МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

ПРЯМОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РОСТА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ, ИНИЦИИРУЕМЫХ ЗАХВАТОМ ПРИМЕСИ

© 2023 г. Д. чл. Н. Н. Пискунова*

Институт геологии имени акад. Н.П. Юшкина, Коми НЦ УрО РАН, Первомайская ул., 54, Сыктывкар, 167982 Россия *e-mail: piskunova@geo.komisc.ru

> Поступила в редакцию 17.03.2023 г. После доработки 29.03.2023 г. Принята к публикации 12.04.2023 г.

В экспериментах по росту молекулярных кристаллов диоксидина в присутствии микрозерен турмалина в качестве механической примеси с помощью атомно-силовой микроскопии был зарегистрирован инициированный примесью процесс формирования винтовой дислокации. Для теоретического объяснения процесса предложен трехстадийный механизм, который заключается: (1) в релаксации напряжений вокруг примесной частицы путем формирования одной или нескольких дислокаций еще до ее герметизации на первой стадии, (2) присоединения к ним краевых дислокаций в момент закрывания ростовым слоем на второй стадии и (3) появлении результирующей дислокации после полного зарастания частицы на третьей стадии. Также впервые в наномасштабе зарегистрирован процесс прорастания винтовой дислокации сквозь накрывающий ее кристаллический макрослой.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, рост кристаллов из раствора, примеси, винтовые дислокации

DOI: 10.31857/S086960552303005X, EDN: XGQGZS

введение

Кристаллы минералов, наполненные крупными механическими примесями, иногда сильнее завораживают, нежели абсолютно прозрачные кристаллы. Ярким примером является кварц-волосатик. Интересно, что плотное расположение захваченных игольчатых кристаллов рутила не генерирует значимых нарушений в самом кварце: его грани сохраняют положенную ориентацию, ростовая поверхность остается визуально гладкой, а внутренние части, свободные от примесей, не теряют прозрачности. Объяснить, почему так происходит, могли бы прямые наблюдения процесса вхождения в кристалл примеси с помощью высокоразрешающей техники. Помимо уточнения механизма захвата примеси, это могло бы стимулировать разработку природоподобных технологий выращивания кристаллов. В этом случае механические примеси могли бы сыграть определенную роль, хотя в настоящее время при выращивании кристаллов для оптоэлектроники и медицины от таких примесей стараются избавляться (Schram et al., 2015; Авров и др., 2020; Urwin et al., 2020).

Единственным современным инструментом, позволяющим вести прямые наблюдения за поверхностью кристалла в растворе, является атомно-силовой микроскоп (ACM). С момента его появления предпринимались попытки моделирования факторов, влияющих на рост кристаллов, среди которых, кроме примесей (Land et al., 1999; Nakada et al., 1999; Elhadj et al., 2008; Poornachary et al., 2008; Lee-Thorp et al., 2017; Luсге́се et al., 2019; Capellades et al., 2022), изучалось влияние бактерий (Davis et al., 2007), пластических деформаций (Lutjes et al., 2021), царапин на ростовой поверхности (Elhadj et al., 2008; Zareeipolgardani et al., 2019; Пискунова, 2022). Воздействие 10-нанометровым наконечником иглы ACM с небольшой силой на поверхность растущего кристалла вызвало появление множества дефектов, и несмотря на то, что раствор был слегка пересыщен, на дефектах сформировались протяженные царапины микрометровой ширины. Царапины быстро заросли, однако в дальнейшем на окружающей поверхности площадью 15×15 мкм такое воздействие спровоцировало гигантские флуктуации кинетических параметров и "подтолкнуло" систему к самоорганизации путем формирования устойчивых автоколебаний скорости роста. Сравнение этих результатов с экспериментом без воздействия, подтвердило, что именно механическое воздействие спровоцировало флуктуационно-диссипативную перестройку поверхности (Пикунова, 2022).

Было высказано предположение, что внедрение крупной частицы в растущие слои еще более повлияет на морфологию, кинетику и динамику их распространения. Крупной частицей считается та, чей размер значительно превосходит размер ячейки кристаллической решетки кристалла-хозяина. Однако, результаты подобного эксперимента оказались несколько неожиданными.

Работ, в которых описаны АСМ-эксперименты с захватом инородной частицы, очень мало. Напротив, много примеров экспериментов, в ходе которых в раствор добавляются ионы примесей (Land et al., 1999; Davis et al., 2000; Kamiya et al., 2004; Ristic et al., 2008). Авторы отмечают остановку роста ступеней из-за примесей при низких пересыщениях, их анизотропию и нелинейную кинетику, что согласуется с теоретическим описанием (Lee-Thorp et al., 2017). С помощью АСМ изучалось влияние на рост кристаллов крупных органических частиц (Nakada et al., 1999, Hendley et al., 2018). При врастании в поверхность кристалла над ними образуются отверстия, которые значительно влияют на характеристики послойного роста (Poornachary et al., 2008). Некоторые авторы рассматривают долгосрочное влияние элементарных органических и неорганических частиц, добавляемых в раствор, как фактор управления габитусом кристалла (Bisker-Leib, Doherty, 2003; Abbona, Aquilano, 2010; Lucréce et al., 2019; Capellades et al., 2022). Интересен АСМ-эксперимент по встраиванию в кристалл аффинных кристаллов из того же раствора (Malkin et al., 1997). Авторы считают, что благодаря полному сродству подобные кристаллы врастают в минерал-хозяин без образования дефектов. В одном эксперименте наблюдалась крупная частица, которая препятствовала распространению ступеней, и почти заросла вместе с порцией материнского раствора (McPherson, Kuznetsov, 2014). В этой работе приводятся и другие примеры наноразмерного влияния примесей различного типа на рост лизоцима, канавалина и других кристаллов. Позже вышла работа, посвященная специальному моделированию с помощью АСМ процесса встраивания пирита в поверхность молекулярных кристаллов L-цистина {0001} (Zhong et al., 2018). Частицы в данном эксперименте так взаимодействуют с обрастающими слоями кристалла, что в результате вокруг них не образуется свободное пространство, которое мог бы заполнить раствор.

В качестве примера можно привести включения в срезе кристалла кварца волосатика (рис. 1): когда инородная примесь оказывается в сформированной просторной полости (рис. 1-6), когда между частицей и матрицей кристалла есть зазор (рис. 1-1, 1-3, 1-5), и когда кристалл так плотно обрастает примесь, что некоторые границы между ними различимы только в микромасштабе (рис. 1-2, 1-4). На рисунке приведены примеры заведомо протогенетичных включений, что позволяет не учитывать образование зазора из-за кристаллизации содержимого уже после герметизации полости включения.

