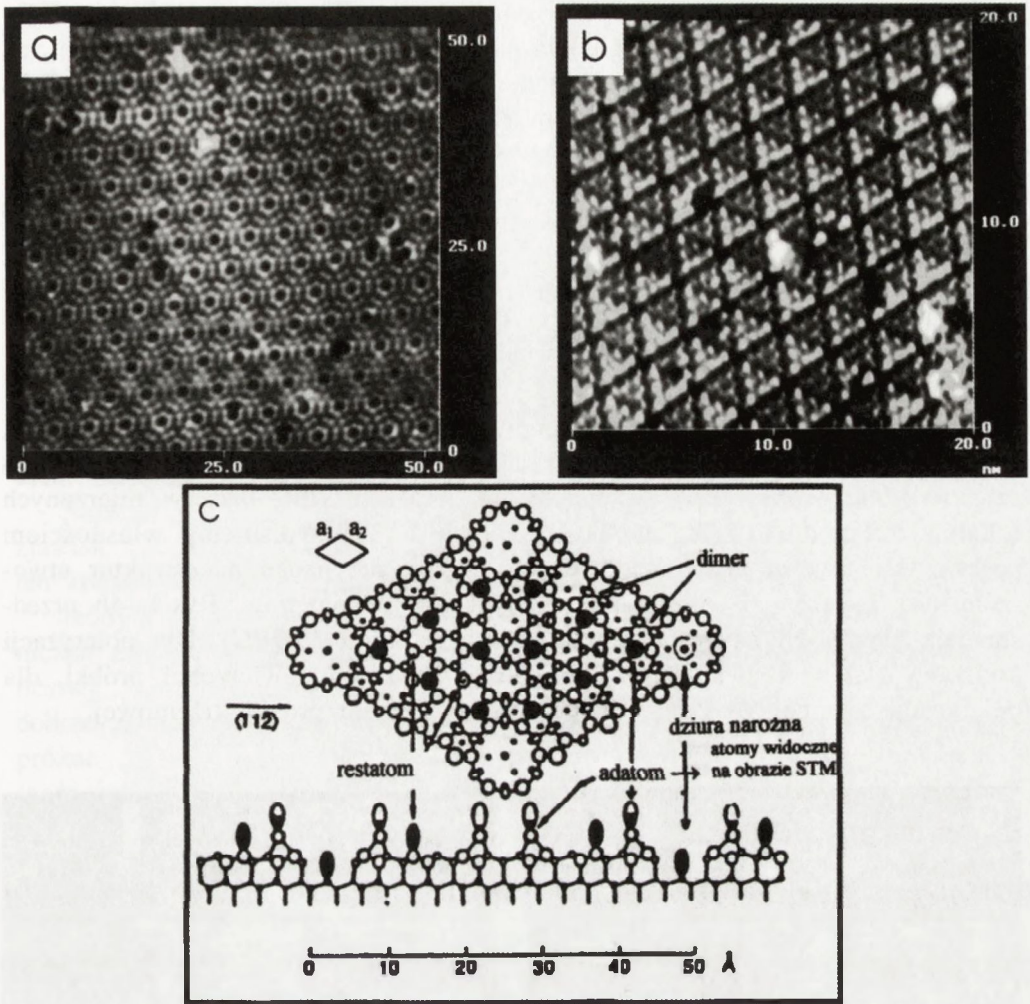


Rys.2. Schemat ideowy *STM*: a) ostrze w postaci zaokrąglonego stożka jest zamontowane na piezoelemencie umożliwiającym przemieszczanie ostrza w przestrzeni XYZ. Ruch ostrza w stałej odległości od badanej powierzchni - linia przerywana - odzwierciedla kontury badanej powierzchni z atomową zdolnością rozdzielczą; b) schemat ideowy stanowiska pomiarowego

wego *STM*: obudowa zawierająca skaner i próbkę jest izolowana od drgań zewnętrznych poprzez system sprężyn; po zbliżeniu ostrza do powierzchni próbki na odległość około 1 nm i uzyskaniu prądu tunelowego jego wartość jest porównywana z tzw. prądem odniesienia. Różnice pojawiające się na wyjściu w związku ze zmianą odległości ostrze - próbka sterują ujemną pętlą sprzężenia zwrotnego - wzrost prądu tunelowego powoduje zmniejszenie napięcia podawanego na oś „Z” skanera - ostrze jest odciągane od powierzchni próbki. Zmiany napięcia sterującego piezoelementem „Z” są bazą do wytworzenia obrazu badanej powierzchni w „realnej” przestrzeni.

Fig. 2. Schematic diagram of the *STM*: a) the *STM* tip of a conical shape is attached to a piezoceramic scanner enabling the tip movement in XYZ. *STM* tip is moving at the constant distance from the investigated surface and reflects topography of the surface with atomic resolution; b) schematic diagram of the *STM* apparatus: *STM* stage consist of a scanner and the sample and is isolated from the external vibration via spring system; after approaching the tip towards the sample surface within 1 nm distance and registering the tunnel current, the tunnel current value is compared to the reference current. The differences appearing on the feedback loop output due to the change in tip - sample distance activate so called negative feedback loop. That means that detected increase of the tunnel current value leads to the decrease of the voltage applied to the Z-piezo. The changes in Z-piezo gives the data for the *STM* image.

Rys.3a przedstawia powierzchnię kryształu krzemu, Si(111). Obraz ten różni się wyraźnie od spodziewanej dla materiału objętościowego struktury diamentu. Jest to przykład tzw. rekonstrukcji powierzchniowej (7 x 7) krzemu powstałej w wyniku spontanicznej zmiany uporządkowania na powierzchni elektrody monokrystalicznej, wynikającej z przerwania symetrii przy powierzchni próbki. W tym przypadku rekonstrukcja zachodzi poprzez 4 przypowierzchniowe monoatomowe warstwy (Rys.3c) [5]. O ile powierzchniowa komórka elementarna obejmuje 12 „adatomów” i jedną dziurę narożną, to 4 warstwy poniżej mamy 49 atomów na tej samej powierzchni. Dwie połówki powierzchniowej komórki elementarnej nie są równoważne sobie i zamiast struktury heksagonalnej *p6mm* mamy strukturę *p3m1*. Mimo, że Rys.3a wykazuje wiele niedoskonałości powierzchni krzemu w postaci defektów punktowych to właśnie ten fakt świadczy o zdolności *STM* uzyskania tzw. „prawdziwej” atomowej zdolności rozdzielczej, czyli możliwości obserwacji monoatomowych defektów bądź adsorbentów. W interpretacji obrazów *STM* należy jednak pamiętać, że to co na nich obserwujemy są to kontury stałej gęstości ładunku elektronowego dla określonego, poprzez napięcie polaryzacji, poziomu energii względem poziomu Fermiego poszczególnych elektrod. W przypadku niesymetrycznej bądź nieciągłej zależności gęstości stanów elektronowych od energii obrazy *STM* tej samej powierzchni mogą się znacznie różnić, co można zaobserwować na Rys.3b tej samej powierzchni Si(111), ale zobrazowanej dla przeciwnej polaryzacji próbki względem ostrza.



