Академия наук СССР

ДЕКОРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Издательство Наука

Академия наук СССР
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова

539

ДЕКОРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

1965

Издательство «Наука»
Москва
1976

УДК 539. 25

Авторы:

Г. И. ДИСТЛЕР, В. П. ВЛАСОВ, Ю. М. ГЕРАСИМОВ,
С. А. КОБЗАРЕВА, Е. И. КОРТУКОВА, В. Н. ЛЕБЕДЕВА,
В. В. МОСКВИН, Л. А. ШЕНЯВСКАЯ

Декорирование поверхности твердых тел. М., «Наука», 1976, 112 с.

Книга посвящена декорированию поверхности твердых тел, позволяющему на разных уровнях разрешения визуализировать электрически активные элементы поверхности, включая точечные дефекты и их скопления, примесные центры, границы раздела, активные элементы геометрического рельефа. Подробно исследован механизм кристаллизации и его связь с реальной структурой кристаллов-подложек. На основе многочисленных картин декорирования поверхности различных диэлектрических и полупроводниковых кристаллов излагаются представления об электрически активной информационной структуре реальной поверхности кристаллов и граничных слоев, обусловливающей дальнодействующие эффекты — передачу структурной информации на большие расстояния. Впервые систематически обобщены картины декорирования, отражающие реальную структуру твердых тел и механизмы многих поверхностных процессов.

Издание предназначается научным сотрудникам и инженерам, занимающимся физикой и химией твердого тела, исследованием таких процессов, как абсорбция, кристаллизация, катализ, люминесценция, центры окраски и т. д.

Ил. 82, библиогр. 99 назв.

Ответственный редактор

кандидат физико-математических наук
Л. Д. КИСЛОВСКИЙ

Д $\frac{20805\text{-}452}{055(02)\text{-}76}$ 14-76

© Издательство «Наука», 1976 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Исследование реальной структуры поверхности твердых тел имеет важнейшее значение для понимания многих гетерогенных и объемных процессов. Центральной проблемой исследования поверхности твердых тел в настоящее время является природа активных элементов поверхности, определяющих механизм и кинетику соответствующих гетерогенных процессов.

Структура и свойства поверхности твердых тел могут быть исследованы различными методами, однако большинство этих методов имеют статистический характер и не являются топографическими, т. е. не позволяют сопоставлять определенные свойства поверхности с конкретными локальными активными местами, ответственными за эти свойства. Структура и свойства локальных активных элементов поверхности твердых тел могут быть изучены методами декорирования, являющимися топографическими методами, когда на активных элементах исследуемой поверхности проводят различные реакции избирательной кристаллизации декорирующих веществ.

Настоящая книга представляет собой итог многолетних исследований по декорированию поверхности твердых тел, проводившихся в лаборатории поверхностных процессов Института кристаллографии АН СССР. Эти исследования были посвящены, прежде всего, изучению активных центров поверхности, на которых избирательно протекают элементарные акты многих гетерогенных процессов, например таких, как адсорбция и зародышеобразование. Был подробно изучен электрический микро- и макрорельеф поверхности твердых тел, обусловливающий многие структурночувствительные свойства этих тел. По картинам декорирования на различных уровнях разрешения были визуализированы такие активные элементы поверхности кристаллов, как точечные дефекты, скопления точечных дефектов, участки поверхности, в том числе и элементы геометрического микрорельефа, с различными электрическими свойствами.

Большое значение в науке и технике имеют дальнодействующие эффекты, основанные на объемном характере поверхностных явлений, когда структурная (электрическая) информация передается через соответствующие твердые или жидкие граничные слои. Создание граничных слоев на поверхности твердых тел позволяет направленно изменять электрические свойства поверхности этих тел, дает возможность модифицировать подложки или затравки. Поэтому декорированию твердых тел с нанесенными граничными слоями было уделено особое внимание.

В методах декорирования основными источниками информации являются картины ранних стадий кристаллизации, полученные на уровне электронной или оптической микроскопии. Настоящая книга содержит большое число картин декорирования, полученных авторами книги, с

подробной интерпретацией той информации, которая следует из этих картин.

Интерпретация картин декорирования является по существу интерпретацией картин кристаллизации на разных стадиях и, следовательно, прежде всего крайне важна для установления соответствующих механизмов процессов кристаллизации. В данной книге процессы кристаллизации рассматриваются с позиции, основанной на том, что кристаллизация является матричным репликационным процессом, запрограммированным в электрически активной реальной (дефектной) структуре поверхности кристаллов-подложек или кристаллов-затравок. Однако существуют и другие подходы к объяснению механизма и кинетики кристаллизации, интенсивно развиваемые рядом отечественных и зарубежных ученых и изложенные во многих оригинальных работах, а также обзорах и книгах [1—7].

Некоторые представления, развиваемые нами в данной книге для объяснения полученного экспериментального материала, являются в настоящее время дискуссионными, и поэтому авторы будут благодарны тем читателям, которые пришлют свои замечания по изложенным вопросам.

ОСНОВЫ МЕТОДОВ ДЕКОРИРОВАНИЯ

В настоящее время решающее значение приобретают исследования реальной структуры поверхности твердых тел, изучение природы, свойств и пространственного распределения различных дефектов. Проведенные до последнего времени исследования, главным образом статистическими методами при усреднении результатов по поверхности образцов, не позволяют связывать различные гетерогенные процессы с конкретными локальными структурными дефектами. Только топографические исследования на элементарном или близком к нему уровне могут обеспечить установление такой связи. Электронная микроскопии является весьма эффективным методом для этой цели. Особенно эффективными являются методы декорирования, которые представляют собой способы выявления, визуализации активных элементов, определяющих различные свойства поверхности твердых тел.

Методы декорирования заключаются в том, что на исследуемой поверхности проводят кристаллизацию декорирующих веществ, например, при осаждении из раствора или при термическом испарении. Затем по картинам различных стадий кристаллизации (картинам декорирования) анализируют пространственное распределение и свойства активных элементов поверхности, на которых избирательно образовались декорирующие частицы различных размеров, формы и ориентации. В качестве декорирующих веществ используются металлы, диэлектрики и полупроводники, особенно часто золото, серебро, хлористое серебро, сернистый свинец и антрахинон. Для исследования активных элементов поверхности могут быть также использованы заряженные коллоидные частицы разных размеров и с различными электрическими свойствами.

Декорирование поверхности путем избирательного осаждения небольших количеств декорирующих веществ, доступных для наблюдения, осуществлялось уже сравнительно давно. Так, еще в 1935 г. Андраде и Мартиндэйл [8] на уровне оптической микроскопии исследовали микротрещины на поверхности стекла при катодном распылении серебра и золота. П. С. Вадило [9] предложил исследовать поверхность кристаллов по картинам кристаллизации путем сублимации на эти поверхности того или иного вещества. Пионером в области декорирования поверхности монокристаллов следует считать Г. Г. Леммлейна, который вместе со своими сотрудниками разработал известный метод «росы» [10], обеспечивающий наблюдение тонких деталей поверхности кристаллов благодаря конденсации на них паров воды. Микроскопические капельки воды, сконденсировавшиеся на поверхности монокристаллов, позволили выявить тонкие слои роста, фигуры травления, сверхтонкие спирали и другие элементы микрорельефа, знание которых весьма существенно для развития представлений о процессе роста кристаллов. В дальнейшем авторы заменили конденсацию паров воды конденсацией хлористого аммония, что привело к повышению разрешения метода [11].

Часто декорирование возникает и как непосредственное проявление самого процесса роста кристаллов. Такое «автодекорирование» наблюдалось Е. И. Гиваргизовым и Н. Н. Шефталем [12] при изучении механизма образования слоев германия из газовой фазы методом транспортных реакций. Достоинство этого метода заключается в том, что декорируется «свежая», растущая поверхность кристалла.

В последние годы интенсивно развивались электронно-микроскопические методы декорирования кристаллических поверхностей. Бассет [13] первый использовал ранние стадии кристаллизации золота для визуализации элементарных ступеней скола на поверхности кристаллов NaCl. Методика Бассета заключается в том, что на поверхности сколов кристаллов напыляется в вакууме небольшое количество золота, соответствующее средней толщине слоя порядка 5 Å. Бассет показал, что при такой технике декорирования образующиеся дискретные кристаллы золота выявляют элементарные ступени скола моноатомной высоты. Эта методика обеспечивает разрешение до атомных размеров в вертикальном направлении. Разрешение в горизонтальном направлении, обусловленное размерами декорирующих кристалликов золота, было порядка 60—100 Å. Бахман и Хайек [14], использовав для декорирования платину, получили разрешение в горизонтальной плоскости порядка 15—20 Å. Селла и Трилла [15] специально исследовали критические температуры, при которых возникает ориентация у декорирующих кристаллов некоторых металлов на поверхности кристаллов NaCl.

Дальнейшее развитие метод декорирования микрогеометрии поверхности кристаллов получил в многочисленных работах Бетге [16—18]. Бетге с сотрудниками наблюдал предпочтительное образование декорирующих частиц на разнообразных дислокационных спиралях роста и местах выхода краевых дислокаций. Он первый установил существенную разницу в картинах декорирования поверхности скола кристаллов NaCl, полученных раскалыванием образцов соответственно на воздухе и в вакууме. Бетге объяснил это различие тем, что при раскалывании на воздухе на поверхности кристаллов NaCl адсорбируется значительное количество водяных паров из атмосферы, растворяющих поверхностный слой кристаллов.

Л. С. Палатник и В. М. Косевич с сотрудниками [19] использовали метод декорирования для изучения форм роста поли- и монокристаллических слоев NaCl.

Интересные результаты были получены Г. С. Грицаенко и Н. Д. Самотоиным [20, 21] при исследовании поверхностей роста и скола глинистых минералов. Изучение ряда слоистых силикатов (каолинита, диккита, накрита и галлуазита) позволило выявить выходы на поверхность единичных слоев (~7 Å) и их пачек, наблюдать участки мозаичного строения с разной ориентировкой пакетов и пирамид роста, характеризующие скорости роста и взаимное расположение слоев для разных политипных модификаций.

В кратком обзоре невозможно охватить большое количество опубликованных за последние годы интересных и важных в практическом и теоретическом отношении работ по декорированию поверхности твердых тел. Эти работы достаточно подробно описаны как во многих оригинальных статьях (например, [22—27]), так и в книгах и обзорах, посвященных общим вопросам эпитаксии [28—33].

Исторически сложилось так, что декорирование использовалось прежде всего для визуализации геометрического рельефа поверхности твердых тел. Работы последних лет, в частности работы нашей лаборатории, показали, что такой гетерогенный процесс, как кристаллизация (на котором, главным образом, основаны методики декорирования), определяется в первую очередь электрическим микро- и макрорельефом поверхности кристаллов-подложек. Кристаллизацию следует рассматривать как частный случай широкого класса химических реакций вообще и особенно поверхностных реакций. На самых ранних стадиях осаждения компонентами соответствующих реакций кристаллизации (декорирования), с одной стороны, являются активные центры (преимущественно точечные дефекты) поверхности кристаллов-подложек и атомы, ионы и молекулы (или их комплексы) кристаллизующихся веществ — с другой. Такой под-

ход нам кажется вполне обоснованным, поскольку именно точечные дефекты представляют собой центры адсорбции, катализа, окраски, рекомбинации, захвата и т. п., т. е. являются компонентами различных гетерогенных и твердотельных реакций и электронных процессов.

Совокупность экспериментальных данных, полученных за последние годы в области поверхностных явлений, дает основание рассматривать большинство гетерогенных процессов как матричные репликационные процессы, запрограммированные в электрически активной информационной структуре реальных твердых тел. Следует подчеркнуть, что матричные принципы для объяснения многих объемных и поверхностных процессов, в том числе и процессов кристаллизации, были обсуждены в ряде работ Г. Зейферта [34]. Среди гетерогенных процессов целесообразно выделить кристаллизацию как некоторый модельный процесс, ибо кристаллизация на ранних стадиях поддается визуализации при наблюдении в электронном или оптическом микроскопе. Специфика гетерогенных реакций кристаллизации, по сравнению с «обычными» химическими реакциями, заключается в том, что реакции кристаллизации протекают не в свободном пространстве, а на некоторой граничной плоскости. Граничная плоскость представляет собой в общем случае некоторую область соприкосновения двух тел, из которых по меньшей мере одно должно быть твердым или жидким. Наиболее подробно изучены гетерогенные процессы, протекающие на поверхности монокристаллов, причем активные элементы поверхности во время реакций кристаллизации, как правило, фиксированы, что и приводит к естественному заключению, что кристаллизация является матричным процессом. На матрицах — поверхностях твердых тел — «записана» программа кристаллизации, включающая возникновение зародышей и их рост, повороты и миграцию образующихся на ранних стадиях осаждения микрокристаллов, возникновение ориентации у первоначально неориентированных микрокристаллов и образование сплошных тонких слоев.

Центральным вопросом процессов кристаллизации является природа активных центров и других активных элементов поверхности реальных кристаллов-подложек, ответственных за различные стадии кристаллизации. Установив природу активных элементов поверхности кристаллов-подложек и те стадии кристаллизации, которые они определяют, можно будет по картинам кристаллизации определять строение и свойства ранее неизвестных активных элементов поверхности. Для этого, прежде всего, необходимо определить некоторые общие закономерности гетерогенных реакций кристаллизации и особенно те конкретные активные элементы поверхности, которые наиболее важны для программы кристаллизации. Сам процесс кристаллизации является активной частью матричных репликационных процессов, поскольку при кристаллизации не только считываются те элементы программы, которые ранее (до реакции кристаллизации) были записаны на матрице, но могут существенно измениться и сами элементы программы (например, образуются новые активные центры, произойдет отравление имевшихся активных центров, возникнут граничные слои воды) и, следовательно, изменится количество и характер передаваемой при кристаллизации структурной информации, первоначально имевшейся на подложке.

Природа активности, реакционной способности твердых тел является еще в значительной мере дискуссионной. Во многих работах гетерогенные процессы вообще и процессы кристаллизации в частности рассматриваются в предположении бездефектной поверхности, являющейся выражением идеальной структуры кристаллов, ее симметрии, свойственных ей межатомных расстояний, валентных углов и характера химической связи. При переходе к реальным кристаллам возникают вопросы о природе дефектов, которые могут определять реакционную способность твердых тел, и о том, что представляют собой активные места поверхности (яв-

ляются ли они в первую очередь точечными дефектами, местами выхода дислокаций, примесными центрами, границами блоков и доменов, включениями или другими нарушениями идеальной структуры кристаллов). К реальной структуре следует отнести и сами поверхности кристаллов, как внешние, так и внутренние, на которых, кроме дефектов, аналогичных объемным, могут присутствовать и чисто поверхностные неоднородности: микро- и макроступени скола и роста, линии скольжения, адсорбированные газовые молекулы, в частности различным образом связанная вода и т. д. Важнейшими информационными элементами реальной структуры кристаллов, определяющими механизм и кинетику гетерогенных процессов, являются локальные отклонения от их основной атомной структуры, которые на молекулярном уровне закономерно отражают физические и физико-химические свойства соответствующей атомной структуры. К таким элементам в первую очередь относятся точечные дефекты различной электронной структуры. Поэтому визуализация точечных дефектов приобрела важнейшее значение для понимания многих гетерогенных и топохимических процессов.

Точечные дефекты как центры зародышеобразования. Зародышеобразование происходит избирательно на активных центрах поверхности твердых тел, преимущественно на точечных дефектах и их скоплениях. Картины декорирования на стадии образования частиц достаточно малых размеров представляют собой по существу микрофотографии распределения электрически активных точечных дефектов на поверхности кристаллов. Поскольку точечные дефекты определяют многие структурночувствительные свойства твердых тел (например, адсорбционные и электрофизические), картины декорирования являются, что весьма важно, одновременно и отражением этих свойств.

Плотность декорирующих частиц на поверхности кристаллов-подложек соответствует количеству тех активных центров, на которых избирательно происходит зародышеобразование и рост зародышей при данных условиях кристаллизации. Плотность декорирующих частиц поэтому соответствует плотности не всех существующих на поверхности активных центров, а только тех центров, которые участвовали в данной реакции декорирования. В случае монокристаллов эта плотность составляет, как правило, 10^{10}—$5 \cdot 10^{11}$ $см^{-2}$. На поверхности монокристаллов имеется совокупность и менее активных центров (также точечных дефектов), которые могут быть выявлены при соответствующем изменении условий декорирования, например при изменении пересыщения или при использовании других реакций кристаллизации.

В качестве наглядных примеров визуализации электрически активных точечных дефектов на поверхности монокристаллов на снимках приведены картины декорирования золотом поверхности скола синтетических кристаллов NaCl методом термического испарения, контрольных и облученных до декорирования рентгеновскими лучами (рис. 1 и 2) и гамма-квантами (рис. 3). Во всех облученных кристаллах возникли дополнительные точечные дефекты (в первом случае, как установлено спектральными измерениями, F-центры).

В реальных кристаллах, как следует из картин декорирования, существуют сложные активные центры, выявляющиеся на ранних стадиях кристаллизации в виде группировок (гантели, треугольники, квадраты, трапеции и другие правильные и неправильные геометрические фигуры) декорирующих частиц. Такие группировки могут быть ориентированы параллельно друг другу и при этом направлены по определенным кристаллографическим направлениям кристаллов-подложек (рис. 1, *а*) и могут быть неориентированы (рис. 2). Группировки состоят из декорирующих частиц, имеющих или одинаковые, или различные размеры и форму, в последнем случае проявляется разная электронная структура точеч-

ных дефектов, образующих сложные активные центры. Различные воздействия на кристаллы (облучение, деформация, термообработка и др.) приводят к изменению количества, пространственного распределения и структуры точечных дефектов и, в частности, к изменению строения и количества сложных активных центров (как это видно из сопоставления картин декорирования контрольных образцов NaCl и образцов, подвергнутых различным воздействиям (рис. 1—3, 8)).

Изменение пересыщения декорирующего вещества (при этом меняется движущая сила реакции кристаллизации, зависящая от концентрации исходных реагентов) приводит к тому, что в качестве компонентов реакции могут участвовать и другие сложные центры, так что зародышеобразование и рост декорирующих кристаллов будут избирательно протекать на разных активных центрах. При декорировании поверхности кристалла NaCl, облученного гамма-квантами, использовалась специальная заслонка (метод «клина»), экранирующая часть образца от испаряемых атомов и ионов, в результате чего на различных локальных участках поверхности кристалла-подложки имело место различное пересыщение осаждающегося вещества и декорирующие частицы образовались на разных сложных активных центрах. В данном случае при наиболее высоких пересыщениях образующиеся группировки декорирующих частиц (и, следовательно, наиболее активные в этих условиях сложные центры, которые они выявляют) имеют неправильную форму (рис. 3, *а*). При средних пересыщениях наиболее активными являются сложные центры в виде треугольников (декорирующие частицы имеют разные размеры), не имеющих предпочтительной ориентации (рис. 3, *б*), а при наименьшем пересыщении наиболее активные центры представляют собой гантели, также без предпочтительной азимутальной ориентации (рис. 3, *в*). Отметим, что на картинах декорирования, если использовать слишком большое пересыщение декорирующего вещества, сложные активные центры могут не выявляться в результате миграции и коалесценции декорирующих частиц.

Активные центры — точечные дефекты поверхности кристаллов — визуализируются не только при методе термического испарения декорирующих веществ, но и при других методах декорирования, например при химическом, когда избирательная кристаллизация на поверхности исследуемых кристаллов происходит в растворе в результате химической реакции. Химическое декорирование было, в частности, осуществлено при реакции распада комплексного соединения уксуснокислого свинца и тиомочевины. Эта реакция заканчивается образованием декорирующих микрокристаллов сернистого свинца, причем реакция является автокаталитической — после начала реакции пересыщение увеличивается во времени (при низких температурах растворов достаточно медленно), что позволяет на разных стадиях декорирования визуализировать различные по активности точечные дефекты. Было проведено химическое декорирование поверхности монокристалла кремния, выращенного по методу Чохральского и вырезанного параллельно оси роста ⟨112⟩. Декорирование имеет слоистый характер (рис. 4, *а*). Полосы декорирования, как следует из снимка, расположены перпендикулярно оси роста, т. е. слоистое распределение декорирующих кристаллов сернистого свинца соответствует установленному многими авторами слоистому распределению примесей. Кристаллы сернистого свинца на ранней стадии осаждения образуются на примесных центрах без какой-либо предпочтительной ориентации (рис. 4, *б*). При декорировании поверхности кремния выявляются наиболее активные слоистые участки поверхности, где возникли декорирующие кристаллы сернистого свинца, и менее активные участки, где почти не имеется декорирующих кристаллов (рис. 5, *а*). Плотность декорирующих кристаллов в наиболее активных участках поверхности кремния составляет $5 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$. Эти картины декорирования наблюдаются в начале химической реакции

кристаллизации при наименьшем пересыщении, из чего следует, что те точечные дефекты (активные центры), на которых образовались микрокристаллы сернистого свинца, обладают (для данной реакции декорирования) максимальной активностью. При увеличении пересыщения декорирующие кристаллы сернистого свинца возникают и на других участках поверхности кремния, которые были неактивны при меньших пересыщениях (рис. 5, *б*), и, следовательно, отражают наличие на поверхности кремния менее активных центров с плотностью, равной также $\sim 5 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$. Реакции химического декорирования позволяют, таким образом, как и при вакуумном декорировании, дифференцировать активные центры, отличающиеся друг от друга по своим химическим (электрическим) свойствам. В данной работе впервые показано, что зародышеобразование происходит не статистически, а избирательно на точечных дефектах.

Активные центры поверхности — точечные дефекты — можно также выявить с помощью другой реакции химического декорирования, а именно при осаждении закиси меди из водных растворов солей меди. Декорирующие частицы Cu_2O осаждаются на поверхности монокристалла кремния полосами, расположенными, как и при декорировании сернистым свинцом, перпендикулярно оси роста (рис. 6). Плотность декорирующих кристаллов составляет $6—7 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$, причем кристаллы Cu_2O образуются на начальной стадии осаждения без предпочтительной ориентации относительно поверхности кремния (рис. 6, *а*). Ориентация образовавшихся микрокристаллов Cu_2O начинается только на более поздней стадии осаждения (рис. 6, *б*) при более плотном заполнении поверхности, по-видимому, за счет поворотов микрокристаллов Cu_2O.

Для декорирования поверхности твердых тел, наряду с реакциями кристаллизации, весьма эффективно использование в качестве декорирующих агентов заряженных коллоидных частиц, которые избирательно осаждаются на электрически активных местах поверхности. (Этот метод декорирования можно сравнивать с проявлением скрытого электрофотографического изображения с помощью заряженных микрочастиц). Для декорирования на уровне электронной микроскопии используются коллоидные частицы размером порядка десятков, сотен и тысяч ангстрем. При декорировании монокристалла кремния (исследованного ранее методом химического декорирования) (ср. рис. 4 и 5) коллоидными частицами селенида свинца, полученными при разложении комплексного соединения уксуснокислого свинца с селеномочевиной, как и в случае химического декорирования выявляется слоистая электрически активная примесная структура (рис. 7, *а*). Плотность коллоидных частиц селенида свинца, осаждающихся на наиболее электрически активных местах поверхности кремния, составляет $5 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$, что указывает на избирательное взаимодействие коллоидных частиц с локальными активными примесными центрами. На краях некоторых активных полос образуются скопления коллоидных частиц, отражающие наличие у этих полос сложных электрических границ (рис. 7, *б*), что, очевидно, связано со скоплением в этих местах активных примесей.

В реальных кристаллах точечные дефекты, особенно атомы и ионы примеси, образуют при достаточно больших концентрациях, как правило, кроме сложных активных центров, различные скопления, которые на картинах декорирования имеют преимущественно «бахромчатую» (часто в виде непрерывной сетки) или сферическую структуру. Скопления такого рода наблюдаются при декорировании как рентгенизированных образцов NaCl (рис. 8), так и аддитивно окрашенных кристаллов (рис. 9). В скоплениях плотность декорирующих частиц достигает величины $5—8 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$, т. е. превышает более чем на порядок плотность декорирующих частиц на поверхности рентгенизированных образцов вне скоплений и плотность частиц на поверхности необлученных образцов NaCl. На гра-

ницах многих скоплений возникают декорирующие частицы большего размера, чем в самих скоплениях, что указывает на наличие у таких скоплений резких электрических границ. Скопления точечных дефектов, однако, не обязательно характеризуются резкими электрическими границами, часто границы скоплений имеют диффузный характер, как это, например, наблюдается в случае кристалла NaCl, выращенного с примесью $PbCl_2$ (рис. 10).

Существование в реальных кристаллах скоплений точечных дефектов (когда их общая концентрация достигает некоторой критической величины) является вообще правилом, а не исключением, так что реальные кристаллы следует рассматривать как сложные электрически микро- и макрогетерогенные системы, состоящие из областей с различной реальной (электрической) структурой. Свойства кристаллов в различных локальных участках могут поэтому сильно отличаться друг от друга.

В физике и химии твердого тела существенное значение имеют двойные электрические слои, возникающие на границах раздела. Декорирование щелочно-галоидных кристаллов, выращенных с примесями, позволило впервые визуализировать двойные электрические слои, возникающие на границах раздела двух твердых фаз (рис. 11). При декорировании кристаллов NaCl, выращенных с примесью $PbCl_2$, выявляются включения новой фазы, окруженные оболочками из декорирующих частиц золота (с высокой плотностью $1-5 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$), которые отражают наличие в этих местах двойных электрических слоев. Визуализация двойных электрических слоев, состоящих из заряженных точечных дефектов, в данном случае преимущественно ионов примеси, подтверждает избирательный характер зародышеобразования на точечных дефектах — электрически активных центрах поверхности кристаллов-подложек. При исследовании этих образцов в сканирующем электронном микроскопе (рис. 12, *б*) двойные электрические слои вокруг включений новой фазы не выявляются, из чего следует высокая эффективность именно методов декорирования (рис. 12, *а*) при исследовании электрического микрорельефа поверхности твердых тел на уровне точечных дефектов.

Декорирование щелочно-галоидных кристаллов, облученных или выращенных с примесью, позволило исследовать на элементарном уровне механизм образования новой фазы. Зародыши новой фазы во всех исследованных случаях возникли не в случайных местах, а исключительно в середине скоплений точечных дефектов. Зарождению новой фазы обычно предшествует увеличение в середине скоплений плотности точечных дефектов (рис. 13). В середине правого скопления плотность точечных дефектов составляет $2 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$, а на остальной части скопления только $8 \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$. Таким образом, новая фаза возникает именно тогда, когда в локальных, достаточно больших участках кристаллов возникает весьма высокое пересыщение точечных дефектов, в частности радиационных дефектов или ионов и атомов примеси. В ряде случаев скопления примеси, предшествующие образованию новой фазы, образуются на краевых дислокациях в виде облаков Котрелла, как это было установлено для системы $NaCl—PbCl_2$ (рис. 14). Частицы новой фазы имеют различную морфологию, характерную для данного кристалла и его «биографии», их размеры могут достигать нескольких микрон, и эти частицы, часто анизометричной формы, в некоторых случаях ориентированы по определенным кристаллографическим направлениям кристалла-матрицы (рис. 15).

До последнего времени априори принималось (и на этом были основаны многие теории зародышеобразования), что зародыши при кристаллизации образуются ориентированно относительно поверхности кристаллов-подложек. Однако, как уже говорилось ранее, когда удалось разделить начальную стадию образования микрокристаллов и следующую стадию, когда начинаются их повороты, миграция и коалесценция, то оказалось, что на ранней стадии осаждения микрокристаллы (и, естественно, заро-

дыши, из которых эти микрокристаллы выросли) расположены беспорядочно относительно поверхности кристаллов-подложек. В качестве примеров отсутствия ориентации у микрокристаллов на ранней стадии кристаллизации можно привести картины декорирования хлористым серебром поверхности монокристалла фтористого лития и триглицинсульфата (рис. 16), а также картину декорирования сернистым свинцом поверхности триглицинсульфата (рис. 17). На ранней стадии осаждения декорирующие кристаллы AgCl и PbS расположены беспорядочно относительно поверхности кристаллов-подложек. Плотность этих неориентированных микрокристаллов составляет $8 \cdot 10^{10}$ $см^{-2}$. Ориентация микрокристаллов начинается при увеличении средней толщины слоя на стадии поворотов, миграции и коалесценции, причем только тогда, когда размеры декорирующих кристаллов достигают некоторой критической величины.

На ранних стадиях декорирования между микрокристаллами образуются мостики из декорирующего вещества (рис. 17 и 18). Образование мостиков отражает существование в этих местах кристаллов-подложек некоторого особого электрически активного состояния. Между разноименно заряженными точечными дефектами напряженность возникающих электрических микрополей имеет максимальное значение, и под влиянием этих микрополей в кристаллах индуцируются линейные поляризационные микроструктуры. Эти поляризационные микроструктуры электрически более активны, чем соседние участки поверхности (и объема) кристаллов, однако электрически менее активны, чем сами точечные дефекты, поскольку точечные дефекты выявляются на более ранних стадиях декорирования. Линейные поляризационные микроструктуры, наряду с точечными дефектами, являются основными элементами программы кристаллизации. Поляризационные мостики и сопутствующие им электрические микрополя, направленные по определенным кристаллографическим направлениям кристаллов-подложек, обладают векториальными свойствами, и именно линейные поляризационные микроструктуры и микрополя, которые являются элементами сетчатой структуры реальных кристаллов, определяют ориентационные эффекты при различных гетерогенных процессах, в частности при кристаллизации.

Линейные мостики выявляются и при декорировании сложных активных центров. Это указывает на то, что в этих случаях сложные активные центры состоят из точечных дефектов разного знака заряда. Обнаружение в реальных кристаллах сложных активных центров, состоящих из точечных дефектов и линейных поляризационных мостиков, на которых на ранних стадиях декорирования избирательно происходит кристаллизация, позволяет объяснить возникновение декорирующих частиц различной формы, размеров и ориентации. Так, на сложных активных центрах-гантелях наиболее легко образуются прямоугольные частицы, ориентация которых соответствует направлению осей гантелей; на центрах-треугольниках возникают частицы треугольной формы, а на квадратных сложных центрах возникают квадратные частицы, ориентация которых отвечает ориентации этих центров, т. е. форма и ориентация сложных активных центров предопределяют морфологию и ориентацию образующихся на них декорирующих кристаллов. В частности, различную форму и ориентацию декорирующих кристаллов золота на ступенях скола поверхности NaCl (рис. 19) естественно объяснить существованием на ступенях и вблизи ступеней сложных активных центров различной структуры.

Таким образом, зародышеобразование (без ориентации зародышей) и начальная стадия роста зародышей программируются электрически активными точечными дефектами, так что картины декорирования на ранней стадии кристаллизации отражают микротопографию активных центров — точечных дефектов и их скоплений.

До сих пор в большинстве работ принималось беспорядочное расположение точечных дефектов в кристаллах. Поскольку зародышеобразование

и первичный рост зародышей происходят избирательно на точечных дефектах, то по картинам ранних стадий кристаллизации декорирующих веществ можно установить наличие или отсутствие упорядоченности в расположении точечных дефектов на поверхности исследуемых кристаллов. Для анализа картин декорирования весьма эффективен метод малоугловой дифракции электронов по Бассету — Келлеру. Например, картины декорирования золотом поверхности кристалла NaCl, находившегося, соответственно, при температуре 250 и 300° С (рис. 20, *б* и 21, *б*), и картины малоугловой дифракции электронов (рис. 20, *а* и 21, *а*) от декорирующих кристаллов золота отражают распределение точечных дефектов на поверхности NaCl при этих температурах. Однородный диффузный ореол (рис. 20, *а*) вокруг недифрагированного электронного пучка указывает на то, что частицы золота (и, соответственно, точечные дефекты) расположены в кристаллах NaCl не беспорядочно, а на некотором среднем, порядка 180 Å, расстоянии относительно друг друга. Наряду с ореолом на снимке имеются также четыре вытянутых достаточно резких максимума, отражающих упорядоченное расположение точечных дефектов вдоль кристаллографических направлений ⟨100⟩ и ⟨010⟩ NaCl со средней величиной периода 180 Å, т. е. в изученных кристаллах NaCl имеется своеобразная решетка точечных дефектов. В данном случае эта решетка довольно сильно искажена, ибо вытянутость рефлексов свидетельствует о разбросе величины периодов решетки. При нагревании кристалла хлористого натрия до 300° С и декорировании золотом при этой температуре (рис. 21, *а*) резкие рефлексы малоугловой дифракции электронов по-прежнему отражают упорядоченное расположение точечных дефектов по ⟨100⟩ и ⟨010⟩ NaCl. Величина периода в этих направлениях, однако, уменьшается и приобретает теперь среднее значение 120 Å. Увеличение резкости рефлексов указывает на более высокую степень совершенства решетки точечных дефектов. Диффузный ореол распадается на четыре размытие дужки, расположенные в центре резких рефлексов. Из этого следует, что точечные дефекты, ранее находившиеся вне решетки, при увеличении температуры кристаллов «встраиваются» в нее, причем это сопровождается как изменением периодов решетки, так и уменьшением их разброса. Точечные дефекты в кристаллах расположены, следовательно, двояким образом: одна часть дефектов образует решетку или решетки, а другая часть дефектов находится вне этой решетки на некоторых расстояниях друг от друга.

Роль электрического рельефа поверхности при кристаллизации. Методы декорирования позволяют выявить не только пространственное распределение активных центров — точечных дефектов, но также визуализировать различные элементы электрического микро- и макрорельефа поверхности твердых тел, включая электрически активные элементы геометрического рельефа. Электрический рельеф поверхности можно исследовать по картинам декорирования на более поздних стадиях осаждения — стадиях миграции и коалесценции декорирующих микрокристаллов и, кроме того, по картинам избирательного осаждения заряженных коллоидных частиц.

Решающую роль электрического рельефа поверхности твердых тел в гетерогенных процессах, в частности при кристаллизации, можно наглядно продемонстрировать на примере изучения поверхности модельных кристаллов — сегнетоэлектрика триглицинсульфата (ТГС) с известной доменной и, следовательно, электрической структурой. Декорирование объектов с известным электрическим рельефом поверхности позволяет устанавливать влияние различных элементов электрического рельефа поверхности кристаллов на механизм и кинетику кристаллизации, что дает основание затем визуализировать по картинам декорирования различные локальные элементы электрического рельефа твердых тел.

При конденсации хлористого серебра на поверхность скола кристаллов триглицинсульфата после завершения стадии зародышеобразования и *роста неориентированных микрокристаллов AgCl начинаются их повороты*, миграция и ориентированная коалесценция. Ориентация кристаллов AgCl, сопровождающаяся изменением морфологии образующихся кристаллов, происходит с существенно различной скоростью на доменах разного знака (рис. 22). На поверхности положительных доменов ТГС на ранней стадии осаждения небольшие декорирующие кристаллы AgCl расположены беспорядочно, тогда как на поверхности отрицательных доменов более крупные кристаллы приобрели весьма высокую степень ориентации относительно поверхности этих доменов. Существенное уменьшение плотности кристаллов AgCl на поверхности отрицательных доменов, по сравнению с плотностью на этих доменах на более ранней стадии кристаллизации, показывает, что коалесценция и рост микрокристаллов AgCl протекали здесь с весьма высокой скоростью. На поверхности положительных доменов *при аналогичной толщине слоя плотность кристаллов AgCl почти не* изменилась по сравнению с более ранними стадиями осаждения, т. е. миграция и коалесценция микрокристаллов AgCl на этих доменах практически еще не началась. При дальнейшем увеличении слоя AgCl на отрицательных доменах ТГС продолжается рост и ориентированная коалесценция кристаллов хлористого серебра, причем между кристаллами начинают возникать мостики из декорирующего вещества (рис. 23). На положительных доменах на этой стадии конденсации происходит укрупнение частиц AgCl и начало их ориентации.

Следует подчеркнуть, что в процессе роста и коалесценции кристаллы AgCl претерпевают ряд ориентационных изменений. Как уже отмечалось ранее, сначала наблюдается переход от беспорядка к упорядоченному расположению в результате поворотов, миграции и слияния кристаллов AgCl. *На поверхности отрицательных доменов кристаллы AgCl в процессе* ориентации приобретают игольчатую форму и образуют сетчатую структуру (рис. 24). На поверхности положительных доменов кристаллы AgCl ориентируются сначала с азимутальным поворотом на ~30° относительно кристаллов, расположенных ориентированно на поверхности отрицательных доменов, т. е. на поверхности ТГС возникают кристаллы AgCl в двух азимутальных ориентациях (рис. 24, 25). С увеличением толщины слоя происходит переориентация кристаллов AgCl на положительных доменах. Электронограмма показывает две системы рефлексов, расположенных под углом 30° друг к другу. Эта переориентация кристаллов AgCl происходит постепенно, так что на электронограмме наблюдаются дужки между системами рефлексов (рис. 25, *а*). Переориентация завершается образованием на положительных доменах сетчатой структуры, ориентированной *аналогично сетчатой структуре, ранее возникшей на отрицательных доменах* (рис. 25, *б*).

В исследованных кристаллах ТГС, очевидно, сосуществуют две сетчатые структуры, представляющие собой совокупность поляризационных мостиков между противоположно заряженными точечными дефектами и их скоплениями. Эти сетчатые структуры различаются между собой по ориентациям напряженности электрических микрополей и по ориентации и электрическим свойствам линейных поляризационных мостиков. На отрицательных доменах имеется сетчатая структура, являющаяся в данных условиях кристаллизации более активной, чем другая сетчатая структура, которая программирует ориентацию кристаллов AgCl на положительных доменах на начальной стадии осаждения. Кристаллы AgCl взаимодействуют сначала с одной и только потом, по мере роста, с другой сетчатой структурой. В результате, благодаря воздействию ориентированных электрических микрополей, происходят повороты и направленная миграция кристаллов AgCl вдоль линейных элементов электрически активной сетчатой структуры ТГС.

Картины декорирования доменной структуры ТГС могут быть получены с чрезвычайно высоким контрастом (рис. 26), который обусловлен тем, что на поверхности отрицательных доменов на этой стадии осаждения образуется сплошная монокристальная пленка AgCl с весьма высокой степенью ориентации, а на поверхности положительных доменов все еще имеются дискретные кристаллы хлористого серебра. Затем начинается образование монокристальной пленки и на поверхности положительных доменов (рис. 27).

Из полученных картин декорирования, таким образом, следует, что скорость ориентированной коалесценции декорирующих микрокристаллов определяется в первую очередь электрическими свойствами локальных участков поверхности кристаллов-подложек. Картины декорирования на стадии коалесценции позволяют выявлять тонкие детали электрического рельефа поверхности ТГС, в частности различные электрические неоднородности доменной структуры. Например, положительный домен имеет электрически гетерогенное строение, а в отрицательном домене, на поверхности которого образовалась монокристаллическая пленка AgCl, возникли зародыши положительных доменов (рис. 28).

Влияние электрических свойств поверхности ТГС на кристаллизацию AgCl проявляется не только на гладких участках, но также и на элементах геометрического рельефа, например на ступенях скола, которые, как правило, являются электрически активными. При этом выявляется различный характер кристаллизации AgCl на ступенях скола, пересекающих домены разного знака (рис. 29, 30). Различная электрическая активность разных ступеней проявляется в том, что хлористое серебро осаждается на локальных участках ступеней в большей или меньшей степени, чем на соседних гладких участках поверхности ТГС. В первом случае ступень выглядит более темной, а во втором — более светлой, чем соседние гладкие участки доменов. Так, ступень, обозначенная цифрой *1* (рис. 29), четко видна в виде черной линии на поверхности положительного домена, т. е. на этом участке ступени образовалось больше кристаллов AgCl, чем на соседних гладких участках положительного домена. Данная ступень, однако, практически неразличима на поверхности отрицательных доменов, которые она пересекает, что указывает на примерно одинаковое количество кристаллов хлористого серебра на этих участках ступени и на соседних гладких участках отрицательных доменов. На ступени, обозначенной цифрой *2*, кристаллизация AgCl происходила в меньшей степени, чем на гладких участках доменов обоих знаков, которые она пересекает, и поэтому вся ступень на снимке выглядит белой. Ступень *3* покрыта большим количеством AgCl, чем поверхность положительного домена, и меньшим количеством, чем поверхность отрицательного домена. Ступени *4* и *5* четко заметны на поверхности положительного домена, где они выглядят черными и почти сливаются с поверхностью отрицательных доменов. Можно привести и другие примеры декорирования элементов геометрического рельефа поверхности ТГС (рис. 30), различающихся по электрическим свойствам.

Избирательный характер декорирования разных ступеней скола (и их различных локальных участков) поверхности ТГС, как и ступеней скола других кристаллов, следует объяснить тем, что разные ступени и их локальные участки имеют различные электрические свойства. Кроме того, электрические свойства ступеней скола, как и других ступеней (роста, испарения), обычно отличаются от электрических свойств соседних участков поверхности кристаллов, через которые проходят данные ступени. Наибольшая скорость кристаллизации имеет место на тех участках поверхности — безразлично, ступени это или гладкие участки,— электрические свойства которых способствуют данной реакции кристаллизации, т. е. именно электрический, а не геометрический рельеф поверхности кристаллов играет решающую роль при кристаллизации. Это имеет место как на

стадии зародышеобразования, которую программируют электрически активные точечные дефекты, так и на стадии роста и ориентированной коалесценции декорирующих микрокристаллов, запрограммированной электрическими свойствами локальных микроучастков поверхности кристаллов-подложек.