Реализация того или иного из рассмотренных вариантов зависит не только от адгезии материала примеси к материалу кристалла-хозяина, но и от ориентации, размера, формы, микроморфологии поверхности включения. Важен также способ построения захватывающей грани, то есть ее тип (индекс), дефектность, а также скорость роста грани (пересыщение). От этих факторов зависит то, как долго кристалл-хозяин будет



Рис. 1. СЭМ-изображения твердых включений в кристалле кварца-волосатика (месторождение Скалистое, Приполярный Урал) на поверхности среза, параллельного грани призмы. Масштабные отрезки – 5 мкм. **Fig. 1.** SEM images (SE) of solid inclusions in the crystal of rutilated quartz (Skalistoe deposit, Subpolar Urals, Russia), on the section surface parallel to the prism face. Scale bars – 5 μ m.

отгонять примесную частицу перед захватом. Нельзя не учитывать такие факторы, как вязкость кристаллообразующей среды и силу тяжести.

Важную роль в процессе роста играет генерация дефектов в кристалле-хозяине, в первую очередь винтовых дислокаций. Они обеспечивают бесперебойный рост кристалла при малых пересыщениях и качество кристалла. Макромасштабные наблюдения показали, что дислокации в проекции располагаются точно над захваченными включениями. Одна из последних крупных работ по изучению влияния частиц на образование дислокаций была выполнена с помощью оптической микроскопии и пост-ростовой рентгеновской дифракционной топографии (Neuroth, Klapper, 2020). О наноразмерных наблюдениях образования дислокации в реальном времени на специально внедренной частице примеси впервые сообщалось в работе (Zhong et al., 2018). Авторы этой работы считают, что механизм возникновения дислокации полностью соответствует тому, который впервые был описан А.А. Черновым (Современная кристаллография, 1980). Образование дислокации объясняется искривлением атомных плоскостей и их несоответствием при соединении над включением, вызванным адгезией (или эпитаксией) растущего материала к поверхности включения. В теории винтовая дислокация должна образовываться только после полного зарастания полости или частицы. А.А. Чернов описал случай плотного прилегания слоев роста к поверхности включения, без пустого пространства или раствора между ними. Этот механизм считается преобладающим (Klapper, 2010; Thurmer, Nie, 2013; Klapper, Rudolph, 2015; Zhong et al., 2018; Zhong et al., 2019; Chang et al., 2021). В работе (Dudley et al., 1999) это описание распространено на все типы включений (раствор, пустота, твердая примесь), и не делается различия в механизме возникновения дислокации. Причина возникновения винтовой дислокации – также несовпадение плоскостей решетки, возникающее в результате более высокой скорости питания выступающего края по сравнению с реентрантным краем. В случае, если инородный материал представляет собой "пустоту или транспортные газы", происходит "прогиб нависающего выступа вниз" (Dudley et al., 1999). Однако экспериментального



Рис. 2. АСМ-изображения инородных частиц (овал на снимке 1), врастающих в кристалл диоксидина с грани (100). На изображениях видны отверстия над частицами, которые не зарастают в течение длительного времени (3–12). Изображения (16), (17) и (18) показывают спиральный холмик на винтовой дислокации, возникновение которой было инициировано одной из частиц. Временной интервал между последовательно пронумерованными изображениями составляет 9 мин. Масштабные отрезки – 5 мкм.

Fig. 2. AFM-images of foreign particles (oval on photo 1) being overgrown on dioxidine face (100). The images illustrate openings over particles, that do not get overgrown for a long time (3–12). (16), (17), (18) images reveal a spiral hillock on a screw dislocation which was generated by the solid particle. The time interval between the successively marked images was 9 min. Scale bars $-5 \,\mu$ m.



Рис. 3. Координаты точки, показанной на снимках (58.75; 75.83), соответствуют положению частицы, затем отверстию над частицей, а затем центру спирального холмика на возникшей в этой точке винтовой дислокации. Эта дислокация не первая; первая дислокация в той же точке была сгенерирована еще до герметизации отверстия (рис. 5). Сверху отмечено время, прошедшее с момента получения первого снимка. **Fig. 3.** Coordinate of points (58.75; 75.83) at first display a particle, then a well, and then the top of the hillock on a generated screw dislocation. This dislocation is the last one; the first one on the same place had been generated before the opening was closed (Fig. 5). The time marks above indicate the intervals from the instant the first image was prepared.

доказательства такого механизма до сих пор не было. В предлагаемой статье рассмотрены результаты ACM-исследования влияния твердых примесей, которые захватываются с образованием раствора, на динамику и кинетику послойного роста поверхности кристалла. Представлены доказательства формирования винтовой дислокации на таких примесях в реальном времени и доказательства распространения (прорастания) дислокации через накрывающие ее макрослои.



Рис. 4. АСМ-изображения, демонстрирующие явление прорастания дислокации через накрывающие ее кристаллические слои.

1 – стрелкой показан дислокационный холмик (высотой 8 молекул); 4 – момент, когда вершина холмика перекрывается ступенью высотой 50 молекул и эта вершина проступает на ступени (вклейка – профильное сечение в этой точке); 5–12 – развитие нового спирального холмика из этой точки. Масштабные отрезки – 5 мкм.

Fig. 4. The AFM-images display the phenomenon of propagation of dislocation through growth layers.

1 - arrow shows a dislocation hillock (8 molecules high). 4 - the moment the top of the hillock is covered by a step of 50 molecules high, this hillock top protruding on this step (patch – profile crossection of top protruding point). 5-12 - development of a new spiral hillock triggered off by the top. Scale bars – 5 μ m.



Рис. 5. Формирование дислокационного источника Франка–Рида и кругового холмика вокруг отверстия над захваченной частицей (увеличено). Масштабные отрезки – 5 мкм.

Fig. 5. Formation of dislocational Frank–Read source and a growth hillock around the opening above the captured particle (zoomed). Scale bars $-5 \,\mu$ m.

1. МЕТОДИКА

1.1. Приборы, материалы, получение данных

Эксперимент включал наблюдение в реальном времени за гранью (100) гидроксиметилхиноксалиндиоксида ($C_{10}H_{10}N_2O_4$), который захватывал микрометровые частицы турмалина, не имеющие определенной формы, с образованием полостей вокруг них.