Rys. 3. Obraz *STM* powierzchni Si(111): a) dla dodatniej polaryzacji napięcia próbki względem ostrza (+2V), 50 x 50 nm²; b) dla ujemnej polaryzacji (-2V), 20 x 20 nm², c) model Takayanagi'ego rekonstrukcji Si(111) 7 x 7.

Fig. 3. *STM* image of the Si(111) surface: a) for the positive bias of the sample against the tip (+2V), 50 x 50 nm²; b) for negative bias (-2V), 20 x 20 nm², c) Takayanagi's model of the Si(111) 7 x 7 reconstruction.

Zależność prądu tunelowego od napięcia polaryzacji przedstawia wzór (2):

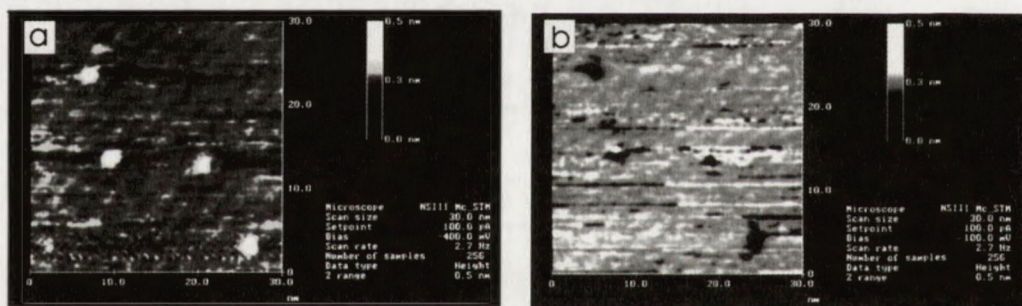
$$I = \int_0^{eV} \rho_c(r, E) \rho_v(r, -eV + E) T(E, eV, r) dE \quad (2)$$

gdzie: $\rho_s(r,E)$ i $\rho_t(r,E)$ są gęstościami stanów próbki i ostrza w położeniu r i dla energii E mierzonej względem ich indywidualnych poziomów Fermiego. $T(E, eV, r)$ jest prawdopodobieństwem przejścia tunelowego dla elektronów o energii E przy napięciu polaryzacji V :

$$T(E, eV) = \exp\left(-\frac{2s\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\phi_s + \phi_t}{2} + \frac{eV}{2} - E}\right) \quad (3)$$

gdzie: s - odległość ostrza od próbki,
 ϕ_s i ϕ_t - praca wyjścia, odpowiednio dla próbki i ostrza
 \hbar - stała Plancka/ 2π .

Zazwyczaj gęstość stanów elektronowych ostrza, wykonanego z metalu (W, Pt/Ir, Au) jest monotoniczną funkcją ciągłą energii (napięcia polaryzacji). Wówczas wszelkie osobliwości występujące w obrazach *STM*, bądź w mierzonych lokalnie za pomocą *STM* charakterystykach I-V, przypisujemy własnościom próbki. Osobliwości takich spodziewamy się w przypadku nanostruktur utworzonych z klastrów o rozmiarach pojedynczych nanometrów. Rys.4a-4b przedstawiają klastry Ni osadzone na powierzchni grafitu (*HOPG*). Dla polaryzacji dodatniej klastry są widoczne jako wybrzuszenia na powierzchni próbki, dla polaryzacji ujemnej jako zagłębienie na powierzchni próbki krzemowej.



Rys.4. Obraz *STM* klastrów Ni osadzonych na powierzchni grafitu (*HOPG*): a) dla ujemnej polaryzacji napięcia próbki względem ostrza (-0,4V); b) dla dodatniej polaryzacji (+0,1V).

Fig.4. *STM* image of Ni clusters deposited on graphite (*HOPG*): a) for negative bias of a sample against the tip (-0.4V); b) for positive bias (+0.1V).

3. ELEKTROCHEMICZNY STM (*ECSTM*)

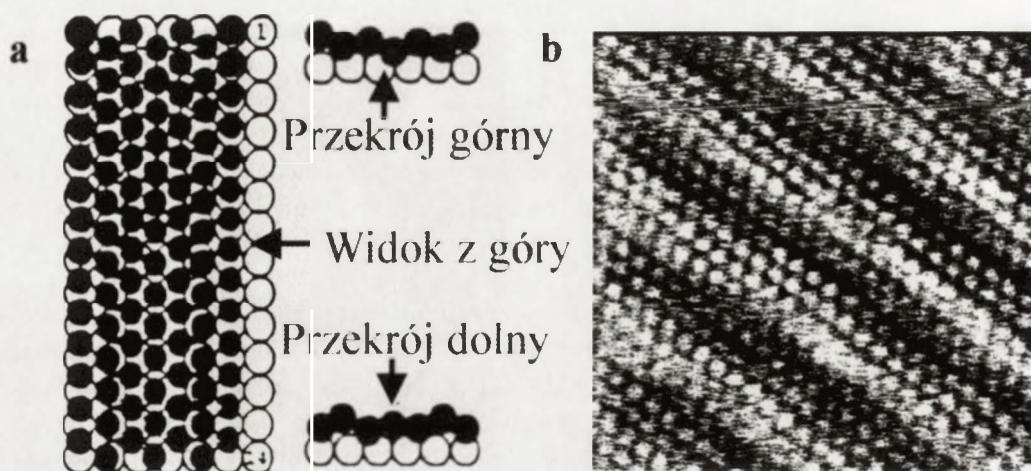
Jedną z odmian *STM* jest jego tzw. wersja elektrochemiczna (*ECSTM*), umożliwiająca obserwacje powierzchni w sytuacji, gdy obszar między badaną

próbką, a ostrzem skanującym wypełniony jest elektrolitem. Praca w elektrolicie wiąże się z pewnymi problemami. Zarówno podłoże jak i ostrze ulegają określonym reakcjom elektrochemicznym, co może powodować niepożądane efekty w postaci zmian w morfologii powierzchniowej i składzie chemicznym ostrza oraz badanej próbki. Prąd Faraday'a powoduje również zakłócenia pracy *STM* przez zwiększony szum i fluktuacje w prądzie tunelowym. Receptą na powyższe komplikacje okazało się sprzężenie *STM* z potentiostatem, umożliwiającym niezależny wybór różnic potencjałów między próbką i ostrzem, a dodatkową elektrodą, tzw. elektrodą odniesienia. Aby maksymalnie zredukować prąd Faraday'a dla ostrza należy wybrać materiał z którego jest wykonane w taki sposób, aby dla danego elektrolitu wykazywało „pojemnościowe” własności w obrębie szerokiego okna potencjału. Dodatkową i powszechnie stosowaną możliwością minimalizacji prądu Faraday'a jest izolacja ostrza, z wyjątkiem samego końca, np. przy pomocy apiezonu.