Декорирование хлористым серебром, которое на стадии роста и коалесценции микрокристаллов исключительно чувствительно к электрическому рельефу поверхности кристаллов-подложек, можно использовать для *визуализации электрического рельефа поверхности различных кристаллов.*

При декорировании монокристаллов LiF рост и коалесценция декорирующих частиц AgCl происходит с высокой скоростью только на некоторых локальных микроучастках поверхности (с весьма нечеткими границами) (рис. 31, *а*), в то время как на других микроучастках образуются более мелкие кристаллы AgCl. Декорирующие кристаллы AgCl, возникшие на различных участках поверхности, отличаются друг от друга (на этой стадии осаждения) не только своими размерами, но и наличием или отсутствием ориентации. Более крупные кристаллы AgCl ориентированы по (100) относительно поверхности подложки, а более мелкие расположены беспорядочно (рис. 31, *б*). По аналогии с картинами декорирования хлористым серебром кристаллов триглицинсульфата, где электрические свойства локальных участков поверхности определяют скорость роста и ориентированной коалесценции декорирующих кристаллов AgCl (т. е. степень их ориентации), можно сделать заключение, что реальные монокристаллы LiF состоят из положительно и отрицательно заряженных участков, электрические свойства которых (когда эти кристаллы используются в качестве подложек) определяют (программируют) механизм и кинетику ориентированной кристаллизации декорирующих веществ.

Избирательная кристаллизация хлористого серебра на поверхности кристаллов NaCl также приводит к выявлению участков, различающихся *по морфологии и ориентации декорирующих кристаллов* AgCl (*рис.* 32), т. е., соответственно, по своим электрическим свойствам. Электрическая гетерогенность кристаллов NaCl проявляется в том, что на одних участках поверхности этих кристаллов образуются анизометричные кристаллы AgCl с достаточно высокой степенью ориентации относительно поверхности NaCl, а на других участках декорирующие кристаллы имеют форму, близкую к сферической, и расположены беспорядочно.

При декорировании кристаллов со специально созданным гетерогенным *электрическим рельефом рост и коалесценция декорирующих микро*кристаллов происходят различным образом на различных элементах электрического рельефа. Так, при декорировании серебром кристалла NaCl, выращенного с примесью $PbCl_2$, выявляются анизометричные включения новой фазы (рис. 33). Каждое включение окружено оболочкой из декорирующих частиц серебра, которая отражает существование двойных элекрических слоев на границе двух твердых фаз и имеет сложное строение[1]. Из картин декорирования следует, что ориентация кристаллов серебра, *а также их размеры и форма, существенно зависят от элементов* электрического рельефа поверхности кристаллов. На поверхности имеются участки, где с высокой скоростью происходит рост и ориентированная коалесценция декорирующих кристаллов, и участки, где эти процессы практически еще не начались. Электрическая гетерогенность данных кристаллов, очевидно, связана с неравномерным распределением ионов примеси, так как электрически активные примеси, будучи распределены неравномерно в объеме кристаллов, могут существенно изменять электрические свойства локальных участков поверхности и тем самым влиять на характер кристаллизации декорирующих веществ.

[1] Декорирование серебром позволяет выявлять более тонкие детали структуры двойных электрических слоев, чем декорирование золотом.

На ранних стадиях кристаллизации миграция микрокристаллов, приводящая к их ориентированной коалесценции, протекает, как правило, с наибольшей скоростью на отрицательно заряженных участках поверхности кристаллов-подложек. Это можно объяснить тем, что на отрицательно заряженных участках поверхности в первую очередь физически адсорбируются тонкие слои воды. Адсорбированные слои воды играют роль «смазки», облегчая повороты и миграцию декорирующих микрокристаллов.

Элементы геометрического рельефа поверхности являются одновременно и элементами электрического рельефа поверхности кристаллов. Геометрический рельеф включает, в частности, ступени скола и ступеньки на местах выхода винтовых и краевых дислокаций. При декорировании поверхности кристаллов, как правило, выявляется сложная электрическая структура микрогеометрии поверхности. Прежде всего, ступени скола отличаются друг от друга тем, что на одних ступенях имеет место избирательная кристаллизация декорирующих веществ (рис. 34, *а*), а на других ступенях декорирующие кристаллы практически не образуются (рис. 34, *б*, 35). На тех ступенях, где происходит кристаллизация, почти всегда выявляются локальные участки без декорирующих частиц, а декорированные участки ступеней отличаются друг от друга по плотности, размерам, форме и ориентации декорирующих микрокристаллов. Расстояния между декорирующими кристаллами на разных участках ступеней меняются от десятков до сотен и тысяч ангстрем. Ступени скола часто отличаются большей электрической неоднородностью по сравнению с гладкими участками поверхности, на это указывает более широкий разброс по размерам декорирующих кристаллов, образовавшихся на ступенях.

Около ступеней скола почти всегда наблюдаются «мертвые зоны», т. е. такие области поверхности, где на начальных стадиях кристаллизации не происходит образования декорирующих частиц. Ширина этих зон весьма велика и может достигать нескольких микрон. «Мертвые зоны» имеют как размытые, так и резкие границы. На границах «мертвых зон» возникают либо более крупные, либо более мелкие, чем на гладких участках поверхности скола, декорирующие частицы, либо образуются частицы таких же размеров, но с другой плотностью. Наблюдаются случаи, когда форма границы «мертвой зоны» повторяет форму соответствующей ступени скола, которую она окружает (рис. 35). Особые электрические свойства «мертвых зон», их исключительно малая активность относительно соответствующих реакций декорирования, четко проявляются на этом снимке, поскольку на остальной, более активной поверхности скола уже образовалась сплошная монокристаллическая пленка хлористого серебра. Данная «мертвая зона» окружает ступень, на которой не возникли декорирующие частицы, т. е. которая сама является электрически неактивной. Малую активность «мертвых зон», возникающих около ступеней скола, можно объяснить тем, что эти зоны являются в значительной степени электрически нейтральными. Поэтому атомы, ионы или молекулы осаждающихся веществ мигрируют, не задерживаясь на поверхности этих зон, к более электрически активным участкам поверхности, где и происходит кристаллизация.

Наблюдаются случаи, когда только ступени скола и только некоторые локальные участки поверхности (на рис. 36 это участки поверхности, где находятся частицы новой фазы и электрические двойные слои вокруг частиц) являются более электрически активными элементами поверхности и на ранних стадиях осаждения именно на этих участках избирательно происходит ориентированная кристаллизация декорирующих веществ.

Таким образом, элементы геометрического рельефа поверхности кристаллов являются активными местами только тогда, когда они обладают определенными (оптимальными для данной реакции кристаллизации) электрическими характеристиками, т. е. геометрический рельеф поверхности проявляется в гетерогенных процессах, таких, как кристаллизация, только благодаря сопутствующему ему электрическому рельефу.

1965

Некоторые картины декорирования поверхности скола кристаллов NaCl наглядно демонстрируют тот случай, когда элементы геометрического рельефа поверхности кристаллов являются наиболее электрически активными (рис. 37—39). Следует подчеркнуть, что ступени в местах выхода винтовых и краевых дислокаций электрически весьма неоднородны. Эта неоднородность проявляется в различной морфологии и ориентации декорирующих кристаллов.

Электрически активные ступени на поверхности кристаллов являются частным случаем различного рода электрических границ, существующих на поверхности (и в объеме) реальных кристаллов. Примером границ с особыми электрическими свойствами являются стенки доменов на поверхности скола ТГС (рис. 40). Одни стенки между доменами разного знака декорируются более крупными частицами серебра, чем соседние гладкие участки доменов, т. е. являются более электрически активными. Другие стенки доменов не декорируются (эти границы, следовательно, не являются электрически активными), и выявление доменов в этом случае достигается только за счет разной плотности декорирующих частиц на гладких участках поверхности по обеим сторонам доменных стенок. Различный характер декорирования доменных стенок, ограничивающих один и тот же домен с разных сторон, указывает на их различные электрические свойства. Электрически активные стенки имеют гетерогенное строение, что проявляется в различных размерах и разной линейной плотности декорирующих частиц на их локальных участках. В тех случаях, когда доменные стенки сильно заряжены (что, очевидно, связано со скоплениями примеси), они декорируются наиболее крупными частицами. Так, доменная стенка на поверхности скола ТГС (рис. 40, *б*) декорирована частицами серебра, размеры которых по крайней мере на порядок больше декорирующих частиц на гладкой поверхности домена.

При декорировании многих скоплений точечных дефектов также часто выявляются электрические границы, на которых, как правило, образуются наиболее крупные декорирующие частицы (рис. 8*а*, 9*а*), что, как и в случае заряженных доменных стенок ТГС, естественно объяснить повышенной плотностью заряженных точечных дефектов на границах этих скоплений.

Электрический рельеф поверхности твердых тел может быть также исследован методами декорирования, основанными на избирательном осаждении заряженных коллоидных частиц[1]. Избирательность взаимодействия коллоидных частиц с различными электрически активными локальными участками поверхности твердых тел зависит от размера коллоидных частиц, знака и величины их заряда, а также от электрических свойств самих локальных участков поверхности. Коллоидные частицы весьма больших размеров будут взаимодействовать не с дискретными активными центрами, а с микроучастками поверхности, электрические свойства которых усреднены. Декорирование коллоидными частицами, имеющими размеры порядка долей микрона, позволяет проводить наблюдение картин декорирования как в электронном, так и в оптическом микроскопе (что важно для сопоставления результатов, полученных на разных уровнях разрешения).

Декорирование заряженными частицами полистирольного латекса позволило на уровне электронной и оптической микроскопии визуализировать, благодаря различным размерам образующихся агрегатов коллоидных частиц и их разной плотности осаждения, доменную структуру поверхности триглицинсульфата (рис. 41) и электрически гетерогенную поверхность кристаллов кварца (рис. 42) и кремния (рис. 43).

При декорировании положительно заряженным латексом монокристал-

[1] Ранее была описана (с. 10) возможность декорирования активных центров с помощью коллоидных частиц селенида свинца.

лов кремния, на поверхности которых имелись электрические микронеоднородности, картины декорирования на уровне оптической микроскопии были сопоставлены с результатами измерений поверхностной проводимости, проведенными зондовым методом (рис. 44, *а*, *б*). Максимальная плотность частиц латекса соответствует наибольшим градиентам удельного сопротивления кристалла кремния, т. е. избирательность осаждения частиц латекса отражает электрические свойства локальных участков поверхности кремния. Декорирование на электронно-микроскопическом уровне образца кремния, содержащего p—n-переход (рис. 44, *в*), показывает, что частицы отрицательно заряженного латекса избирательно осаждаются на границе p—n-перехода. На участках поверхности, разделенных этой границей, т. е., соответственно, в p- и n-областях поверхности наблюдается различная плотность частиц латекса, что показывает их различные электрические свойства.

Методы декорирования позволяют также визуализировать быстропротекающие поверхностные электрические процессы. В качестве примера можно привести декорирование закаленных кристаллов NaCl, когда конденсация золота проводилась в момент раскалывания кристаллов (рис. 45—49). При таком декорировании впервые были визуализированы волны, которые начинаются преимущественно на ступенях скола, причем именно на таких ступенях, которые наиболее электрически активны и поэтому наиболее интенсивно декорируются золотом (рис. 45, 49). Процесс распространения волн заканчивается образованием характерных черных нитей, резко выделяющихся на снимках, благодаря исключительно высокому контрасту, возникающему вследствие большого количества осажденного в этих местах золота (рис. 46). Наблюдаемые волны и нити по своим свойствам соответствуют микропробоям, так как, во-первых, их распространение имеет двухстадийный характер (стадию формирования волн и стадию образования нитей), во-вторых, распространяются преимущественно по определенным кристаллографическим направлениям и, в-третьих, возникают на границах напряженных мест — ступенях скола. На поверхности исследованных кристаллов NaCl выявляются волны, которые или отталкиваются друг от друга, когда имеют одинаковый знак заряда (установленный по степени коалесценции частиц золота) (рис. 48), или притягиваются друг к другу, если они имеют противоположные знаки заряда (рис. 47, *а*). Обнаруженные декорированием волны свидетельствуют о возникновении в локальных местах поверхности скола поляризационных структур, которые индуцируются локальными электрическими полями высокой напряженности, возникающими при раскалывании кристаллов. Эти поляризационные структуры, в отличие от линейных поляризационных структур, возникающих между противоположно заряженными точечными дефектами, нестабильны во времени, исчезают через несколько секунд после скола, что связано с исчезновением вызывающих их электрических полей.

Весьма интересен электрический макрорельеф поверхности кристаллов, который визуализируется при декорировании на уровне оптической микроскопии. Для этой цели весьма эффективен метод декорирования антрахиноном, основанный на различной ориентации игольчатых кристаллов антрахинона на электрически различных макроучастках поверхности кристаллов.

При декорировании антрахиноном поверхности модельных кристаллов триглицинсульфата игольчатые кристаллы антрахинона размером 20—80 мкм образуют одноосную текстуру на положительных и трехосную (и/или двуосную) текстуру на отрицательных доменах (рис. 50). Частичное несовпадение доменной структуры, визуализированной последовательно травлением и декорированием, обусловлено смещением доменных границ в результате «теплового удара» во время декорирования. Оси текстур кристаллов антрахинона направлены по определенным кристаллографиче-

ским направлениям кристаллов ТГС и отражают те направления в реальных кристаллах ТГС, которые являются наиболее электрически активными (очевидно, благодаря анизотропному вхождению примесей).

На картинах декорирования антрахиноном кристаллов NaCl (рис. 51) видно, что поверхность этих кристаллов состоит из локальных областей, где антрахинон кристаллизуется, соответственно, в виде одноосной и двуосной текстур. Образующиеся одноосные и двуосные текстуры кристаллов антрахинона близки к текстурам, возникающим на положительных и отрицательных доменах ТГС, что позволяет сделать заключение, что на реальной поверхности кристаллов NaCl имеются положительно и отрицательно заряженные участки. Правильность идентификации участков, в которых имеет место различное декорирование антрахиноном, как участков с различной электрической структурой, подтверждается преломлением ступеней скола, пересекающих границы этих участков (рис. 52, *а*). (Преломление ступеней скола наблюдается на границах доменов разного знака на поверхности сегнетоэлектриков и на границе p—n-переходов на поверхности монокристаллов полупроводников, т. е. происходит на «электрических границах».)

Декорирование антрахиноном позволяет также дифференцировать области поверхности кристаллов, имеющие один и тот же знак заряда, но различающиеся по его величине (рис. 52, *б*). На поверхности данного образца NaCl кристаллы антрахинона образовали исключительно двуосные текстуры, т. е. вся поверхность заряжена отрицательно. Однако локальные макрообласти поверхности отличаются друг от друга по размерам и плотности декорирующих кристаллов антрахинона. Поскольку кристаллизация, как правило, протекает с более высокой скоростью на более отрицательно заряженных участках поверхности кристаллов-подложек, где в первую очередь образуются тонкие пленки воды, участки с кристаллами антрахинона, имеющими наибольшие размеры, следует считать более отрицательно заряженными, чем участки, где образовались кристаллы антрахинона меньших размеров.

При декорировании антрахиноном поверхности слюды (мусковита) (рис. 53) выявляются области, где кристаллы антрахинона образуют различные (одноосные и трехосные) текстуры, т. е. на поверхности слюды, как и на поверхности NaCl, существует некоторая электростатическая мозаика из положительно и отрицательно заряженных областей. На положительных областях, которые занимают существенно бóльшую часть поверхности слюды, кристаллы антрахинона повернуты относительно друг друга на 120°. Ориентация кристаллов антрахинона в этих областях отражает направления наибольшей электрической активности, связанные с реальной структурой кристаллов слюды, характеризующейся различной электрической анизотропией локальных участков поверхности.

Различная электрическая активность разных кристаллографических направлений существует, очевидно, у большинства реальных кристаллов. Например, при декорировании антрахиноном кристаллов ТГС, выращенных с примесью хрома, на поверхности выявляются области двух видов (рис. 54). В обоих видах областей декорирующие кристаллы антрахинона образуют исключительно одноосные текстуры. Разница между областями заключается только в различной ориентации осей текстур кристаллов антрахинона, которые направлены, соответственно, по ⟨001⟩ и ⟨10$\bar{1}$⟩ ТГС. Обнаруженные области по морфологии и ориентации аналогичны доменам ТГС, выявляемым различными методами. На границах этих областей, как и на границах «обычных» отрицательных и положительных доменов ТГС, выявляются вследствие большей плотности декорирующих кристаллов пристенные участки, обладающие особыми электрическими свойствами. Визуализированные области обоих типов имеют положительные знаки заряда и отличаются друг от друга только по электрической активности различных кристаллографических направлений, что следует из различной ориентации игольчатых кристаллов антрахинона. Возникновение в кристаллах ТГС

доменов одного знака, различающихся по электрической активности разных кристаллографических направлений, можно объяснить анизотропным распределением электрически активных примесей, в данном случае хрома.

Декорирование антрахиноном на уровне оптической микроскопии позволяет исследовать электрическую структуру зеркальных сколов различных монокристаллов. Зеркальные участки сколов кристаллов LiF по (100) (рис. 55) имеют преимущественно противоположные знаки заряда (как это следует из образования, соответственно, одноосных и двуосных текстур кристаллов антрахинона), хотя имеются и участки с одинаковым знаком заряда, но отличающиеся по величине, что следует из разной морфологии и плотности (при одинаковой ориентации) кристаллов антрахинона на этих участках. Зеркальные участки скола кристаллов CaF_2 по (111) имеют одинаковые знаки заряда (либо положительные, либо отрицательные) (рис. 56). Зеркальные участки поверхности скола MgO по (100) либо заряжены положительно, либо обладают малой электрической активностью (рис. 57). На зеркальных положительно заряженных участках сколов монокристалла слюды (мусковита) по (001) (рис. 58) имеются направления наибольшей электрической активности, повернутые на 120° по отношению друг к другу. В кристаллах LiF, выращенных с магнием, примесь магния образует локальные прямоугольные скопления (рис. 59, *а*). Примесь MgO при вхождении в кристаллы LiF усиливает в локальных участках кристаллов электрическую активность кристаллографических направлений ⟨100⟩ и ⟨010⟩ (рис. 59, *б*), тогда как в кристаллах LiF, выращенных без примеси, как и в большинстве других щелочно-галоидных кристаллов, наиболее электрически активными являются направления ⟨110⟩ и ⟨1$\bar{1}$0⟩. Возникновение взаимосвязанных картин кристаллизации на заряженных зеркальных участках поверхности монокристаллов, в том числе выращенных с примесью, еще раз доказывает, что процессы кристаллизации запрограммированы в электрической структуре поверхности кристаллов-подложек и кристаллизация является матричным репликационным процессом.

Для декорирования на уровне оптической микроскопии, кроме антрахинона, весьма эффективно был использован аурамин (краситель дифенилметанового ряда). Аурамин осаждается на поверхности кристаллов как в виде дискретных частиц размером около 2 мкм, так и в виде сплошного слоя, что позволяет с высоким разрешением визуализировать локальные области поверхности в целом, а также различные электрически активные элементы реальной структуры этих областей. При декорировании аурамином поверхности ТГС (рис. 60) доменная структура этих кристаллов выявляется с очень высокой контрастностью, причем (рис. 60, *а*) выявляются и элементы геометрического рельефа поверхности — ступени скола, обладающие различными электрическими свойствами. Следует подчеркнуть, что имеет место большая аналогия между конкурентными процессами кристаллизации хлористого серебра на ступенях скола и на соседних гладких участках доменов, изученными на уровне электронной микроскопии (рис. 29), и конкурентными процессами при осаждении аурамина, протекающими, соответственно, на ступенях скола и на гладких участках поверхности ТГС.

При повышении температуры кристаллов ТГС частицы аурамина образуются на доменах разного знака приблизительно одинаковой плотностью. Между доменами разного знака появляются пристенные области шириной 6—7 мкм, где частицы аурамина практически не возникли, т. е. эти области характеризуются крайне малой электрической активностью. Метод декорирования аурамином позволил впервые установить, что положительные домены ТГС имеют резкие границы, а отрицательные домены — весьма размытые границы.

При декорировании аурамином закаленных кристаллов ТГС выявляется весьма специфическая электрически активная структура доменов (рис. 61). Положительные домены по-прежнему декорируются достаточно равномер-

но частицами аурамина и по-прежнему имеют резкие электрические границы. На поверхности отрицательных доменов возникли из сферических частиц аурамина линейные образования, длина которых достигает 5—10 мкм. Возникновение таких образований отражает наличие в реальных кристаллах, в данном случае в кристаллах ТГС, некоторых наиболее электрически активных направлений, которые, в свою очередь, являются следствием существования в кристаллах решетки точечных дефектов. Именно в этих направлениях в реальных кристаллах линейно расположены наиболее электрически активные точечные дефекты.

Декорирования антрахиноном и аурамином дополняют друг друга, позволяя визуализировать на уровне оптической микроскопии различные элементы электрически активной реальной структуры твердых тел.

Важным следствием наличия электрически активного рельефа реальной поверхности твердых тел являются дальнодействующие эффекты, в которых проявляется объемный характер поверхностных явлений. Дальнодействующие эффекты известны достаточно давно, они были обнаружены при изучении самых разнообразных физических, химических и биологических явлений. Следствием объемного характера поверхностных явлений являются особые свойства твердых и жидких граничных слоев, приготовленных на поверхности твердых тел. Граничные слои считывают, сохраняют и передают (при этом часто ее закономерно изменяя) структурную информацию, «записанную» в электрически активной информационной структуре твердых тел, которые являлись подложками для граничных слоев. Информационные свойства граничных слоев проявляются особенно ярко в том, что на внешней стороне этих слоев, даже когда они имеют аморфное или поликристаллическое строение, протекают реакции ориентированной кристаллизации, как на монокристальных подложках.

Дальнодействующие эффекты. Передача структурной информации через граничные слои. Дальнодействующее влияние электрически активных элементов поверхности кристаллов осуществляется, как это следует из многих экспериментов, через граничные слои по поляризационному механизму как функция расстояния от поверхности. Поэтому использование граничных слоев разной толщины дает возможность дифференциации различных электрически активных элементов поверхности кристаллов в зависимости от их поляризующего влияния на граничные слои. Приготовление граничного слоя переменной толщины на одной и той же поверхности кристалла-подложки позволяет проводить декорирование этого слоя в совершенно идентичных условиях (состояние вакуума, скорость осаждения, температура подложки). Эффективность этой методики можно иллюстрировать картиной декорирования золотом внешней стороны аморфного углеродного слоя переменной толщины, приготовленного на поверхности кристалла NaCl (рис. 62). Увеличение толщины граничного углеродного слоя приводит к закономерному изменению картин декорирования. В первую очередь это проявляется в изменении плотности и ориентации декорирующих кристаллов золота. При толщине граничного углеродного слоя порядка 30 Å на его внешней поверхности образуются группировки из нескольких декорирующих частиц золота (рис. 62, *в*), отражающие существование сложных активных центров на поверхности исходного кристалла NaCl. На внешней стороне граничных углеродных слоев возникают не только группировки из декорирующих частиц золота, но также и мостики между декорирующими частицами в группировках, отражающие существование в кристаллах-подложках электрически активных линейных поляризационных микроструктур, образующихся в сложных активных центрах между противоположно заряженными точечными дефектами. Поскольку расстояния между декорирующими частицами в группировках на внешней стороне граничного слоя имеют тот же порядок величины, как и расстояния между декорирующими частицами в группировках, возникших не-

посредственно на поверхности кристалла NaCl, можно заключить, что дальнодействующая передача структурной информации происходит линейно. Этот вывод чрезвычайно важен для понимания природы и механизма дальнодействующих эффектов.

Декорирование золотом поверхности скола кристаллов NaCl через граничные слои из аморфного углерода приводит в ряде случаев (рис. 63) к визуализации моноатомных ступеней скола и линий скольжения, электрическая активность и соответственно поляризующая способность которых существенно меньше, чем электрическая активность и поляризующая способность точечных дефектов, находящихся на гладких участках поверхности. Поэтому данные ступени скола и линии скольжения визуализируются как линейные участки поверхности без декорирующих частиц золота.

При декорировании сернистым свинцом поверхности кристалла NaCl, покрытой граничным аморфным углеродным слоем толщиной порядка 70 Å, кристаллы PbS образуются в одинаковой азимутальной ориентации как на ступенях скола, так и на гладких участках поверхности NaCl. При этом ступени скола декорируются весьма неравномерно (рис. 64). На некоторых электрически неактивных ступенях кристаллизации PbS вообще не происходит. Следует подчеркнуть, что электрическая гетерогенность ступеней скола, проявляющаяся на картинах декорирования в различных размерах, форме, ориентации и плотности декорирующих кристаллов, образующихся на локальных участках ступеней, во многих случаях выявляется более резко при декорировании через аморфные граничные слои, чем при декорировании непосредственно поверхности кристаллов. Такое усиление электрической гетерогенности элементов геометрического рельефа поверхности кристаллов естественно объяснить тем, что локальные участки ступеней могут мало отличаться друг от друга по энергии активации соответствующих гетерогенных процессов, в данном случае кристаллизации, но могут существенно отличаться по своему поляризующему влиянию на граничные слои, так что при передаче структурной (электрической) информации через граничные слои электрическая гетерогенность ступеней скола может быть закономерно изменена и часто усилена. Наблюдаются случаи (рис. 64, *б*), когда на внешней стороне аморфных углеродных слоев декорируются только ступени скола, а на гладких участках поверхности слоев не происходит кристаллизации декорирующих веществ [1]. Это означает, что иногда элементы геометрического рельефа поверхности обладают наибольшим поляризующим влиянием на углеродные граничные слои, чем различные электрически активные элементы гладких участков поверхности.

При увеличении средней толщины слоя сернистого свинца плотность декорирующих частиц PbS уменьшается, и между некоторыми частицами образуются линейные мостики (рис. 65). При дальнейшем увеличении толщины слоя начинается интенсивный латеральный рост мостиков. Отметим, что в данном случае ступени скола (рис. 65, *б*) выявляются по отсутствию декорирующих частиц PbS, т. е. эти ступени неактивны по своему поляризующему влиянию на углеродные граничные слои. Кристаллизация PbS на различных локальных гладких участках внешней стороны граничных углеродных слоев протекает на более поздних стадиях осаждения с различной скоростью (рис. 65, *в*), что отражает электрическую гетерогенность гладких участков поверхности кристаллов NaCl, усиленную граничным слоем.

Через граничные слои были получены монокристаллические пленки многих веществ, в частности сернистого свинца (рис. 66), с высокой степенью ориентации.

Различное поляризующее влияние разных элементов электрического рельефа поверхности кристаллов-подложек на граничные слои можно по-

[1] Такие случаи наблюдаются и при декорировании непосредственно на поверхности кристаллов.

казать на примере воспроизведения доменной структуры кристалла триглицинсульфата граничным слоем переменной толщины (до 100 Å) из моноокиси кремния. На картине декорирования антрахиноном внешней стороны этого граничного слоя визуализирована доменная структура ТГС (рис. 67), причем вблизи доменных стенок четко выявляются области с особыми электрическими свойствами, где плотность кристалликов антрахинона увеличена.

Аморфные граничные слои не только передают структурную информацию, но и «запоминают» ее после отделения от поверхности кристаллов-подложек, где они были приготовлены. Так, декорирование хлористым серебром контактной стороны углеродной пленки, приготовленной на поверхности монокристалла кремния, где имелся p—n-переход, воспроизводит этот переход с высокой точностью (рис. 68 и 69). Копируется не только геометрия перехода, но и избирательный характер кристаллизации хлористого серебра на p- и n-областях исходной поверхности кремния. На тех участках углеродной пленки, которые копировали p-области поверхности, образуется, как и непосредственно на поверхности кремния, более толстая монокристаллическая пленка AgCl, а на тех участках углеродной пленки, которые копировали n-области поверхности, возникает, как и на поверхности кремния, поликристаллическая пленка AgCl. Наблюдаемый эффект «памяти» граничных слоев можно объяснить возникновением в граничных слоях устойчивых поляризационных микроструктур, отражающих гетерогенное электрическое строение поверхности кристаллов-подложек.

В качестве информационных граничных слоев были использованы аморфные пленки поливинилхлорида (ПВХ), обладающие термоэлектретными свойствами. При декорировании контактной стороны пленок ПВХ, предварительно нагретых на поверхности кристаллов NaCl выше точки размягчения (что требуется для создания термоэлектретных свойств у этих пленок) и затем отделенных от NaCl, имеет место образование двуосных текстур игольчатых кристаллов антрахинона (рис. 70, *б*), которые аналогичны возникающим на чистой поверхности NaCl (рис. 70, *а*). Ориентированная кристаллизация антрахинона на контактной стороне только тех аморфных пленок ПВХ, которые приобрели в результате нагрева термоэлектретные свойства, показывает, что запоминание структурной информации определялось именно поляризационными свойствами граничных слоев. Роль внешнего электрического поля играют локальные поля электрически активных точечных дефектов и их микро- и макроскоплений на поверхности кристаллов-подложек. Напряженности этих полей на расстояниях атомных порядков могут достигать сотен и тысяч киловольт на сантиметр, что заведомо достаточно для возникновения локальной индуцированной поляризации в граничных слоях.

Копирование электрической структуры твердых тел с помощью граничных слоев может быть осуществлено на разных уровнях, в том числе и на элементарном, на уровне точечных дефектов. Кристаллизация хлористого серебра (при вакуумном испарении) на контактной стороне аморфной пленки ПВХ, обладающей термоэлектретными свойствами, происходит аналогично кристаллизации AgCl непосредственно на поверхности кристаллов NaCl (рис. 71, *а*—*в*). На ранних стадиях осаждения образуются беспорядочно расположенные микрокристаллы хлористого серебра (рис. 71, *а*), затем начинается ориентированная коалесценция этих микрокристаллов с образованием мостиков между ними (рис. 71, *б*, *в*,). Это означает, что аморфные граничные слои ПВХ копируют по термоэлектретному механизму электрически активные точечные дефекты поверхности кристаллов-подложек (в этих местах аморфных слоев ПВХ происходит зародышеобразование), а также копируют и существующие на поверхности между противоположно заряженными точечными дефектами электрически активные линейные поляризационные мостики (в этих местах на копиях — гранич-

ных слоях ПВХ избирательно осаждается декорирующее вещество). Сетчатая структура реальных кристаллов и граничных слоев, как наиболее устойчивая, выявляется также и при сублимации (например, под действием электронного пучка) граничных слоев — монокристаллических пленок хлористого серебра, полученных как непосредственно на поверхности кристаллов NaCl, так и на контактной стороне их термоэлектретных копий из ПВХ (рис. 71, *г*).

Аналогичные эффекты наблюдались при декорировании хлористым серебром поверхности ТГС через слои аморфного селена, обладающего фотоэлектретными свойствами. Сначала микрокристаллы AgCl образуются без какой-либо ориентации на поверхности доменов обоих знаков (рис. 72, *а*). Затем с увеличением средней толщины слоя происходит ориентация кристаллов AgCl с образованием сетчатой структуры на поверхности отрицательных доменов и образованием дискретных кристаллов на поверхности положительных доменов. Линейные элементы сетчатой структуры на отрицательных доменах и дискретные кристаллы AgCl на положительных доменах расположены под углом ~30° относительно друг друга (рис. 72, *б*). При дальнейшем увеличении толщины слоя AgCl происходит направленная переориентация кристаллов (повороты только в одну сторону) с образованием в итоге сетчатой структуры (рис. 73) с одной и той же ориентацией на поверхности доменов обоих знаков. Таким образом, процесс ориентированной кристаллизации AgCl на внешней стороне аморфного селена, приготовленного на поверхности ТГС, аналогичен кристаллизации, которая имеет место непосредственно на поверхности монокристалла ТГС (рис. 24 и 25). Из этих экспериментов следует вывод, что ориентационные эффекты определяются не основной атомной структурой кристаллов, а электрически активной сетчатой структурой реальных кристаллов, а именно линейными элементами этой структуры.

При декорировании антрахиноном внешней стороны граничных слоев селена толщиной до 200—250 Å возникают двуосные текстуры кристаллов антрахинона (рис. 74, *а*). Фотоэлектретные граничные слои селена обладают «памятью», что проявляется в ориентированной кристаллизации антрахинона на контактной стороне этих слоев, отделенных от поверхности кристаллов NaCl (рис. 74, *б*). Существование в граничных слоях селена фотоэлектретного состояния, отражающего электрическую структуру поверхности кристаллов-подложек, подтверждается тем, что возникшую «память» слоев, отделенных от кристаллов NaCl, можно уничтожить путем дополнительного освещения (рис. 75, *а*, *б*, *в*).

Близкий эффект «памяти» обнаружен в граничных окисных слоях, образующихся на поверхности монокристаллов германия и кремния. Частицы антрахинона при декорировании на свету образуют на гранях (111) этих монокристаллов одноосные текстуры, а при кристаллизации в темноте — трехосные текстуры (рис. 75, *г*). Эффект «памяти» заключается в том, что при кристаллизации антрахинона в темноте, после предварительного освещения кристаллов-подложек, частицы антрахинона образуют одноосную текстуру («память» освещения), а затем в течение 15—20 минут происходит постепенный переход к возникновению трехосной текстуры антрахинона.

Были обнаружены передача и запоминание «монокристаллической» структурной информации поликристаллическими граничными слоями. Слои, в частности, были приготовлены на поверхности NaCl из окиси цинка и обладали фотоэлектретными свойствами. На внешней стороне этих слоев имела место ориентированная кристаллизация антрахинона. Характер кристаллизации (размер, форма, плотность, взаимное расположение и ориентация декорирующих частиц антрахинона) существенно зависит от толщины граничных слоев, так как при изменении толщины меняется количество и характер передаваемой информации (рис. 76). Ориентированная кристаллизация на поверхности поликристаллических граничных слоев

показывает, что «монокристаллическая» информация может передаваться не только через дифракционно аморфные граничные слои, но и через поликристаллические граничные слои, т. е. информационная структура граничных слоев возникает и существует в значительной степени независимо от кристаллографических направлений микрокристаллов, образующих поликристаллические граничные слои. Граничные слои ZnO не только передают, но и запоминают монокристаллическую информацию после отделения от поверхности кристаллов NaCl, т. е. индуцированные поляризационные информационные микроструктуры устойчиво сохраняются в этих граничных слоях. Информационные микроструктуры в граничных слоях окиси цинка *можно уничтожить воздействием света, что еще раз доказывает* фотоэлектретную природу механизма передачи и запоминания структурной информации в данных слоях.

Возникновение в граничных слоях информационных микроструктур, существующих достаточно независимо от их основной атомной структуры, следует из информационных свойств металлических поликристаллических граничных слоев. До последнего времени граничные слои не приготовлялись из металлов, ибо априори принималось, на основании макроскопических свойств металлов, что металлические слои должны экранировать потенциальный рельеф поверхности кристаллов-подложек и, следовательно, не должны обладать информационными свойствами. Однако не учитывалось, что металлические граничные слои могут содержать небольшие количества полупроводниковых и/или диэлектрических информационных *микроструктур. Действительно, на внешней стороне поликристаллических* граничных металлических слоев, приготовленных на поверхности кристаллов-подложек при термическом испарении в вакууме порядка 10^{-5} мм рт. ст., происходит ориентированная кристаллизация декорирующих веществ. Так, имеет место ориентированная кристаллизация антрахинона на внешней стороне граничного слоя золота толщиной порядка 600 Å, причем сохраняется такая же азимутальная ориентация кристаллов антрахинона, как и непосредственно на поверхности NaCl (рис. 77, нижняя часть). Аналогичными информационными свойствами обладают и граничные слои из поликристаллического висмута (рис. 78). Наоборот, на внешней стороне поликристаллического граничного слоя никеля толщиной 50 Å кристаллы антрахинона изменяют свою ориентацию на 45° (рис. 79) по сравнению с ориентацией непосредственно на поверхности NaCl. Изменение ориента*ции кристаллов антрахинона на 45° имеет место также на внешней стороне* поликристаллического граничного слоя серебра переменной толщины. При толщине граничного слоя серебра более 100 Å оси текстуры кристаллов антрахинона изменяются от направления ⟨110⟩ к ⟨100⟩ NaCl (рис. 80). Контактные стороны граничных слоев серебра запоминают структурную информацию и после отделения слоев от кристаллов NaCl, а граничные поликристаллические слои золота и ряда других металлов не запоминают структурной информации, считанной с поверхности кристаллов-подложек. Это указывает на важную роль самого металла при приобретении и сохранении граничными металлическими слоями информационных свойств.

Информационные свойства металлических граничных слоев естественно объяснить тем, что процессы образования тонких слоев в вакууме порядка $10^{-5} - 10^{-6}$ мм *рт. ст. протекают в присутствии воды и кислорода.* В результате взаимодействия атомов или ионов металлов с остаточными газами вблизи электрически активных центров поверхности кристаллов-подложек в граничных металлических слоях образуются локальные полупроводниковые и/или диэлектрические соединения металлов, в которых индуцируются информационные микроструктуры. Эти микроструктуры образуются в весьма небольших количествах и практически могут не влиять на многие макроскопические свойства металлических слоев. Изменение ориентации кристаллов антрахинона при изменении толщины граничных слоев серебра

и никеля обусловлено тем, что поляризующее влияние различных электрически активных линейных элементов поверхности кристаллов-подложек на существующие в металлических граничных слоях полупроводниковые и/или диэлектрические микроструктуры изменяется различным образом с изменением толщины слоев.

В заключение следует рассмотреть информационные свойства граничных слоев воды. Двойные электрические слои на границе двух твердых фаз четко выявляются при декорировании золотом кристаллов NaCl, выращенных с примесью $CdCl_2$ и $PbCl_2$. Эти слои, однако, выявляются только тогда, когда сколы были сделаны на воздухе (рис. 81, *а, в* и рис. 82, *а, в*), т. е. активность точечных дефектов (в данном случае преимущественно ионов примеси), образующих двойные электрические слои, существенно увеличивается при взаимодействии с парами воды атмосферы. Химическая адсорбция молекул воды (и, очевидно, других веществ) происходит, следовательно, не на ионах или атомах основной структуры кристаллов, не на бездефектных участках поверхности, а протекает избирательно на электрически активных точечных дефектах. Таким образом, сопоставляя картины декорирования поверхности сколов, сделанных, соответственно, на воздухе и в вакууме различной степени, можно визуализировать центры адсорбции, что особенно важно при изучении многих физико-химических и электрофизических процессов.

При декорировании серебром этих кристаллов, в которых образовались частицы новой фазы, ориентированная коалесценция микрокристаллов серебра протекает с наибольшей скоростью на поверхности двойных слоев, если сколы сделаны на воздухе (рис. 81, *в* и рис. 82, *в*), тогда как на сколах, сделанных в вакууме, двойные слои не выявляются (рис. 81, *б, г*; рис. 82, *б, г*), как при декорировании серебром, так и золотом. Миграция декорирующих микрокристаллов, приводящая к ориентированной коалесценции, протекает, как было показано ранее, с наибольшей скоростью на отрицательно заряженных участках поверхности (в данном случае на поверхности двойных электрических слоев), где имеются тонкие граничные слои воды. Зародышеобразование золота, таким образом, фактически происходит на внешней стороне тонких граничных слоев воды, которые, следовательно, обладают информационными свойствами. Можно полагать, что в граничных слоях воды, под влиянием электрически активных элементов поверхности кристаллов, индуцируется система локальных поляризационных микроструктур, обладающих информационными свойствами, т. е. вода в тонких слоях является средой, в которой, как и в твердых граничных слоях, протекают дальнодействующие процессы. На местах выхода локальных поляризационных микроструктур на поверхности граничных слоев происходят элементарные акты различных гетерогенных процессов, в данном случае элементарные акты зародышеобразования.

Таким образом, методы декорирования на разных уровнях разрешения позволяют, как мы постарались показать многочисленными примерами, визуализировать электрически активную информационную структуру твердых тел, ответственную за многие гетерогенные и топохимические процессы, и ее изменения в результате внешних воздействий. Анализ картин декорирования позволяет определять микротопографию активных мест, включая отдельные точечные дефекты, и качественно устанавливать их относительную активность. Картины декорирования представляют собой по существу электрический рельеф поверхности твердых тел, закодированный в избирательной кристаллизации или избирательности осаждения декорирующих частиц. Визуализация точечных дефектов обеспечивает возможность исследований на элементарном уровне механизма многих физических, физико-химических (и, вероятно, биологических) реакций и процессов.

Изучение дальнодействующих эффектов, информационной структуры твердых и жидких граничных слоев имеет большое значение для понима-

ния многих, казалось бы, не связанных друг с другом физических, химических и биологических явлений, основанных на возникновении в граничных слоях особых свойств под влиянием электрически активных элементов твердых тел, где такие слои образовались. При исследовании эффектов дальнодействия методы декорирования имеют решающее значение, ибо именно эти методы позволяют исследовать свойства локальных участков поверхности твердых тел достаточно независимо от свойств остальной поверхности.

Можно сделать общее заключение. Работы лаборатории поверхностных процессов Института кристаллографии АН СССР, как и ряда других отечественных и зарубежных научных коллективов, были направлены на исследование природы и свойств активных элементов поверхности кристаллов, которые определяют различные стадии реакций кристаллизации. Основные результаты, позволившие использовать реакции избирательной кристаллизации для визуализации различных активных элементов поверхности твердых тел, можно сформулировать следующим образом.