Исследование проводилось на атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima (HT-MДT, Россия), в контактном режиме, с использованием стандартных кремниевых кантилеверов (NanoProbe) с радиусом наконечника 5 нм. По данным на ACM-дисплеях, относительная влажность в помещении составляла 27.2%, температура – 24 ± 0.01 °C.

Концентрация насыщения диоксидина для температуры 24 °C составляет примерно 23 мг/мл. Диоксидин кристаллизуется, образуя таблитчатые кристаллы, в моноклинной системе: a = 8.795(2), b = 15.745(4), c = 7.994(2) Å, $\beta = 102.29^{\circ}$, V = 1081.58 Å³



Рис. 6. Механизм образования дислокации, генерированной включением.

1 – само по себе зарастание частицы или полости с раствором не гарантирует возникновения линейных дефектов; 2 – если вокруг частицы еще до полного зарастания полости возникли дислокации, то в накрывшем полость макрослое всегда возникнет результирующая дислокация.

Fig. 6. Formation of the dislocation which is initiated by an inclusion.

1 - sealing the particle or cavity itself does not guarantee the occurrence of linear defects; 2 - formation of one or several dislocations in close proximity to the cavity with a particle before sealing ensures formation of a resulting dislocation after the sealing.

(по нашим данным, дифрактометр Shimadzu XRD-6000, излучение CuKα, внутренний стандарт Si).

Частицы, используемые в качестве механической примеси, были получены путем дробления в ступке кристалла черного турмалина (Шерловая гора, Забайкалье) до порошка. После того, как все соли из жидких включений были вымыты в ультразвуковой ванне, вещество было идентифицировано как минеральный вид шерл (химический анализ, в том числе для образцов кварца, производился с помощью энергодисперсионного детектора X-Max (площадь 50 мм², Oxford Diffraction) и сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3). Частицы турмалина не имели определенной формы, их размер варьировался от 0.5 до 5 мкм. Выбор примесного вещества определялся желанием достичь минимальной адгезии к вмещающему кристаллу.

Чтобы убедиться в отсутствии влияния примесей материнского раствора диоксидина на изучаемые процессы, его растворы были протестированы на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7700х. Были исследованы три типа растворов: аптечный раствор, дважды деионизированная вода с растворенным в ней кристаллом и обедненный аптечный раствор, оставшийся после извлечения выросшего кристалла. Концентрации рассчитывались по калибровочным кривым, построенным с помощью стандартных растворов High Purity Standards с концентрацией 10 мг/л. Результаты показали, что все растворы диоксидина содержали следовые концентрации примесей, которые при кристаллизации не входили в кристалл (Пискунова, 2022).

Кластеры в растворе также могут выступать в качестве примесей, блокируя изломы на ступенях. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (модификация спектрометра ДФС-24 для комбинационного рассеяния, ЛОМО, Россия) было установлено, что в растворах диоксидина кластеры не образуются. В случае сборки молекул даже в димеры, частота колебаний основных связей должна уменьшаться (Rusli et al., 1989), однако наиболее интенсивный рамановский пик диоксидина (N-O) не менял своего положения при переходе от недосыщения к насыщению.

Способ снятия данных с изображений ACM и расчетов тангенциальной скорости ступеней, расстояния между ступенями и средней нормальной скорости участка поверхности, а также флуктуаций всех этих параметров подробно описан (Пискунова, 2022). Суть метода состоит в тщательном сборе координат множества точек на каждой ступени в области сканирования по мере их продвижения и дальнейшей обработке этих данных. В данном эксперименте размер области достаточно "большой" – 50×50 мкм² и данные снимались через каждые 500 нм. Поэтому и точность в латеральной плоскости была грубая – 60 нм. Для снимков 15×15 мкм² (прорастание дислокации) точность измерения координат составила 6 нм. Точность измерений в нормальном направлении не в пример выше – 0.01 нм; таким образом, минимальная измеренная высота ступеньки на диоксидине составила 8 ± 0.1 Å.

В описываемом эксперименте рассчитано около 16 тыс. значений скорости и столько же значений расстояния между соседними ступенями.

1.2. Процедура встраивания частиц примеси

Чтобы не повредить поверхность высыханием, кристаллы обычно выращивались непосредственно в ячейке ACM. Однако этот метод технически сложно совместить с контролируемым встраиванием примесей: незафиксированные частицы перемещаются иглой ACM и часто выводятся ею из зоны наблюдения. Врастать в кристалл за короткое время такие частицы не успевают из-за низкого насыщения, характерного для съемок в ACM (для наблюдения хорошо регистрируемого роста в течение нескольких часов стартовое относительное пересыщение диоксидина должно составлять 0.8–1.3). Следовательно, инородную частицу необходимо специально прижимать, что мы пытались осуществить несколькими способами, в том числе с помощью намагничиваемых частиц. Тем не менее, ни один из них не привел к желаемому результату. Главным выводом из методических экспериментов стало то, что инородная частица для наблюдения должна быть наполовину вросшей. При этом возвышающаяся ее часть не должна быть слишком высокой: на ACM-изображении деталь высотой даже 1 мкм предстает засвеченной, в то время как тонкие детали вокруг нее выглядят полностью черными. Хотя в этом случае часть информации можно получить с помощью фильтров.

Таким образом, кристаллы для нашего эксперимента предварительно выращивались в растворе в присутствии необходимых твердых нейтральных частиц. После того как они достигали размера около 500 мкм, их вынимали, сушили и подклеивали в ячейку ACM. После этого в нее заливался чистый раствор диоксидина, находилась область, где были видны внедрившиеся частицы, и начиналось наблюдение.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2-1 отмечена группа инородных частиц на поверхности диоксидина (100), растущего в растворе (относительное пересыщение чуть больше 1.0). Некоторые частицы уже погрузились в объем кристалла, над ними образовались хорошо заметные отверстия; а некоторые частицы возвышаются над поверхностью почти на 400 нм. Вещество из раствора не присоединяется к примесным частицам, в то время как на окружающей поверхности оно встраивается в края ступеней, которые из-за этого визуально двигаются. Достигая частиц, ступени не примыкают вплотную к ним, а через некоторое время над частицами формируются своего рода колодцы (снимки 2–12 на рис. 2). Причины неплотного примыкания примеси и обрастающих ее слоев перечислены выше, среди них, в том числе, низкая адгезия материала примеси к материалу вмещающего кристалла. Колодцы над частицами в дальнейшем не зарастают из-за высокого энергетического барьера: в этой области присоединение невыгодно по причине изменения количества

свободных связей, их искаженного направления и т.д. Поэтому колодцы транслируются сквозь обрастающие их слои, долго оставаясь реперными объектами на изображениях.