Najważniejszą zaletą *ECSTM* jest fakt, że umożliwia on obserwację *in situ* zjawisk zachodzących na powierzchni elektrody zanurzonej w elektrolicie i w ten sposób, oprócz obserwacji samego zjawiska, można badać jego dynamikę.

Jednym z takich zjawisk powierzchniowych jest rekonstrukcja czyli spontaniczna zmiana uporządkowania atomów na powierzchni elektrody monokrystalicznej, wynikająca z przzerwania symetrii przy powierzchni. Zjawisko to jest dobrze znane szczególnie dla metali. Wiadomo było, że proces ten zachodzi w próżni. Badania prowadzone przy użyciu *ECSTM* dowodzą, że powierzchnie mogą rekonstruować się również w roztworach.

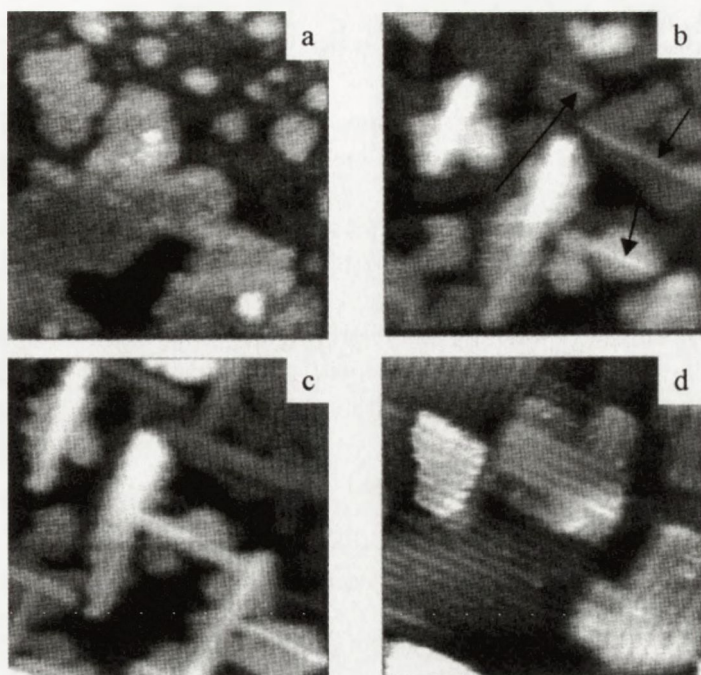
Jednymi z najbardziej popularnych rekonstrukcji są te, dotyczące trzech nisko składnikowych powierzchni metali szlachetnych, np. Au(100), Au(110) czy Au(111). Zwłaszcza powierzchnia Au(100) wydaje się być spektakularnym przykładem, z uwagi na dużą różnicę w gęstości atomów powierzchniowych między zrekonstruowaną i nie zrekonstruowaną fazą (ta pierwsza zawiera około 25% więcej atomów powierzchniowych). W zrekonstruowanej warstwie na powierzchni elektrody, pokazanej na modelu (Rys.5a), wyraźnie widoczne jest heksagonalne ułożenie atomów (czarne kółka). Elementarna komórka rekonstrukcji zajmuje powierzchnię prostokąta o wymiarach 5 na 27 atomów w sąsiedniej, nie zrekonstruowanej warstwie spodniej, oznaczonej białymi kółkami. Widoczne jest, że 6 atomów złota jest upakowane w poprzek dystansu, na którym leży 5 atomów Au w warstwie spodniej. Rys.5b pokazuje obraz *STM* takiej właśnie rekonstrukcji, zarejestrowany w powietrzu, po uprzednim płomieniowym wygrzaniu monokryształu Au(100), przez ~ 5 minut, przy użyciu propanu [6]. Warto zauważyć, że obserwacja tej rekonstrukcji w powietrzu jest dość trudna, w stosunku do np. rekonstrukcji powierzchni Au(111), ponieważ Au(100) jest bardziej „otwartą” strukturą i łatwiej łapie zanieczyszczenia z powietrza. Dlatego dużo łatwiej jest obserwować ją na powierzchni zanurzonej w elektrolicie przy równoczesnej kontroli potencjału elektrody.



Rys.5. a) model rekonstrukcji powierzchni Au(100). Białe kółka oznaczają atomy Au spodniej, nie zrekonstruowanej warstwy, czarne kółka oznaczają atomy Au w zrekonstruowanej warstwie powierzchniowej. Widoczna jest połowa komórki 5×27 ; b) obraz STM (widok z góry) zrekonstruowanej w powietrzu powierzchni Au(100) o wymiarach 6×6 nm. Warunki tunelowania : $I_t = 1$ nA, $U_t = 75$ mV.

Fig.5. a) model of the reconstructed Au(100) electrode surface (half of the 5×27 cell). Black circles denote Au atoms in the reconstructed top layer. White circles denote Au atoms in the underlying second layer; b) 6×6 nm top view atomic - resolution image of the reconstructed Au(100) surface in air. Tunneling conditions: set point current $I_t = 1$ nA, bias voltage $U_t = 75$ mV.

Z wcześniejszych badań elektrochemicznych, a w szczególności z analiz charakterystyk I-V dla elektrody Au(100) zanurzonej w elektrolicie wnioskowano, że sterując potencjałem badanej powierzchni można wywołać przejście między zrekonstruowaną (hex) i nie zrekonstruowaną (1×1) fazą. Badania, zawarte m.in. w pracach [7-8], wykonane przy zastosowaniu ECSTM w elektrolicie kwasowym, pozwoliły po raz pierwszy „zobaczyć” to przejście i potwierdziły wcześniejsze hipotezy elektrochemików. To samo przejście, ale w elektrolicie zasadowym, opisane w [9], pokazuje Rys.6. Obraz (a) na tym rysunku pokazuje fragment elektrody o wymiarach 50×50 nm, przy potencjale $-0,15$ V względem elektrody odniesienia SCE (*saturated calomel electrode*). Po zmianie potencjału do wartości $-0,66$ V na powierzchni pojawiają się pierwsze „paski” rekonstrukcji - obraz (b). Po dalszej zmianie potencjału do wartości $-0,75$ V pasków przybyło - obraz (c), a po upływie około 40 s, przy tym samym potencjale, cała powierzchnia elektrody uległa rekonstrukcji. Proces ten jest odwracalny - zwiększając potencjał elektrody możemy wrócić do punktu wyjścia i powtórzyć cały proces wielokrotnie.