1. Зародышеобразование происходит избирательно на электрически активных точечных дефектах поверхности кристаллов. Решающая роль точечных дефектов при зародышеобразовании была впервые экспериментально показана нами в 1964 г. [35] на примере кристаллизации сернистого свинца на поверхности монокристалла кремния, где зародышеобразование и первичный рост зародышей и микрокристаллов происходили преимущественно на примесных центрах, являющихся частным случаем широкого класса точечных дефектов. В этом же 1964 г. Робинс и Родин [36] на примере кристаллизации золота на поверхности монокристалла окиси магния также пришли к заключению, что зародышеобразование происходит преимущественно на примесных центрах поверхности. Эти важные экспериментальные факты, показывающие определяющее значение точечных дефектов при зародышеобразовании, были подтверждены в дальнейших работах [37—43].

2. Весьма неожиданным экспериментальным фактом было обнаружение отсутствия ориентации на ранних стадиях осаждения у микрокристаллов (и, соответственно, у зародышей). На отсутствие ориентации у микрокристаллов малого размера и постепенное возникновение ориентации у этих микрокристаллов на более поздних стадиях осаждения было указано в ряде работ [35, 37, 44—48]. Тот факт, что точечные дефекты, на которых образуются зародыши, не программируют возникающие на более поздних стадиях осаждения ориентационные эффекты, приводит к заключению, что должны быть другие (не точечные дефекты) активные элементы реальной информационной структуры кристаллов, которые обусловливают ориентационные эффекты вообще и при кристаллизации в частности.

3. Ориентационные эффекты при кристаллизации (и, возможно, при других гетерогенных процессах) определяются линейными электрически активными элементами реальной структуры кристаллов, ориентированными, соответственно, по определенным кристаллографическим направлениям кристаллов. Эти линейные элементы — поляризационные мостики — возникают между противоположно заряженными точечными дефектами или их скоплениями, и с этими электрически активными линейными элементами и сопутствующими им электрическими микрополями избирательно взаимодействуют микрокристаллы после достижения ими некоторого критического размера. Это взаимодействие приводит к направленным поворотам и направленной миграции микрокристаллов..

4. Микрогеометрия поверхности кристаллов-подложек не может рассматриваться как определяющий фактор процессов кристаллизации без учета электрических свойств элементов геометрического рельефа поверхности. Стадии поворотов, миграции и коалесценции микрокристаллов определяются в первую очередь электрическим микро- и макрорельефом поверхности кристаллов, а не ее геометрическим микрорельефом.

5. Дальнодействующие эффекты, заключающиеся в передаче структурной информации через информационные аморфные или поликристаллические граничные слои, убедительно подтверждают, что важнейшими элементами, определяющими механизм процессов кристаллизации, являются именно электрически активные элементы реальной структуры кристаллов-подложек. Возможность копирования граничными слоями электрически активной структуры поверхности кристаллов-подложек подтверждает матричный репликационный характер процессов кристаллизации.

Совокупность экспериментальных данных, изложенных в данной книге (как и данные других авторов), дает весьма убедительное основание рассматривать большинство гетерогенных процессов, в частности кристаллизацию, как матричные репликационные процессы, запрограммированные в электрически активной (информационной) структуре реальных твердых тел [49, 50].

Методы декорирования непрерывно развиваются. Эффективность этих методов существенно повысится, если их комбинировать с другими методами исследования. Использование методов декорирования параллельно с техникой сверхвысокого вакуума, масс-спектрометрией, ожэ-спектроскопией, дифракцией быстрых и медленных электронов, спектральными и электрофизическими измерениями и т. д. позволяет ожидать много новых и неожиданных результатов в области исследования поверхностных явлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Frank F. C.* In: Growth and perfection of crystals. R. H. Doremus, B. W. Roberts and D. Turnbull (Eds.). Wiley, N. Y., 1958, p. 1.
2. *Бартон В. К., Кабрера Н., Франк Ф. Ц.* Элементарные процессы роста кристаллов. М., «ИЛ», 1959, с. 11.
3. *Чернов А. А.* Слоисто-спиральный рост кристаллов.— «Успехи физических наук», 1961, **73**, вып. 2, 277.
4. *Чернов А. А.* Кристаллизация.— «Большая Советская Энциклопедия», М., «СЭ», 1973, т. 13, с. 435.
5. *Лодиз Р., Паркер Р.* Рост монокристаллов, М., «Мир», 1974.
6. *Любов Б. Я.* Теория кристаллизации в больших объемах. М., «Наука», 1975.
7. Crystal Growth. Brian R. Pamplin (Ed.). Oxford Pergamon Press, 1975, v. 6.
8. *Andrade E. N., Martindale J. G.* Structure and physical properties of thin films of metals on solid suhfaces.— «Philos. Trans. Roy. Soc. London», 1935, **A235**, 69.
9. *Вадило П. С.* Методы исследования структуры льда.— «Докл. АН СССР», 1939, **23**, № 4, 343.
10. *Леммлейн Г. Г.* Обнаружение сверхтонкого рельефа кристаллической грани методом росы.— «Докл. АН СССР», 1947, **58**, № 9, 1939.
11. *Леммлейн Г. Г., Глики Н. В.* Новый метод обнаружения сверхтонких элементов рельефа кристаллической грани.— «Докл. АН СССР», 1954, **94**, № 3, 473.
12. *Гиваргизов Е. И., Шефталь Н. Н.* Декорирование растущей поверхности кристалла.— «Докл. АН СССР», 1963, **150**, 85.
13. *Bassett G. A.* A new technique for decoration of cleavage and slip steps on ionic crystal surfaces.— «Philos. Mag.», 1958, **3**, N 33, 1042.
14. *Bachmann L., Hayek K.* Beschattung elektronenmikroskopischer Präparate mit höchstschmelzenden Metallen.— «Naturwissenschaften», 1962, **49**, 153.
15. *Sella C., Trillat J. J.* Recent studies of the growth and structure of thin films.— Proc. Intern. Conf., Blue Bell, Pennsylvania, 1963, 1964.
16. *Bethge H.* Oberflächenstrukturen und Kristallbaufehler im Elektronenmikroskopischen Bild untersucht am NaCl.— «Phys. Status Solidi», 1962, **2**, N 1, 1; **2**, N 7, 775.
17. *Bethge H., Keller K. W., Ziegler E.* Molecular processes during crystal growth from the vapour phase.— «J. Crystal Growth», 1968, **3**, **4**, 184.
18. *Bethge H.* Nucleation and surface conditions.— «J. Vacuum Sci. and Technol.», 1969, **6**, N 4, 460.
19. *Палатник Л. С., Косевич В. М., Москалев В. М., Сокол А. А.* Механизм роста и условия возникновения дислокационных дефектов в конденсированных монокристальных слоях каменной соли.— В сб. «Рост кристаллов», т. 8. М., «Наука», 1968, с. 219.
20. *Грицаенко Г. С., Звягин Б. Б., Боярская Р. В., Горшков А. И., Самотоин Н. Д., Фролова К. Е.* Методы электронной микроскопии минералов. М., «Наука», 1969.
21. *Самотоин Н. Д.* Изучение накрита методом вакуумного декорирования.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1971, № 10, 114.
22. *Matthews J. W.* The role of contaminants in the epitaxial growth of gold on sodium chloride.— «Philos. Mag.», 1965, **12**, N 120, 1143.
23. *Bauer E., Green A. K., Kunz K. M.* On the epitaxial growth of single-crystal metal films free of impurities.— «Appl. Phys. Lett.», 1966, 8, N 10, 248.
24. *Stirland D. J.* Some observations on the structure of gold deposits on rock-salt substrates.— «Thin Solid Films», 1967/1968, **1**, 447.
25. *Трофимов В. И., Чалых А. Е., Лукьянович В. М.* Механизм декорирования ионных кристаллов.— «Физика твердого тела», 1969, **11**, 1735.

26. *Постников В. С., Моргунов В. Н., Золотухин И. В., Иевлев В. М.* О зародышеобразовании золота на ионных кристаллах.— «Физика твердого тела», 1970, **12**, вып. 10, 2974.
27. *Меламед М. М., Предводителев А. А.* Влияние шероховатости поверхности, вызванной ионной бомбардировкой, на процессы вакуумного декорирования щелочно-галоидных кристаллов.— «Кристаллография», 1975, **20**, 807.
28. *Pashley D. W.* The study of epitaxy in thin surface films.— «Adv. Phys.», 1956, **5**, N 8, 173.
29. *Pashley D. W.* The nucleation growth, structure and epitaxy of thin surface films.— «Adv. Phys.», 1965, **14**, N 55, 327.
30. *Pashley D. W.* Recent developments in the study of epitaxy.— In: Recent Progress in Surface Science, 1970, **3**, N. Y.— London, p. 23.
31. *Green A., Bauer E., Peck R. L., Dancy J.* Stages of epitaxial film formation.— «Kristall und Technik», 1970, **5**, N 3, 345.
32. *Палатник Л. С., Папиров И. И.* Эпитаксиальные пленки. М., «Наука», 1971.
33. *Трусов Л. И., Холмянский В. А.* Островковые металлические пленки. М., «Металлургия», 1973.
34. *Seifert H.*— Strukturgelenkte Grenzflächenvorgänge in der unbelebten und belebten Natur. Friedr. Vieweg + Sohn (Ed.) Braunschweig, 1971.
35. *Дистлер Г. И., Дарюсина С. А., Герасимов Ю. М.* Ранние стадии кристаллизации как метод установления неоднородности кристаллических поверхностей.— «Докл. АН СССР», 1964, 154, вып. 6, 1328.
36. *Robins J. L., Rhodin T. N.* Nucleation of metal crystals on ionic surfaces.— «Surface Sci.», 1964, **2**, 346.
37. *Дистлер Г. И., Кобзарева С. А., Покарева И. К., Чудаков В. С.* Исследование влияния дефектной структуры кристаллов кремния на процессы роста.— В кн.: Рост кристаллов, т. 8. М., «Наука», 1968, ч. 2, с. 151.
38. *Дистлер Г. И., Константинова В. П., Герасимов Ю. М., Толмачева Г. И.* Дефектная структура кристаллов триглицинсульфата в сегнетоэлектрическом и параэлектрическом состоянии.— «Письма в ЖЭТФ», 1967, 6, вып. 9, 868.
39. *Дистлер Г. И., Лебедева В. Н., Москвин В. В.* Визуализация центров окраски щелочно-галоидных кристаллов.— «Физика твердого тела», 1968, 10, № 11, 3489.
40. *Palmberg P. W., Rhodin T. N., Todd C. J.* Epitaxial growth of gold and silver on magnesium oxide cleaved in ultrahigh vacuum.— «Appl. Phys. Lett.», 1967, **11**, N 2, 33.
41. *Palmberg P. W., Todd C. J., Rhodin T. N.* Role of surface defects in the epitaxial growth of some fcc metals on potassium chloride cleaved in ultrahigh vacuum.— «J. Appl. Phys.», 1968, 39, N 10, 4650.
42. *Ueda R., Inuzuka T.* Nucleation density of gold trapped by imperfection on the cleavage surface of sodium chloride.— «J. Crystal Growth», 1968, **3**, **4**, 191.
43. *Косевич В. М., Палатник Л. С., Сокол А. А., Архипов П. П.* Центры зарождения конденсированной фазы на ионных кристаллах. — «Докл. АН СССР», 1968, 180, № 3, 586.
44. *Дистлер Г. И., Власов В. П.* Влияние электрических свойств поверхности кристаллов-подложек на процессы кристаллизации.— «Кристаллография», 1969, **14**, вып. 5, 872.
45. *Власов В. П., Дистлер Г. И.* Отсутствие ориентации первичных зародышей при эпитаксиальном росте AgCl и PbS.— «Кристаллография», 1971, **16**, вып. 3, 663.
46. *Bauer E., Poppa H.* Recent advances in epitaxy.— «Thin Solid Films», 1972, **12**, 167.
47. *Kunz K. M., Green A. K., Bauer E.* On the formation of single crystal films of fcc metals on alkali halide cleavage planes in ultrahigh vacuum.— «Phys. Status Solidi», 1966, **18**, 441.
48. *Masson A., Metois J. J., Kern R.*— In: Advances in epitaxy and endotaxy. H. G. Schneider and V. Ruth (Eds), Leipzig, 1972, p. 103.
49. *Дистлер Г. И.* Кристаллизация как матричный репликационный процесс.— В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван, изд. Ереванского гос. ун-та, 1975, с. 47;
Информационные свойства твердых и жидких граничных слоев.— В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М., «Наука», 1974, с. 273;

Epitaxy as a matrix replicating process.— «Thin Solid Films», 1975, 32, 157;

Информационная структура твердых тел как определяющий фактор гетерогенных процессов.— В сб.: Активная поверхность твердых тел. М., ВИНИТИ, 1976, с. 96.

50. *Дистлер Г. И.* Реальное строение, активность и дальнодействие кристаллических поверхностей.— В кн.: Рост кристаллов, т. 8, М., «Наука», 1968, с. 108;

Исследование структуры и свойств твердых тел методами декорирования.— «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1972, 36, № 9, 1846;

Реальная структура, реакционная способность и дальнодействие кристаллических поверхностей.— «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1968, 32, вып. 6, 1044;

Электрическая структура реальных поверхностей твердых тел и формирование граничных слоев с особыми свойствами, обеспечивающими передачу дальнодействующего влияния твердых тел.— В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М., «Наука», 1972, с. 245.

КАРТИНЫ ДЕКОРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ

Все использованные образцы, за исключением слюды (мусковита), синтетические.

Скалывание производилось по плоскости спайности. Для монокристаллов NaCl, LiF, слюды (мусковита) по (001), для CaF_2 по (111), для триглицинсульфата по (010). Если скол сделан на воздухе, то в подписи к рисунку это не оговаривается.

Образцы кремния были химически полированы.

Декорирование при термическом испарении проводилось в вакууме порядка 10^{-5} мм рт. ст.

В подписи к каждому рисунку дается ссылка на работу, где был опубликован данный снимок. Если ссылка отсутствует, то снимок публикуется впервые. В подписях приняты следующие обозначения: $T_п$ — температура исследуемого кристалла в момент осаждения декорирующего вещества, d — средняя толщина напесенного слоя, V — скорость конденсации декорирующего вещества и вещества граничного слоя, t — время декорирования при химическом осаждении.

Литературные источники к рисункам приведены в конце книги.

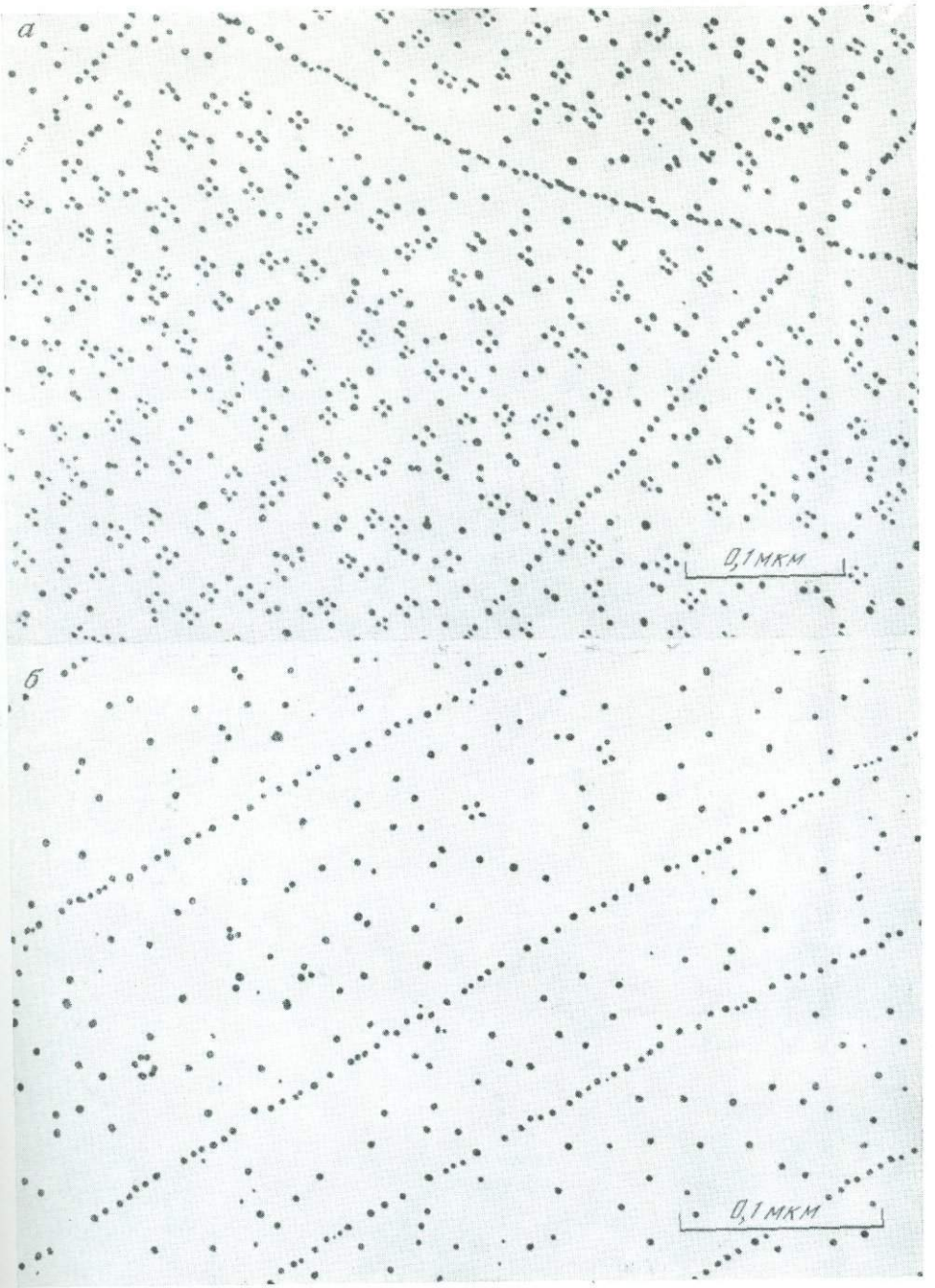


Рис. 1. Декорирование золотом кристаллов NaCl

$T_п$=300° С, V=0,2 Å/сек, d=15 Å; *а* — рентгенизированный образец, выявление сложных активных центров, представляющих собой группировки точечных дефектов, преимущественно квадратов и треугольников [1]; *б* — контрольный необлученный образец NaCl

Рис. 2. Декорирование золотом рентгенизированного кристалла NaCl

Скол в вакууме. $T_п = 110°$ С, $V = 0{,}2$ Å/сек, $d = 15$ Å. Выявление сложных активных центров различной структуры

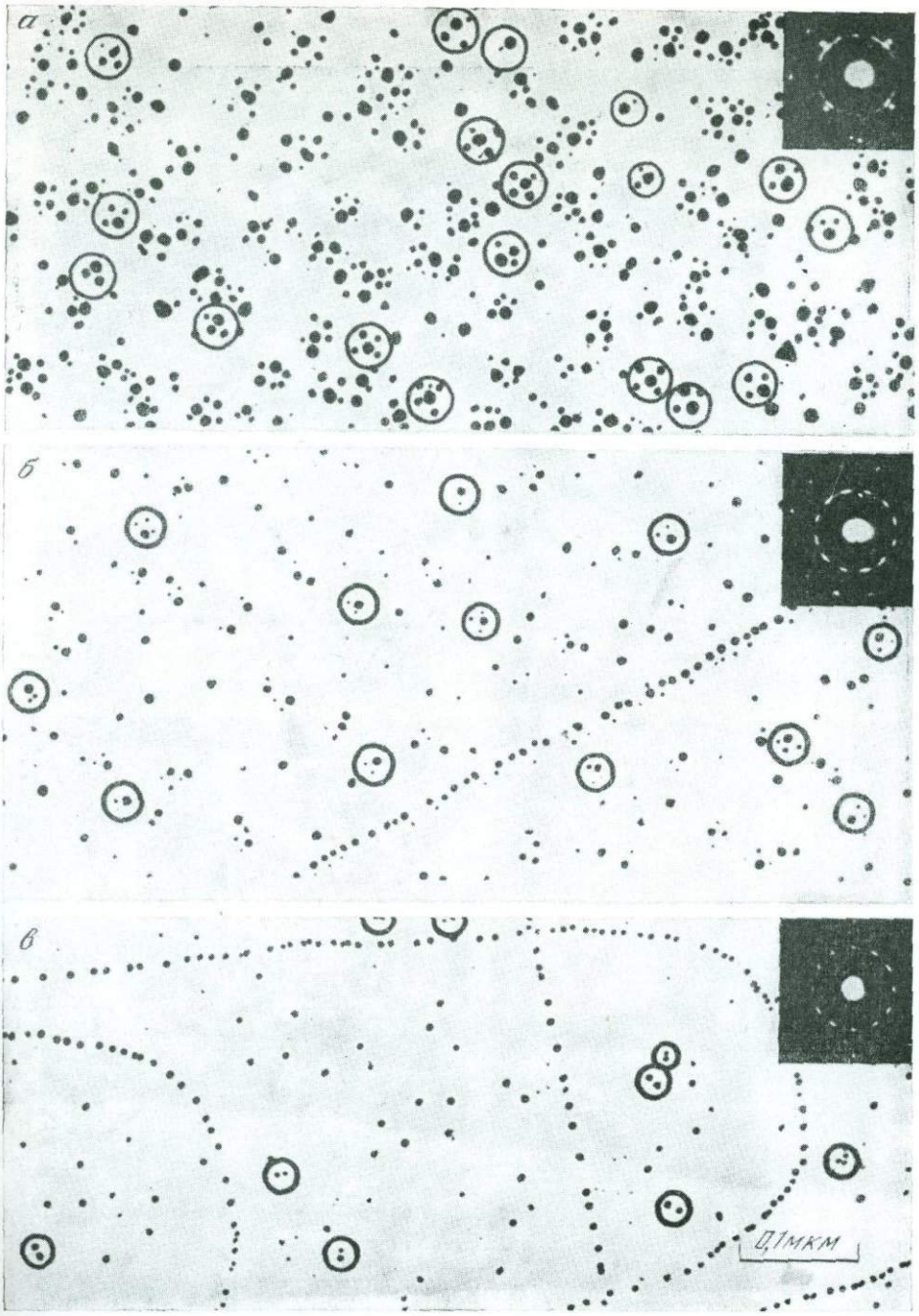


Рис. 3. Декорирование золотом кристалла NaCl, облученного гамма-квантами (доза 5 мР), при различном пересыщении декорирующего вещества — золота

$T_п$=270° С, V=1 Å/сек, d=25 Å (*а*), 12 Å (*б*), 5 Å (*в*). Выявление различных сложных активных центров при уменьшении пересыщения (сверху вниз) [2]

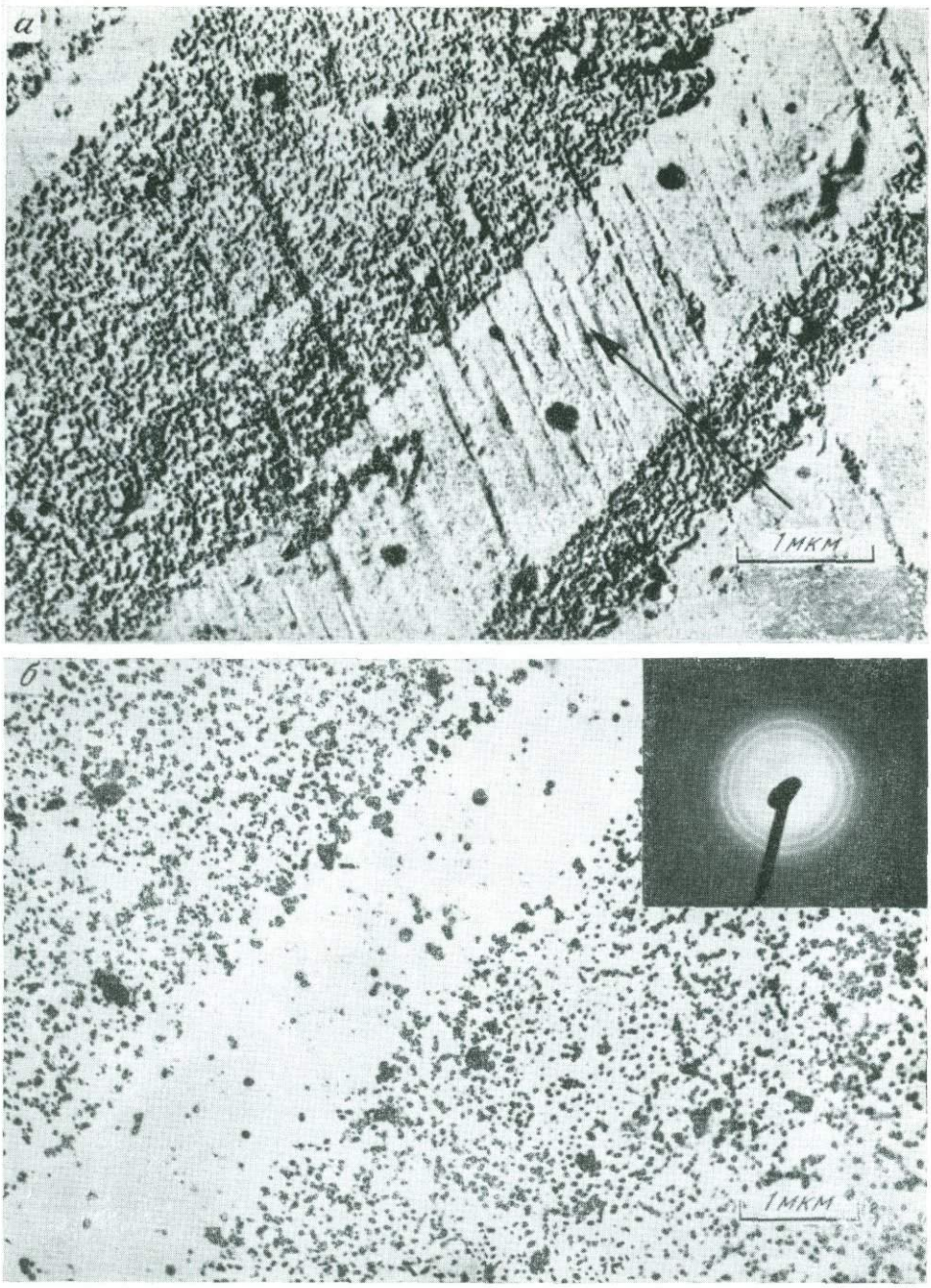


Рис. 4. Химическое декорирование частицами сернистого свинца монокристалла кремния, вырезанного параллельно оси роста

Впервые показано, что зародышеобразование и первичный рост микрокристаллов происходит избирательно на примесных центрах без преимущественной ориентации микрокристаллов; *а* — слоистое осаждение PbS на примесных центрах, линии химической полировки неактивны и поэтому не декорируются; *б* — отсутствие ориентации у декорирующих кристаллов PbS на ранней стадии осаждения *[3]*

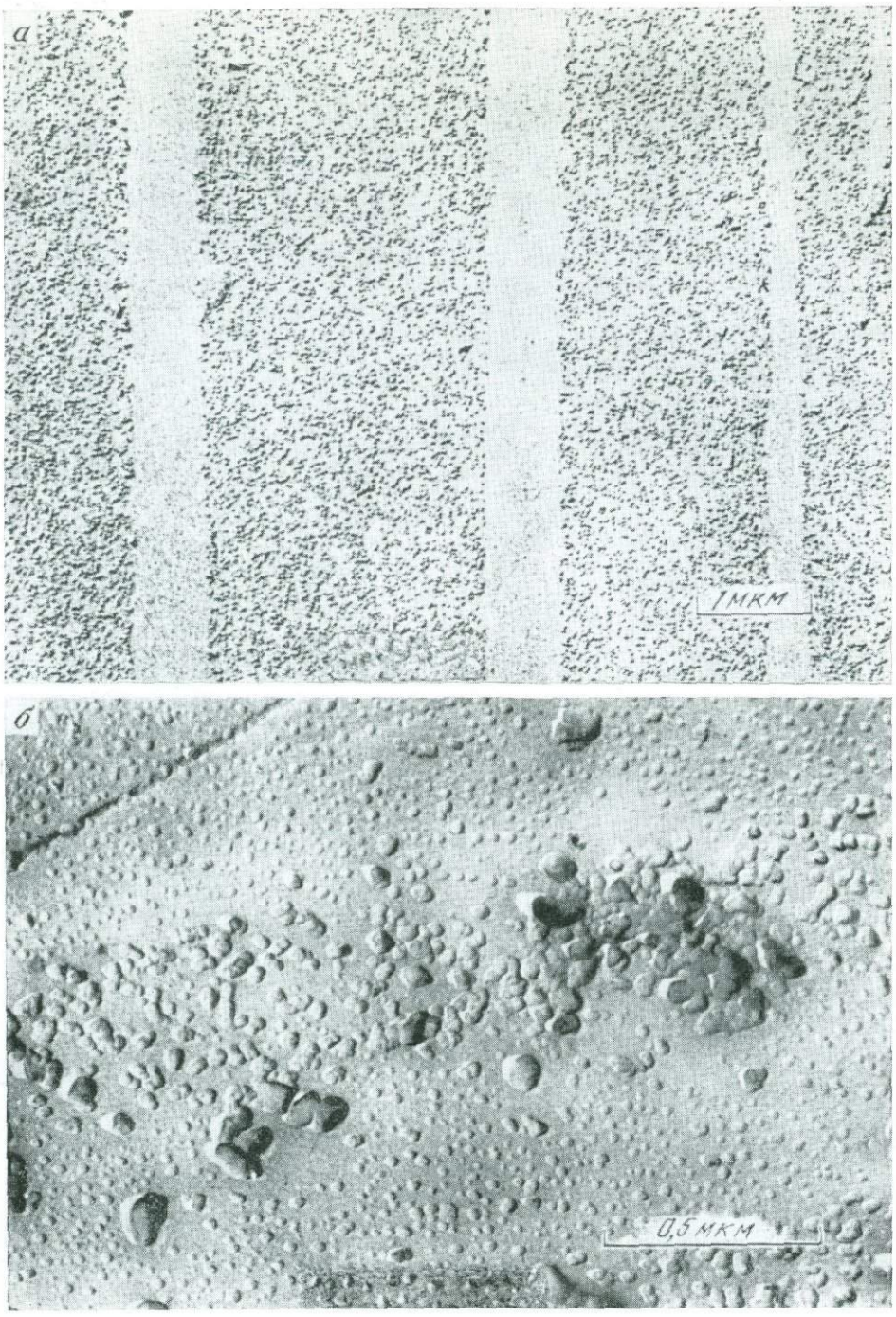


Рис. 5. Химическое декорирование частицами сернистого свинца монокристалла кремния при изменении пересыщения во времени ($T_п$=20° С)

а — выявление при меньшем пересыщении наиболее активных примесных центров, расположенных полосами, t=16 мин; *б* — выявление при увеличении пересыщения двух различных по активности примесных центров, t=25 мин. На более активных центрах расположены крупные частицы PbS (образовавшиеся ранее), а на менее активных центрах — мелкие частицы PbS [4]

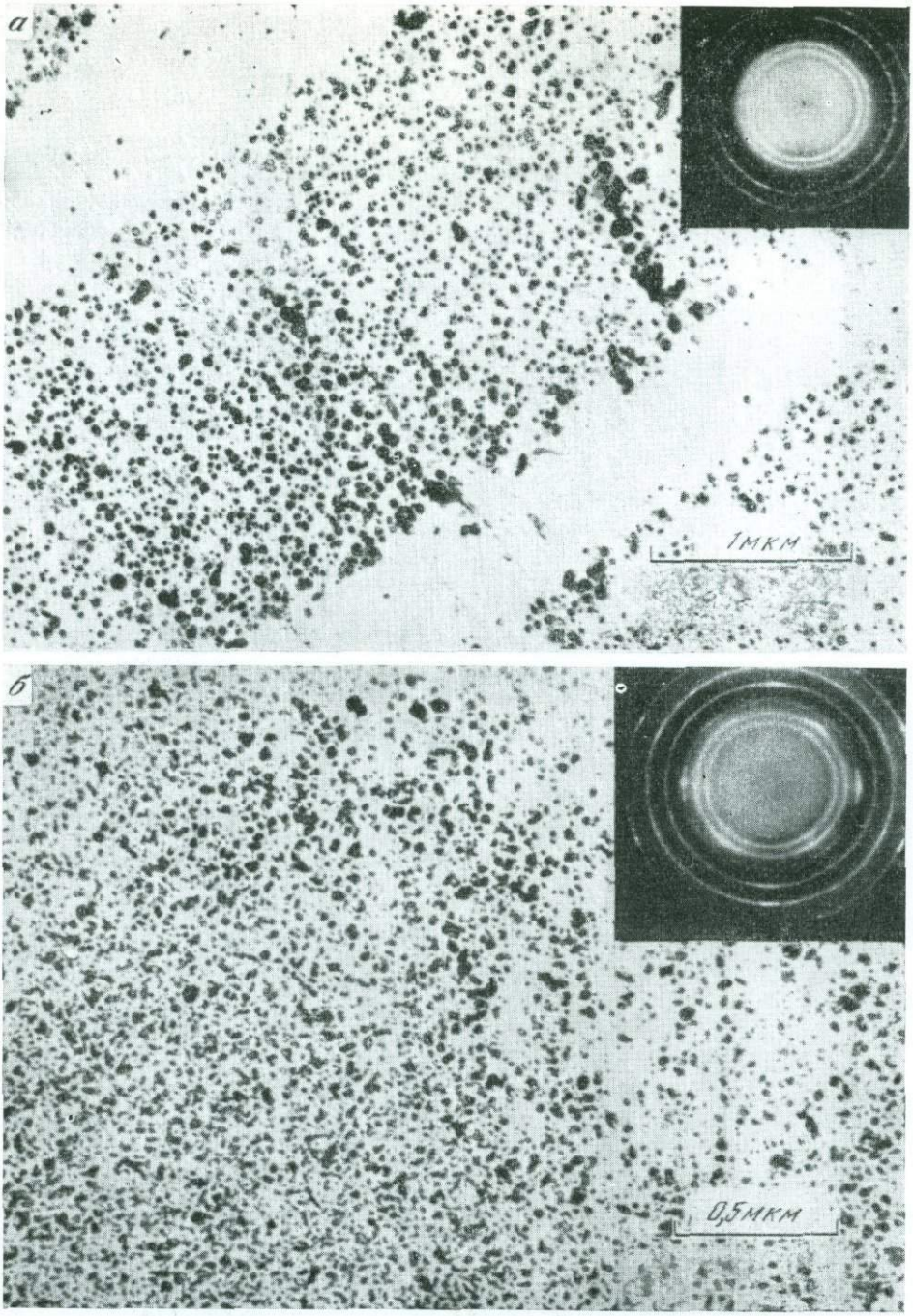


Рис. 6. Декорирование частицами закиси меди монокристалла кремния, вырезанного параллельно оси роста

а — отсутствие предпочтительной ориентации у первоначально образующихся декорирующих микрокристаллов Cu_2O; *б* — возникновение ориентации микрокристаллов Cu_2O на более поздней стадии осаждения [5]

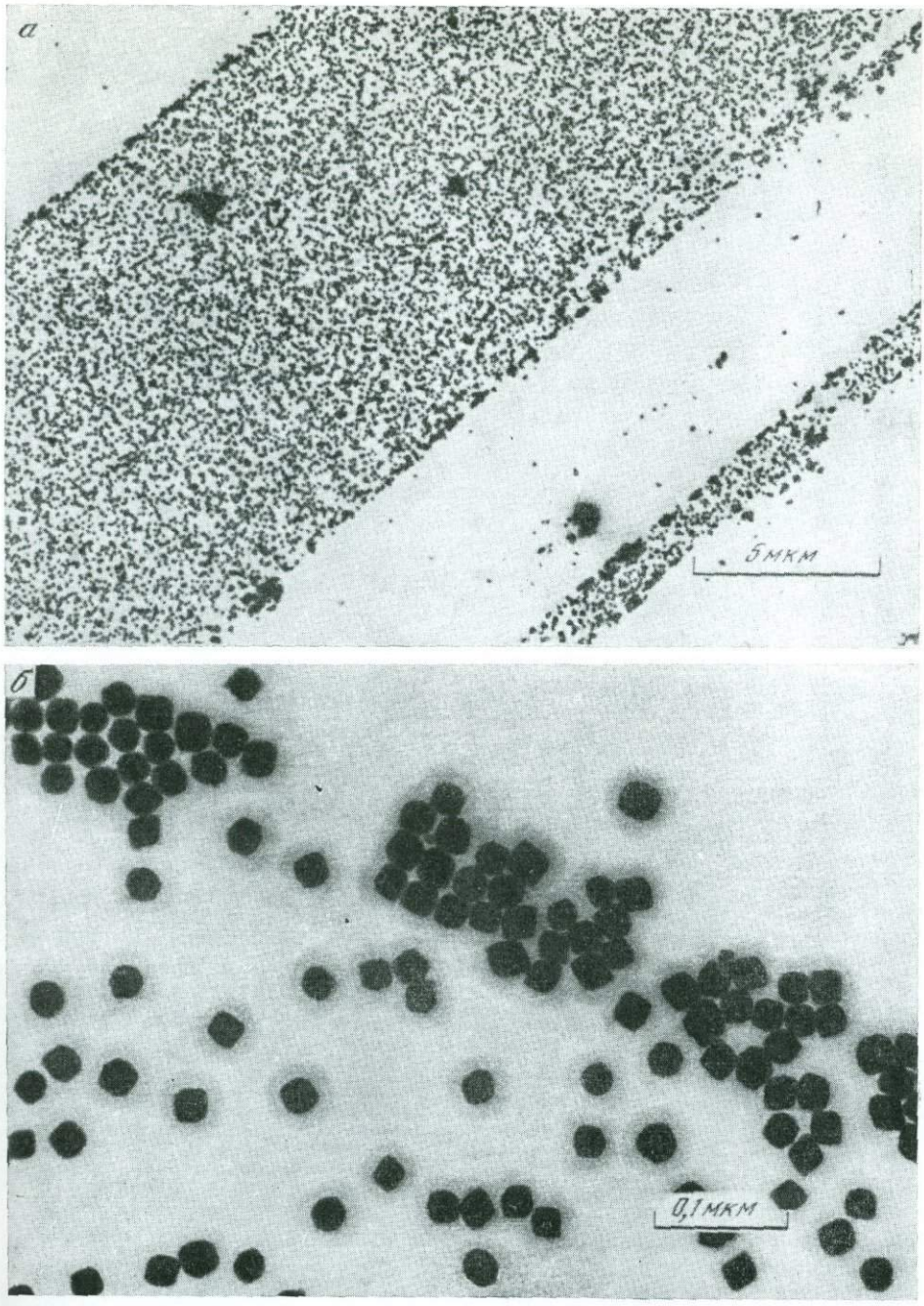


Рис. 7. Декорирование монокристалла кремния коллоидными частицами селенида свинца

а — визуализация слоистой структуры примесных центров кремния; *б* — сложная электрическая структура границы примесной полосы [6]

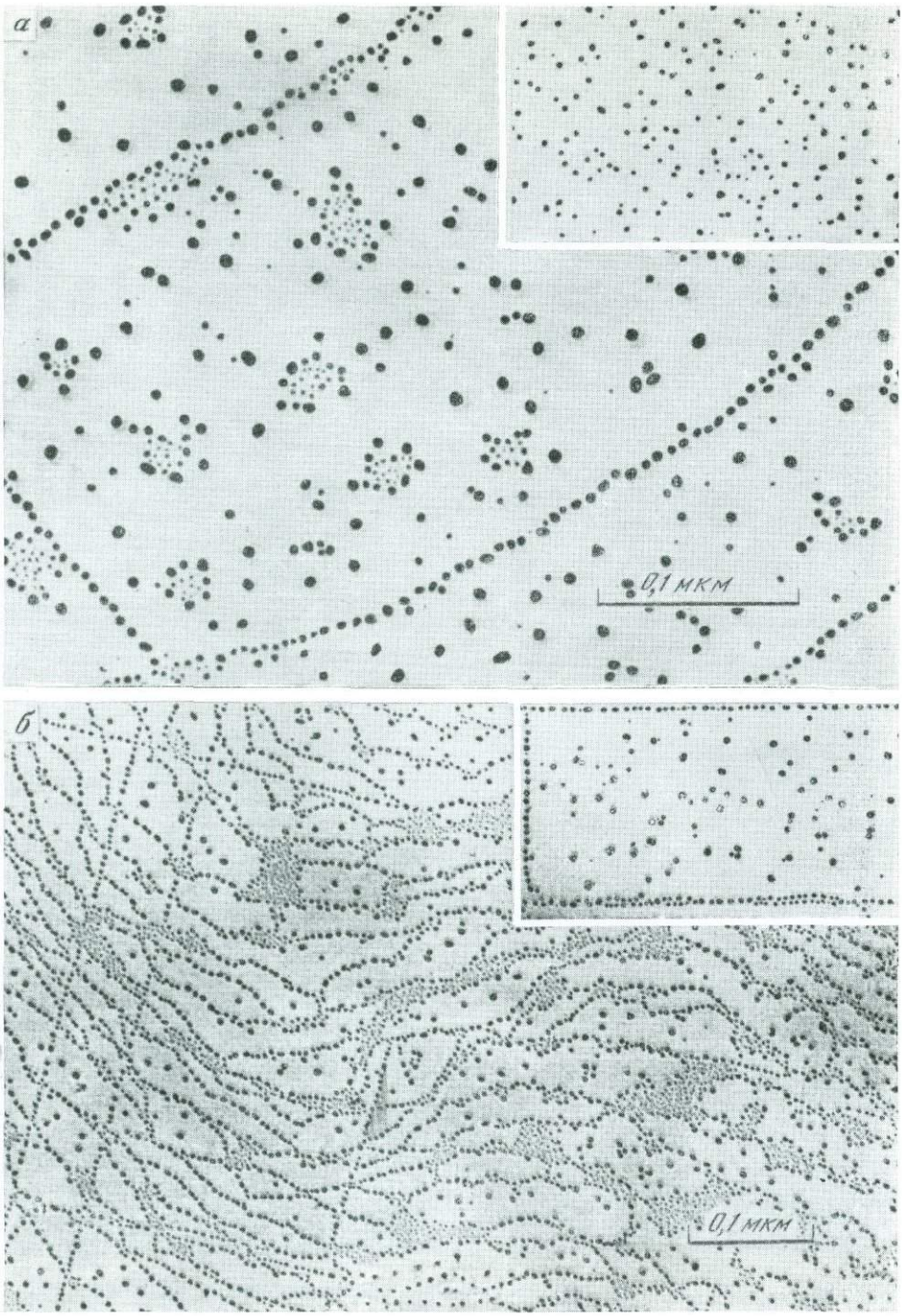


Рис. 8. Декорирование золотом рентгенизированных кристаллов NaCl

$T_п$=300° С, V=0,1 Å/сек, d=10 Å. Скопления декорирующих частиц соответствуют скоплениям точечных дефектов; *а* — начальная стадия образования скоплений точечных дефектов [7]; *б* — «бахромчатая» структура скоплений точечных дефектов [1]. В верхней части рисунков — картины декорирования необлученных кристаллов NaCl