2.1. Дислокация, генерируемая частицей

После 100-й минуты от начала эксперимента все частицы и даже колодцы над ними заросли, и поверхность стала "плоской" [на самом деле грань (100) в идеале молекулярно шероховатая (Dvoryantseva et al., 1990)]. При этом в одной из точек, где сначала наблюдалась твердая частица, а затем колодец, появился холмик (рис. 2, снимки 16, 17). При ближайшем рассмотрении это оказался спиральный холмик на винтовой дислокации (рис. 2-18). Он заметно рос, а форма его оставалась несимметричной из-за надвигающихся с одной стороны основных ступеней. Этот холмик появился ровно на той координате, где ранее находилось включение (рис. 3). Важно отметить, что одновременно наблюдалось около 35 захваченных частиц близкого размера, однако, в идентичных условиях дислокация возникла только на одной частице. Возможное объяснение этому дано в разделе 2.3.

В данном эксперименте детально зарегистрирован процесс формирования дислокационного холмика на месте захвата твердой частицы. При этом процесс захвата сопровождался формированием зазора между примесной частицей и вмещающим кристаллом. Прежде чем объяснить механизм образования дислокации в таких условиях, рассмотрим другое явление, обнаруженное с помощью ACM – прорастание (наследование) дислокации через макрослои.

2.2. Прорастание дислокации через макрослои

Дислокация — это топологический дефект, она не может закончиться внутри кристалла, это означает, что дислокации должны наследоваться каждым последующим слоем и распространяться по кристаллу в направлении приблизительно перпендикулярном к фронту роста грани. Этот постулат подтверждается оптическими, рентгеновскими и другими методами изучения процессов роста и послеростовых особенностей (Klapper, 1991; Смольский, Руднева, 1993; Malkin et al., 1996; Bai et al., 2007; Klapper, 2010). Однако этот процесс никогда не наблюдался напрямую в наномасштабе.

На рис. 4 показан рост дислокационного холмика (отмечен стрелкой на рис. 4-1), изначально состоящего из 8 ступеней, высотой по 8 ангстрем каждая, что составляет в высоту 8 молекул диоксидина. В какой-то момент этот холмик полностью перекрывается крупной ступенью высотой 50 молекул. По сути холмика в этом месте поверхности теперь не наблюдается. Однако, вершина холмика, едва скрывшись под макроступенью, сразу же проявляется, словно проступает на внешней ее поверхности (рис. 4-4). Из нее "запускается" новый спиральный холмик (рис. 4, снимки 5–12). Измерение скоростей показало, что этот новый дислокационный холмик имеет преимущество в присоединении вещества по сравнению с собственными ступенями макроступени. Хотя и те и те ступени мономолекулярные, ступени "проросшего" холмика изогнутые и имеют множество изломов, присоединение вещества к которым является предпочтительным.

Таким образом, визуально процесс прорастания (наследования) дислокации кристаллическим слоями выглядит как возникновение на их внешней поверхности нового винтового холмика с мономолекулярными ступенями, появление которого снимает напряжение, возникшее в наросшем слое точно над осью нижнего холмика. И зная толщину слоя, которую таким образом "пронизала" дислокация, можно количественно оценить реальную энергию дислокации с минимальным для данной грани вектором Бюргерса. Согласно (Dvoryantseva et al., 1990), вдоль самой слабой линии в проекции на грани (010) диоксидина разрываются только четыре водородные связи. Зная энергию одной водородной связи (Thakuria, 2017), получаем значение чуть более 300 эВ для случая прорастания дислокации на рис. 4.



Рис. 7. 3D-реконструкция полости включения с частицей (по данным ACM). Ось винтовой дислокации представлена в виде трубки конечной ширины. Ниже черной срединной линии частица и полость смоделированы. Объем верхней (реальной) части частицы составляет 0.12 мкм³, объем реальной части полости (вместе с частицей) – 0.92 мкм³.

Fig. 7. 3D-reconstruction of the cavity of solid-fluid inclusion (according to AFM data). The axis of screw dislocation is presented as a tube of a finite width. Below the middle black line are modelled dimensions of the particle and the cavity. The volume of the real upper part of particle is $0.12 \,\mu\text{m}^3$, the volume of the real part of cavity (together with the particle) is $0.92 \,\mu\text{m}^3$.

Значение 300 эВ получено для молекулярного кристалла, растущего при комнатной температуре. Почти все природные кристаллы имеют связи более сильные, чем водородные и Ван-дер-Ваальсовы, соответственно даже простые дислокации будут иметь гораздо большую энергию. Так, для вюрцита ее значение составляет 4.70 эВ/Å (Belabbas et al., 2005). Температура также играет большую роль: при высоких ее значениях, только крупные напряжения релаксируются и вызывают возникновение дислокаций, а такие как в нашем эксперименте в релаксации не нуждаются. Запасенная таким образом в кристалле энергия может достигать немалых значений. Когда он выносится на дневной свет, перепад давлений и температур, вызывают в нем напряжения, равные по величине и противоположные по знаку тем, которые были сняты образованием дислокаций в процессе роста (Современная кристаллография, 1980). Высвобождение этой энергии может вызвать макроскопические деформации, и крупные кристаллы, несмотря на медленное извлечение и бережную транспортировку, неизбежно наполняются трещинами.

2.3. Образование дислокаций перед герметизацией полости включения

На рис. 2 видно, что количество инородных частиц велико, они почти одинаковые и захватываются кристаллом в одной и той же области почти в одно и то же время. Захват каждой из них должен вызывать напряжение структуры кристалла. Однако мы видим, что дислокация генерируется только на одной из частиц. Есть и другие исследования, которые показывают, что не каждая твердая примесь или жидкое включение генерирует свой собственный линейный дефект (Viti, Frezzotti, 2001; Johnson et al., 2004). Какие же факторы необходимы для образования дислокации на включении? Возможно, наш эксперимент сможет дать ответ на этот вопрос.