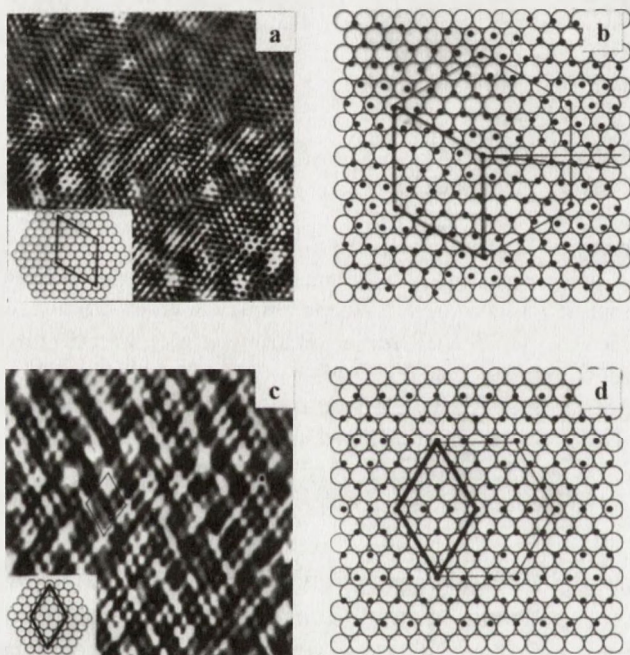
Rys.6. Wybrane obrazy *STM* powierzchni Au(100) w 0.1 M NaOH, zarejestrowane podczas sweepu potencjału z prędkością 1mV/s w kierunku ujemnym. Potencjał elektrody (względem elektrody odniesienia *SCE*) na starcie każdego obrazu wynosi odpowiednio: a) -0,15 V, b) -0,66 V, c) -0,75 V, d) -0,75 V. Rozmiar obrazów: (a,b,c) 50 x 50 nm, (d) 30 x 30 nm. Czas rejestracji każdego obrazu: ~ 38 s.

Fig.6. *STM* images of the Au(100) surface in 0.1 M NaOH during the 1 mV/s surface potential sweep in negative direction. Electrode potential (vs. *SCE*) at the start of acquiring each image: a) -0.15 V, b) -0.66 V, c) -0.75 V, d) -0.75 V. Scan size: (a,b,c) 50 x 50 nm, d) 30 x 30 nm. Each image took 38 s to acquire.

Pojawienie się *ECSTM* otworzyło również nowy rozdział w badaniach tzw. podpotencjałowego osadzania metali (*underpotential metal deposition - UPD*). Jest to najogólniej mówiąc osadzanie jednej (rzadziej dwóch) monowarstwy metalu, przy potencjale dodatnim względem potencjału Nernsta, na podłożu z innego metalu. Przyczyną tego efektu jest silniejsze wiązanie metal-metal między pierwszą monowarstwą, a podłożem niż w objętości osadzanego metalu. Pierwsze tego typu prace dotyczyły *UPD* miedzi na złocie [10].

Monowarstwy wytworzone przez *UPD* są interesujące z wielu względów. Fizycy ciała stałego mogą porównać je do monowarstw otrzymanych technikami wysokiej próżni. Ci, którzy badają osadzanie objętościowe wiedzą, że tekstura takiego depozytu silnie zależy od pierwszej jego warstwy. Może to mieć duże znaczenie np. w mikroelektronice.

Jako przykład *UPD* może posłużyć osadzanie talu na monokrystalicznej elektrodzie złotej Au(111), z roztworu 0.1M NaOH + 5 mM TlF. Dodatkowy efekt, który można tutaj zaobserwować, to wpływ anionów na strukturę pierwszej, pojedynczej warstwy talu osadzonej na powierzchni złota. W wyborze odpowiednich przedziałów potencjału elektrody do badań *UPD*, ważną rolę odegrały dane z charakterystyk I-V dla tego systemu [11]. Wskazywały one na dwa interesujące obszary, w których monowarstwa Tl powinna znajdować się na powierzchni Au(111). Pierwszy z tych obszarów to zakres potencjału między -0,67 V, a -0,38 V względem elektrody odniesienia Ag/AgCl. Rys.7a pokazuje obraz badanej powierzchni, z rozdzielczością atomową, przy potencjale -0,49 V [12] (okno w lewym, dolnym rogu obrazu przedstawia orientację powierzchni Au(111), oznaczoną w odrębnym eksperymencie). Przedstawia on



Rys.7. a) obraz *STM* (12 x 12 nm) obróconej, heksagonalnej fazy Tl na powierzchni Au(111) w 0,1 M NaOH + 5 mM Tl⁺, przy potencjale elektrody -0,49 V (względem elektrody odniesienia Ag/AgCl/3 M KCl). Odległość Tl – Tl wynosi $0,34 \pm 0,02$ nm. Kąt obrotu sieci Tl w stosunku do sieci atomów Au wynosi $6^\circ \pm 1^\circ$. Odległość między maksimami we wzorze Moiré wynosi $1,5 \pm 0,1$ nm. Okno w lewym dolnym rogu pokazuje model podłoża Au z zaznaczonym schematem superstruktury (maksima wzoru Moiré); b) model powierzchni Au(111) pokrytej obróconą, heksagonalną siecią Tl [11]; c) obraz *STM* (8,7 x 8,7 nm) liniowej, heksagonalnej fazy Tl, otrzymanej przy potencjale elektrody Au(111) -0,32 V. Odległość Tl – Tl wynosi $0,38 \pm 0,02$ nm. Kąt obrotu sieci Tl względem sieci atomów Au wynosi 0° . Odle-

głość między maksimami we wzorze Moiré jest równa $1,15 \pm 0,01$ nm. W lewym dolnym oknie widać model podłoża Au ze schematycznie zaznaczoną superstrukturą (maksima wzoru Moiré); d) model powierzchni Au(111) pokrytej liniową, heksagonalną siecią atomów Tl [11]. Białe kółka oznaczają atomy Au, czarne kółka atomy Tl.