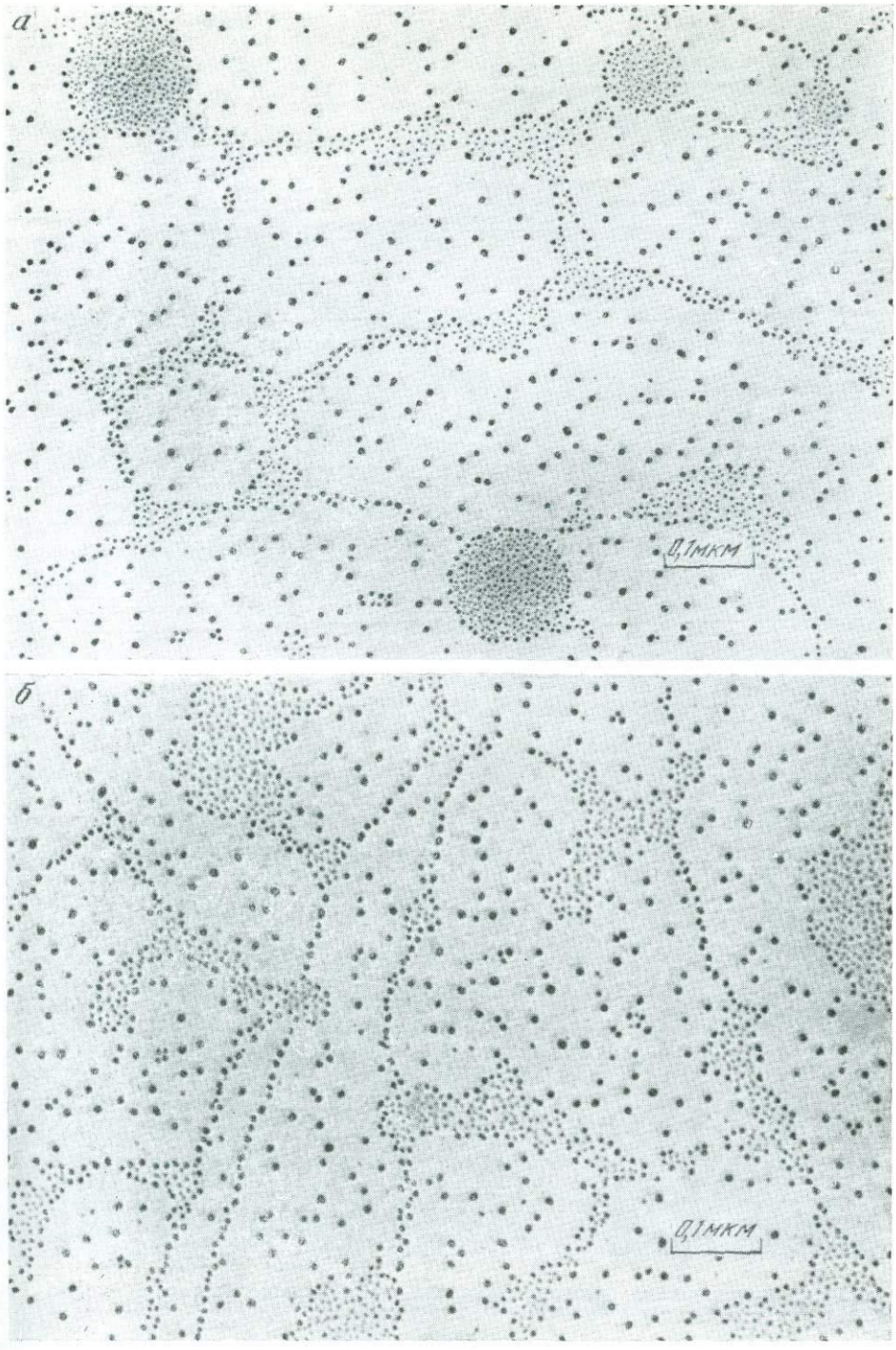


Рис. 9. Декорирование золотом аддитивно окрашенного кристалла NaCl

$T_п$=300° С, V=1 Å/сек, d=15 Å. Образование круглых скоплений точечных дефектов (*а*), «бахромчатой» структуры точечных дефектов (*б*) [8]

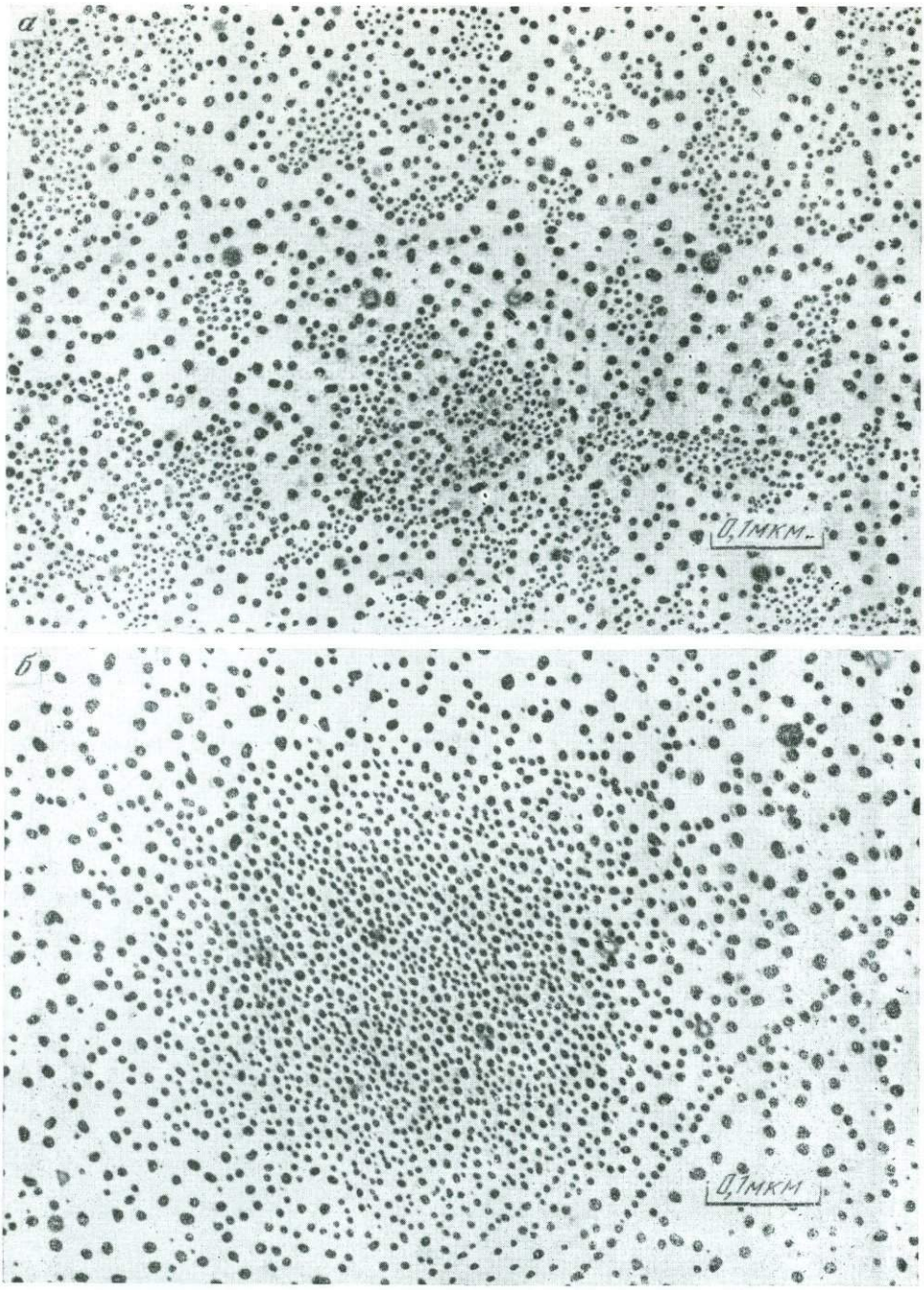


Рис. 10. Декорирование золотом кристалла NaCl, выращенного с примесью $PbCl_2$ (0,01% вес. в расплаве)

V=0,5 Å/сек, d=15 Å. Распределение примеси в кристалле в виде отдельных мелких скоплений неправильной формы, *T=150° C (а)*, в виде крупного скопления сферической формы, *T=200° C (б)* [9]

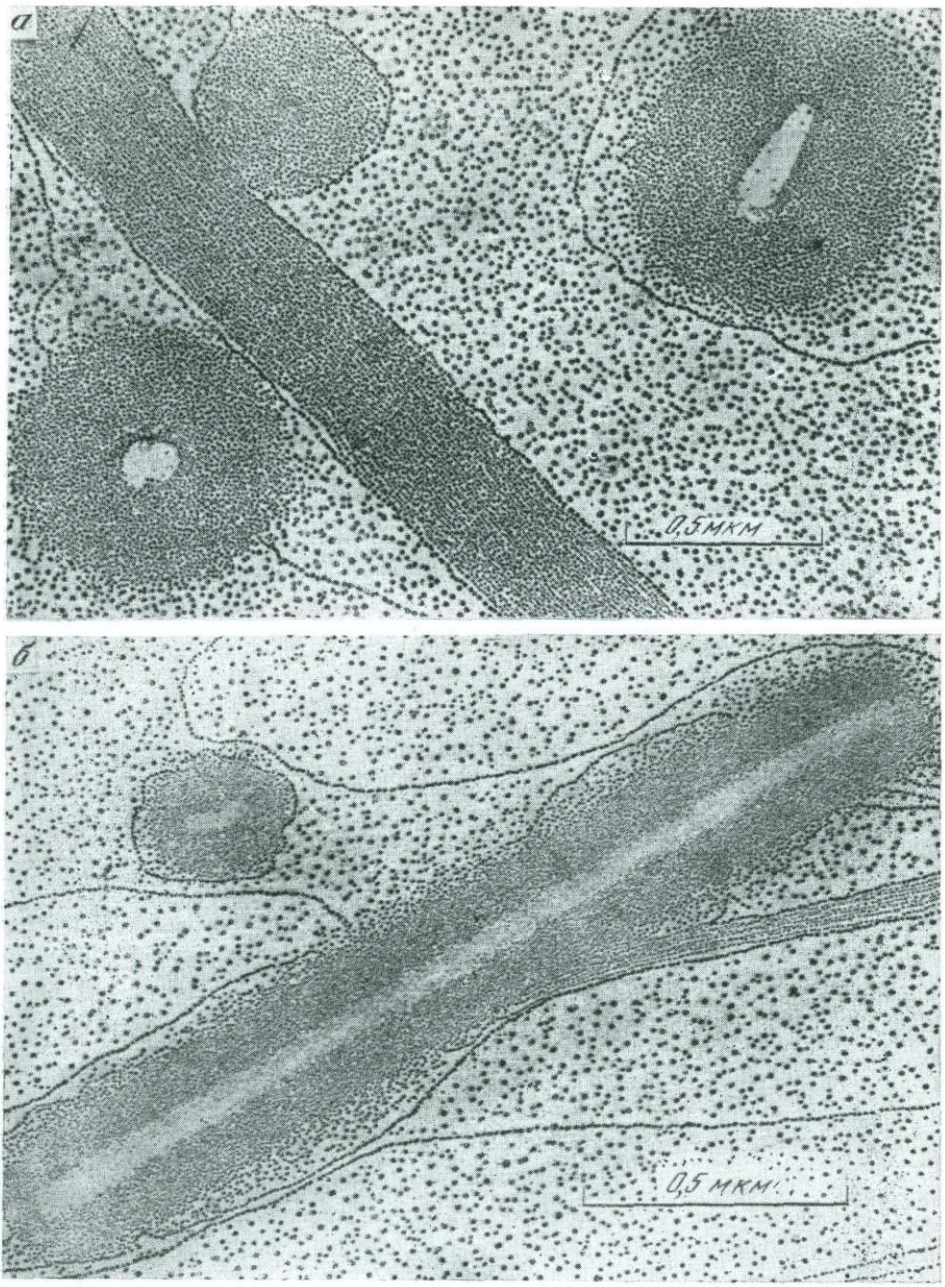


Рис. 11. Декорирование золотом кристалла NaCl, выращенного с примесью $PbCl_2$ (0,15% вес. в расплаве)

$T_п$=100° С, V=0,5 Å/сек, d=25 Å. Выявление анизометричных включений новой фазы, окруженных оболочками из декорирующих частиц (оболочки отражают существование двойных электрических слоев на границе двух твердых фаз — кристалла-матрицы и включений): *а* — [8]; *б* — [10]

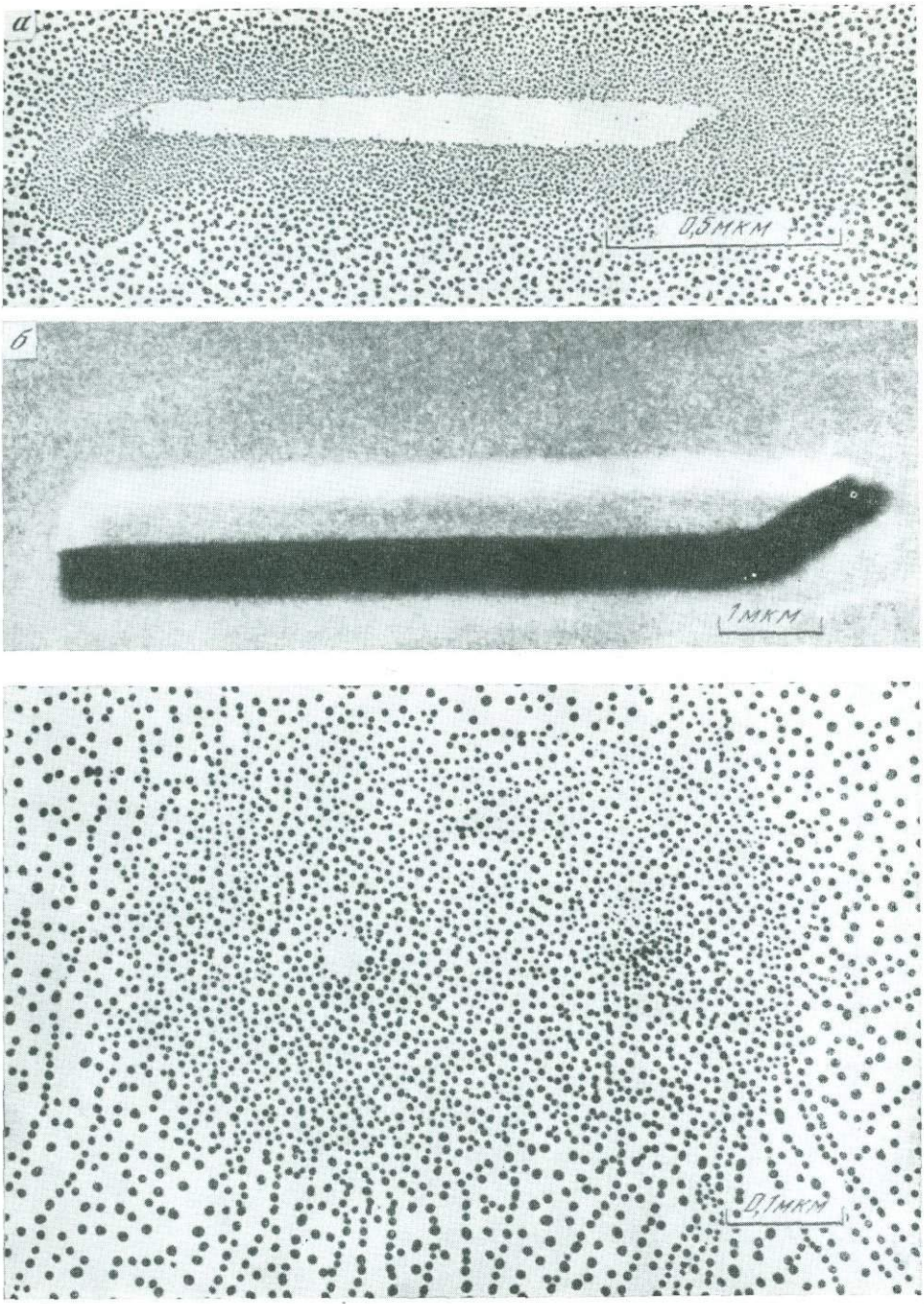


Рис. 12. Кристалл NaCl, выращенный с примесью $PbCl_2$ (0,15% вес. в расплаве)

а — декорирование золотом, $T_п = 150°$ С, $V = 0{,}5$ Å/сек, $d = 25$ Å; *б* — исследование поверхности в сканирующем электронном микроскопе (предварительно поверхность кристалла покрыта пленкой золота). Выявление в обоих случаях частиц новой фазы, однако только при декорировании визуализируется двойной электрический слой на границе кристалл-матрица — новая фаза [11]

Рис. 13. Декорирование золотом кристалла NaCl, выращенного с примесью $PbCl_2$ (0,15% вес. в расплаве)

$T_п = 150°$ С, $V = 1$ Å/сек, $d = 25$ Å. Выявление двух соприкасающихся скоплений примеси. Увеличение плотности точечных дефектов в центре правого скопления. Образование частицы новой фазы в середине левого [2]

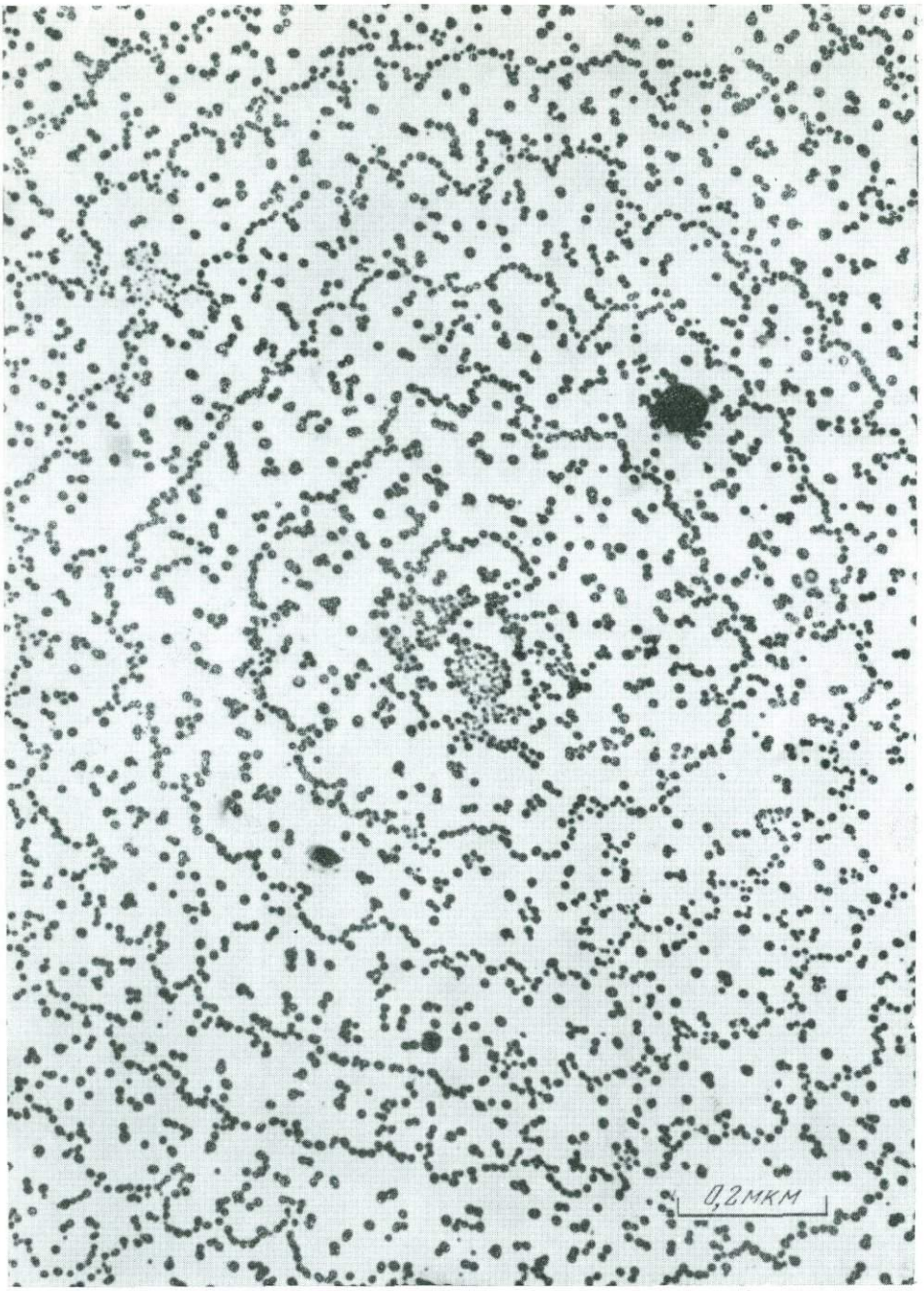


Рис. 14. Декорирование золотом кристалла NaCl, выращенного с примесью $PbCl_2$ (0,15% вес. в расплаве), подвергнутого термическому травлению при 500°С

$T_п$=150° С, V=5 Å/сек, d=15 Å. Выявление краевой дислокации. Изломы на ступенях на выходе краевой дислокации связаны с наличием ионов примеси в этих местах. Скопление декорирующих частиц в центре краевой дислокации отражает скопление примесных точечных дефектов (облако Котрелла) [2]

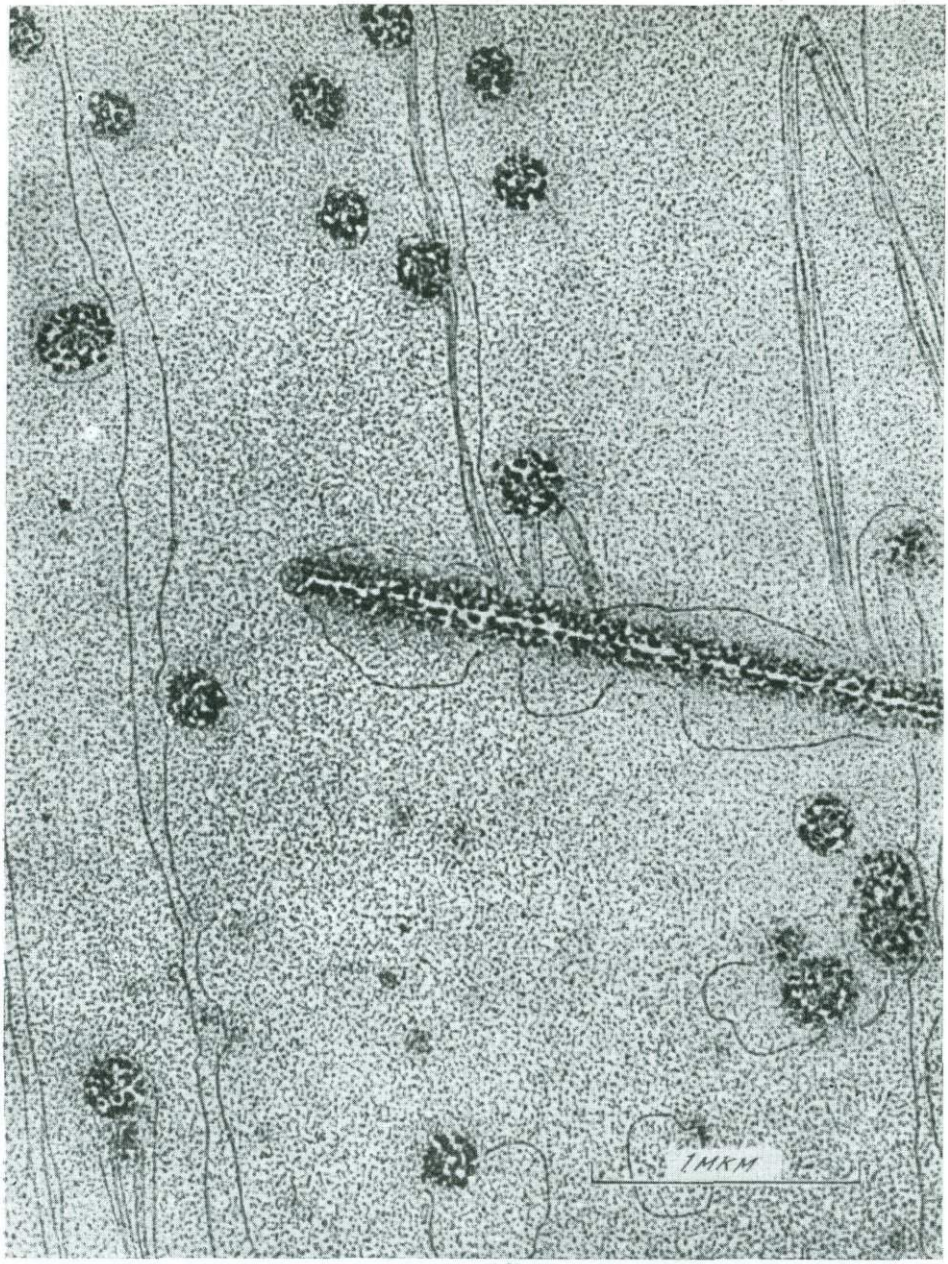


Рис. 15. Декорирование серебром кристалла NaCl, выращенного с примесью $PbCl_2$ (0,15% вес. в расплаве)

$T_п$=150° С, V=2 Å/сек, d=50Å. Наибольшая скорость коалесценции частиц серебра на двойных электрических слоях вокруг включений новой фазы [10]

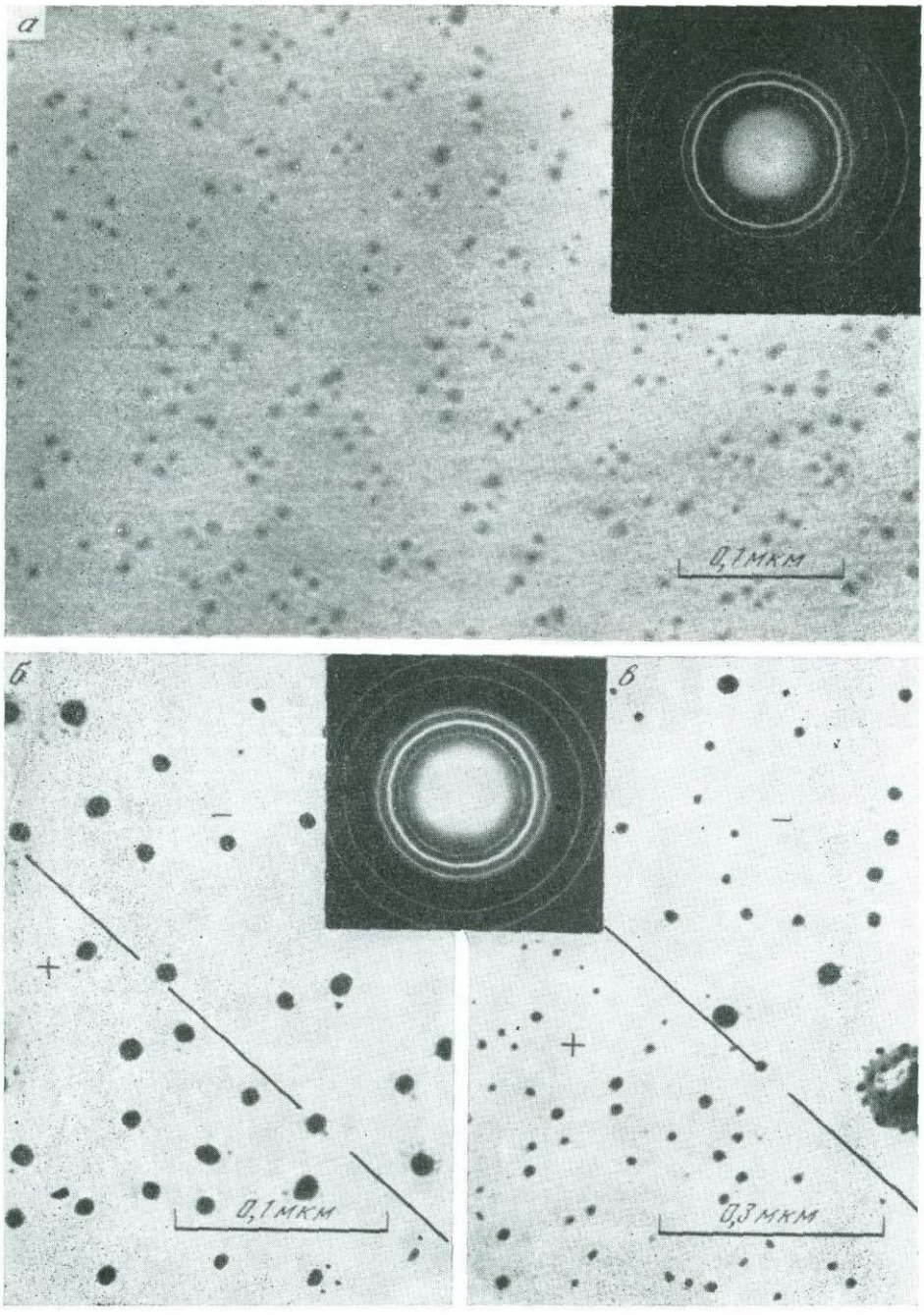
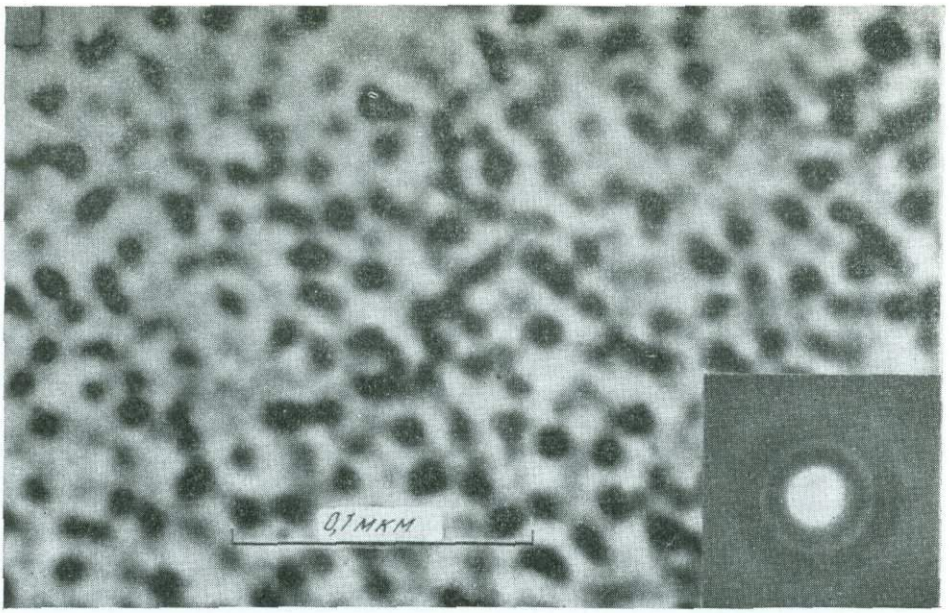


Рис. 16. Декорирование хлористым серебром кристаллов LiF и ТГС

Скол в вакууме. $T_п = 20°$ С, $V = 0{,}5$ Å/сек; *а* — LiF, $d = 1$ Å (группировки декорирующих микрокристаллов AgCl отражают существование в кристаллах сложных активных центров [12]); *б* — ТГС, $d = 1$ Å (одинаковая плотность и размеры декорирующих кристаллов AgCl на доменах разного знака указывают на независимость зародышеобразования и первых стадий роста от электрических свойств доменов в целом); *в* — ТГС, $d = 5$ Å (дальнейший рост декорирующих микрокристаллов AgCl происходит с большей скоростью на отрицательном домене ТГС). Впервые показано отсутствие ориентации декорирующих микрокристаллов на ранних стадиях осаждения [13]



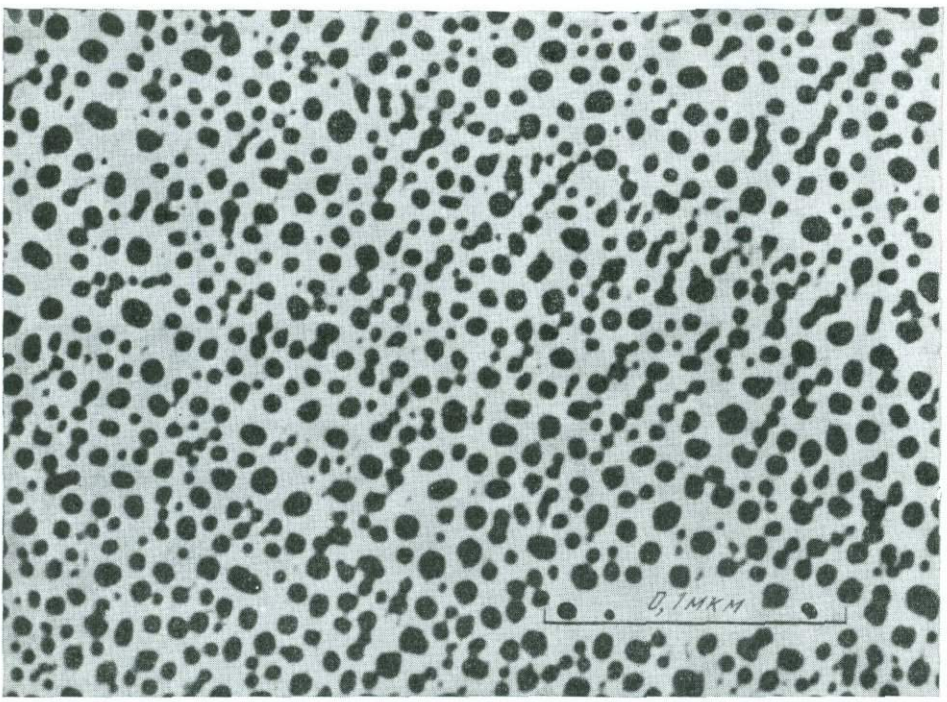


Рис. 17. Декорирование сернистым свинцом кристалла ТГС

Скол в вакууме. $T_п = 20°$ С, $V = 0{,}5$ Å/сек, $d = 1$ Å. Возникновение между частицами PbS, образовавшимися на точечных дефектах, мостиков из PbS, отражающих существование линейных поляризационных микроструктур между точечными дефектами разного знака [14]

Рис. 18. Декорирование золотом кристалла NaCl

$T_п = 270°$ С, $V = 5$ Å/сек, $d = 25$ Å. Визуализация линейных поляризационных структур в виде мостиков, возникших между декорирующими кристаллами

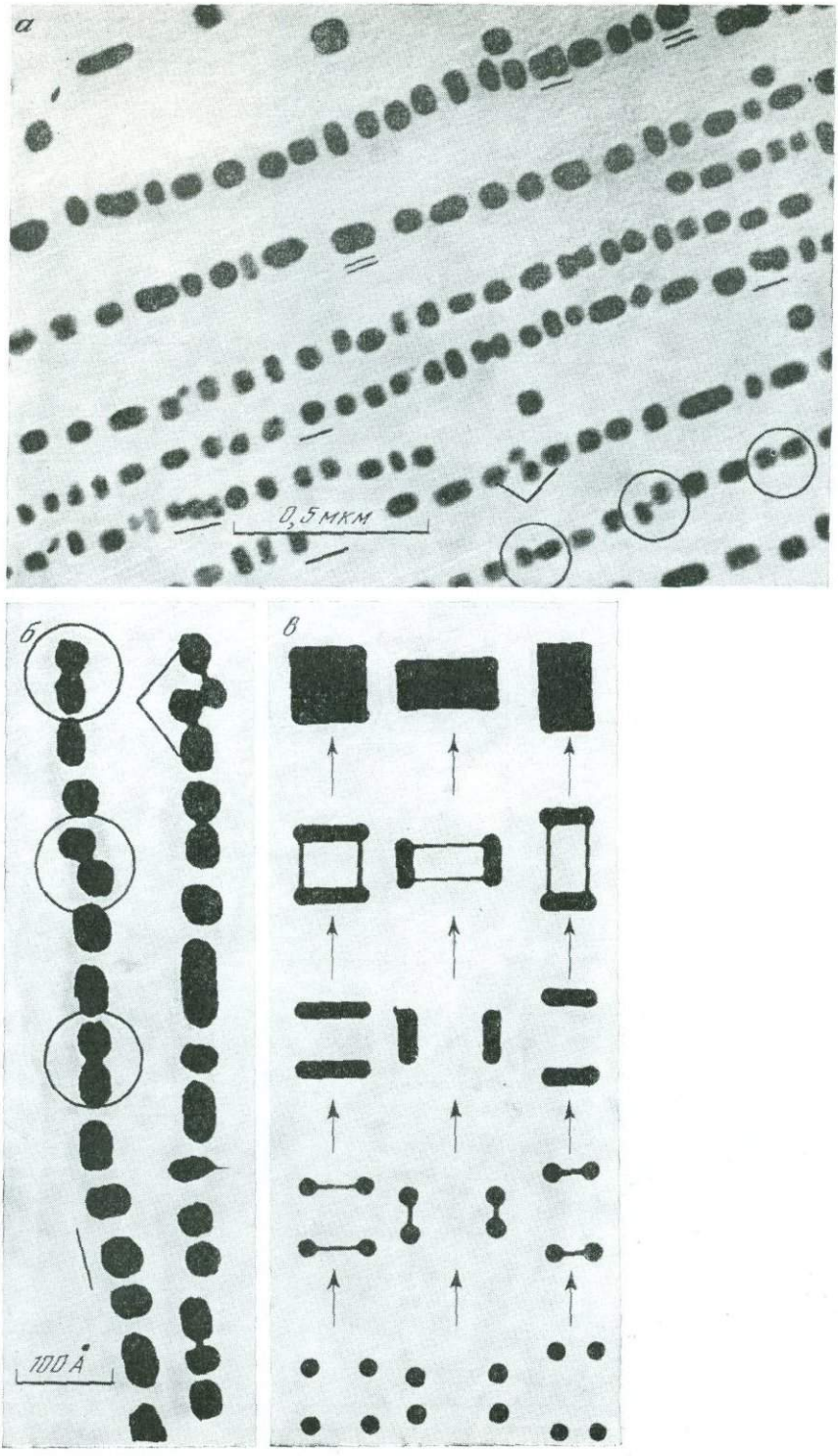


Рис. 19. Декорирование золотом ступеней скола на поверхности кристалла NaCl

$T_п$=300° С, V=1 Å/сек, d=20 Å; *а*, *б* — образование на ступенях частиц золота разных размеров, формы и ориентации; *в* — схема механизма образования кристаллов различной морфологии и ориентации на сложных центрах различной структуры [2]