На рис. 5, который является увеличением рис. 2, видно, что первая дислокация над частицей появляется еще до того момента, когда колодец от нее полностью гермети-



Рис. 8. Сравнение нормальной скорости роста и ее флуктуаций в различных экспериментах по росту из раствора на наноуровне (по нашим данным). Флуктуации скорости в экспериментах с воздействием (вторая колонка) характеризуются нестабильностью и высокой амплитудой. Вопреки ожиданиям, эксперимент с внедрением частиц оказался ближе к случаям роста без какого-либо воздействия (первая колонка) – см. рис. 9. **Fig. 8.** Comparison of normal growth rate and its fluctuations in different experiments on nanoscale. Rate fluctuations in the experiments with impact are characterized by instability and high amplitude (second column). Contrary to expectations, fluctuations in the experiment with incorporation of impurities (see Fig. 9) turned out to be different – closer to cases of growth without any impact (second column).

зируется. Об этом свидетельствуют мономолекулярные замкнутые ступеньки, появившиеся в какой-то момент вокруг колодца (показаны стрелками на рис. 5). Они заметно распространяются за то время, пока мы их наблюдаем, и, несомненно, за такое короткое время винтовая ступень от одной дислокации не успела бы обойти такое большое отверстие даже один раз. Можно утверждать, что за эти круговые ступени ответственна дислокация Франка–Рида (ростовой аналог дислокационного источника Франка–Рида) (Frank, Read, 1950; Rimer et al., 2010; Choudhary et al., 2020), которая состоит, по меньшей мере, из двух дислокаций противоположного знака, которые могут располагаться на противоположных краях колодца. Вероятно, напряжение вокруг не-



Рис. 9. Эксперимент с захватом твердой частицы растущим кристаллом: средние тангенциальная (1) и нормальная скорости (2), среднее расстояние между ступенями (3). Флуктуации отложены вверх и вниз в каждой точке. Стрелками показаны моменты времени, когда происходят колебания параметров (объяснение в тексте). Каждая точка на графике является результатом обработки 600–900 значений скорости (выноска на графике 9-1).

Fig. 9. Experiment with a solid particle being captured by a growing crystal surface: average tangential (1) and normal rates (2), the average distance between the steps (3). Fluctuations are plotted up and down from each point. The arrows show the moments of time when overshoots of parameters happen (explained in the text). Each point on the graph is a result of processing of 600–900 rate values (call-out detail from the Fig. 9-1).

го превысило некое критическое значение еще до полной герметизации, что и вызвало сдвиги вдоль стенок колодца.

Таким образом, в нашем случае, холмик, возникший над частицей на рис. 2, это не результат возникновения дислокации при ее герметизации, а результат наследования уже имеющейся дислокации при полном накрывании ее макроступенью. Расчет энергии дислокации в этом случае с учетом толщины макроступени (200 молекул) дает значение 1300 эВ. Такая разница с похожей дислокацией (300 эВ), объясняется энергиями их первичных дислокаций: сложная энергетичная дислокация Франка–Рида соответственно генерировала дислокацию с большей энергией.

2.4. Механизм образования дислокации, генерированной включением

На основе наших экспериментальных данных можно попытаться дополнить описанный выше механизм. Во-первых, дислокации на включениях в кристалле могут возникать еще до их герметизации. Тем более, что сам факт герметизации полости ростовыми слоями вовсе не гарантия образования дислокации (рис. 6-1). Это доказал наш эксперимент, в котором процесс зарастания более 30 одинаковых отверстий в каждом случае должен был привести к "прогибу вниз нависающего выступа" и дальнейшему несовпадению плоских сеток. Во-вторых, возможно именно возникновение дислокаций до герметизации является гарантией того, что впоследствии будет обнаружена дислокация, берущая начало от инородного включения. Ведь в этом случае задача создания дислокации сводится к ее наследованию, а это произойдет всегда, ведь дислокация не может закончиться внутри кристалла.

Проясним еще один момент. После перекрытия источника Франка–Рида наверху макроступени возникает вовсе не дислокация Франка–Рида, а простая одиночная, закрученная по часовой стрелке (рис. 2-18). Процесс, когда из двух дислокаций при закрывании образуется одна с другим вектором Бюргера, хорошо описан в теории эпитаксиального роста. И макроступень в нашем эксперименте можно рассматривать как эпитаксиальный слой с точным соответствием решетки, которое нарушается только над колодцем. Пара гетерохиральных дислокаций, составляющих источник Франка-Рида, при закрывании не аннигилировала: мы видим результирующую дислокацию и, кроме того, для аннигиляции их дислокационные линии должны приблизиться друг к другу на расстояние в несколько единиц нанометров (Vegge, Jacobsen, 2022). В нашем эксперименте колодец диаметром 2.5 мкм и частица в нем являются ограничителями, блокирующими сближение дислокаций. Каждая из дислокаций, расположенных на таком расстоянии друг от друга, впоследствии могла бы работать как отдельная, и возникло бы два холмика. Но в эксперименте мы наблюдаем один, энергия которого почти в 4 раза больше, чем у аналогичной спирали. Это свидетельствует о том, что две дислокации не сработали независимо друг от друга, а вступили в реакцию. Суммарный вектор Бюргерса дислокаций, являющихся компонентами источника Франка-Рида, равен нулю, но аннигиляции, как мы знаем, не произошло. Значит можно предполагать участие в реакции дополнительных факторов, таких как краевые дислокации несоответствия, которые образовались на границе двух слоев: наросшего кристаллического слоя и колодца с раствором (Современная кристаллография, 1980). В результате на каждой стороне отверстия дислокация становится смешанной и приобретает Γ -образную форму (рис. 6-2). Эти сложные дислокации сливаются в одну на границе, подобно тому, как это описано для эпитаксиального роста пленок (Современная кристаллография, 1980). Зарастание источника Франка-Рида, состоящего более чем из двух дислокаций, будет происходить по тому же механизму.

Таким образом, по данным экспериментальных наблюдений можно предложить трехстадийный механизм формирования дислокации на примесной частице. Он заключается в релаксации напряжений вокруг примесной частицы путем формирования одной или нескольких дислокаций еще до ее герметизации на первой стадии, присоединения к ним краевых дислокаций в момент герметизации на второй стадии и появлением результирующей дислокации после герметизации включения на третьей стадии.