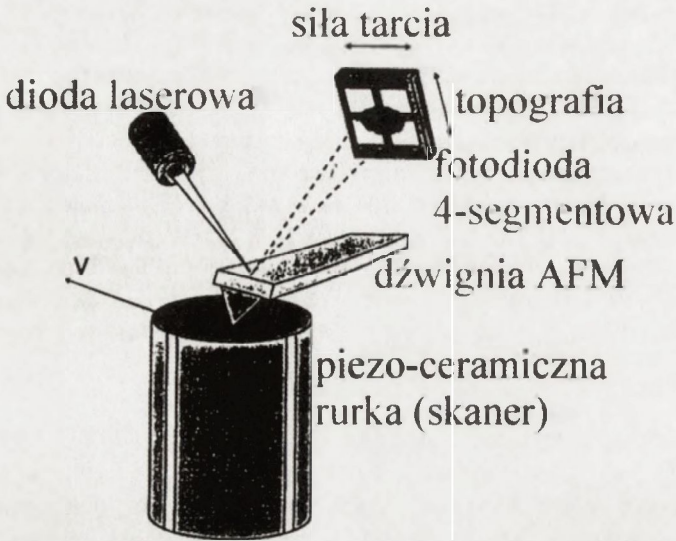
Fig.7. a) atomic resolution *STM* image (12×12 nm) of the rotated, hexagonal phase of Tl obtained at -0.49 V (vs. Ag/AgCl/3 M KCl) in 0.1 M NaOH + 5mM Tl⁺. The Tl – Tl distance is 0.34 ± 0.02 nm. The rotation angle of Tl adlattice versus Au(111) substrate is $6^\circ + 1^\circ$. A Moiré pattern is seen with a repeat distance of 1.5 ± 0.1 nm. The inset shows a model of the Au substrate with the schematic representation of the superstructure; b) model of the Au(111) surface covered with the rotated, hexagonal Tl adlayer, based on [11]. White circles denote Au atoms, black circles Tl atoms; c) atomic resolution *STM* image (8.7×8.7 nm) of the aligned – hexagonal phase of Tl obtained at -0.32 V. The Tl – Tl distance is 0.38 ± 0.02 nm. The rotation angle is zero. A Moiré pattern is seen with the repeat distance of 1.15 ± 0.01 nm. The inset shows the model of the Au substrate with the schematic representation of the superstructure, d) model of the Au(111) surface covered with the aligned – hexagonal Tl adlayer, based on [11].

modulowaną, heksagonalną sieć atomów talu z odległościami międzyatomowymi $0,34 \pm 0,02$ nm. Sieć ta nie jest ułożona wzdłuż głównych osi Au(111), lecz jest obrócona o kąt $6^\circ \pm 1^\circ$. Modulacja w postaci heksagonalnej superstruktury, zwana wzorem Moiré, wynika z niedopasowania między odległościami sieciowymi Tl i Au. Z modelu, przedstawionego na Rys.7b można oszacować, że odległość między maksimami wynosi $1,5 \pm 0,1$ nm. W obrębie tej superstruktury widać (trapezoid na Rys.7b), że na 27 atomów Au przypada 20 atomów Tl, co daje stopień pokrycia $\theta = 0,74$. Zwiększając potencjał powierzchni do wielkości $-0,33$ V powodujemy częściową desorpcję atomów Tl z heksagonalnej monowarstwy oraz koadsorpcję anionów OH⁻, co skutkuje powstaniem nowej struktury w monowarstwie Tl (Rys.7c). Można ją określić jako nie obróconą, heksagonalną fazę o odległościach Tl - Tl równych $0,38 \pm 0,02$ nm. Odległość między maksimami we wzorze Moiré wynosi tym razem $1,15 \pm 0,01$ nm. W obrębie tej superstruktury mamy około 9 atomów Tl na 16 atomach Au (trapezoid na Rys.7d). Daje to pokrycie $\theta = 0,56$. Tego rodzaju faza, gdzie odległość między atomami Tl w osadzonej monowarstwie jest większa niż w objętości talu, jest możliwa dzięki koadsorpcji częściowo naładowanych anionów OH⁻, które stabilizują taką „otwartą” strukturę.

4. MIKROSKOP SIŁ ATOMOWYCH (AFM)

Zasada działania *STM*, oparta o pomiar prądu tunelowego, uniemożliwia obrazowanie powierzchni izolatorów. W 1986 roku Binnig i in. [2] skonstruowali mikroskop sił atomowych (*AFM*), wykorzystujący siły oddziaływania

międzyatomowego do obrazowania powierzchni ciał stałych. Ideę działania najbardziej rozpowszechnionego typu *AFM* przedstawia Rys.8.

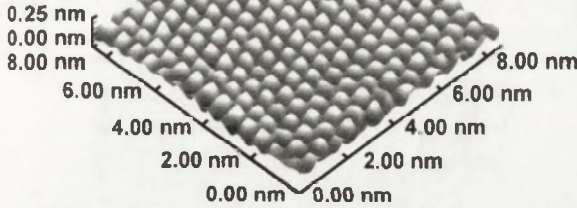


Rys.8. Schemat ideowy najczęściej stosowanego systemu pomiaru ugięcia dźwigni *AFM*, oparty na pomiarze ugięcia wiązki z diody laserowej odbitej od tylnej części dźwigni i padającej na czterosegmentową fotodiode.

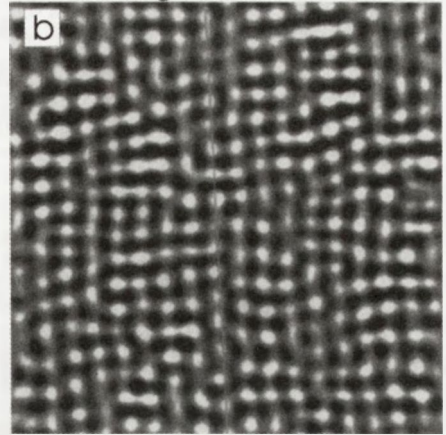
Fig.8. The diagram of typical *AFM* apparatus with the laser beam deflection method for the detection of cantilever position.

Skonstruowano wiele odmian *AFM*, które w zależności od szczegółów konstrukcyjnych i rodzaju sił wykorzystywanych do obrazowania powierzchni próbki dostarczają nie tylko informacji o topografii, ale także o siłach tarcia, własnościach magnetycznych, elektrostatycznych, etc. [13] Kolejne rysunki przedstawiają typowe zastosowanie *AFM* do obrazowania powierzchni izolatorów z atomową zdolnością rozdzielczą (Rys.9a-9b), do obrazowania powierzchni za pomocą sił tarcia (Rys.10a-10b) oraz do obrazowania domen magnetycznych na magnetycznych nośnikach informacji, których przykładem może być komputerowy dysk twardy (Rys.11). Wszystkie rodzaje obrazowania powierzchni za pomocą różnych odmian *AFM* mają swoją specyfikę, zalety i wady, ale ich opis wychodzi poza ramy niniejszego artykułu.