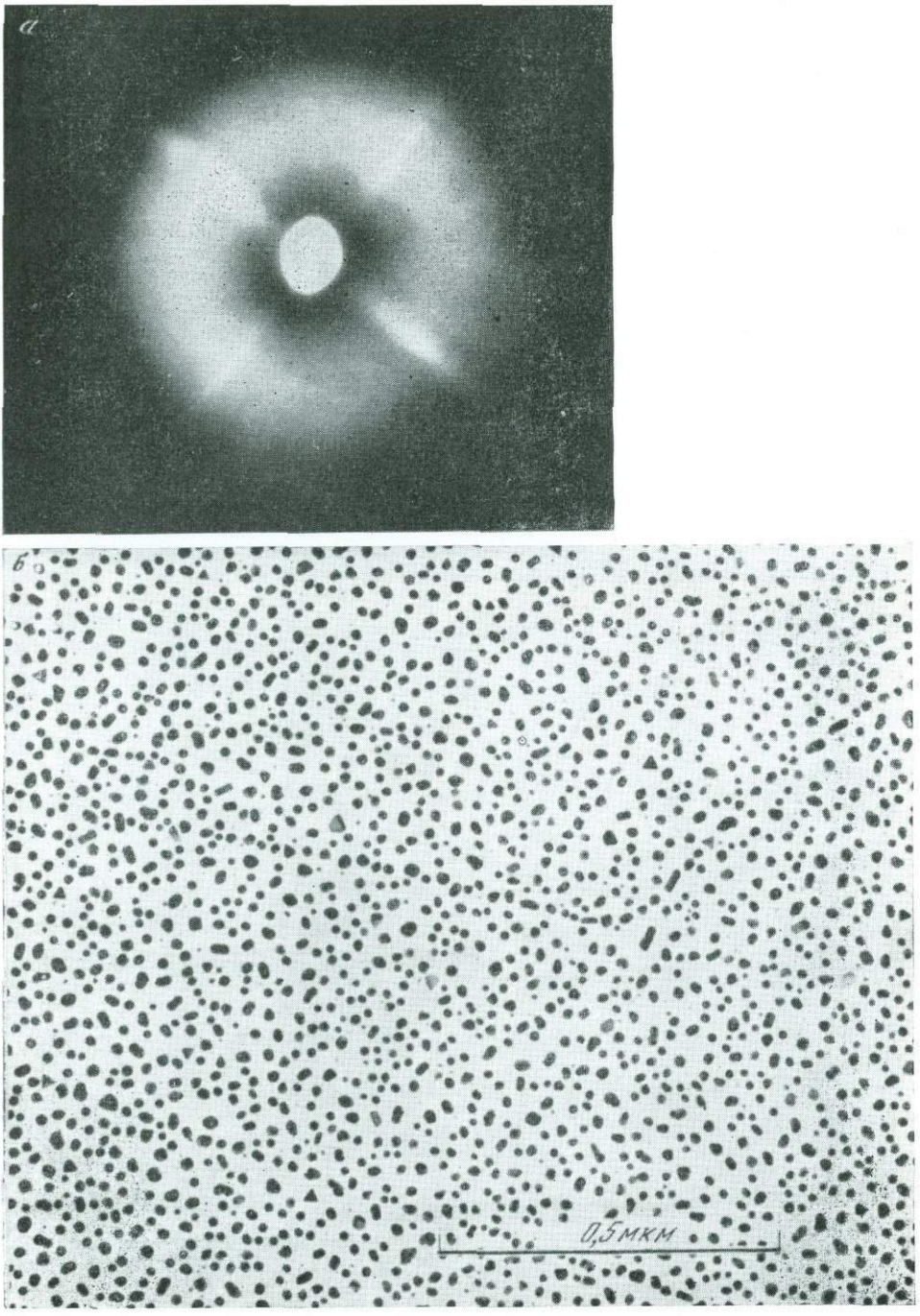


Рис. 20. Малоугловая дифракция электронов (*а*) и декорирующие частицы золота, образовавшиеся на точечных дефектах поверхности кристалла NaCl, от которых получена малоугловая дифракция (*б*)

$T_п$=250° С, V=0,2 Å/сек, d=45 Å. Из картины дифракции следует упорядоченное распределение точечных дефектов на поверхности (и, соответственно, в объеме) кристалла NaCl [15] (*а*)

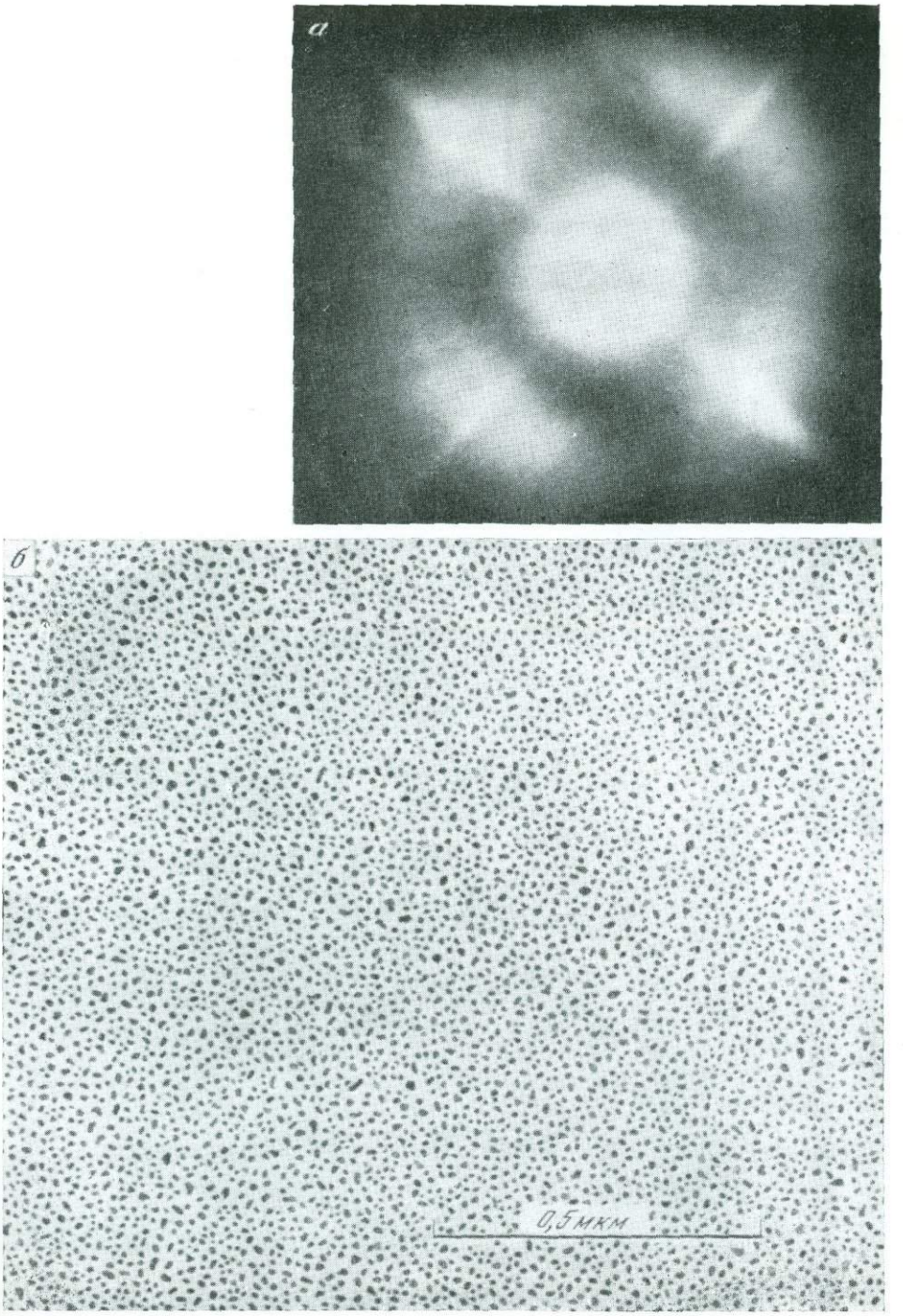


Рис. 21. Малоугловая дифракция электронов (*а*) и декорирующие частицы золота, образовавшиеся на точечных дефектах поверхности кристалла NaCl, от которых получена малоугловая дифракция (*б*)

$T_{\text{п}}$=300° С, V=0,2 Å/сек, d=45 Å. Из картины дифракции следует, что с увеличением температуры кристалла NaCl увеличивается упорядоченное расположение точечных дефектов [15]

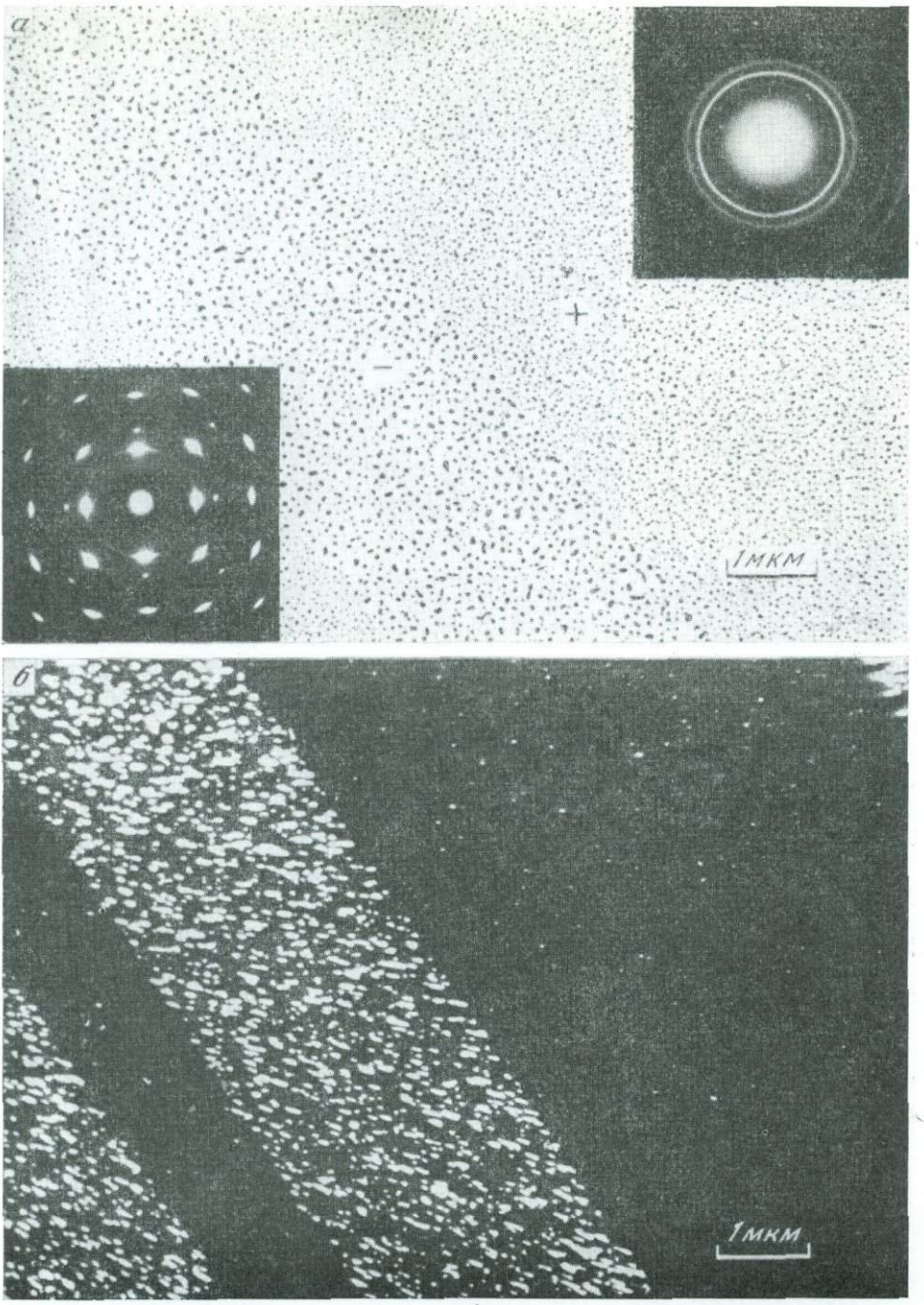


Рис. 22. Декорирование хлористым серебром кристалла ТГС

$T_п$=20° С, V=8 Å/сек, d=25 Å; *а* — светлопольное изображение; *б* — темнопольное изображение в рефлексе (200). На отрицательных доменах кристаллы приобрели высокую степень ориентации, что связано с большей скоростью их роста и коалесценции. На положительных доменах декорирующие кристаллы AgCl расположены на данной стадии осаждения беспорядочно. Впервые показан переход от беспорядочного к ориентированному расположению микрокристаллов в зависимости от электрических свойств локальных участков кристаллов-подложек [16]

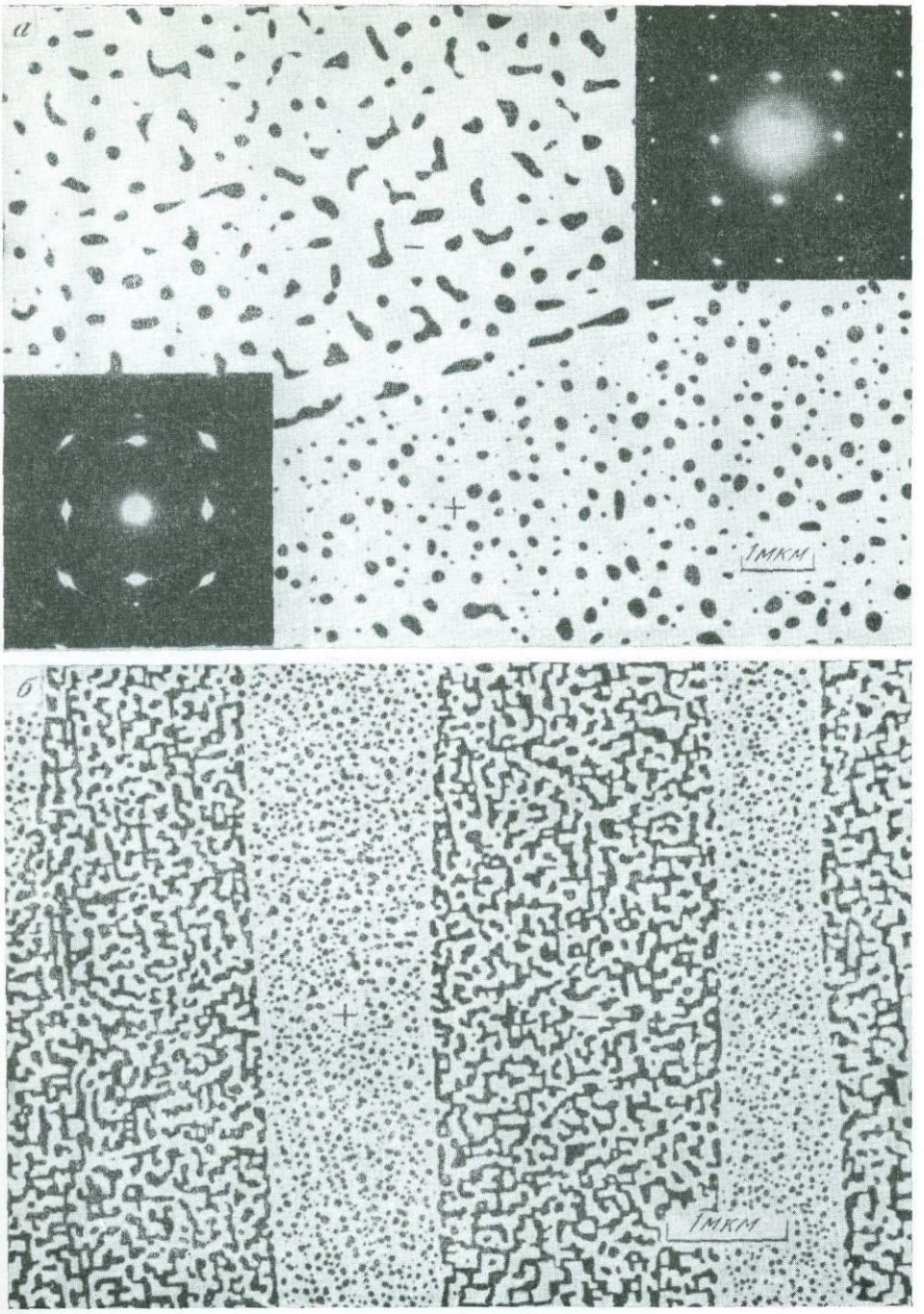


Рис. 23. Декорирование хлористым серебром кристалла ТГС

Скол в вакууме. $T_п = 20°$ С, $V = 8$ Å/сек; $а$ — $d = 40$ Å, кристаллы AgCl на этой стадии осаждения ориентированы на доменах обоих знаков, выявление на отрицательном домене линейных поляризационных мостиков — элементов сетчатой структуры; $б$ — $d = 70$ Å, более четкое выявление сетчатой структуры на отрицательном домене при увеличении толщины слоя [16]

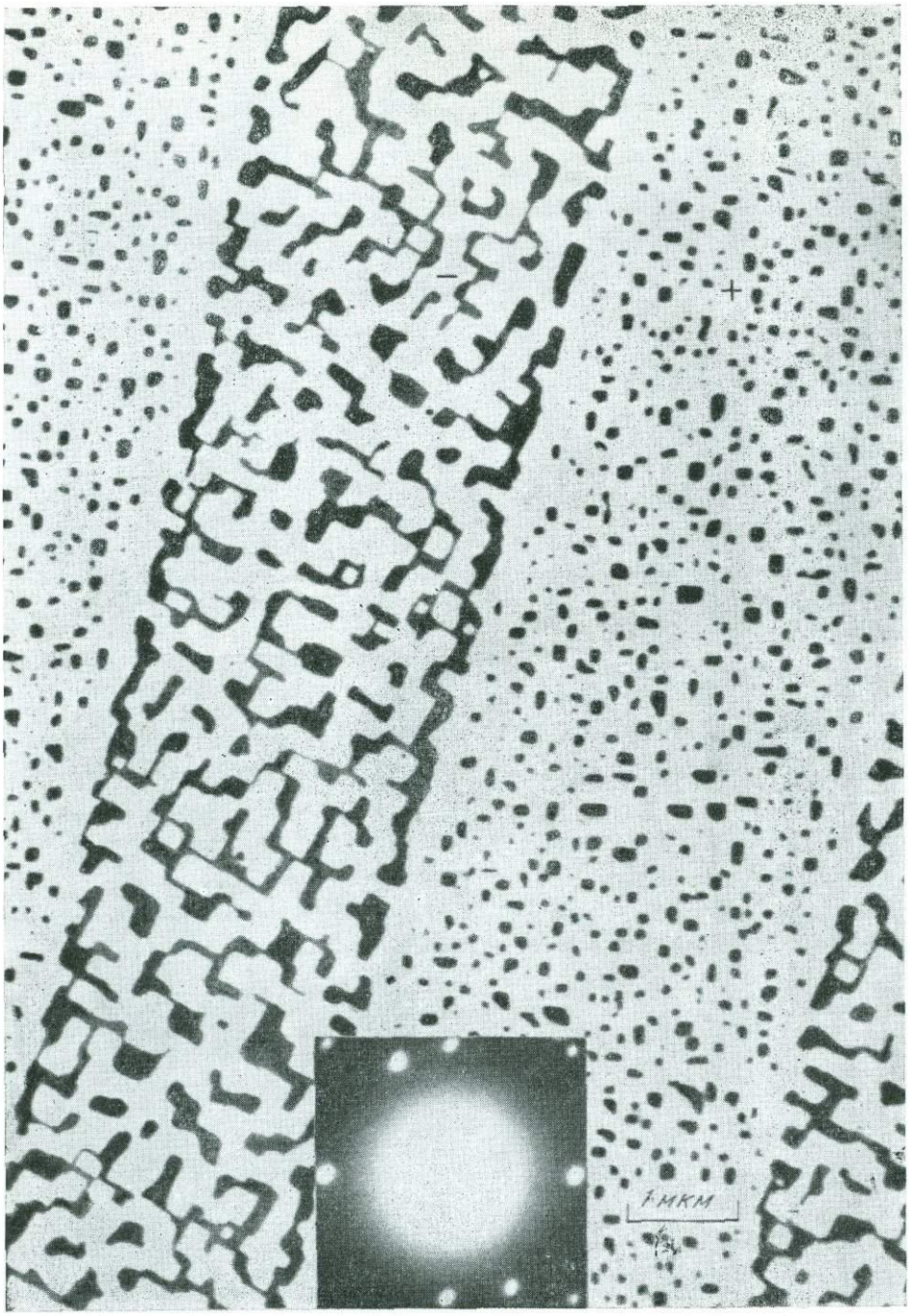


Рис. 24. Декорирование хлористым серебром кристалла ТГС

$T_п$=20° С, V=4 Å/сек, d=70 Å. Выявление сетчатой структуры на поверхности отрицательного домена. На положительном домене азимутальная ориентация кристаллов AgCl отличается от ориентации кристаллов на отрицательном домене на 30° (±3). На доменах разного знака наиболее электрически активны линейные элементы, ориентированные по разным кристаллографическим направлениям ТГС, ответственным за ориентационные эффекты [17]

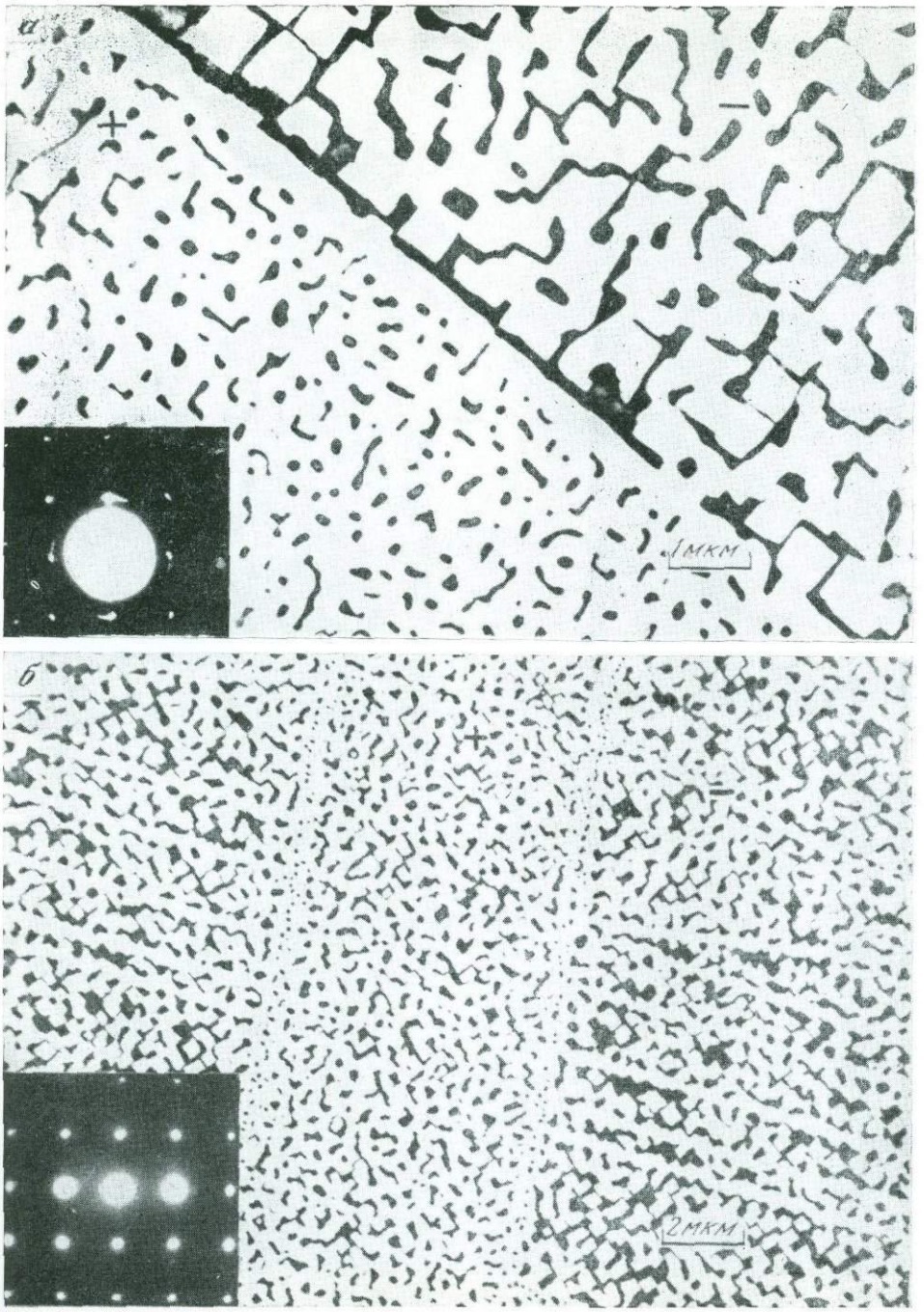


Рис. 25. Декорирование хлористым серебром кристалла ТГС

$T_{\text{п}}=20°$ С, $V=4$ Å/сек; *а* — $d=80$ Å, стадия переориентации кристаллов AgCl на положительном домене путем азимутальных поворотов, причем повороты осуществляются направленно в одну сторону, что видно из электронограммы; *б* — образование сетчатой структуры на поверхности положительного домена в той же ориентации, как и на отрицательном домене [17]

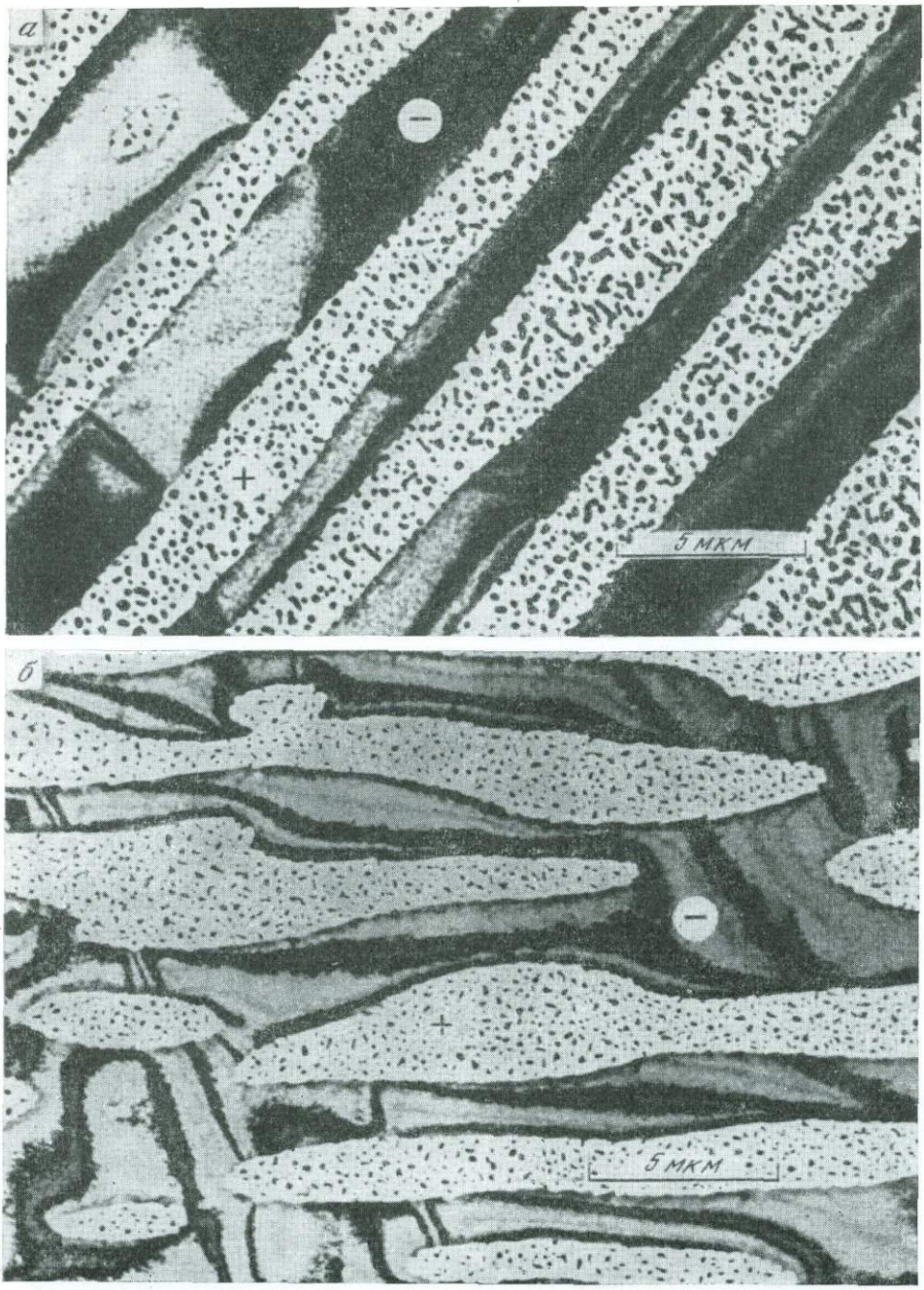


Рис. 26. Декорирование хлористым серебром кристалла ТГС

Скол в вакууме. $T_п = 20°$ С, $V = 8$ Å/сек, $d = 90$ Å. Образование на поверхности отрицательных доменов сплошной монокристальной пленки AgCl с высокой степенью ориентации; образование дискретных кристаллов AgCl на положительных доменах (ориентированы кристаллы только наибольших размеров): *б* — [16]

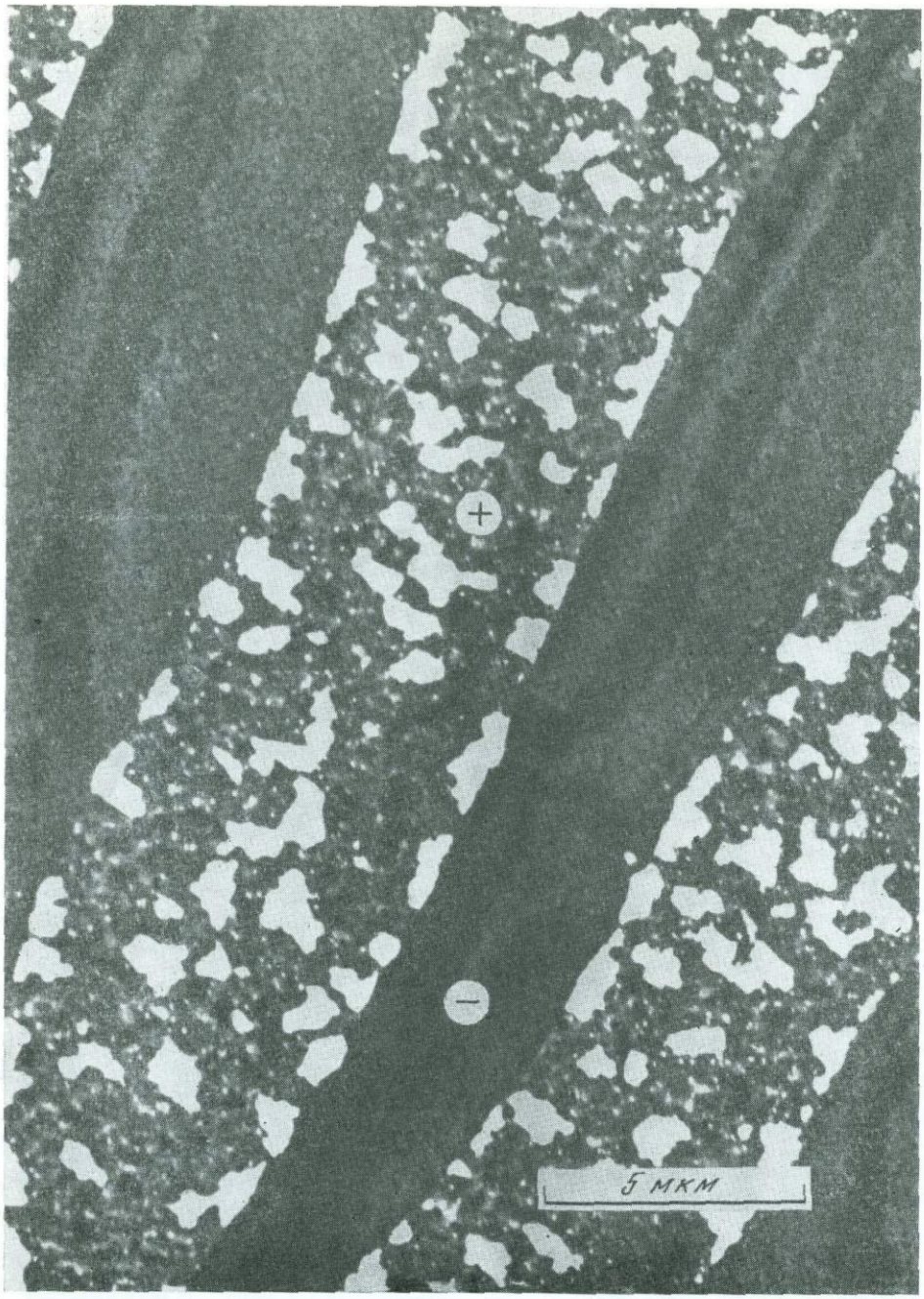


Рис. 27. Декорирование хлористым серебром кристалла ТГС

$T_п = 20°$ С, $V = 8$ Å/сек, $d = 150$ Å. Образование на поверхности отрицательных доменов сплошной монокристальной пленки AgCl, на положительных доменах — начало образования монокристаллической пленки

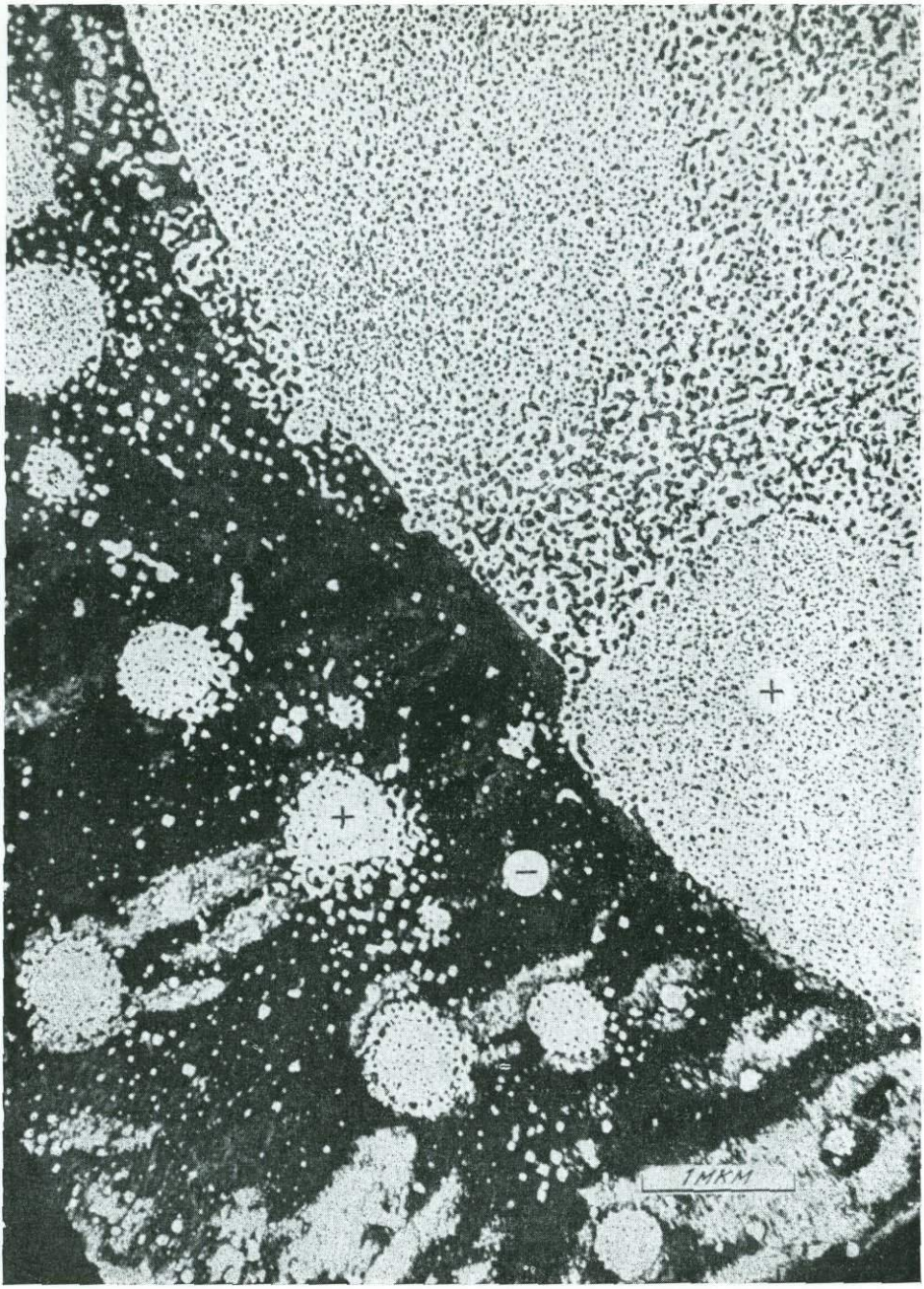


Рис. 28. Декорирование хлористым серебром кристалла ТГС

$T_п$=20° С, V=2 Å/сек, d=110 Å. Неоднородный характер кристаллизации AgCl отражает неоднородную электрическую структуру доменов разного знака [18]

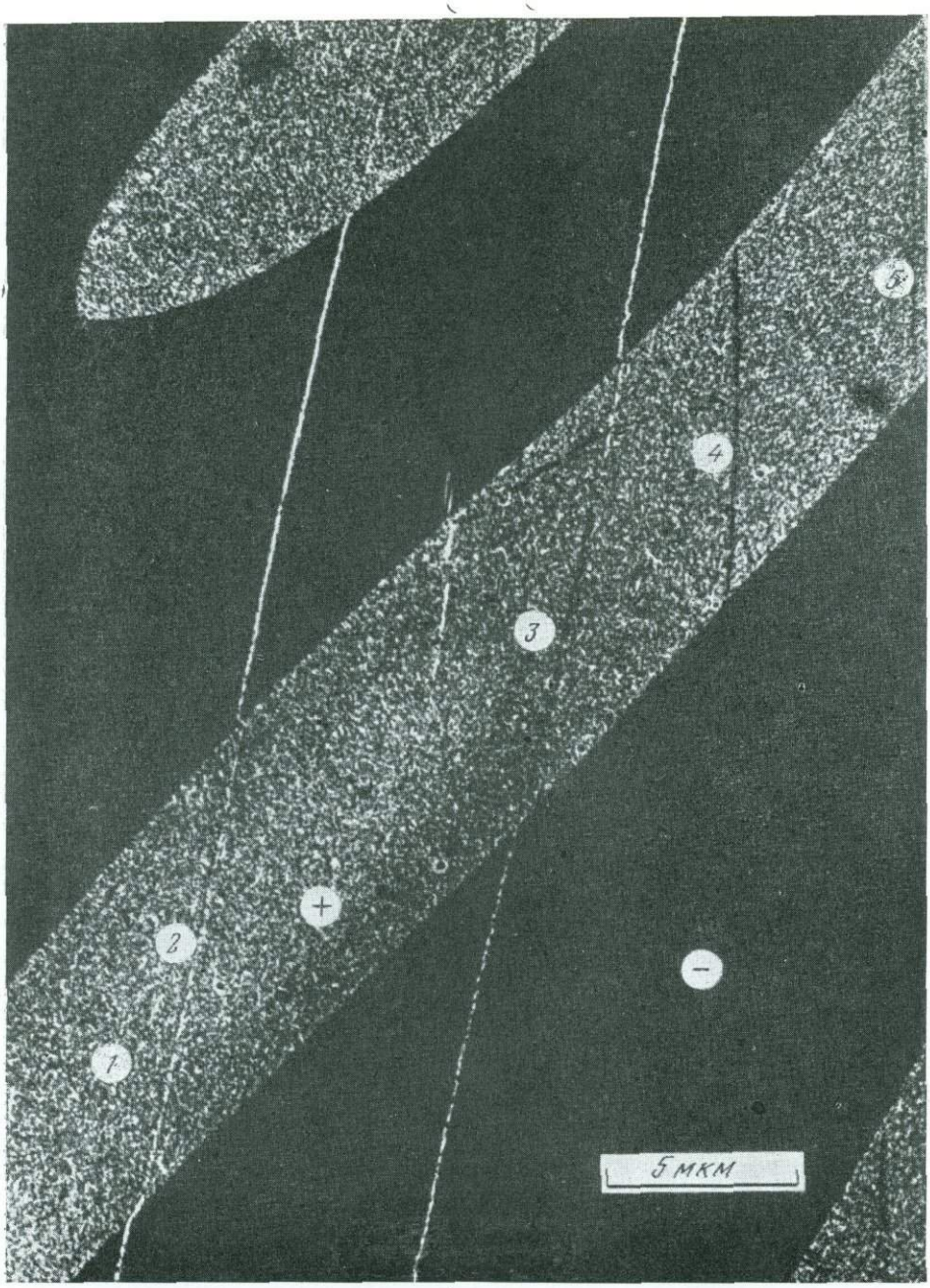


Рис. 29. Декорирование хлористым серебром кристалла ТГС

Скол в вакууме. $T_п = 20°$ С, $V = 2$ Å/сек, $d = 120$ Å. Различное количество хлористого серебра на разных участках ступеней, пересекающих домены различного знака, характеризует относительную электрическую активность ступеней по сравнению с соседними гладкими участками поверхности ТГС [19]