2.5. 3D-реконструкция включения в кристалле

По полученным ACM данным мы предлагаем 3D-реконструкцию включения (рис. 7). Внутри него видна захваченная частица, характеристики материала которой и особенности захвата привели к тому, что вокруг нее возникло пространство, в котором должен находиться раствор. Вся полость наклонена, поскольку ступени роста в эксперименте надвигались на частицу только с одной стороны. Полость, как и частица ниже средней линии (отмечена на рис. 7), были смоделированы нами исходя из условия, что если отверстие имеет диаметр 2 мкм, то и частица на одном из нижних уровней была также не меньше 2 мкм. Форма дна полости нам неизвестна, так как частица могла

выталкиваться фронтом роста в течение длительного времени. В этом случае частица экранирует часть диффузионного потока, поверхность под частицей теряет устойчивость, и тогда дно вряд ли будет иметь плоскую форму.

Достаточно давно с помощью ACM было доказано, что в ядре винтовой дислокации существуют полые каналы (De Yoreo et al., 1997). В нашем эксперименте полый канал не виден из-за масштаба сканирования, но на 3D-реконструкции он отмечен, ведь возникновение холмика доказано. На 3D-реконструкции не отражены предполагаемые дислокации несоответствия и Франка—Рида. Рис. 7 дает представление о том, как выглядят внутренние стенки полости с захваченной частицей. В природе только что захваченное включение с любым наполнением точно также не будет иметь четких стенок. И только после сотен лет выдержки в определенных P-T условиях стенки полости могут ограняться, проявляя свойство, характерное для природных кристаллов, когда полое включение приобретает форму отрицательного кристалла (Johnson et al., 2004; Chi et al., 2021).

2.6. Средние скорости роста и их флуктуации

Ранее в пяти различных экспериментах в наномасштабе нами были рассчитаны средняя нормальная скорость роста и ее флуктуации (рис. 8). Постоянство нормальной скорости и стремления ее флуктуаций к нулю, свидетельствующие о приближении системы к состоянию стационарного роста, не наблюдались ни в одном из этих экспериментов. Фактически мы считаем невозможным зарегистрировать абсолютный стационарный рост с помощью АСМ, так как сканирующий блок АСМ постоянно перемешивает пограничный диффузионный слой кристалла, препятствуя стабилизации градиента концентрации. Тем не менее, общие оценки сделать можно. Например, при взгляде на таблицу на рис. 8, становится ясно, что системы в ее левой колонке гораздо ближе к стационарному состоянию, чем системы со специальным воздействием, представленные в правой колонке. По крайней мере, характер флуктуаций в ней заметно отличается: они нестабильные, огромные по величине и иногда превосходят по значению саму скорость. Такое поведение, как известно, может указывать на активизацию процессов самоорганизации. Визуально, на АСМ-изображениях, они проявлялись в потере морфологической устойчивости, генерации волн кинематической плотности, одновременном росте и растворении на близких участках одной ступени и т.д. Сходные картины ожидались и в эксперименте с внедрением примесей.

Однако, вопреки ожиданиям, в этом эксперименте кинетические параметры, равно как и их флуктуации, показали довольно сдержанное поведение (рис. 9). Флуктуации, как и положено, представляли собой небольшое отклонение от основного значения. Отмечены небольшие колебания на всех трех графиках в одни и те же моменты времени, но они легко объяснимы. Так, на 40-й минуте эксперимента каскад из мелких ступеней затормозился на первой частице; около 80-й минуты первая макроступень достигла первого большого отверстия; на 110-й минуте загерметизировалось последнее отверстие; а после 130-й минуты начался быстрый рост на большом количестве ступеней высотой в одну молекулу. За возрастанием значений параметров в этих точках обязательно следовало возвращение к прежним значениям.

Таким образом, эксперимент с примесями выделяется среди всех остальных экспериментов со специальным воздействием и похож скорее на эксперименты простого роста без особых условий.

выводы

Наш эксперимент продемонстрировал все стадии процесса образования винтовой дислокации на захваченной частице. Полученные результаты дали возможность расширить существующее описание механизма возникновения дислокаций на включе-

ниях: образование одной или нескольких (скорее всего, пары) дислокаций в непосредственной близости от полости с частицей еще до ее герметизации, а также возможное присоединение к ним краевых нарушений в момент герметизации, гарантирует образование результирующей дислокации после закрывания полости. Сам по себе факт герметизации включения не вызывает возникновения винтовой дислокации. Возможно, именно тем, что не каждое включение вызывает критические напряжения еще до полного зарастания, объясняется парадоксально слабая дефектность ростовой поверхности при значительном количестве захваченных кристаллом твердых примесей. Кроме того, аналогичные эксперименты с использованием примесных частиц другого состава, а также специальной формы (шаров, кубов и др.) позволят очертить границы универсальности предложенного механизма.

В отличие от эксперимента с наноиндентированием (Пискунова, 2022), внедрение большого количества крупных твердых частиц, зарастающих с образованием просторной полости, не привело к усилению флуктуаций скорости роста. Флуктуации скорости в эксперименте с включением инородных частиц несущественны, и их поведение скорее сравнимо с экспериментами без всякого воздействия. Внедрение механических примесей не вызвало сильной дестабилизации кинетических параметров, но было отмечено монотонное увеличение как тангенциальной, так и нормальной скорости роста почти вдвое. Обнаруженное увеличение неудивительно, хотя раствор в ячейке АСМ истощался. Внедренные частицы инициируют винтовые дислокации, появление которых должно сопровождаться увеличением скорости, поскольку они являются мощным источником мономолекулярных ступеней. Такие закругленные ступени имеют множество изломов – входящих углов, которые наиболее предпочтительны для присоединения строительных единиц. Наш эксперимент показал, что одной простой дислокации с мономолекулярными ступенями на площади размером 50 × 50 мкм достаточно, чтобы тангенциальная и нормальная скорости увеличились почти в два раза в течение двух часов без пополнения вещества в растворе. Все это может дать большее представление о поверхностных процессах, протекающих при низком пересыщении на финальных стадиях роста природных кристаллов.

Автор искренне благодарит оператора ACM старшего инженера В.А. Радаева, инженера И.В. Соловьева, оператора СЭМ и ДФС-24 н.с. А.А Кряжева., а также с.н.с. П.П. Юхтанова за любезно предоставленные им образцы кварца. Работа выполнена на оборудовании ЦКП "Геонаука" ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К СТАТЬЕ

На основе ACM-изображений изготовлен видеофильм в формате MPEG, демонстрирующий рост поверхности диоксидина в пересыщенном растворе в присутствии твердых примесей. Ссылка на фильм: https://geo.komisc.ru/divisions/laboratory/experimental-mineralogy-laborato-ry?view=article&id=759:piskunova&catid=189:experimental-mineralogy-laboratory.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Авров Д.Д., Александрова О.А., Лебедев А.О., Мараева Е.В. Технология материалов микроэлектроники: методы разделения и очистки: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", **2020**. 204 с.