a MICA

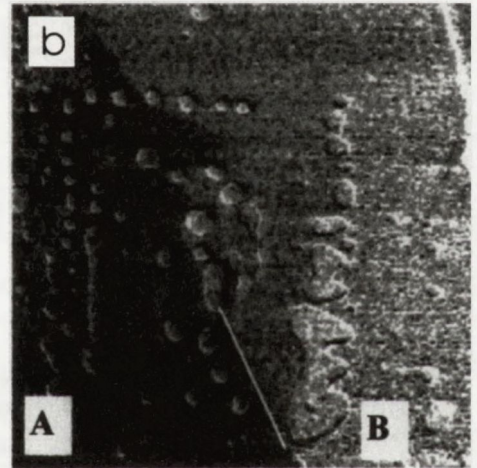
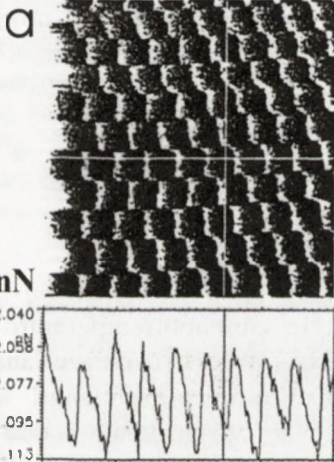


LiF crystal surface



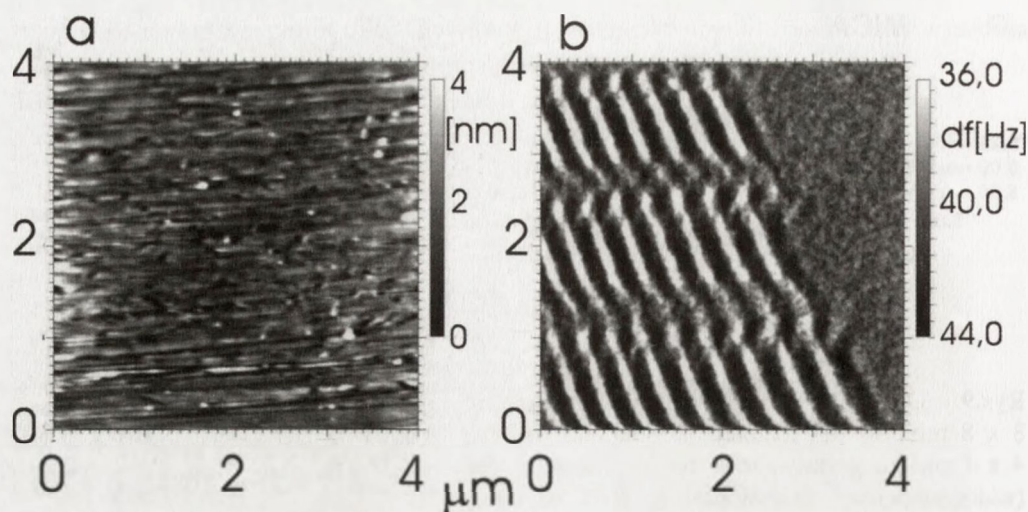
Rys.9. Obraz *AFM* powierzchni: a) miki, $8 \times 8 \text{ nm}^2$; b) powierzchni monokryształu LiF, $4 \times 4 \text{ nm}^2$ zarejestrowane w modzie kontaktowym (widoczne pojedyncze dyslokacje).

Fig. 9. *AFM* contact mode image of: a) mica, $8 \times 8 \text{ nm}^2$; b) LiF crystal surface $4 \times 4 \text{ nm}^2$ (misfit lines and dislocations are visible).



Rys.10. Obrazy powierzchni kryształu MoS_2 oraz kryształu ferroelektrycznego *TGS* uzyskane za pomocą *AFM* pracującego w modzie pomiaru sił tarcia: a) struktura atomowa MoS_2 uwidoczniona na mapie sił tarcia oraz przekrój liniowy, poprowadzony wzdłuż białej poziomej linii, odzwierciedlający drgania czarnej dźwigni *AFM* po powierzchni kryształu (*stick-slip motion*); b) kontrast między częściami A i B rysunku odzwierciedla dwie domeny ferroelektryczne, których granica biegnie wzdłuż zaznaczonej białej linii.

Fig. 10. Friction Force Microscopy images (*FFM*) of: a) MoS_2 and b) ferroelectric *TGS* crystals. a) atomic resolution can be observed in *FFM* image; stick-slip motion of the *FFM* tip can be observed using cross line section taken along the white horizontal line; b) contrast *FFM* image between A and B parts reflects the position of two ferroelectric domains with the border extending along the white line direction.



Rys.11. Obraz mikroskopu sił magnetycznych powierzchni komputerowego dysku twardego: a) topografia powierzchni zarejestrowana w modzie kontaktowym *AFM*; b) obraz zapisu magnetycznego otrzymany w modzie bezkontaktowym *AFM* za pomocą dźwigni magnetycznej (*MFM*).

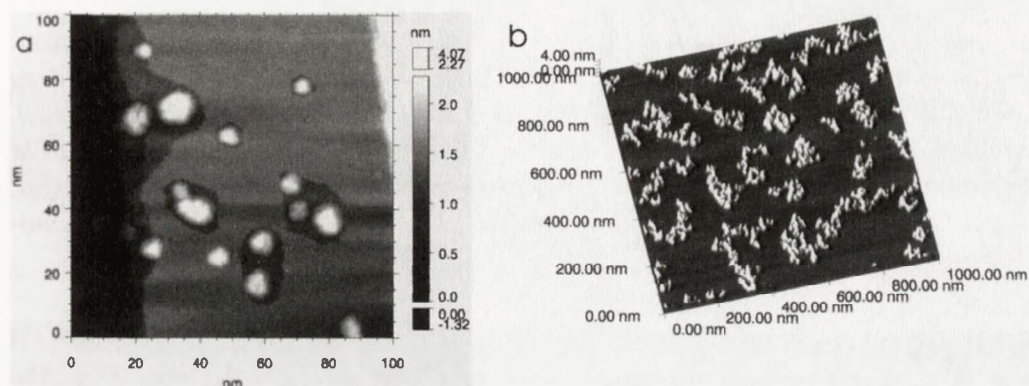
Fig.11. Magnetic Force Microscope (*MFM*) image of the computer hard disk: a) topography of the hard disk imaged with contact - mode *AFM*; b) *MFM* image of the magnetic bits.