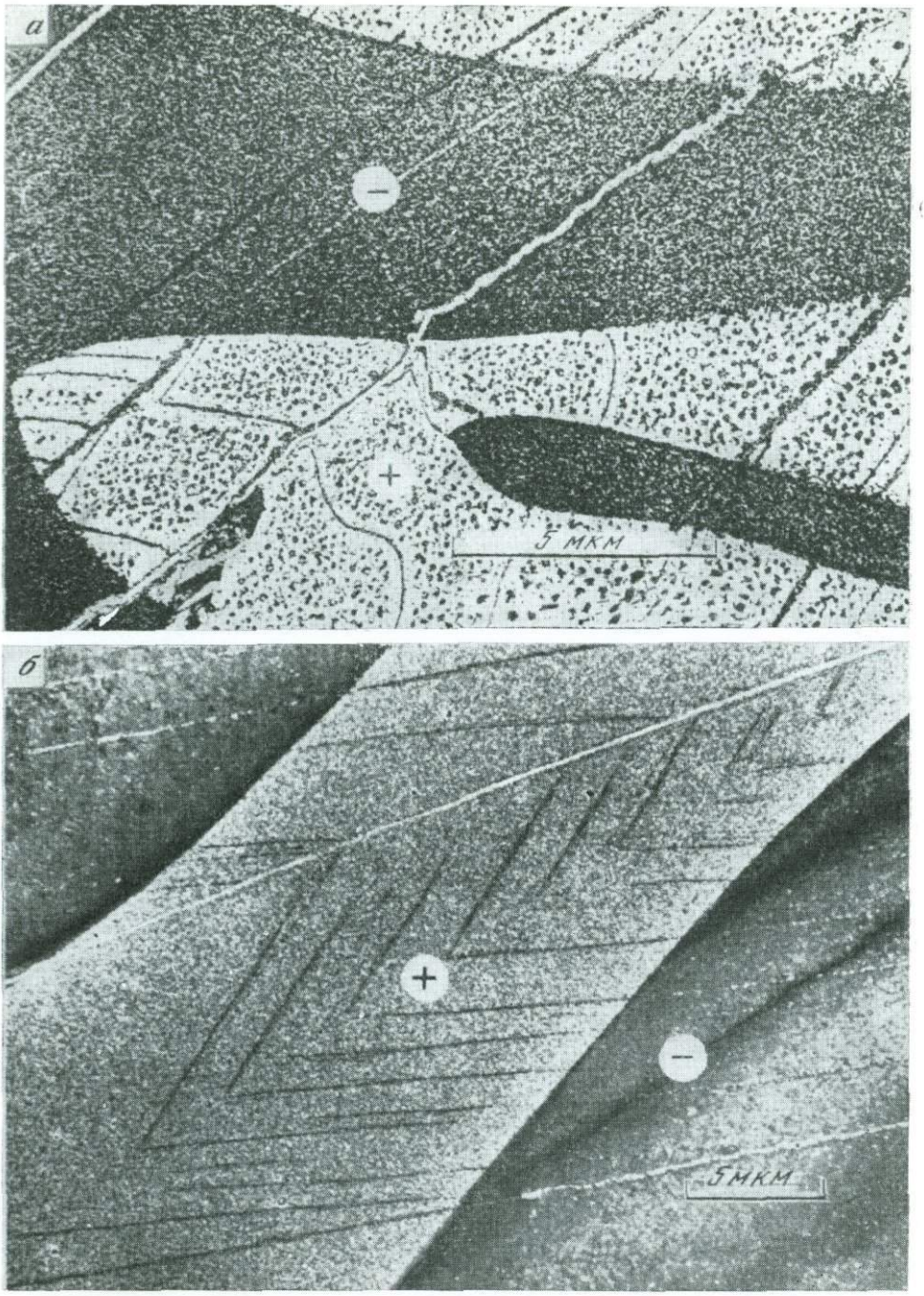


Рис. 30. Различные электрические свойства локальных участков ступеней скола кристаллов ТГС, выявляющиеся на различных стадиях осаждения при декорировании хлористым серебром

$T_п = 20°$ С, $V = 2$ Å/сек, $d = 100$ Å (*а*), 110 Å (*б*) [16]

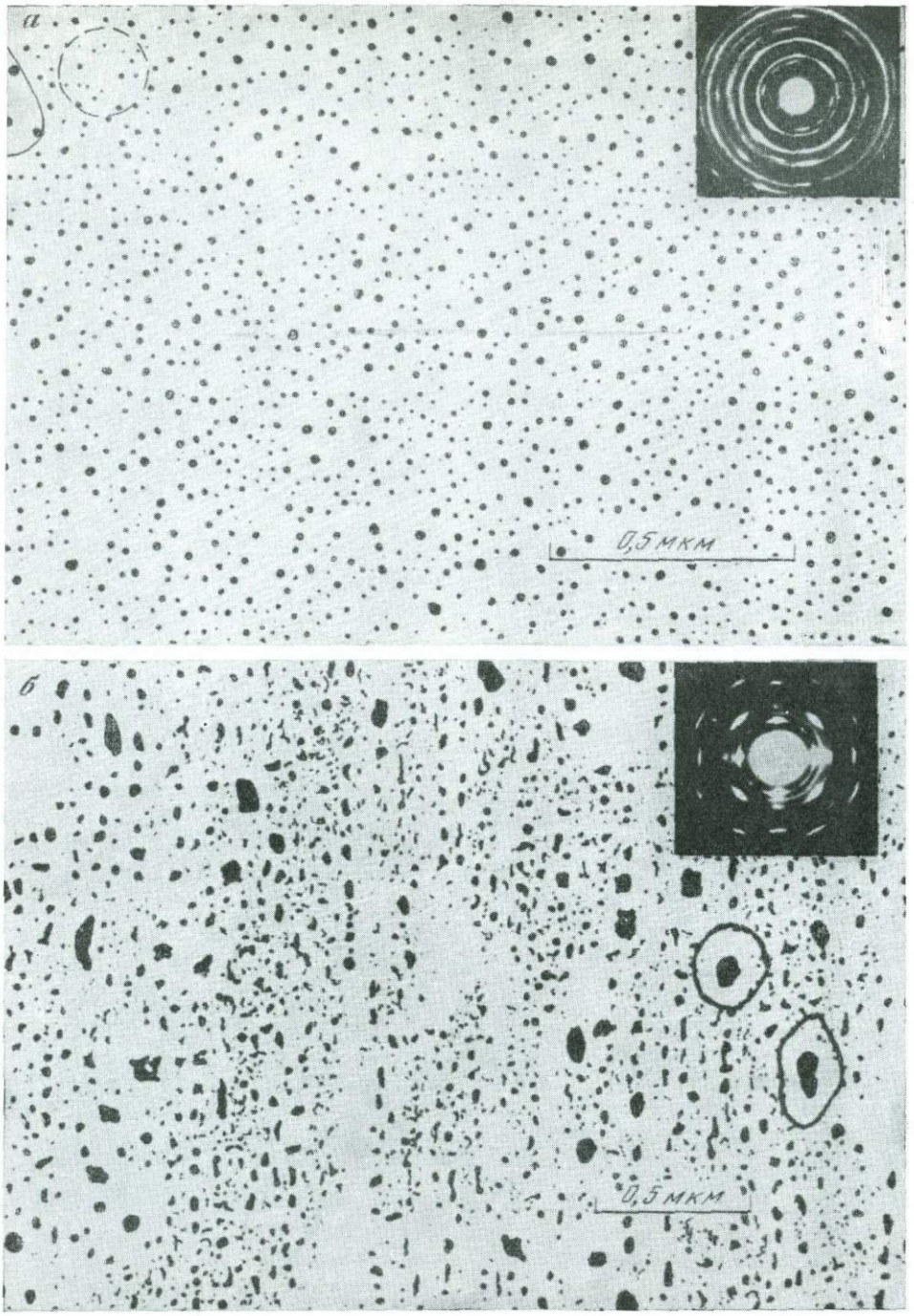


Рис. 31. Декорирование хлористым серебром кристалла LiF

Скол в вакууме. $T_п = 20°$ С, $V = 0{,}5$ Å/сек, $d = 10$ Å (*а*), 30 Å (*б*). Образование различных по размерам частиц AgCl в локальных участках поверхности LiF отражает электрическую гетерогенность этих кристаллов [12]

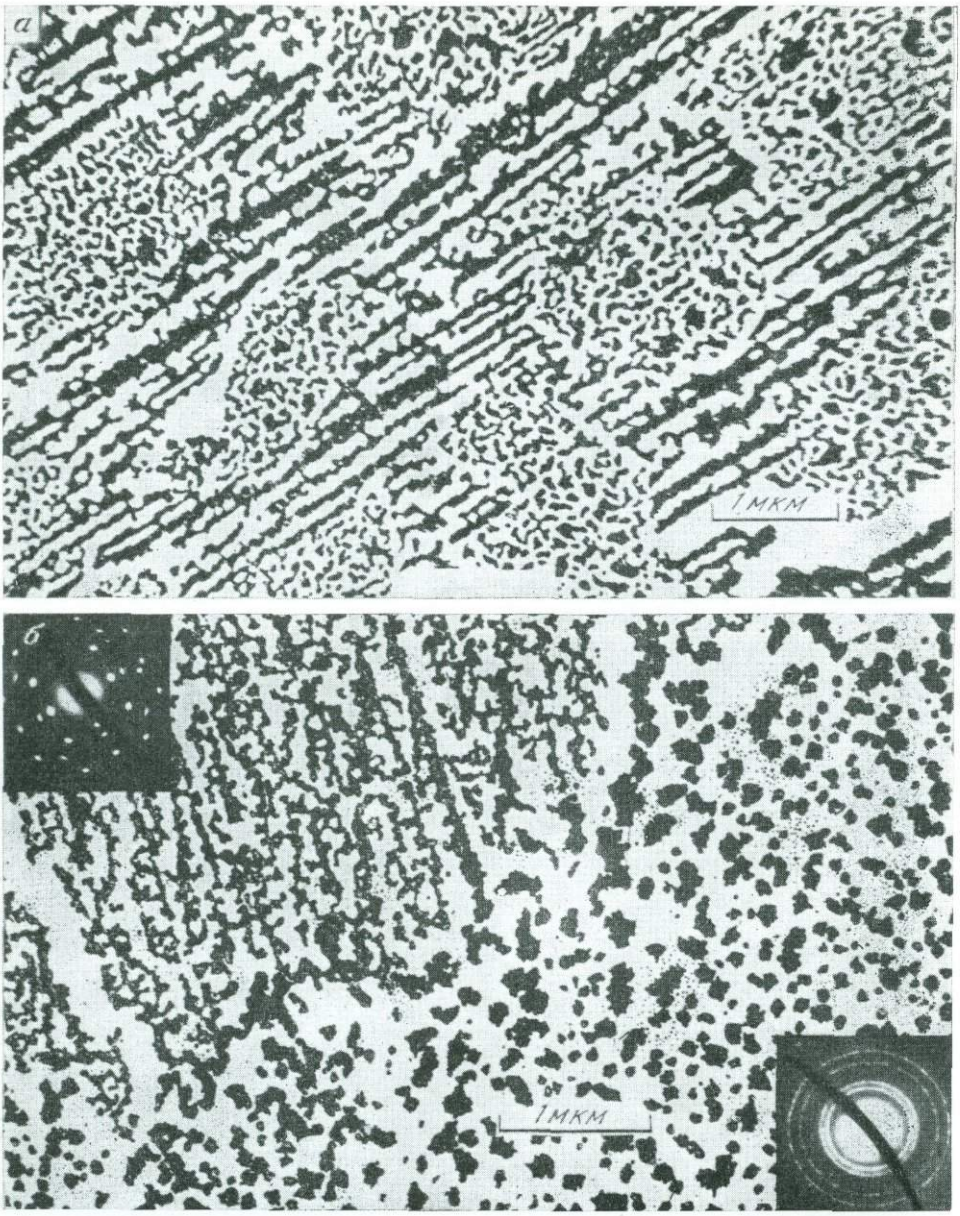


Рис. 32. Декорирование хлористым серебром кристалла NaCl

$T_п$=20° С, V≈5 Å/сек, d=100 Å. Скол в вакууме. Различная скорость ориентированной коалесценции AgCl на локальных участках поверхности NaCl, отражающая различные электрические свойства локальных участков кристалла NaCl [20]

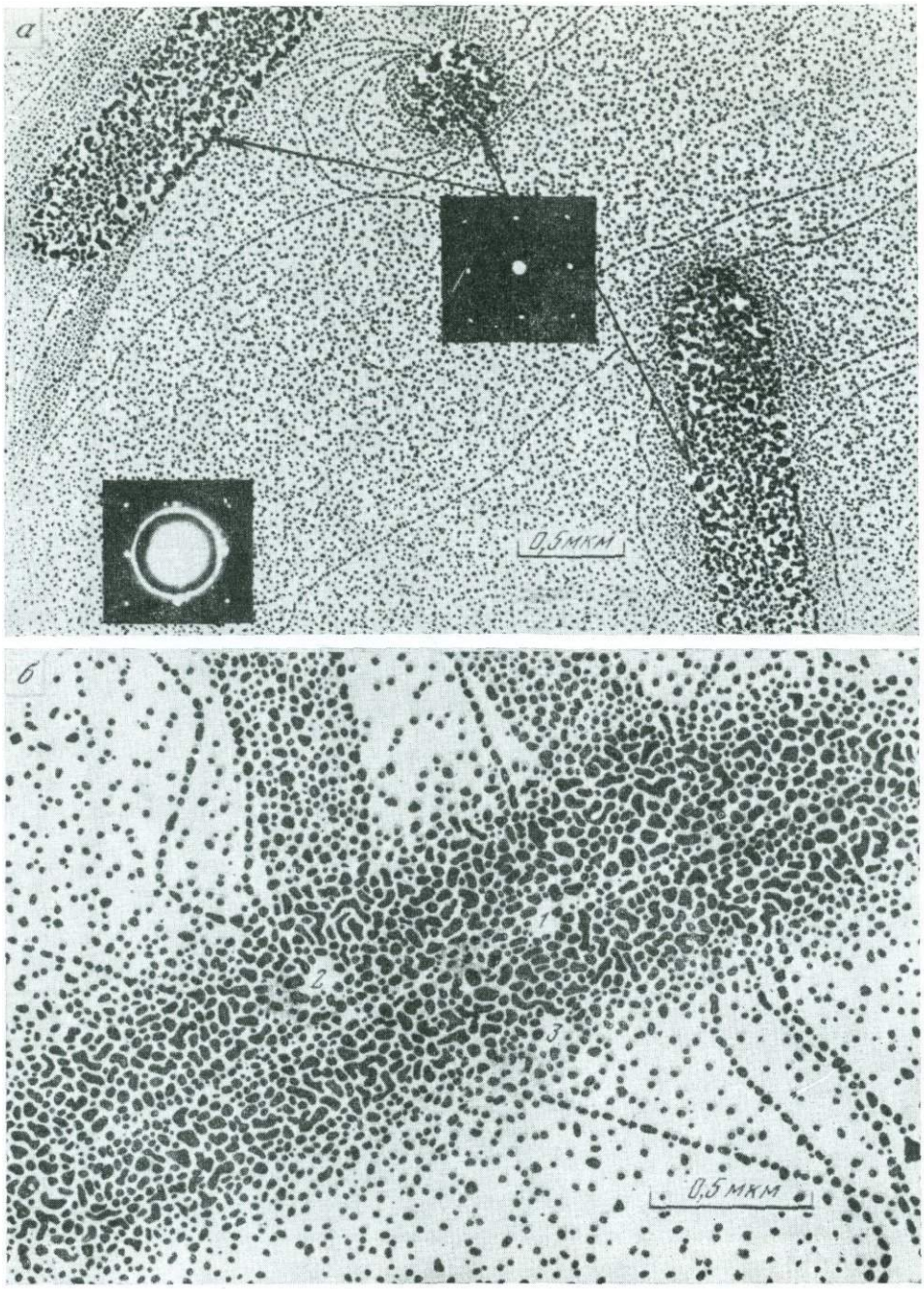


Рис. 33. Декорирование серебром кристалла NaCl, выращенного с примесью $PbCl_2$ (0,15% вес. в расплаве)

$T_п$=150° С, V=2 Å/сек, d=40 Å; а — различная скорость ориентированной коалесценции декорирующих частиц серебра, что характеризует электрическую неоднородность кристалла, содержащего анизометричные включения новой фазы, окруженные двойными электрическими слоями [10]; б — тонкое строение включения: *1* — новая фаза, *2* — внутренняя часть двойного электрического слоя, *3* — внешняя часть двойного электрического слоя. Ориентированная коалесценция кристаллов серебра происходит с наибольшей скоростью на внутренней части двойного электрического слоя, которая заряжена наиболее отрицательно [21]

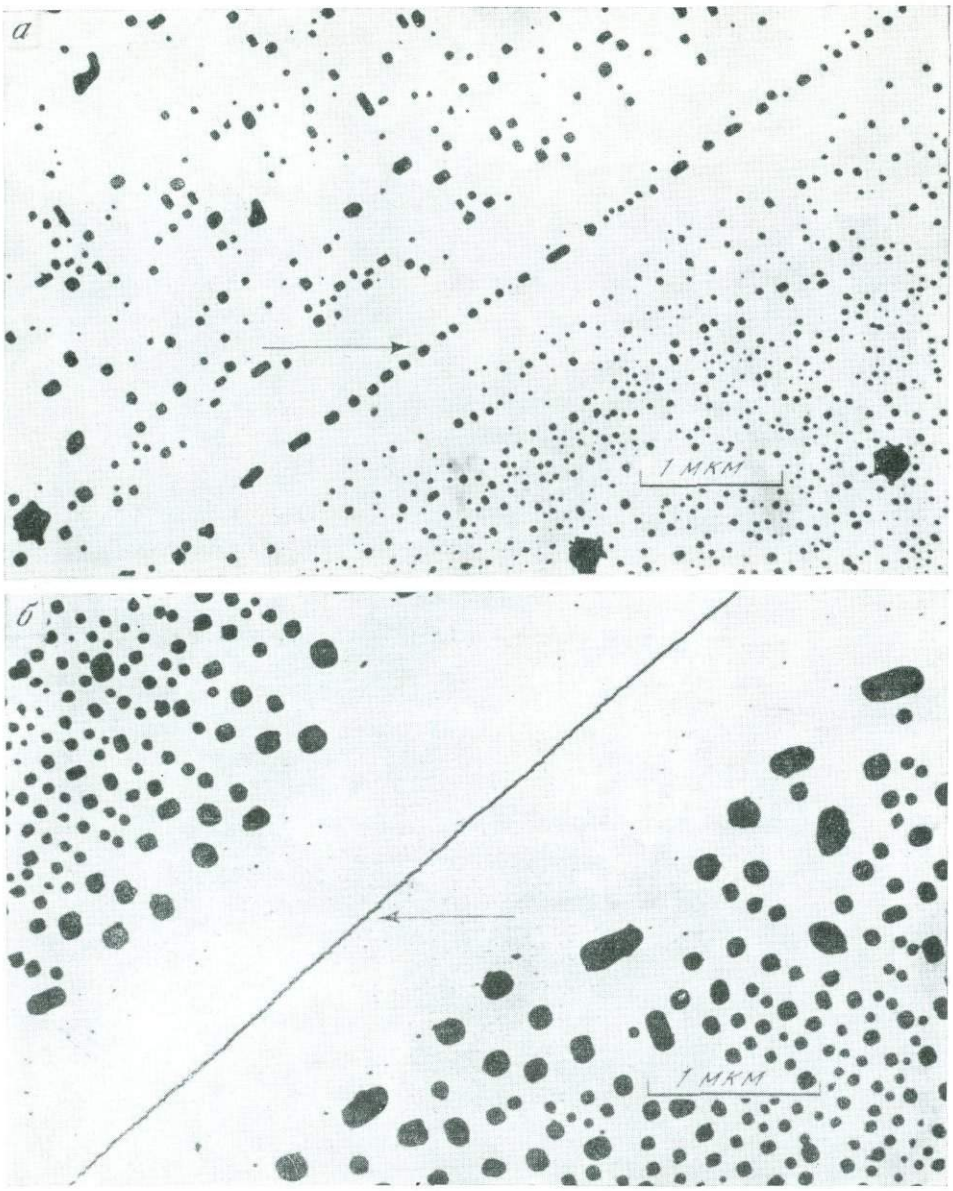
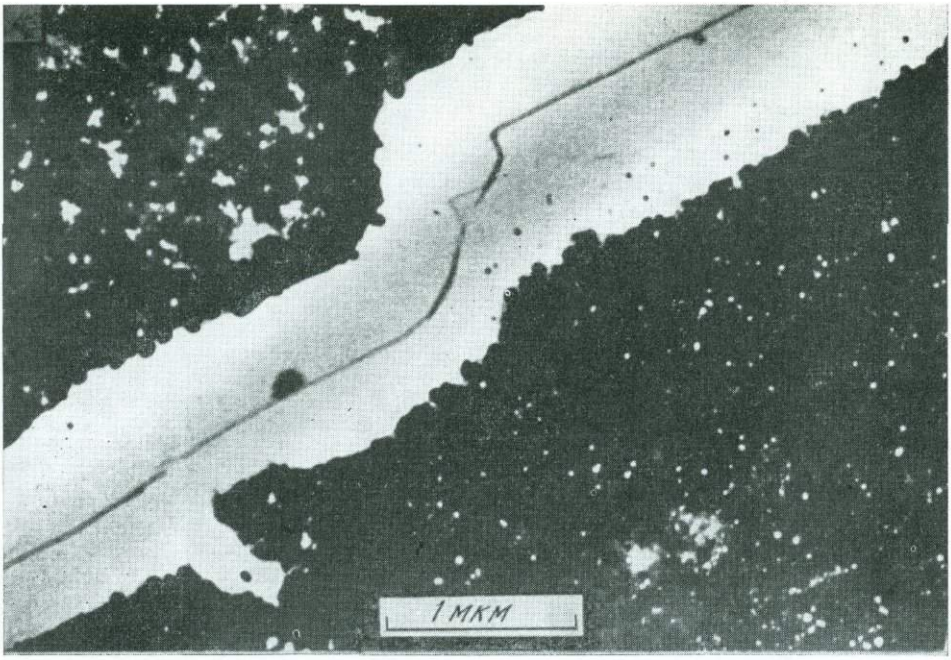


Рис. 34. Декорирование хлористым серебром кристаллов NaCl

$T_п$=25° С, V=3 Å/сек; *а* — d=40 Å, неоднородное декорирование ступени скола (обозначенной стрелкой) частицами AgCl разного размера и формы, что характеризует электрическую гетерогенность этой ступени. Около ступени выявляется малоактивная «мертвая зона», где отсутствуют декорирующие частицы. Ступень скола разделяет участки кристалла NaCl с различной электрической структурой, что отражается на картинах декорирования этих участков; *б* — d=50 Å, отсутствие декорирующих частиц на ступени скола (контраст ступени обусловлен осаждением углерода) отражает очень малую электрическую активность ступени. Края «мертвой зоны» продекорированы наиболее крупными частицами AgCl, что характеризует их особые электрические свойства [22]



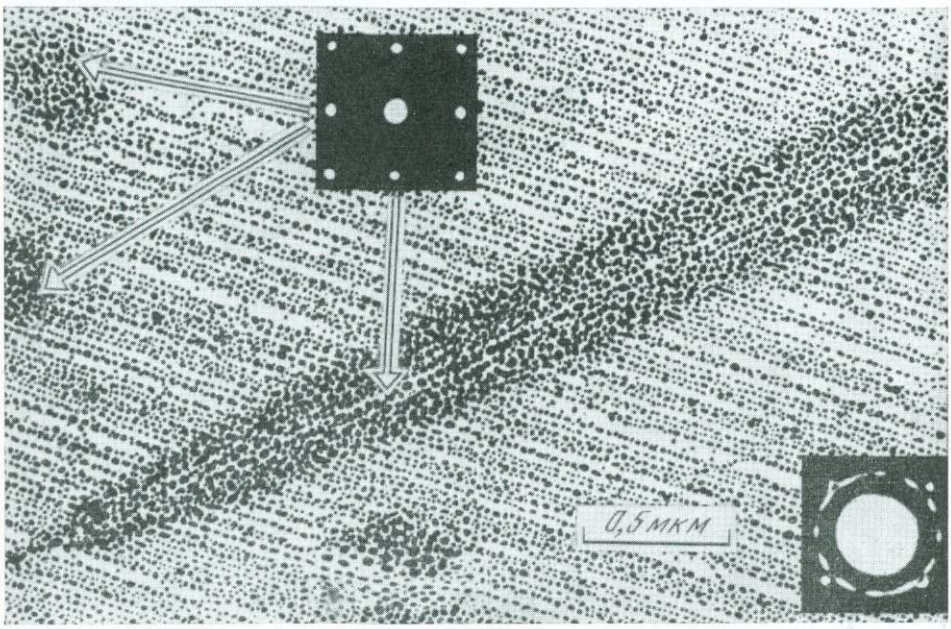


Рис. 35. Декорирование хлористым серебром кристалла NaCl

$T_п$=25° С, V=3 Å/сек, d=250 Å. Визуализация электрически малоактивной ступени скола. Край «мертвой зоны» повторяет контур ступени, что указывает на связь «мертвых зон» со ступенями. Образование монокристальной пленки AgCl на остальной поверхности NaCl [22]

Рис. 36. Декорирование серебром кристалла NaCl, выращенного с примесью $PbCl_2$ (0,15% вес. в расплаве)

$T_п$=150° С, V=2 Å/сек, d=50 Å. Избирательное декорирование ступеней скола и включений новой фазы, окруженных двойными электрическими слоями. Различная степень ориентации частиц серебра на разных локальных участках поверхности обусловлена разной скоростью коалесценции декорирующих частиц, что, в свою очередь, обусловлено различными электрическими свойствами этих участков [21]

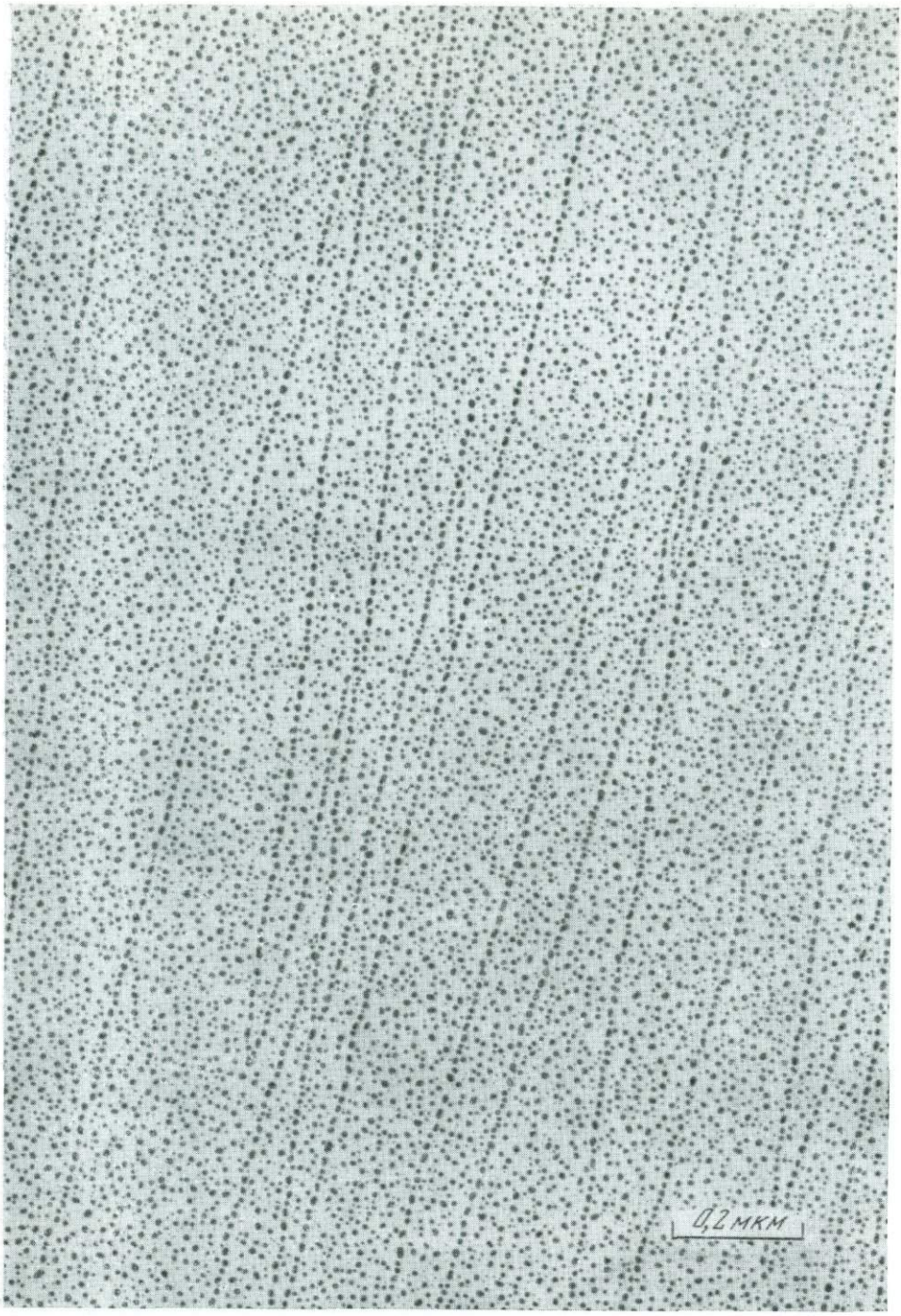


Рис. 37. Декорирование золотом кристалла NaCl

Скол в вакууме. $T_п = 150°$ С, $V = 5$ Å/сек, $d = 20$ Å. Выявление электрически активных моноатомных ступеней скола

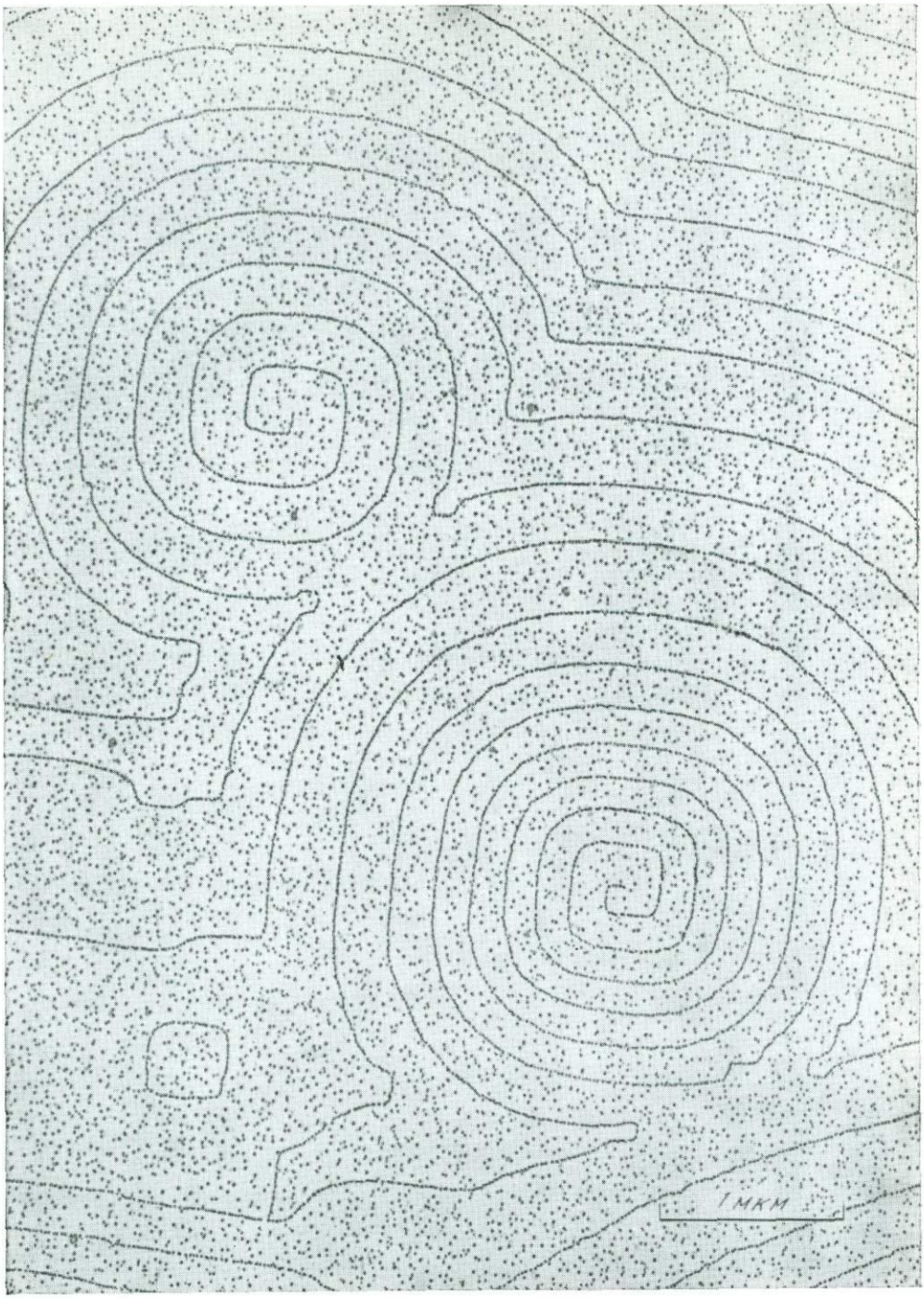


Рис. 38. Декорирование золотом кристалла NaCl, подвергнутого термическому травлению при 500° С

$T_п$=150° С, V=5 Å/сек, d=15 Å. Выявление винтовых дислокаций разного знака. Ступеньки на выходе винтовых дислокаций электрически активны

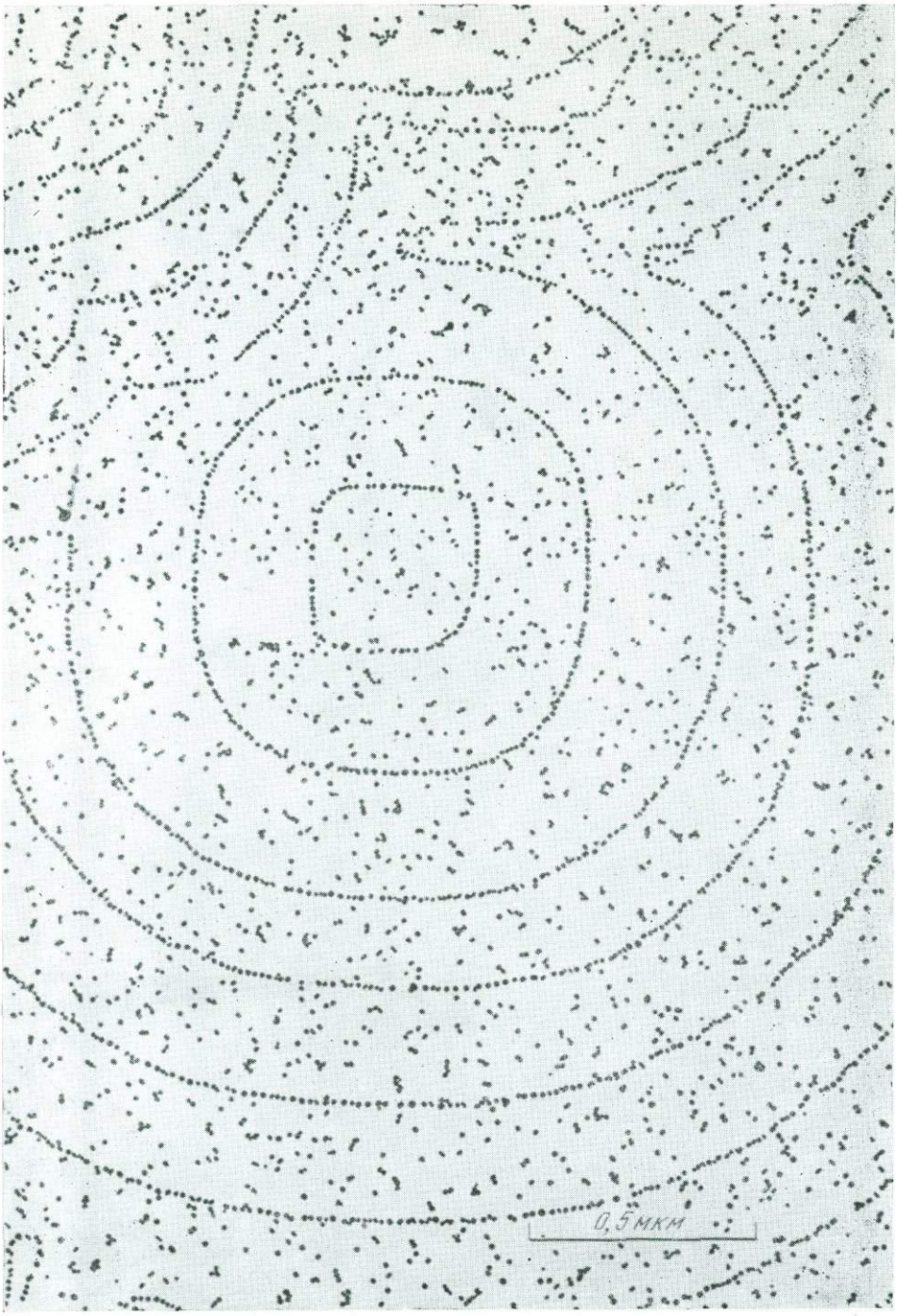


Рис. 39. Декорирование золотом кристалла NaCl, подвергнутого термическому травлению при 500° С

$T_п$=150° С, V=5 Å/сек, d=10 Å. Выявление краевой дислокации. Декорирование ступеней на выходе краевой дислокации кристаллами золота разных размеров и формы, расположенных на разных расстояниях друг от друга, характеризует электрическую неоднородность этих ступеней

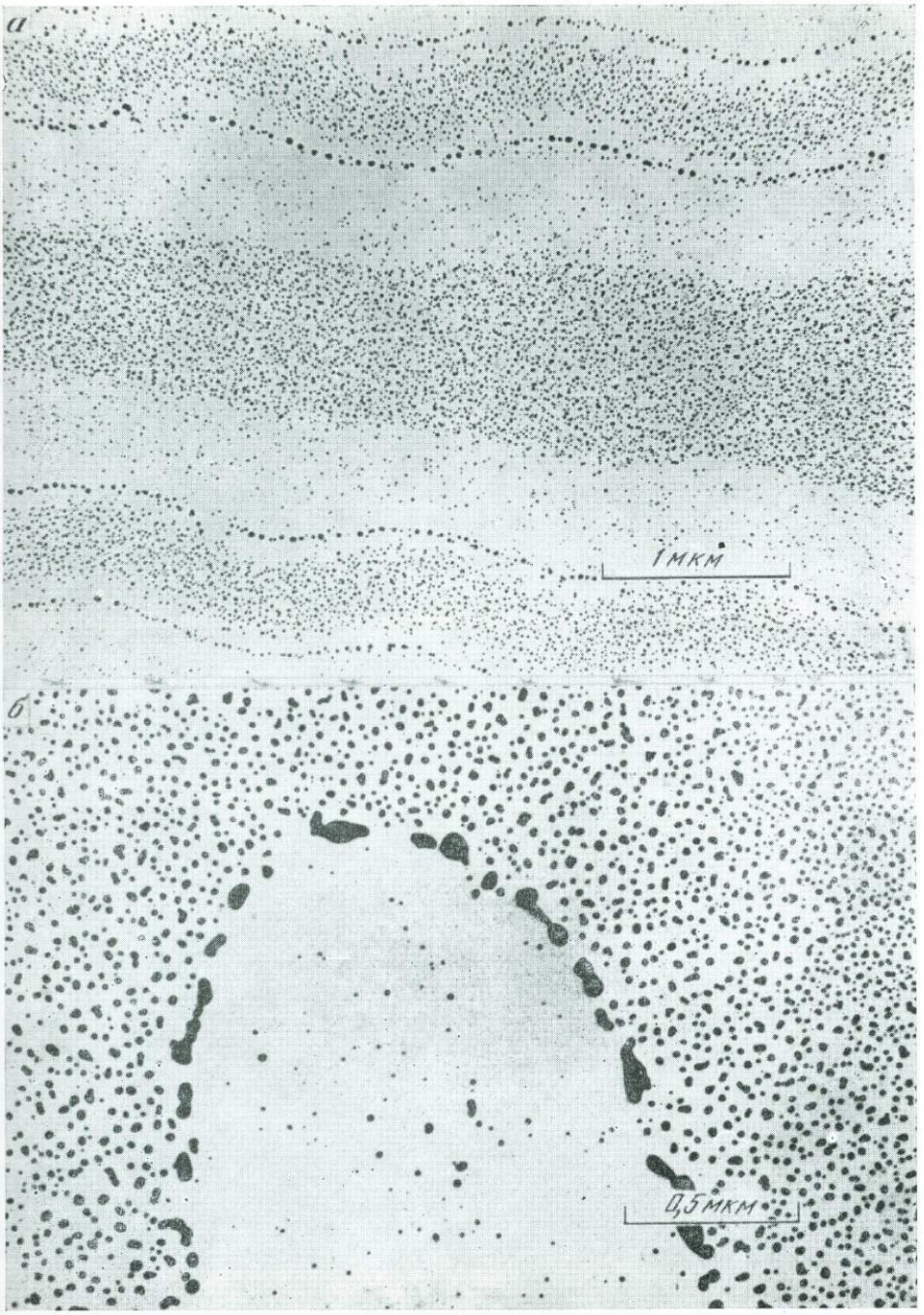


Рис. 40. Декорирование серебром кристалла ТГС

$T_{\text{п}}=20°$ С, $V=2$ Å/сек, $d=20$ Å; *а* — полосчатые домены, часть которых имеет электрически активные стенки, декорированные крупными частицами серебра; *б* — линзообразный домен, стенка которого сильно заряжена и поэтому декорируется крупными частицами серебра [23]