Пискунова Н.Н. Изучение процессов самоорганизации на поврежденной поверхности кристалла с помощью атомно-силовой микроскопии // ЗРМО. **2022**. Ч. 151. № 5. С. 112–127.

Смольский И.Л., Руднева Е.Б. Влияние морфологии растущих граней на ориентацию ростовых дислокаций в кристаллах KDP // Кристаллография. **1993**. Т. 38. Вып. 4. С. 248–256.

Современная кристаллография / Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н. Т. 3. М.: Наука, **1980.** 407 с.

Direct Observation of Growth Processes on the Crystal Surface Initiated by the Impurities Capturing

N. N. Piskunova*

Acad. Yushkin Institute of Geology, Komi Scientific Centre, Urals Branch RAS, Syktyvkar, Russia *e-mail: piskunova@geo.komisc.ru

The atomic force microscopy has allowed to register in experiments the development of a screw dislocation on surface of the growing dioxidine crystal triggered by input of tourmaline particles as solid impurities. For theoretical explanation of the process, there is proposed a three-stage mechanism assuming the (1) relaxation of stresses around the impurity particle through formation of one or more dislocations before its germetization at the first stage, then (2) additional formation of boundary dislocations in the moment of the particle been sealing by a growth layer at the second stage, and (3) appearance of the resulting dislocation after complete sealing of the impurity at the third stage. Thus, for the first time the phenomenon of dislocation propagating through growth layers was registered in nanoscale.

Keywords: atomic force microscopy, crystal growth from solution, impurities, screw dislocation

REFERENCES

Abbona F., Aquilano D. Morphology of crystals grown from solutions. In: Handbook of Crystal Growth, Eds. Dhanaraj G., Byrappa K., Prasad V., Dudley M. Springer: Heidelberg, **2010.** Vol. 1084. Ch. 3. P. 70.

Avrov D.D., Alexandrova O.A., Lebedev A.O., Maraeva E.V. Technology of microelectronic materials: methods of separation and purification: textbook. Saint Petersburg: Saint Petersburg State Electro-technical University, **2020**. 204 p. (*in Russian*).

Bai J., Park J.-S., Cheng Z., Curtin M., Adekore B., Carroll M., Lochtefeld A. Study of the defect elimination mechanisms in aspect ratio trapping Ge growth. Appl. Phys. Lett. **2007.** Vol. 90. N 10. P. 101902 (3).

Belabbas I., Belkhir M.A., Lee Y.H., Béré A., Ruterana P., Chen J., Nouet G. Atomic structure and energy of threading screw dislocations in wurtzite GaN. Phys. Stat. Sol. 2005. Vol. 2. N 7. P. 2492–2495.

Bisker-Leib V, Doherty M.F. Modeling crystal shape of polar organic materials: Applications to amino acids. Cryst. Growth Des. 2003. Vol. 3. N 2. P. 221–237.

Capellades G., Bonsu J.O., Myerson A.S. Impurity incorporation in solution crystallization: Diagnosis, prevention, and control. Cryst. Eng. Comm. 2022. Vol. 24. P. 1989–2001.

Chang Y.-R., Higashitarumizu N., Kawamoto H., Chu F.-H., Lee C.-J., Nishimura T., Xiang R., Chang W.-H., Maruyama S., Nagashio K. Atomic step induced screw dislocation driven spiral growth of SnS. Chem. Mater. 2021. Vol. 33. P. 186–194.

Chi G., Diamond L.W., Lu H., Lai J., Chu H. Common problems and pitfalls in fluid inclusion study: A Review and discussion. *Minerals.* **2021**. Vol. 11. N 7.

Choudhary M.K., Jain R., Rimer J.D. In situ imaging of two-dimensional surface growth reveals the prevalence and role of defects in zeolite crystallization. *Proc. Nation. Acad. Sci.* **2020.** Vol. 117. N 4. P. 28632–28639.

Davis K.J., Dove P.M., De Yoreo J.J. Resolving the control of magnesium on calcite growth: Thermodynamic and kinetic consequences of impurity incorporation for biomineral formation. *MRS Online Proceedings Library.* **2000**. Vol. 620. M. 951–957.

Davis K.J., Nealson K.H., Lüttge A. Calcite and dolomite dissolution rates in the context of microbe-mineral surface interactions. Geobiology. 2007. Vol. 5. N 2. P. 191–205.

Dudley M., Huang X.R., Huang W., Powell A., Wang S., Neudeck P., Skowronski M. The mechanism of micropipe nucleation at inclusions in silicon carbide. *Appl. Phys. Lett.* **1999**. Vol. 75. N 6. P. 784–786.

Dvoryantseva G.G., Lindeman S.V., Aleksanyan M.S., Struehkov Yu.T., Teten'ehuk K.P., Khabarova L.S., Elina A.S. Connection between the structure and the antibacterial activity of the N-oxides of quinoxalines, molecular structure of dioxidine and quinoxidine. *Pharm Chem J.* **1990.** Vol. 24. N 9. P. 672–677.

Elhadj S., Chernov A.A., De Yoreo J. Solvent-mediated repair and patterning of surfaces by AFM. *Nanotechnol.* **2008**. Vol. 19. P. 105304 (1–9).

Frank F.C., Read W.T. Multiplication processes for slow moving dislocations. Phys. Rev. 1950. Vol. 79. N 4. P. 722-723.

Hendley C., Fielding T., Lee A., Jones E.R., Ryan A.J., Armes S.P., Estroff L.A. Mechanistic insights into diblock copolymer nanoparticle–crystal interactions revealed via in situ atomic force microscopy. *J. Amer. Chem. Soc.* **2018**. Vol. 140. N 25. P. 7936–7945.

Johnson E., Levinsen M.T., Steenstrup S., Prokofjev S., Zhilin V., Dahmen U., Radetic T. One-dimensional random walk of nanosized liquid Pb inclusions on dislocations in Al. Phil. Mag. 2004. Vol. 84. N 25–26. P. 2663–2673.

Kamiya N., Kagia H., Tsunomoria F., Tsunob H., Notsu K. Effect of trace lanthanum ion on dissolution and crystal growth of calcium carbonate. J. Cryst. Growth. 2004. Vol. 267. P. 635–645.

Klapper H. X-ray Topography of organic crystals. In: Crystals: Growth, Properties and Applications. Ed. Karl N. Berlin: Springer, **1991.** Ch. 13. P. 109–162.