5. ZMIENNO-TEMPERATUROWE MIKROSKOPY SOND SKANUJĄCYCH

W ostatnich kilku latach pojawiły się konstrukcje zmiennie-temperaturowych *STM* i *AFM*. Zakres temperatur, w którym próbka może być obrazowana wynosi generalnie od kilkudziesięciu mK do 1400 K i może się zmieniać w zależności od szczegółów konstrukcyjnych. Badania te są czasochłonne i trudne ze względu na zwiększony dryf termiczny oraz częste zmiany geometrii ostrza w wyniku adsorpcji bądź desorpcji atomów lub cząstek z powierzchni próbki. Niemniej w przypadku krzemu możliwe jest obserwowanie rekonstrukcji 7×7 w temperaturze 1000 K i jej zanik w temperaturze powyżej 1150 K. Rys.12a-12b przedstawiają wpływ podwyższonej temperatury próbki na zachowanie się klastrów metali przejściowych CoCr(10%) i Ni, osadzonych odpowiednio na powierzchni krzemu i grafitu. W pierwszym przypadku można zaobserwować, że klastry CoCr do temperatury 900 K drgają wokół swoich początkowych położeń i otaczają się atomami krzemu, o czym mogą świadczyć widoczne wkoło klastrów zagłębienia na powierzchni próbki krzemowej. W drugim przypadku - klastrów Ni osadzonych na powierzchni *HOPG*, można

zaobserwować tworzenie się struktur fraktalnych, jako efekt wzmożonej dyfuzji klastrów wymuszonej wysoką temperaturą próbki (~ 700 K)[14].

Powyższe przykłady wskazują na nowe i szerokie możliwości badania różnorodnych procesów powierzchniowych i przejść fazowych zachodzących na powierzchniach ciał stałych w wyniku zmiany temperatury.



Rys.12. Obraz uzyskany za pomocą zmiennie-temperaturowego *STM*: a) klastrów CoCr(10%) osadzonych na powierzchni Si(111) po wygrzaniu próbki w temperaturze 700 K; b) klastrów Ni osadzonych na graficie (*HOPG*) po wygrzaniu próbki w temperaturze 700 K [14].

Fig. 12. Variable-temperature *STM* image of: a) CoCr(10%) clusters deposited on Si(111) surface after annealing at 700 K; b) Ni clusters deposited on graphite (*HOPG*) surface after annealing at 700 K [14].

6. PODSUMOWANIE

Mikroskopia sond skanujących jest jedyną techniką badawczą umożliwiającą obrazowanie dowolnych powierzchni ciał stałych z „prawdziwą” atomową zdolnością rozdzielczą, czyli umożliwia obserwację mono-atomowych defektów bądź absorbentów. Umożliwia ona także badanie wielu właściwości fizycznych nanostruktur (współczynniki tarcia, twardość, własności magnetyczne, etc.) z nanometrową (przestrzennie) zdolnością rozdzielczą.

Elektrochemiczny *STM* umożliwia obserwację rekonstrukcji powierzchniowych oraz procesów zachodzących na powierzchniach ciał stałych zanurzonych w roztworach kwasów i zasad. Dzięki kontroli potencjału elektrody odniesienia można kontrolować procesy rozpuszczania i osadzania materiałów, katalizy i korozji z atomową zdolnością rozdzielczą oraz sterować rekonstrukcją powierzchniową.

Badanie przejść fazowych oraz procesów powierzchniowych indukowanych podwyższoną temperaturą próbki stało się możliwe dzięki rozwojowi zmienne-temperaturowych konstrukcji SPM.

Praca powstała w ramach realizacji tematu badawczego BW 62-178/02.

Podziękowania

Autorzy dziękują: prof. R.J. Behmowi i prof. O.M. Magnussenowi z Uniwersytetu w Ulm (Niemcy) oraz prof. R.R. Adzicowi i dr B. Ocko z Brookhaven National Lab (USA) za umożliwienie pomiarów na ECSTM, prof. A. Kasuyi, prof. K. Sumiyamie i dr T. Hiharze za umożliwienie pomiarów na VT-STM sprzężonym ze źródłem klastrów typu PGC w Uniwersytecie Tohoku (Sendai, Japonia) oraz prof. K. Sangwalowi (UMCS) za udostępnienie próbki monokryształu LiF.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Binnig G., Rohrer H.: Scanning tunnelling microscopy. *Helv. Phys. Acta*, 55, (1982), 726-735
- [2] Binnig G., Quate C.F., Gerber C.: Atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 56, (1986), 933-936
- [3] Fowler R.H., Nordheim L.: Electron emission in intense electric fields. London, *Proc. R. Soc. A* 119, (1928), 173-181
- [4] Simmons J.G.: Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film. *J. Appl. Phys.*, 34, (1963), 2581-2590
- [5] Takayanagi K., Tanishiro Y., Takahashi M., Takahashi S.: Structural analysis of Si(111)-7x7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 3, (1985), 3, 1502-1506
- [6] Polewska W.: Au(100) surface reconstruction observed by STM in air. *SPIE*, 2373, (1995), 166-169
- [7] Gao X., Hamelin A., Weaver M.J.: Potential – dependent reconstruction at ordered Au(100) – aqueous interfaces as probed by atomic resolution STM. *Phys.Rev.Lett.*, 67, (1991), 618-621
- [8] Magnussen O.M., Hotlos J., Behm R.J., Batina N., Kolb D.M.: An in situ STM study of electrochemically induced „hex” – (1x1) transitions on Au(100) electrodes. *Surf. Sci.*, 296, (1993), 310-332
- [9] Polewska W., Vitus C.M., Ocko B.M., Adzic R.R.: Direct observation of the Au(100) reconstruction during the course of O₂ reduction in alkaline solutions. *J.Electroanal. Chem.*, 304, (1994), 265-269

- [10] Magnussen O.M., Hotlos J., Nichols R.J., Kolb D.M., Behm R.J.: Atomic structure of Cu adlayers on Au(100) and Au(111) electrodes observed by in situ STM. *Phys.Rev.Lett.*, 63, (1990), 2929
- [11] Wang J.X., Adzic R.R., Ocko B.M.: X-ray scattering study of Tl adlayers on Au(111) electrode in alkaline solutions – metal monolayer, OH⁻ coadsorption and oxide formation. *J.Phys.Chem.*, 97, (1993), 975
- [12] Polewska W., Wang J.X., Ocko B.M., Adzic R.R.: Scanning tunneling microscopy of electrodeposited Tl monolayers on Au(111) in alkaline solution. *J.Electroanal. Chem.*, 376, (1994), 41-47
- [13] Wiesendanger R.: Scanning probe microscopy and spectroscopy; methods and applications. Cambridge: University Press, 1994, 303 s.
- [14] Czajka R., Hihara T., Kasuya A., Liu X., Sumiyama K., Nishitani R., Szuba S.: STM and STS investigations of transition metals' clusters (Co, CoCr, Ni) produced by the plasma gas condensation source. *Colloids Surfaces A*, 202, (2002), 195-200

INVESTIGATIONS OF CRYSTAL SURFACE STRUCTURES BY MEANS OF THE SCANNING PROBE MICROSCOPY

Summary

Scanning Probe Microscopy (*SPM*) is one of the youngest analytical techniques in structural studies of the surfaces. The beginning of the technique originates with the invention of the Scanning Tunneling Microscope (*STM*) by G. Binnig and H. Rohrer in 1982. *STM* enables investigations of the solid state surfaces of conducting and semi-conducting materials down to the „true” atomic resolution. It means that the mono-atomic defects or adsorbates are possible to be distinguished.