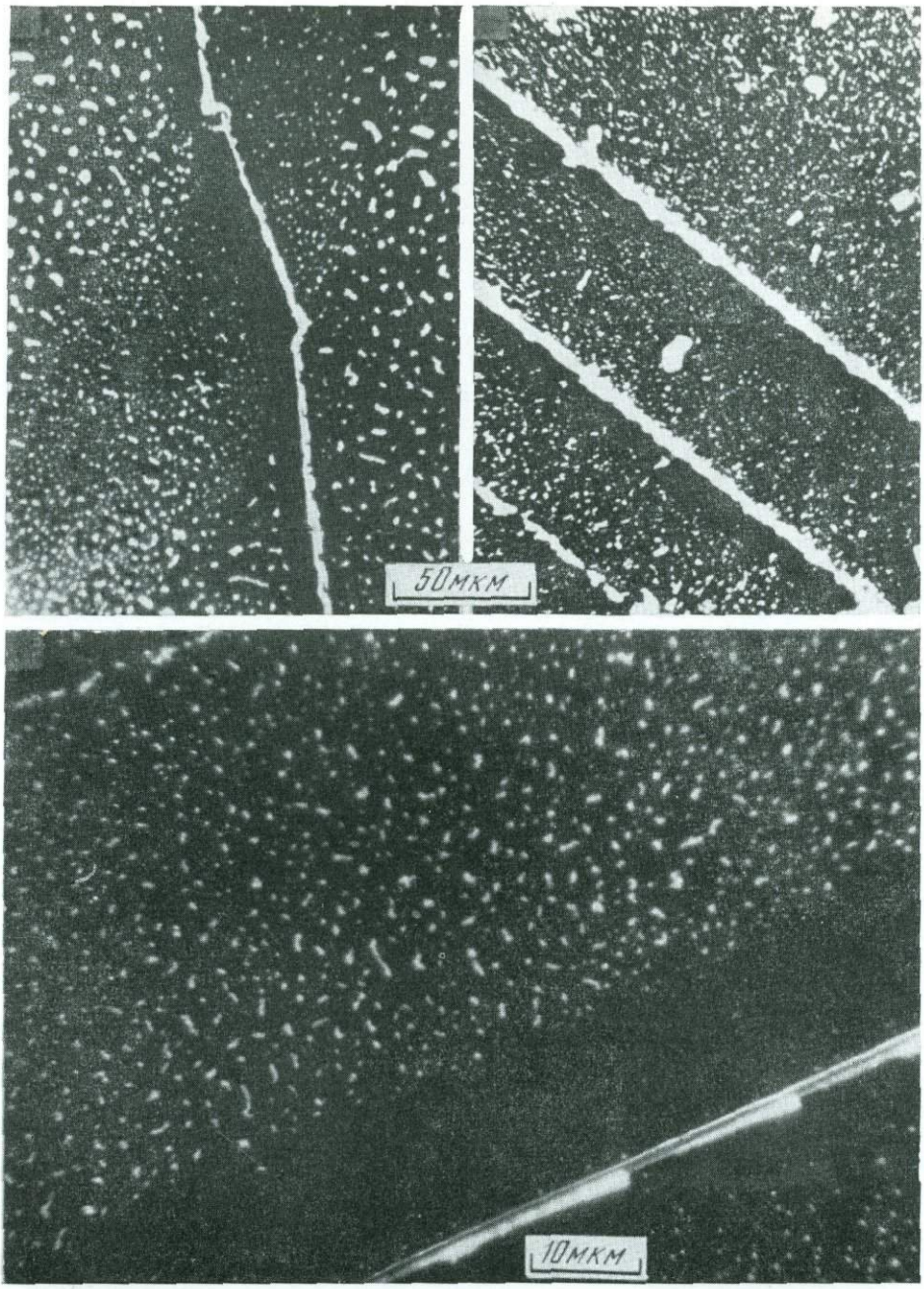
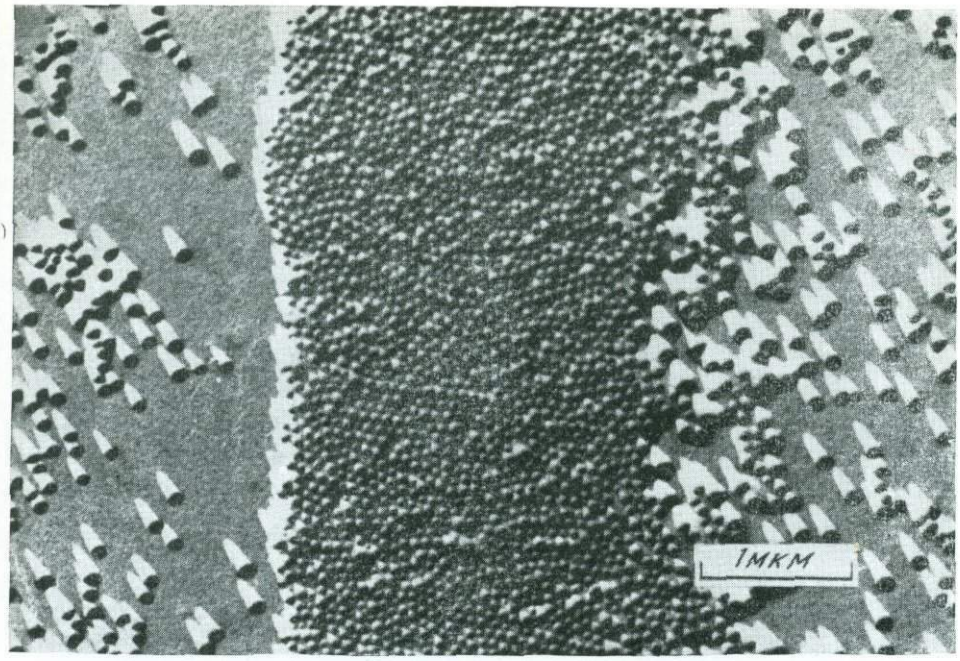


Рис. 41. Избирательное осаждение частиц отрицательно заряженного полистирольного латекса на кристалле ТГС

$T_п$=20° С. Выявление доменной структуры кристалла за счет различной степени агрегации и разной плотности частиц латекса на доменах разного знака. Около ступеней скола образуются «мертвые зоны», где частицы латекса не осаждаются [24]



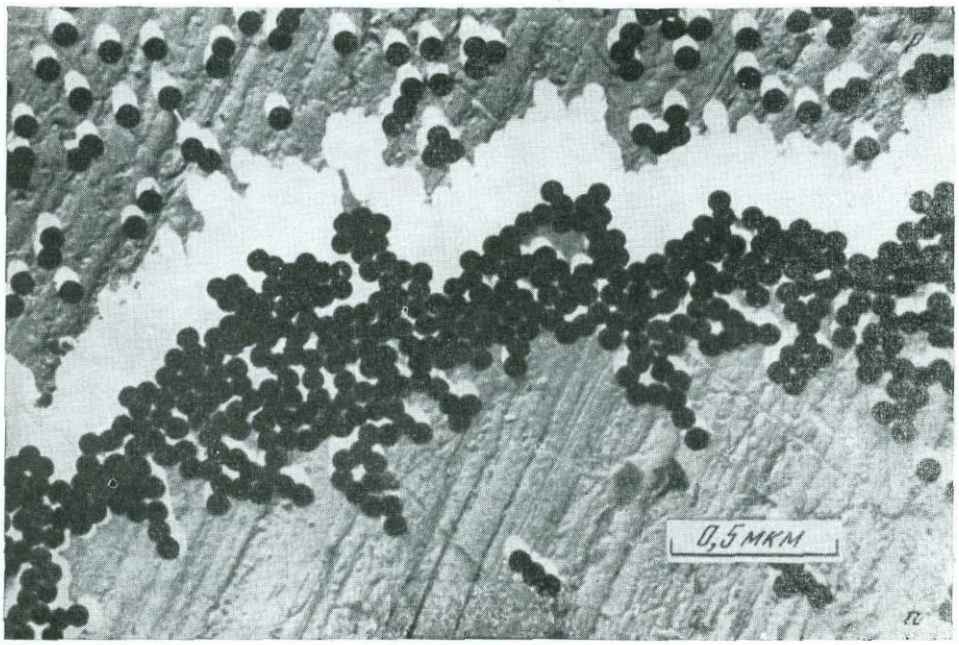


Рис. 42. Декорирование отрицательно заряженными частицами полистирольного латекса базисной грани монокристалла кварца

Слоистое осаждение частиц характеризует слоистое распределение электрически активных примесей в кристалле кварца [25]

Рис. 43. Декорирование $p-n$-перехода в кремнии отрицательно заряженными частицами полистирольного латекса

$T_{\text{п}}=20°$ С. Частицы латекса избирательно осаждаются на границе $p-n$-перехода, на p-области бо́льшая плотность частиц латекса [26]

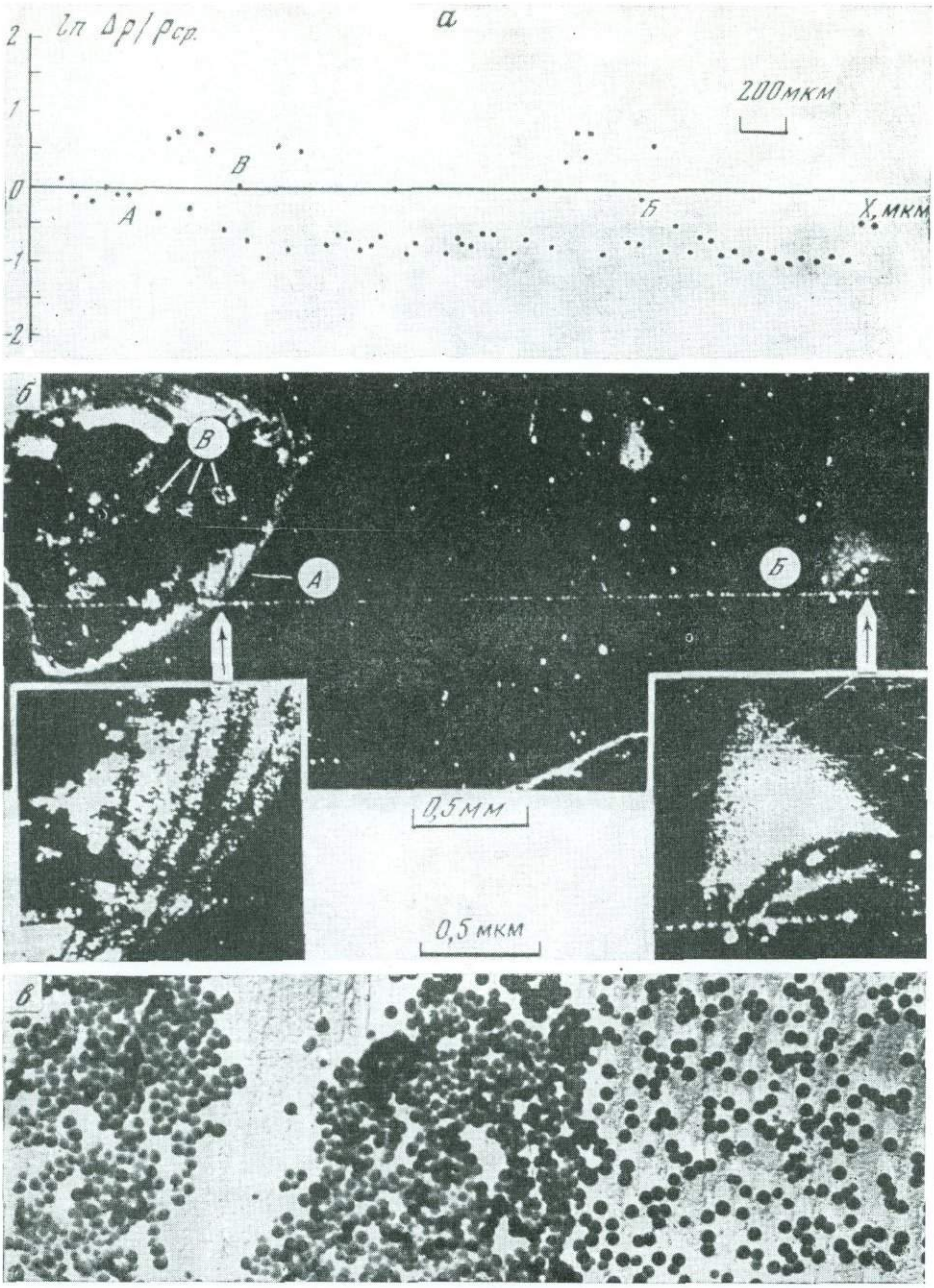


Рис. 44. Декорирование положительно заряженными частицами полистирольного латекса монокристалла кремния n-типа

а — распределение удельного сопротивления по длине слитка, измеренное зондовым методом (диаметр зонда 1,5 мкм, шаг зонда 10 мкм); *б* — выявление примесных микронеоднородностей, максимальная плотность осаждения частиц латекса (области *А*, *Б*, *В*), что соответствует наибольшим градиентам удельного сопротивления образца; *в* — выявление p — n-перехода в кремнии на электронно-микроскопическом уровне при декорировании частицами отрицательно заряженного полистирольного латекса [26]

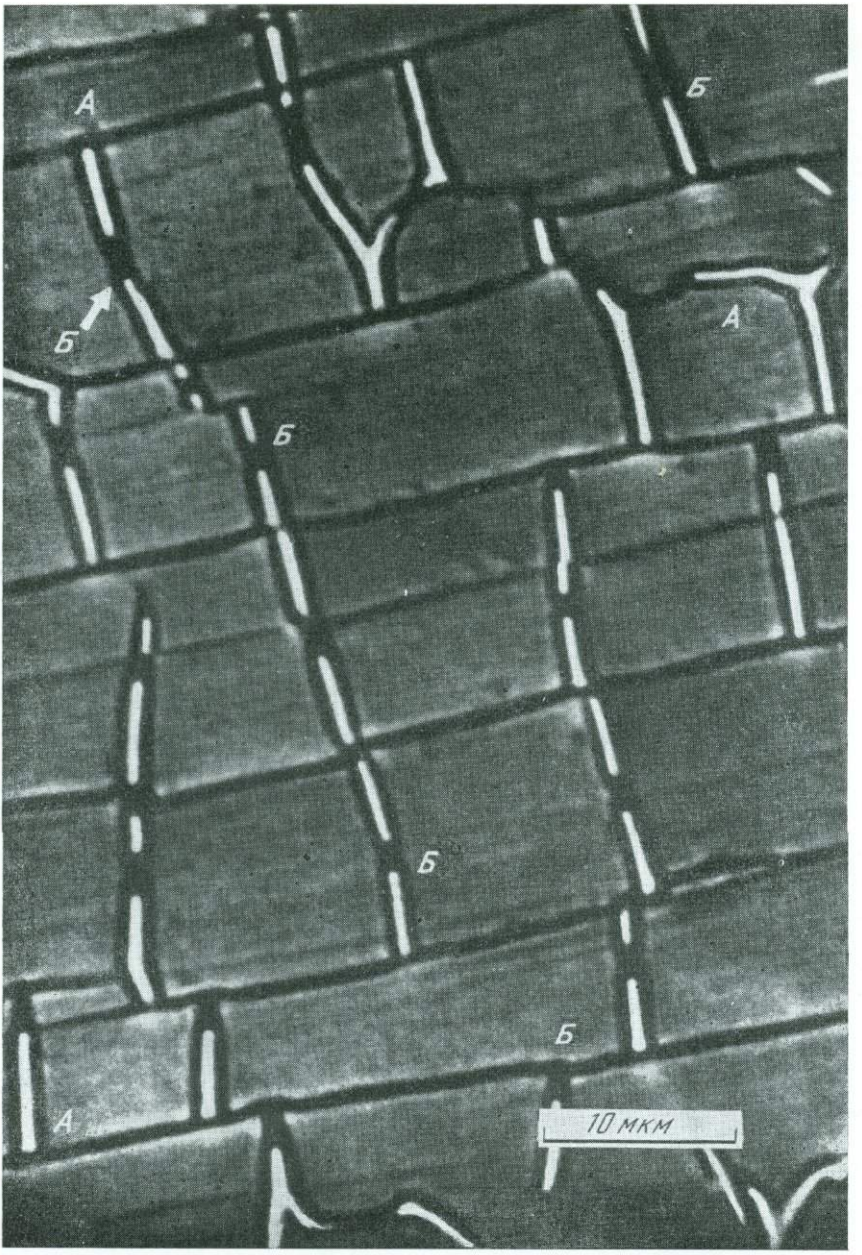


Рис. 45. Декорирование золотом закаленного кристалла NaCl

Скол в вакууме в момент конденсации золота. $T_п = 150°$ С, $V = 10$ Å/сек, $d = 20$ Å. Впервые визуализированы микропробои, возникающие при хрупком разрушении кристалла и состоящие из «волн» (*А*) и «нитей» (*Б*) [27]

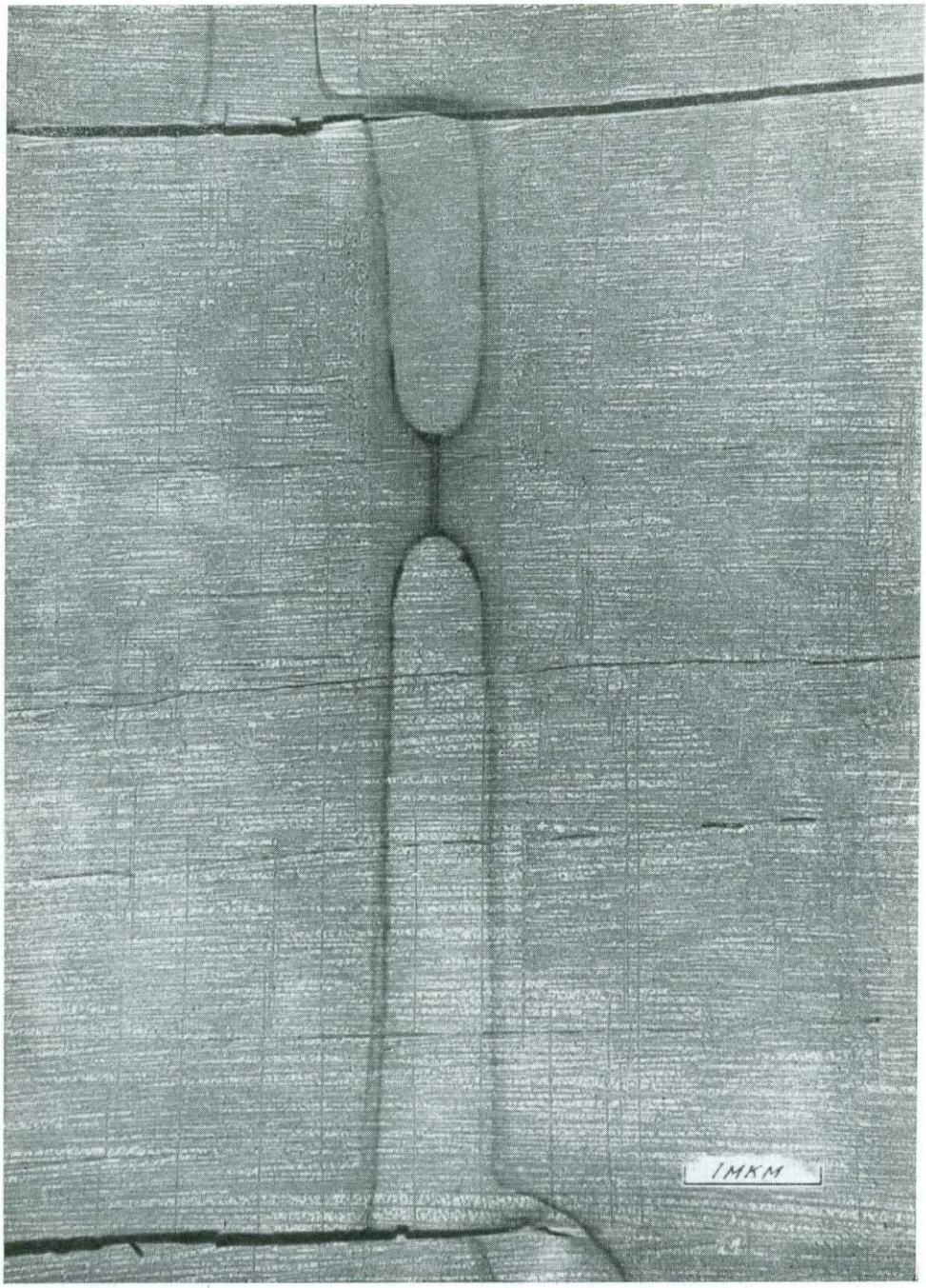


Рис. 46. Микропробой, возникший между наиболее электрически активными макроступенями скола закаленного кристалла NaCl

Условия декорирования аналогичны условиям, описанным на рис. 45 [27]

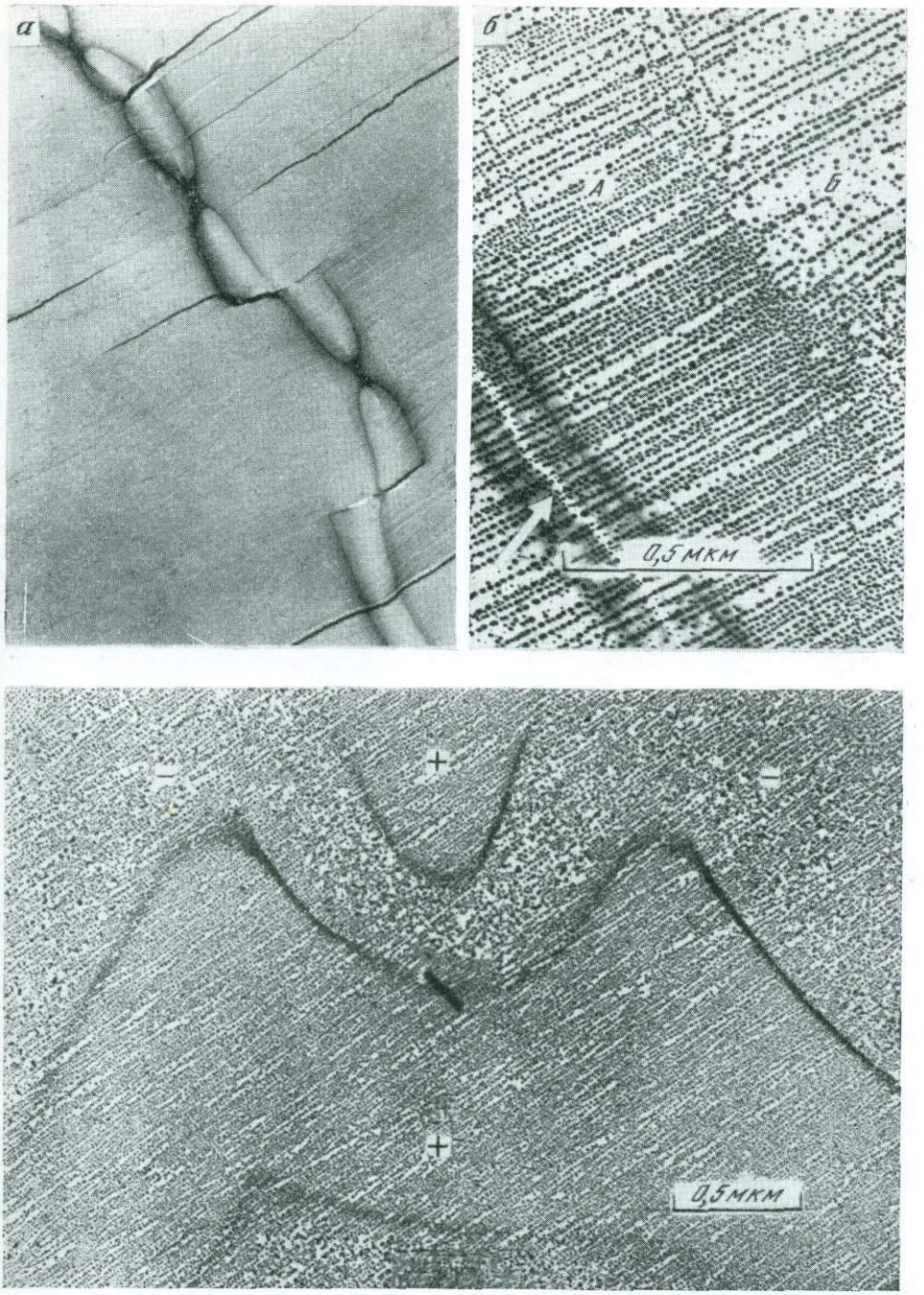


Рис. 47. Непрерывная система «волн» и «нитей», возникающая при хрупком разрушении закаленного кристалла NaCl (*а*) и различные поверхностные структуры в участке нити («стримера») *А* и на остальной поверхности *Б* (*б*)

Стрелкой указана трещина, образовавшаяся в результате микропробоя. Условия декорирования аналогичны условиям, описанным на рис. 45 [28]

Рис. 48. Взаимное отталкивание волн одного и того же знака заряда, возникающих при хрупком разрушении закаленного кристалла NaCl

Волны имеют резкие электрические границы, декорированные наибольшим количеством золота. Условия декорирования аналогичны условиям, описанным на рис. 45 [28]

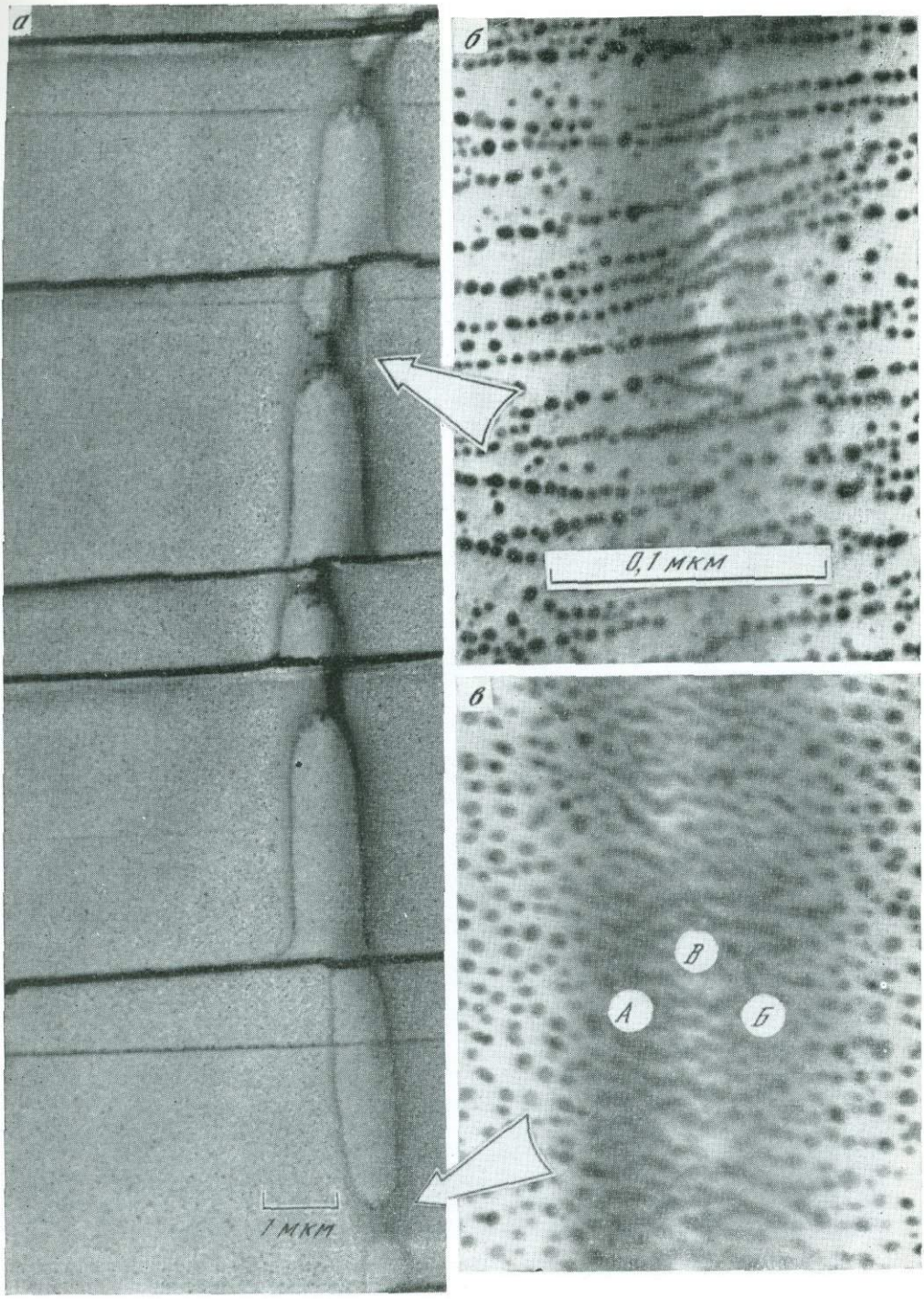


Рис. 49. Сложная электрическая структура «нитей» микропробоя

Нить состоит из двух противоположно заряженных частей *А* и *Б*, между которыми возникают линейные поляризационные структуры *В*. Условия декорирования аналогичны условиям, описанным на рис. 45

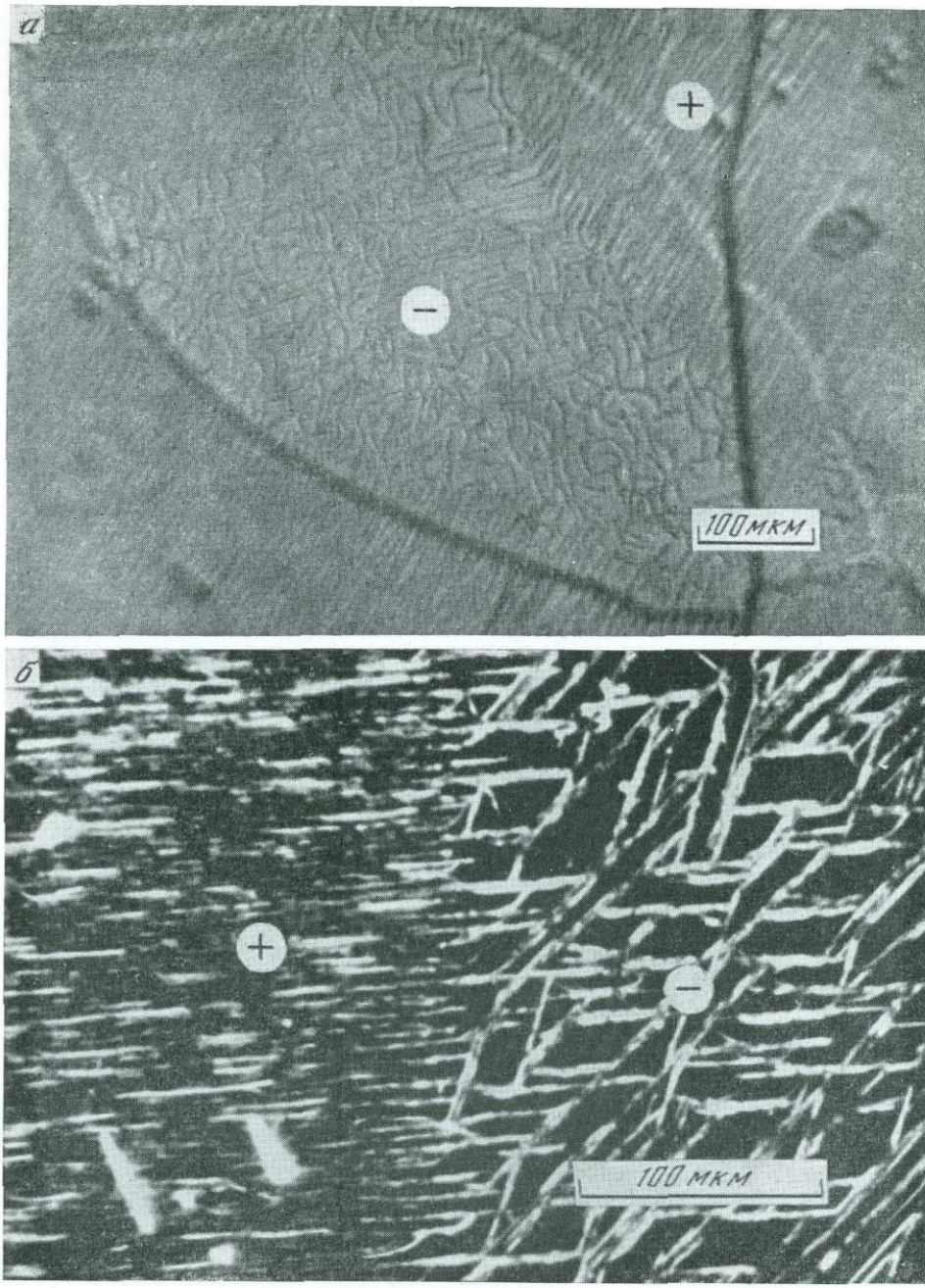


Рис. 50. Декорирование антрахиноном доменной структуры монокристаллов ТГС

а — травленая поверхность ТГС [29]; *б* — поверхность скола [30]. Образование трехосной структуры кристаллов антрахинона на отрицательных доменах ТГС и одноосной текстуры — на положительных доменах

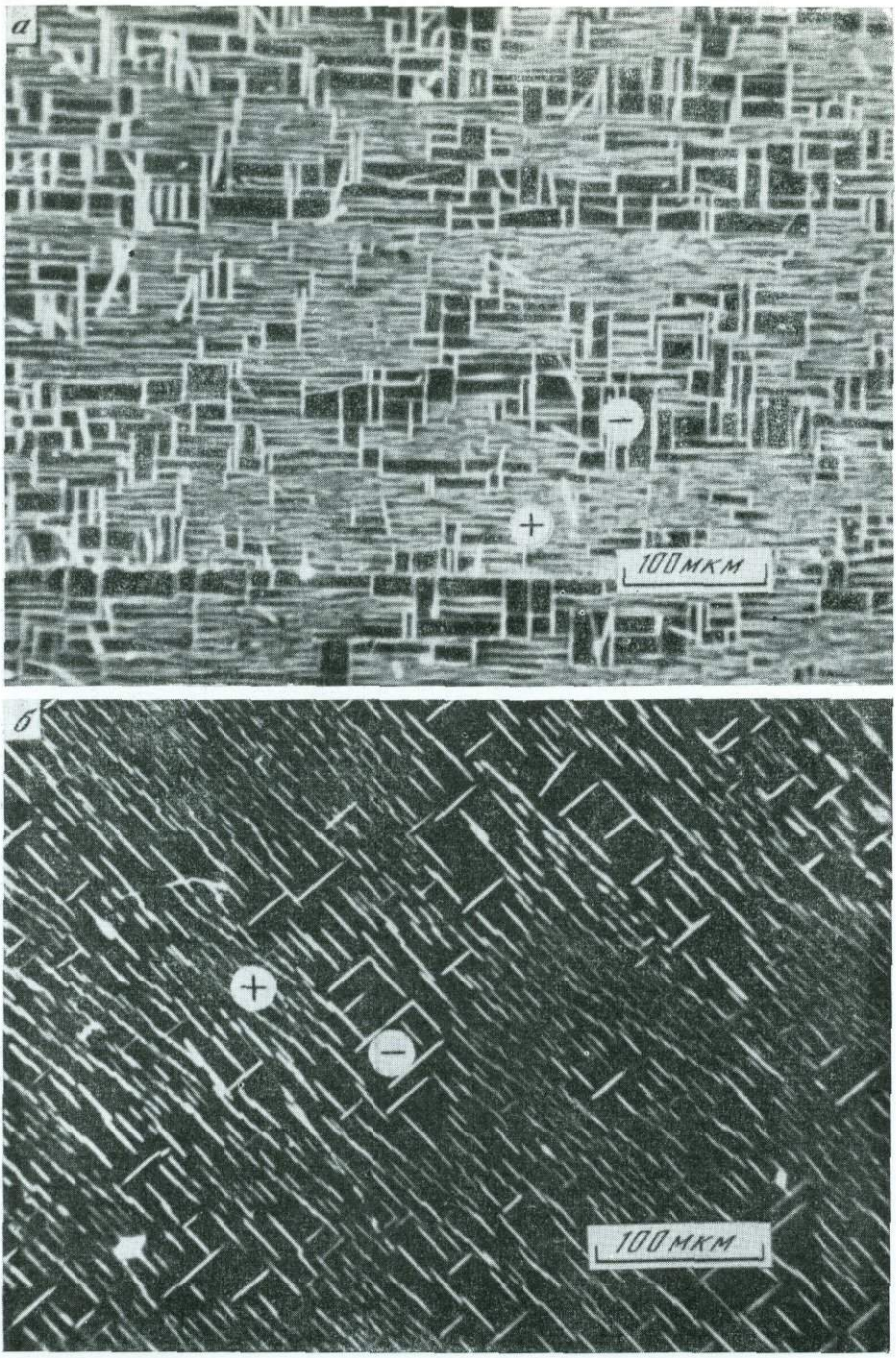


Рис. 51. Декорирование антрахиноном кристалла NaCl

Кристалл электрически гетерогенен, состоит из отрицательно заряженных областей, где декорирующие частицы антрахинона образуют двуосную текстуру, и положительно заряженных областей, где частицы антрахинона образуют одноосную текстуру [30]

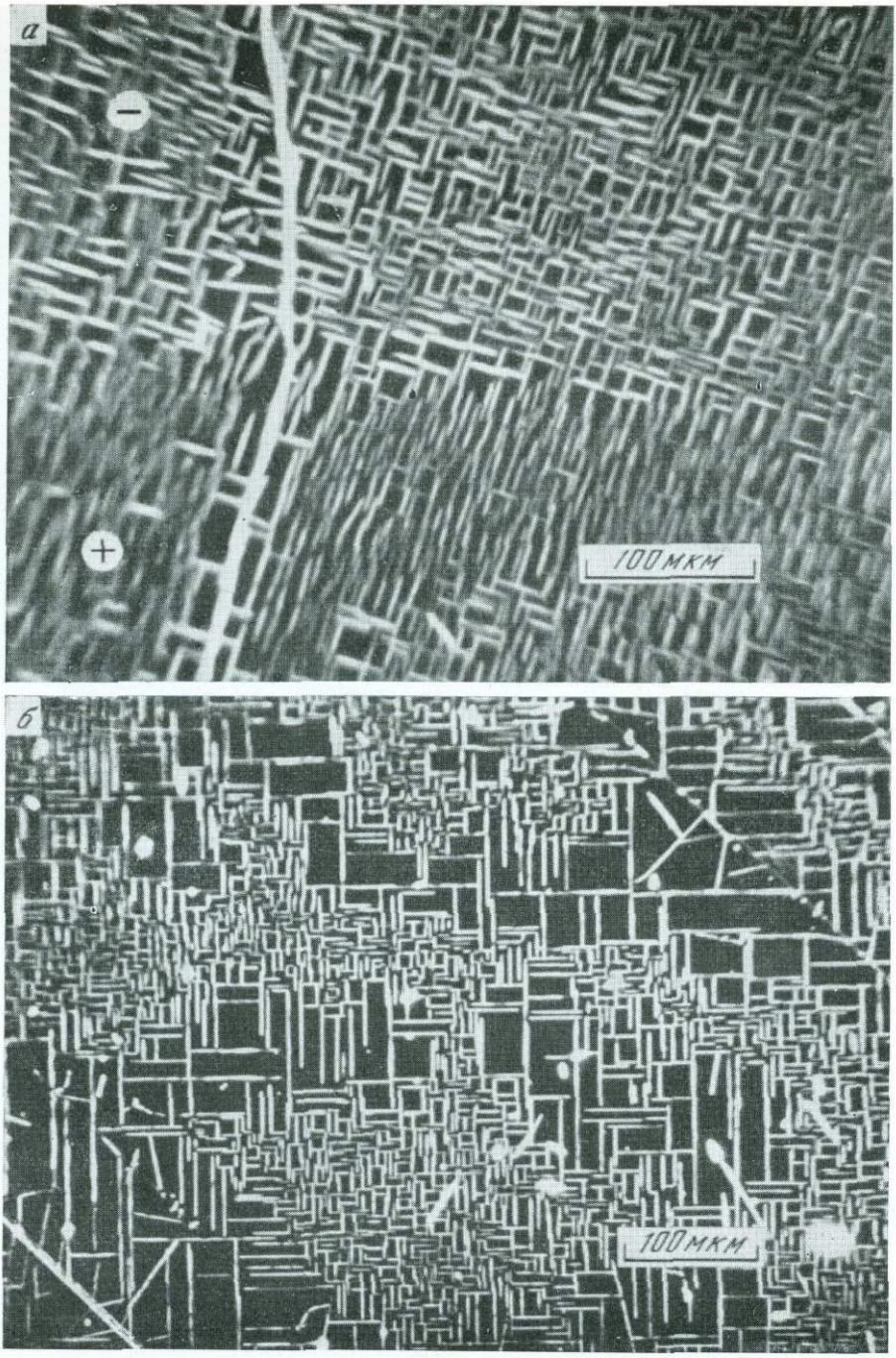


Рис. 52. Декорирование антрахиноном кристалла NaCl

а — выявление положительно и отрицательно заряженных областей на поверхности. Преломление ступени скола на границе двух участков с различной электрической структурой; *б* — отрицательно заряженная поверхность кристалла NaCl. Различные локальные области отличаются друг от друга только величиной заряда, что проявляется в одинаковой ориентации, но различной плотности и размерах кристаллов антрахинона в этих областях [30]