Klapper H. Generation and propagation of defects during crystal growth. In: *Handbook of Crystal Growth*. Eds. Dhanaraj G., Byrappa K., Prasad V., Dudley M. Heidelberg: Springer, **2010**. Vol. 1084. Ch. 4. P. 93–132.

Klapper H., Rudolph P. Defect generation and interaction during crystal growth. In: Handbook of Crystal Growth. Ed. P. Rudolph. Shenefield: Springer, **2015**. P. 1093–1141.

Land T.A., Martin T.L., Potapenko S., Palmore G.T., De Yoreo J.J. Recovery of surfaces from impurity poisoning during crystal growth. Nature. **1999**. Vol. 399. N 3. P. 442–445.

Lee-Thorp J.P., Shtukenberg A.G., Kohn R.V. Effect of step anisotropy on crystal growth inhibition by immobile impurity stoppers. *Cryst. Growth Des.* **2017**. Vol. 17. N 10. P. 5474–5487.

Lucréce H., Nicoud A., Myerson S. The influence of impurities and additives on crystallization. In: *Handbook of industrial crystallization*. Eds. Myerson A.S., Erdemir D., Lee A.Y. **2019**. Ch. 4. P. 115–135.

Lutjes N.R., Zhou S., Antoja-Lleonart J., Noheda B., Ocelík V. Spherulitic and rotational crystal growth of quartz thin films. Sci. Reports. 2021. Vol. 11. P. 14888.

Malkin A.J., Kuznetsov Yu.G., Ĝlantz W., McPherson A. Atomic force microscopy studies of surface morphology and growth kinetics in Thaumatin crystallization. *J. Phys. Chem.* **1996**. Vol. 100. N 28. P. 11736–11743.

Malkin A.J., Kuznetsov Yu.G., McPherson A. An in situ AFM investigation of catalase crystallization. Surface Sc. 1997. Vol. 393. N (1–3). P. 95–107.

McPherson A., Kuznetsov Y.G. Mechanisms, kinetics, impurities and defects: consequences in macromolecular crystallization. Acta Crystallogr. F Struct. Biol. Commun. 2014. Vol. 70. N 4. P. 384–403.

Modern Crystallography / Chernov A.A., Givargizov E.I., Bagdasarov H.S., Kuznetsov V.A., Demjanets L.N., Lobachev A.N. Vol. 3. Moscow: Nauka, **1980**. 407 p. (*in Russian*).

Nakada T., Sazaki G., Miyashita S., Durbin S.D., Komatsu H. Direct AFM observations of impurity effects on a lysozyme crystal. J. Cryst. Growth. **1999**. Vol. 196. P. 503–510.

Neuroth G., Klapper H. The generation of growth dislocations by inclusions and growth-face damages: An experimental study. Crystal Res. Technol. 2020. Vol. 55. N 2. P. 1900159 (5).

Piskunova N.N. Study of a self-organizing process at the damage surface of a crystal with atomic force microscopy. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2022**. Vol. 151. N 5. P. 112–127 (*in Russian*).

Poornachary S.K., Chow P.S., Tan R.B.H. Impurity effects on the growth of molecular crystals: Experiments and modeling. *Adv. Powder Technol.* **2008**. Vol. 19. P. 459–473.

Rimer J.D., An Z., Zhu Z., Lee M.H., Goldfarb D.S., Wesson J.A., Ward M.D. Crystal growth inhibitors for the prevention of L-cystine kidney stones through molecular design. *Science.* **2010.** Vol. 330. P. 337–341.

Ristic R.I., De Yoreo J.J., Chew C.M. Does impurity-induced step-bunching invalidate key assumptions of the Cabrera-Vermilyea model? *Cryst. Growth Des.* **2008**. Vol. 8. N 4. P. 1119–1122.

Rusli I.T., Schrader G.L., Larson M.A. Raman Spectroscopic Study of NaNO₃ solution system – solute clustering in supersaturated solutions. *J. Cryst. Growth.* **1989**. Vol. 97. N 2. P. 345–351.

Schram C.J., Beaudoin S.P., Taylor L.S. Impact of polymer conformation on the crystal growth inhibition of a poorly water-soluble drug in aqueous solution. Langmuir. 2015. Vol. 31. N 1. P. 171–179.

Smolskii I.L., Rudneva E.B. Influence of morphology of growing faces on orientation of growth dislocations in KDP crystals. Crystallography. **1993**. Vol. 38. N 4. P. 248–256. (*in Russian*).

Thakuria R. Hydrogen bonding in molecular crystals. In: Comprehensive supramolecular chemistry II. Ed. Atwood J.L. Oxford: Elsevier, **2017.** Ch. 7. P. 25–40

Thurmer K., Nie S. Formation of hexagonal and cubic ice during low-temperature growth. *Proc, Nation. Acad. Sci.* **2013**. Vol. 110. N 29. P. 11757–11762.

Urwin S.J., Levilain G., Marziano I., Merritt J.M., Houson I., Ter Horst J.H. A structured approach to cope with impurities during industrial crystallization development. Org. Process Res. Dev. 2020. Vol. 24. N 8. P. 1443–1456.

Vegge T., Jacobsen K.W. Atomistic simulations of dislocation processes in copper. *J. Phys. Condens. Matter.* **2002**. Vol. 14. N 11. P. 2929–2956.

Viti C., Frezzotti M.-L. Transmission electron microscopy applied to fluid inclusion investigations. *Lithos.* **2001**. Vol. 55. N 1–4. P. 125–138.

De Yoreo J.J., Land T.A., Lee J.D. Limits on surface vicinality and growth rate due to hollow dislocation cores on KDP {101}. *Phys. Rev. Lett.* **1997**. Vol. 78. N 23. P. 4462–4465.

Zareeipolgardani B., Piednoir A., Colombani J. Tuning biotic and abiotic calcite growth by stress. Cryst. Growth Des. 2019. Vol. 19. N 10. P. 5923–5928.

Zhong X., Shtukenberg A.G., Hueckel T., Kahr B., Ward M.D. Screw dislocation generation by inclusions in molecular crystals. Cryst. Growth Des. **2018**. Vol. 18. N 1. P. 318–323.

Zhong X., Shtukenberg A.G., Liu M., Olson I.A., Weck M., Ward M.D., Kahr B. Dislocation generation by microparticle inclusions. Cryst. Growth Des. 2019. Vol. 19. N 11. P. 6649–6655.