Electrochemical *STM* allows „*in situ*” investigations of the processes going at the electrode-electrolyte interface. The special construction of the *ECSTM* gives the possibility to control and stimulate the electrochemical processes at the surfaces immersed in different electrolytes. It makes that *ECSTM* is a powerful instrument for investigations of the surface reconstructions, crystallization and dissolution of monocrystal electrodes and investigations of corrosion phenomena.

Structure of the non-conducting materials surfaces may be investigated by the Atomic Force Microscope (*AFM*) which was constructed according to the G. Binnig idea in 1986. These two microscopes and several other of their mutations (*ECSTM* - Electrochemical *STM*, *FFM* - Friction Force Microscope, *MFM* - Magnetic Force Microscope) enable also the correlation between the structure and other physical properties of investigated surface structures.

Variable temperature *SPM*'s (*VT SPM*) constructions which were developed recently may work in the wide range of temperatures, starting from mili - Kelvins to 1400 K. These *VT SPM*'s are opening the wide perspectives in front of variety of phase transition investigations at the nanometer scale as a function of temperature.

Indeks autorów

Czajka R.	92
Eichner A.	85
Gutek J.	92
Kaczmarek M.	85
Kozielski M.	12
Mróz B.	85
Mühle M.	5
Polewska W.	92
Sangwal K.	32
Słaboszewska M.	74
Tylczyński Z.	74

INDEKS INSTYTUCJI REPREZENTOWANYCH NA SEMINARIUM

Politechnika Lubelska

Zakład Fizyki Stosowanej
Instytutu Politechniki Lubelskiej
ul. Nadbystrzycka 38, 20-618 Lublin

Politechnika Poznańska

Wydział Fizyki Technicznej
ul. Nieszawska 13A, 60-965 Poznań

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Wydział Fizyki
ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań

INSTRUKCJA DLA UCZNIÓW
NA PRACOWNICZYM

29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47

Wskazówki dla autora

Redakcja czasopisma **Materiały Elektroniczne** prosi o nadsyłanie artykułów pocztą elektroniczną na adres ointe@sp.itme.edu.pl lub na nośniku magnetycznym w następujących formatach:

Tekst (edytory tekstu)

Word 6.0 lub 7.0

Grafika

PCX, TIF, BMP, WFM, WPG

1. **Grafika** (materiały ilustracyjne) powinny być zapisane w oddzielnych plikach. Każdy materiał ilustracyjny (rysunek, tabela, fotografia itp.) w innym. Pliki mogą być poddane kompresji: ZIP, ARJ.
2. **Objętość** do 15 str.
3. **Tekst powinien być pisany w sposób ciągły. Materiały ilustracyjne** (rysunki, tabele, fotografie itp.) powinny być umieszczone poza tekstem. Podpisy do rysunków... itp. w języku: polskim i angielskim, również winny być zapisane w oddzielnym pliku.
4. **Na pierwszej stronie artykułu** powinny znajdować się następujące elementy: tytuł naukowy, imię i nazwisko autora, nazwa miejsca pracy, adres pocztowy, e-mail. Na środku strony tytuł artykułu, również w języku angielskim.
5. **Materiały ilustracyjne, streszczenie, bibliografia, wzory:**
 - Do artykułu należy dołączyć streszczenie nie przekraczające 200 słów w języku polskim i angielskim.
 - W przypadku **wzorów i materiałów ilustracyjnych** nie będących oryginalnym dorobkiem autora/ów należy zacytować ich źródło, umieszczając je w bibliografii.
 - **Wzory** należy numerować kolejno cyframi arabskimi.
 - **Pozycje bibliograficzne** należy podawać w nawiasach kwadratowych w kolejności ich występowania.

Przykład na opis bibliograficzny artykułu z czasopisma:

[1] Tomaszewski H., Strzeszewski J., Gębicki W.: The role of residual stresses in layered composites of Y-ZrO₂ and Al₂O₃. J.Europ.Ceram.Soc. vol. 19, 1990, no. 67, 255-262

Przykład na opis bibliograficzny książki:

Raabe J., Bobryk E.: Ceramika funkcjonalna. Warszawa: Politechnika Warszawska 1997, 152 s.

6. Autora obowiązuje **wykonanie korekty autorskiej.**



**INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

tel.: (4822) 8353041

fax: (4822) 8349003

Główne kierunki działalności Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych – prowadzenie badań naukowych i prac badawczo-rozwojowych dotyczących: technologii otrzymywania i efektywnego wykorzystania materiałów elektronicznych.

Działania te dotyczą następujących materiałów i związków półprzewodnikowych: (Si, GaAs, GaP InAs, InP): epitaksjalne warstwy półprzewodnikowe (Si, GaAs, GaF InP GaAsP InGaAs, InGaAsP InGaAlP GaAlAs, InAlAs); materiały laserowe (YAP YAG: Nd, Er, Pr, Ho, Tm, Cr): epitaksjalne warstwy YAG; materiały elektrooptyczne i piezoelektryczne (kwarc, LiNbO₃, LiTaO₃, Li₂B₄O₇); materiały optoelektroniczne i nieliniowe (CaF₂, BaF₂, boran baru BBO); materiały podłożowe pod wysokotemperaturowe warstwy nadprzewodzące (SrLaGaO₄, SrLaAlO₄, CaNdAlO₄, NdGaO₃); materiały i kształtki ceramiczne (Al₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂, Si₃N₄); szkła o zadanych charakterystykach spektralnych i aktywne włókna światłowodowe i obrazowody; kompozyty metalowo-ceramiczne; złącza zaawansowanych materiałów ceramicznych (Si₃N₄, AlN) i kompozytów z metalami; kompozyty metalowe i czyste metale (Ga, In, Al, Cu, Zn, Ag, Sb); pasty do układów hybrydowych; oraz zastosowania ich w podzespołach: diody Schottky'ego, tranzystory FET i HEMT; lasery, fotodetektory; filtry i rezonatory z akustyczną falą powierzchniową; maski chromowe do fotolitografii.

Instytut wykonuje usługi w zakresie technologii HI-TECH takich jak: fotolitografia, elektronolitografia, osadzanie cienkich warstw, obróbka termiczna oraz charakteryzacja materiałów (spektrometria mas i Mössbauera, FTIR, EPR, ICP RBS, spektrometria IR i UV, absorpcja atomowa, wysokorozdzielcza dyfrakcja rentgenowska, fotoluminescencja, DLTS, PITS, mikroskopia optyczna i elektronowa; charakteryzacja podzespołów elektronicznych: pomiary impedancyjne i pomiary widm promieniowania i szumów).