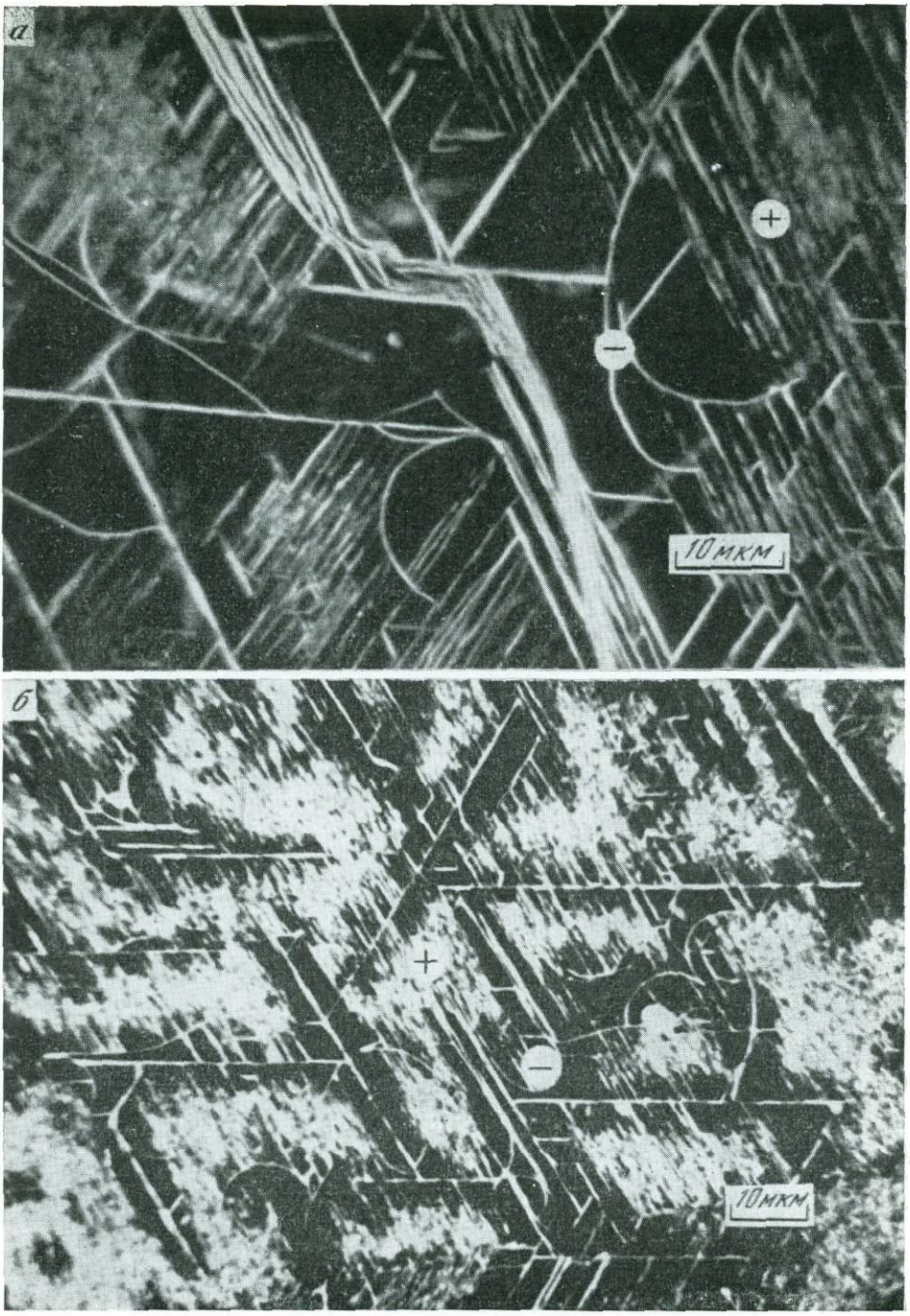


Рис. 53. Декорирование антрахиноном монокристалла слюды (мусковита)

Выявление отрицательно заряженных областей, где кристаллы антрахинона образуют трехосную текстуру, и положительно заряженных, где кристаллы антрахинона образуют одноосную текстуру [30]

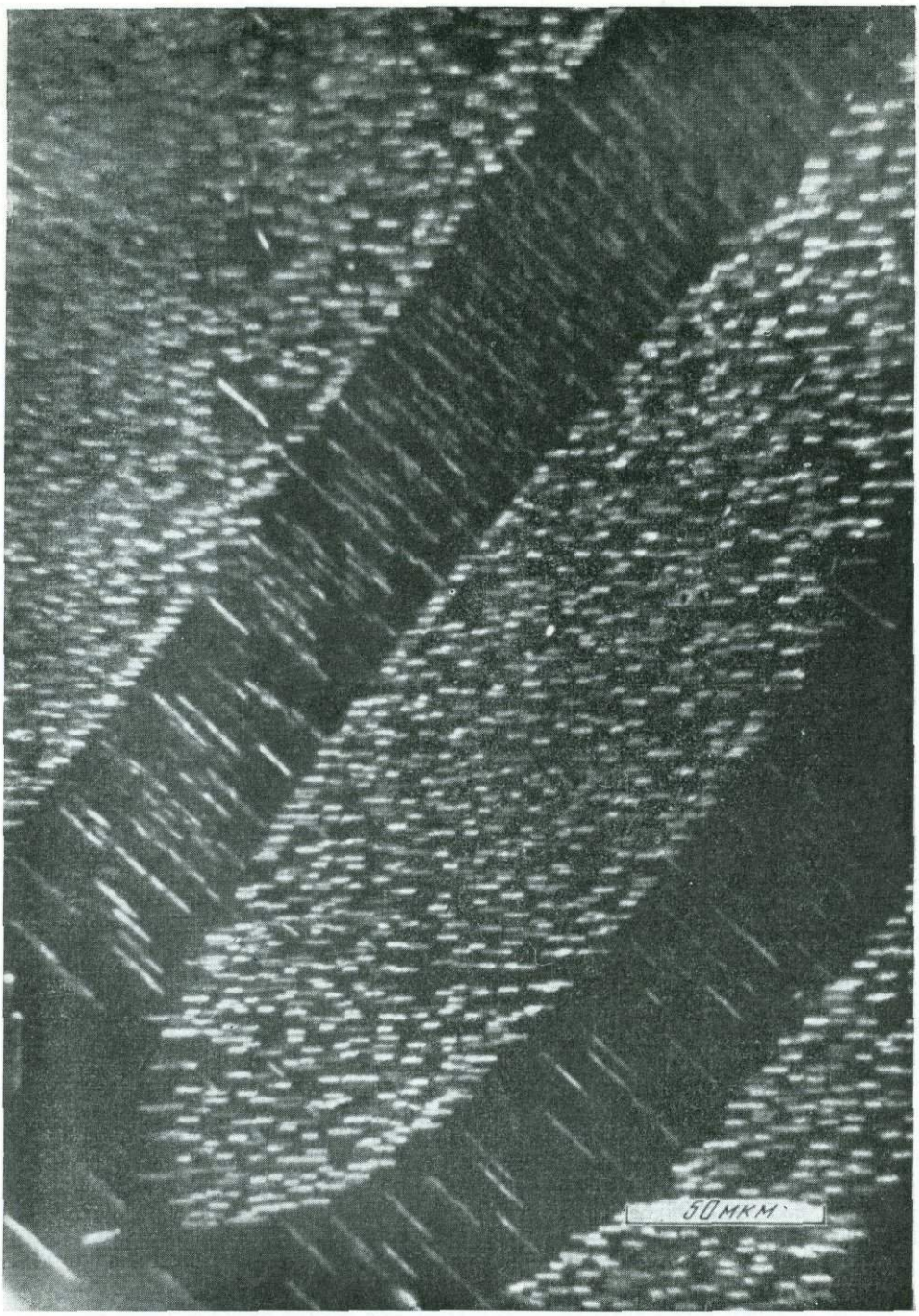


Рис. 54. Декорирование антрахиноном кристаллов ТГС, выращенных с примесью хрома (концентрация 0,1—0,36% вес. в растворе)

$T_п$=20° С. Наличие только положительных доменов с одноосной ориентацией кристаллов антрахинона, но с различной электрической активностью по кристаллографическим направлениям, так как оси текстур кристаллов антрахинона в разных доменах ориентированы различным образом [31]

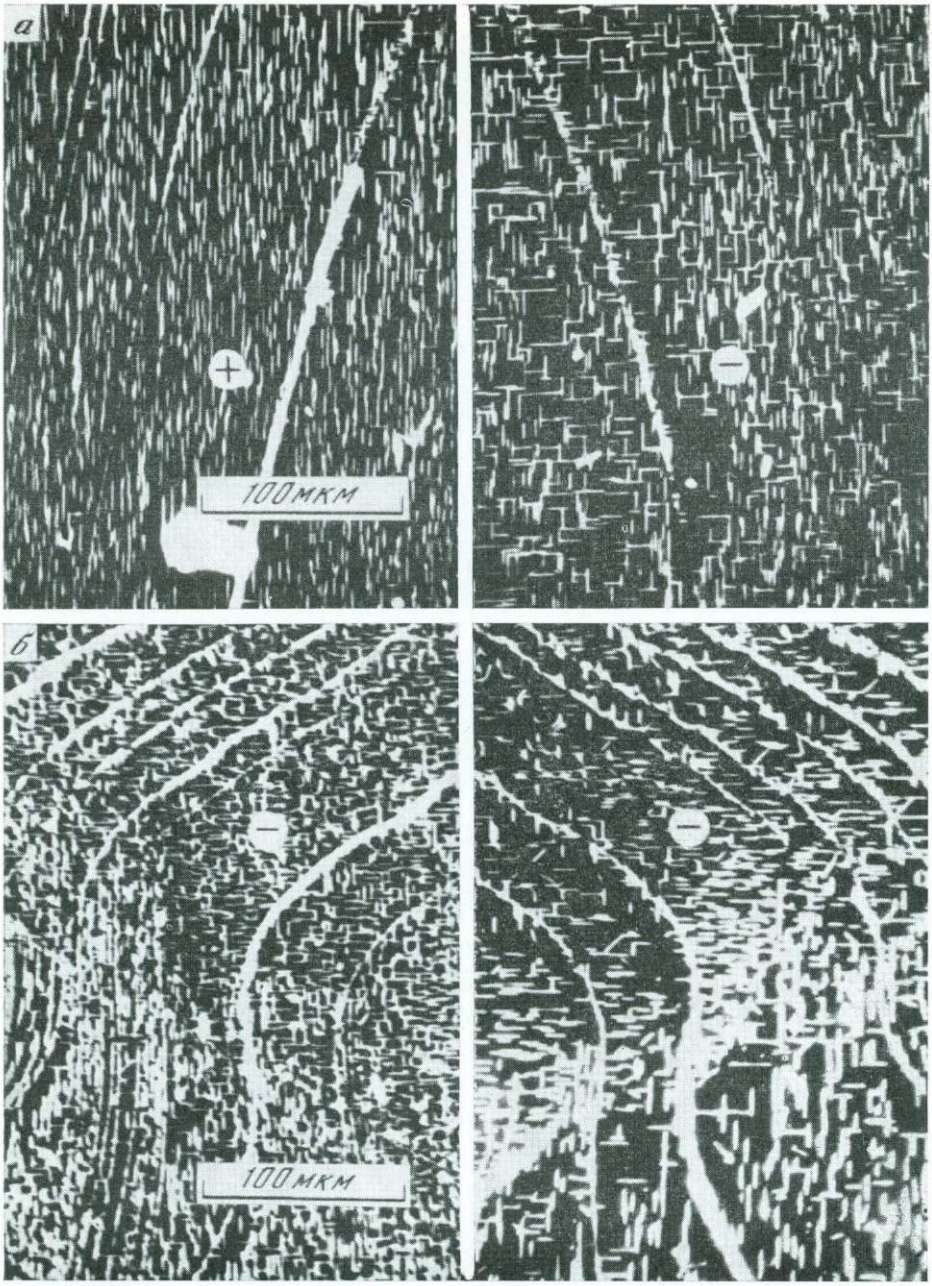


Рис. 55. Декорирование антрахиноном зеркальных сколов монокристалла LiF

а — разные знаки заряда на зеркальных сколах вследствие образования, соответственно, одноосных и двуосных текстур кристаллов антрахинона; *б* — наличие в локальных зеркальных участках поверхности либо одинаковых, либо различных знаков зарядов [32]

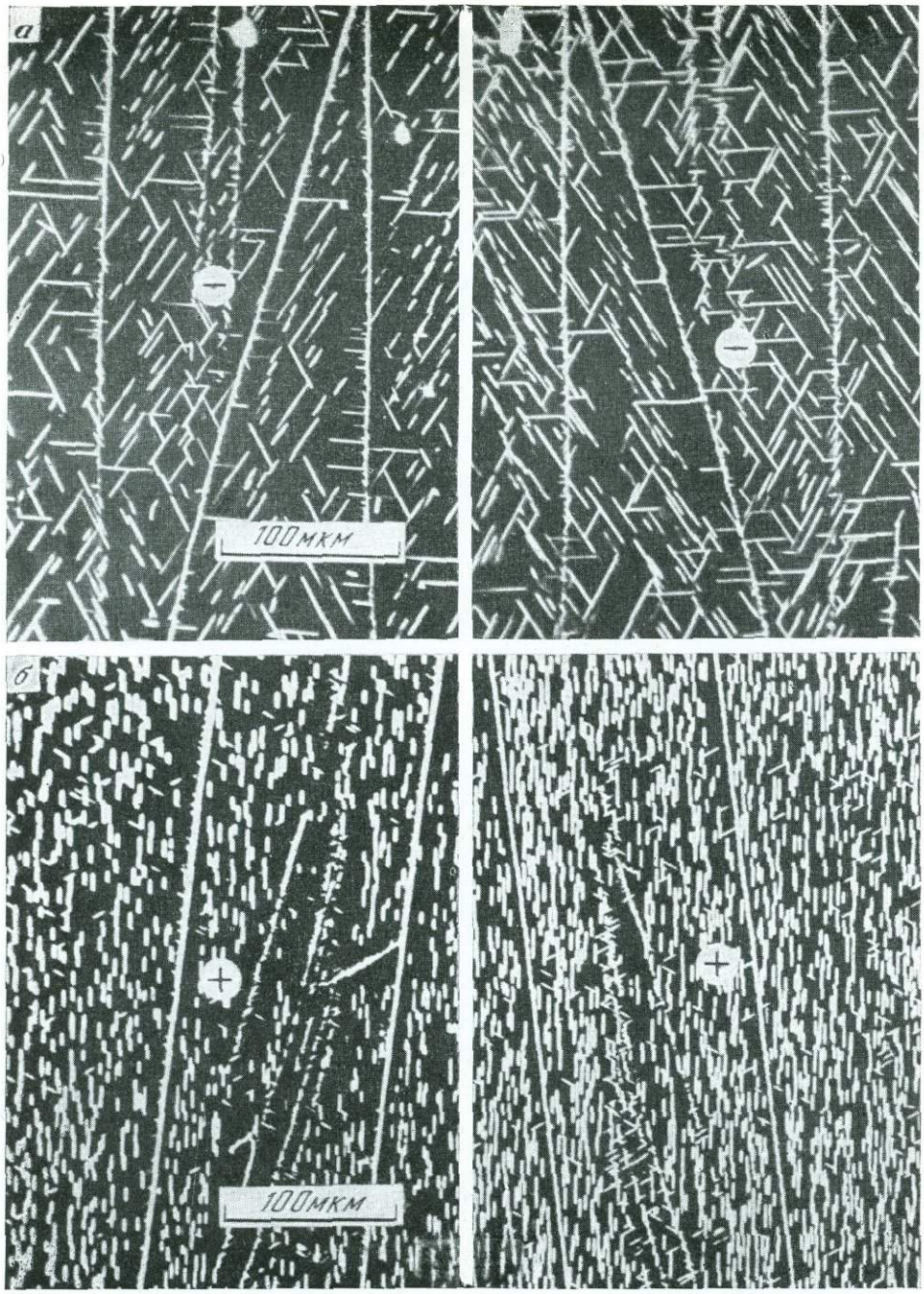


Рис. 56. Декорирование антрахиноном монокристаллов CaF_2

Одинаковые знаки заряда на зеркальных участках скола: отрицательные (*а*), так как частицы антрахинона образуют трехосную текстуру, и положительные (*б*), так как образуется одноосная текстура [33]

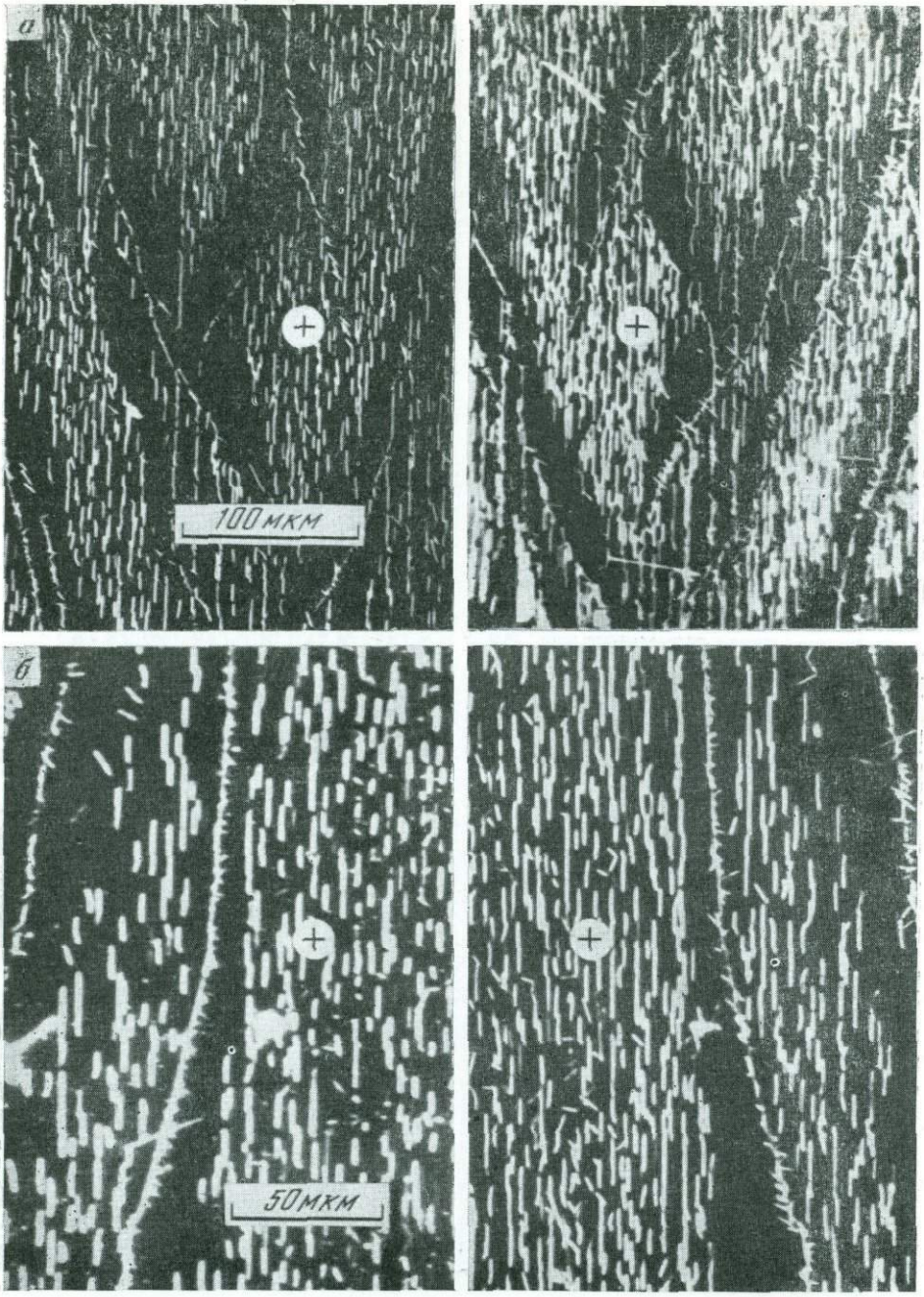


Рис. 57. Декорирование антрахиноном зеркальных сколов монокристаллов MgO по (100)

Локальные участки зеркальных сколов заряжены положительно (одноосная текстура антрахинона). В отдельных участках поверхности сколов обладают малой электрической активностью (кристаллов антрахинона не образовалось): *а* — [33], *б* — [32]

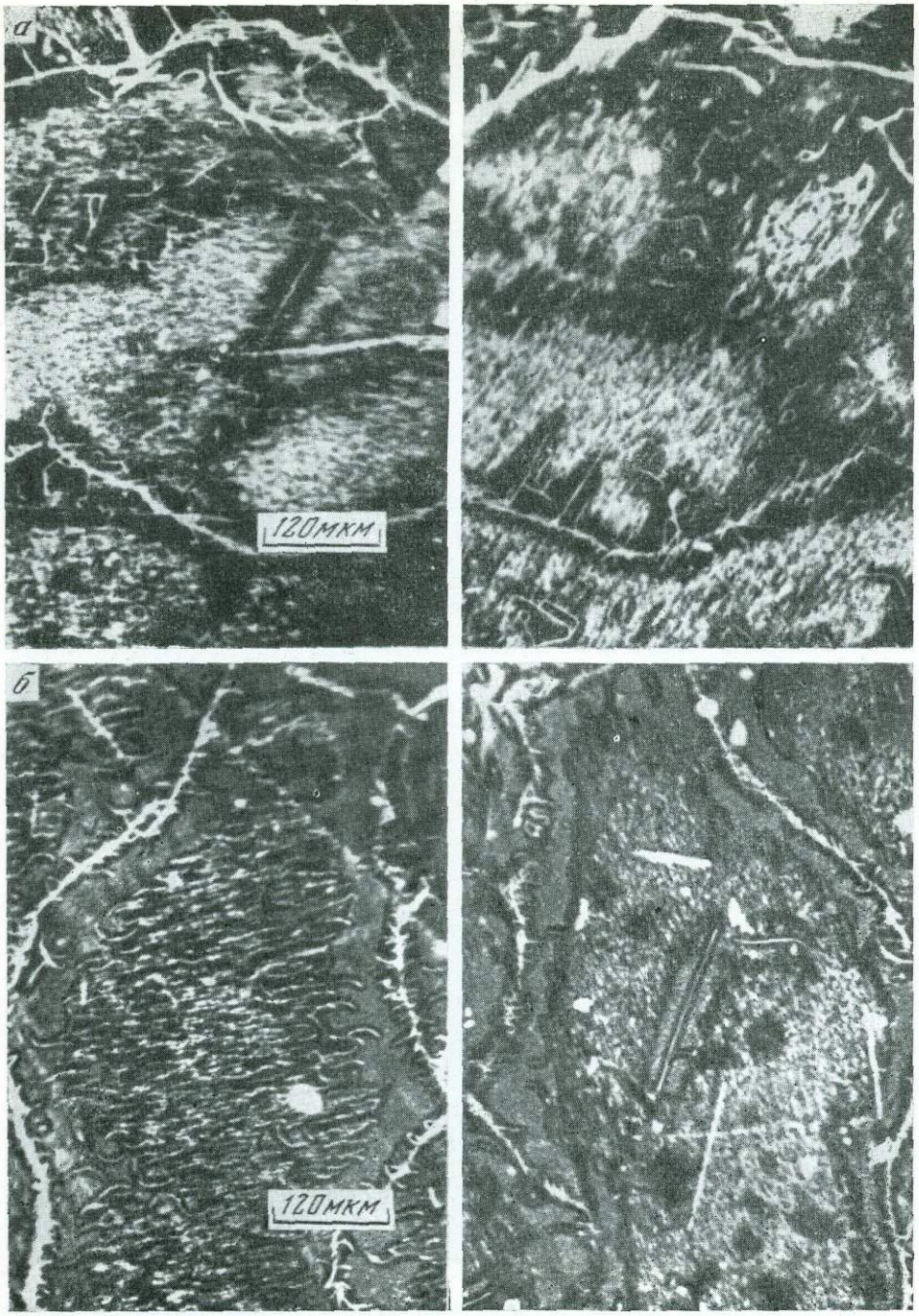


Рис. 58. Декорирование антрахиноном зеркальных сколов монокристаллов слюды по (001)

В локальных положительно заряженных зеркальных участках скола кристаллы антрахинона повернуты на 120° относительно друг друга в соответствии с различными направлениями наибольшей электрической активности реальных кристаллов слюды [33]

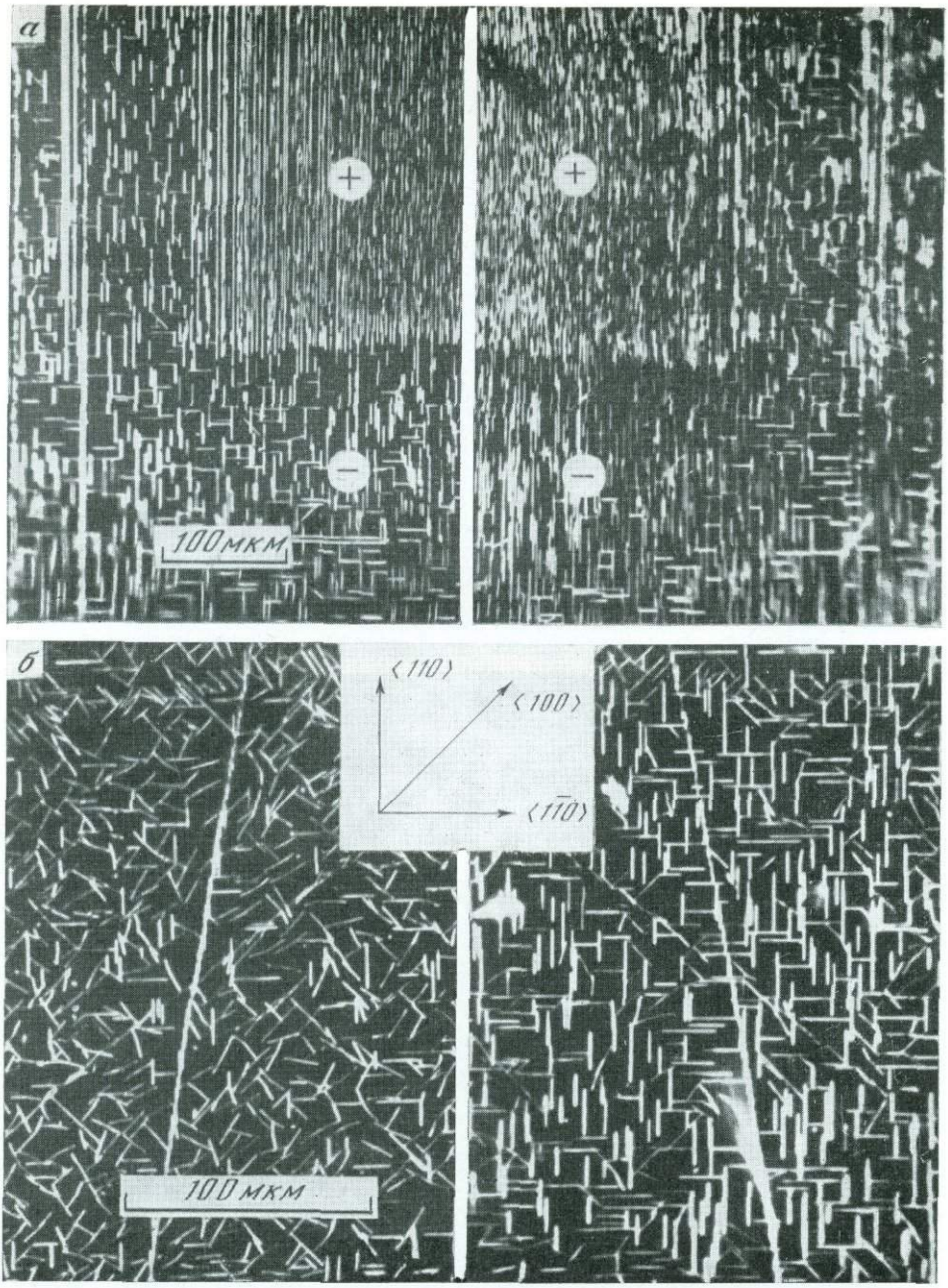


Рис. 59. Декорирование антрахиноном зеркальных сколов кристаллов LiF, выращенных с примесью

а — Mg (0,001% вес. Mg в расплаве). Визуализация положительно заряженных скоплений примеси, имеющих прямоугольную форму; *б* — MgO (0,1% вес. MgO в расплаве). На одной зеркальной половине скола наибольшей электрической активностью обладают кристаллографические направления ⟨100⟩ и ⟨110⟩, а на другой половине скола — ⟨100⟩ и ⟨010⟩ [32]

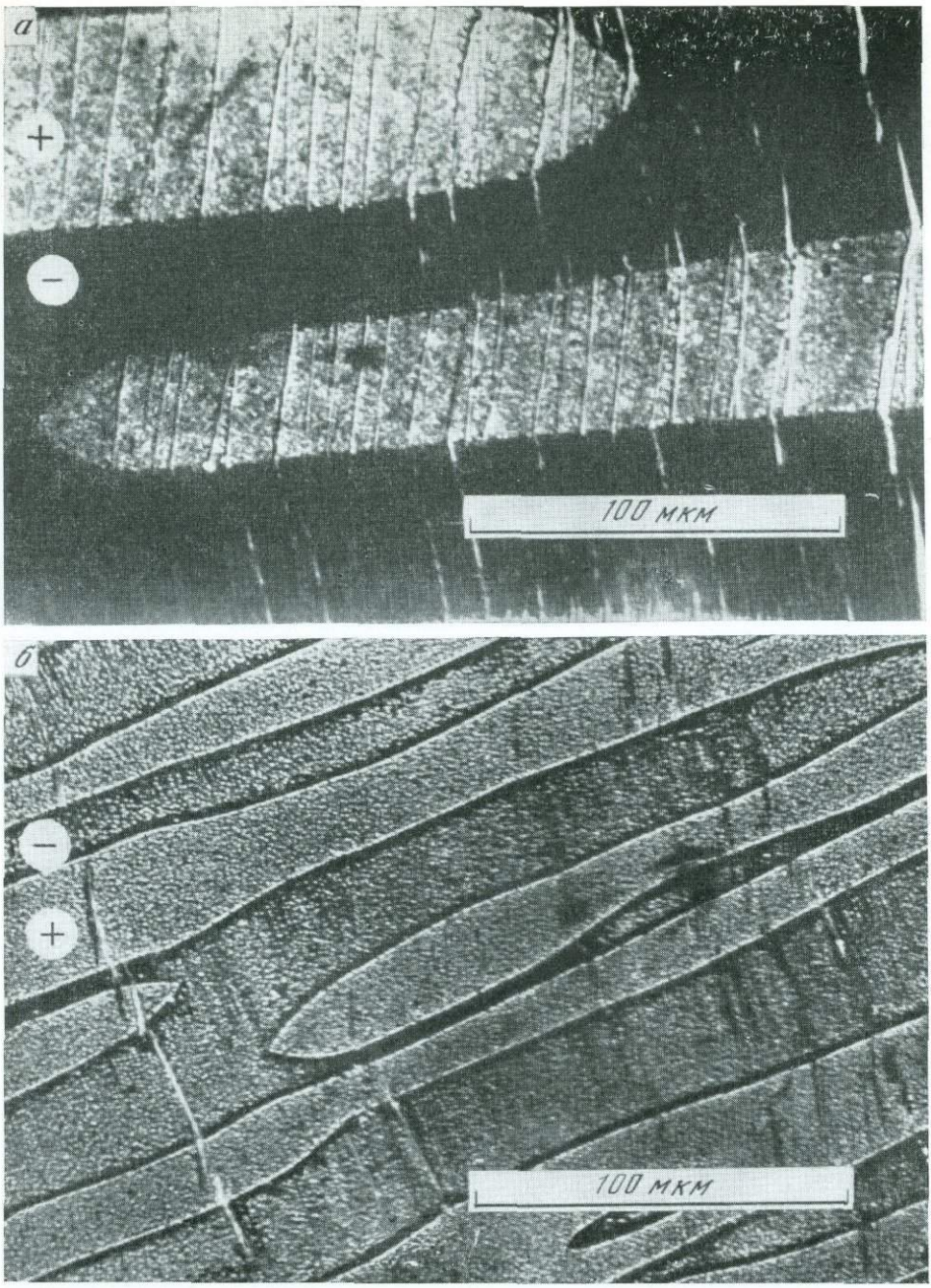


Рис. 60. Декорирование аурамином кристалла ТГС

а — $T_п$=15° С. *Осаждение частиц аурамина преимущественно на положительных доменах.* На отрицательных доменах на этой стадии осаждения аурамина практически нет. Выявление электрически активных ступеней скола; *б* — $T_п$=33° С. Выявление резких доменных границ у положительных доменов вследствие большей плотности осаждения частиц аурамина и пристенных областей, где частицы аурамина практически не осаждаются [34]

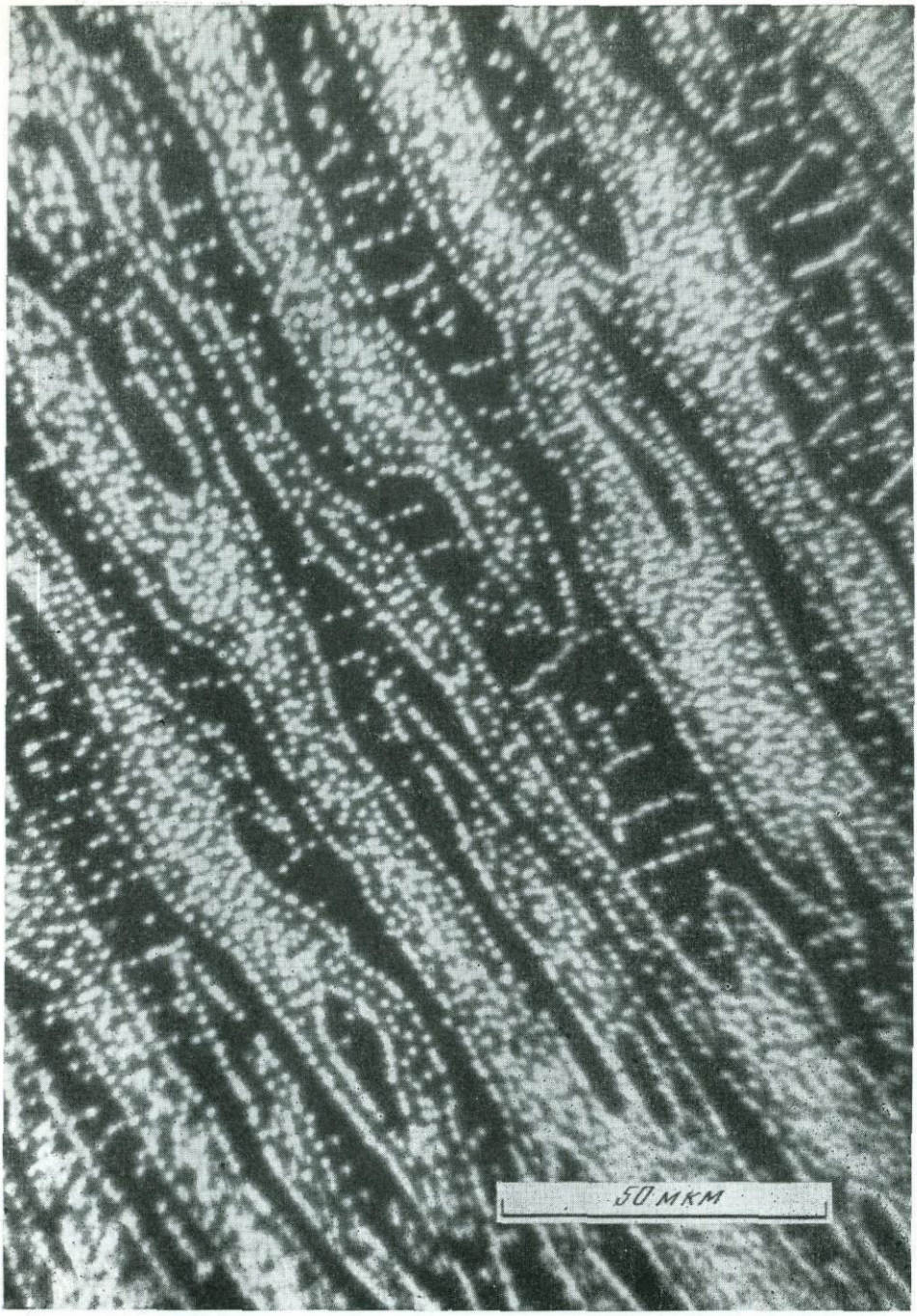


Рис. 61. Декорирование аурамином закаленного кристалла ТГС

Линейные образования из частиц аурамина выявляют наиболее электрически активные направления в отрицательных доменах. Положительные домены характеризуются резкими электрическими границами [35]

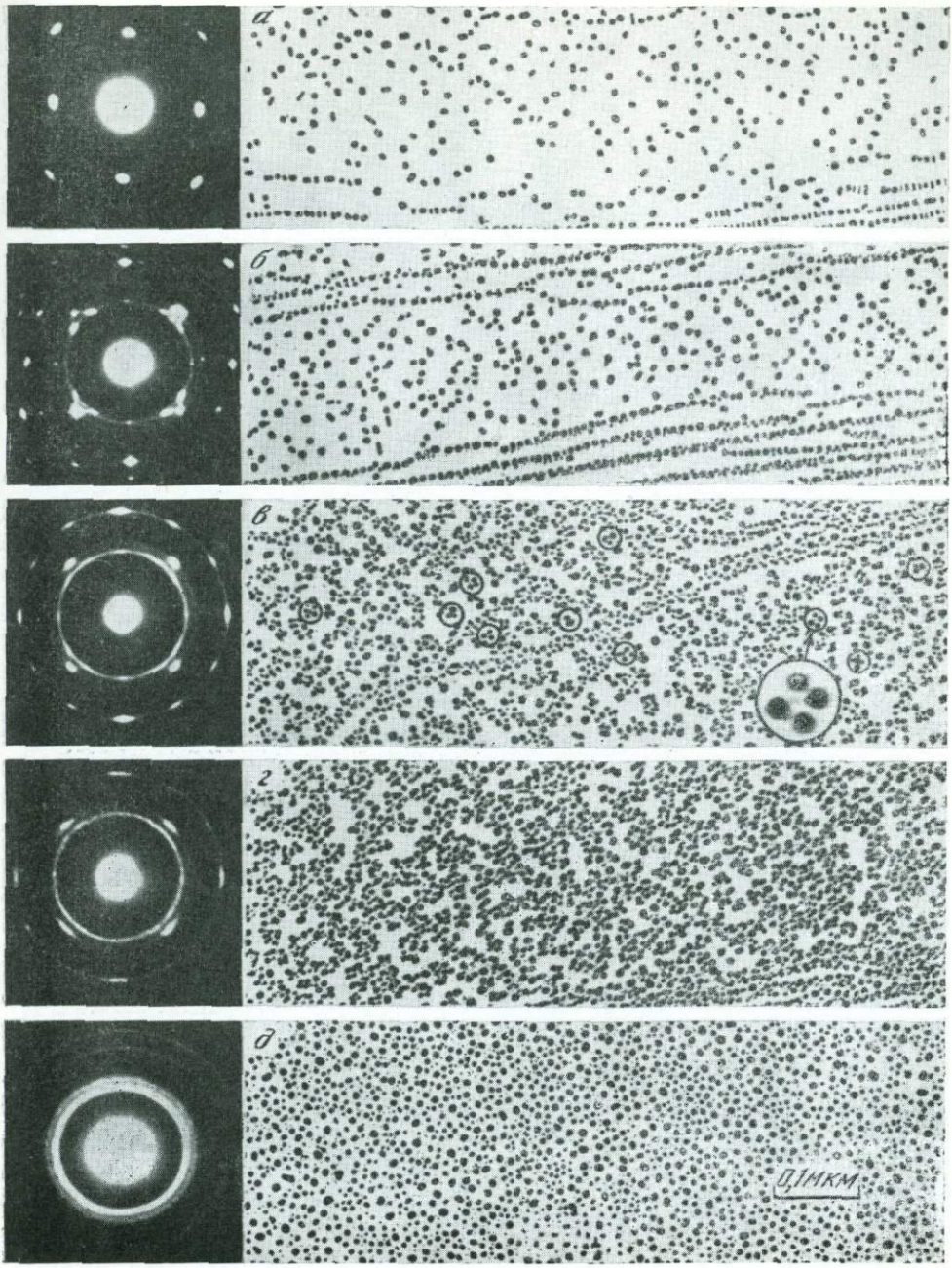


Рис. 62. Декорирование золотом кристалла NaCl, покрытого углеродной пленкой переменной толщины по методу «клина»

$T_п$=270° С, V=5 Å/сек; *а* — чистая поверхность NaCl; *б* — d=15 Å; *в* — 30 Å; *г* — 60 Å; *д* — 120 Å. *При увеличении толщины граничного углеродного слоя увеличивается плотность* декорирующих частиц, а также изменяется ориентация этих частиц. При определенной толщине углеродного слоя четко выявляются сложные активные центры, имеющиеся на поверхности NaCl [8]

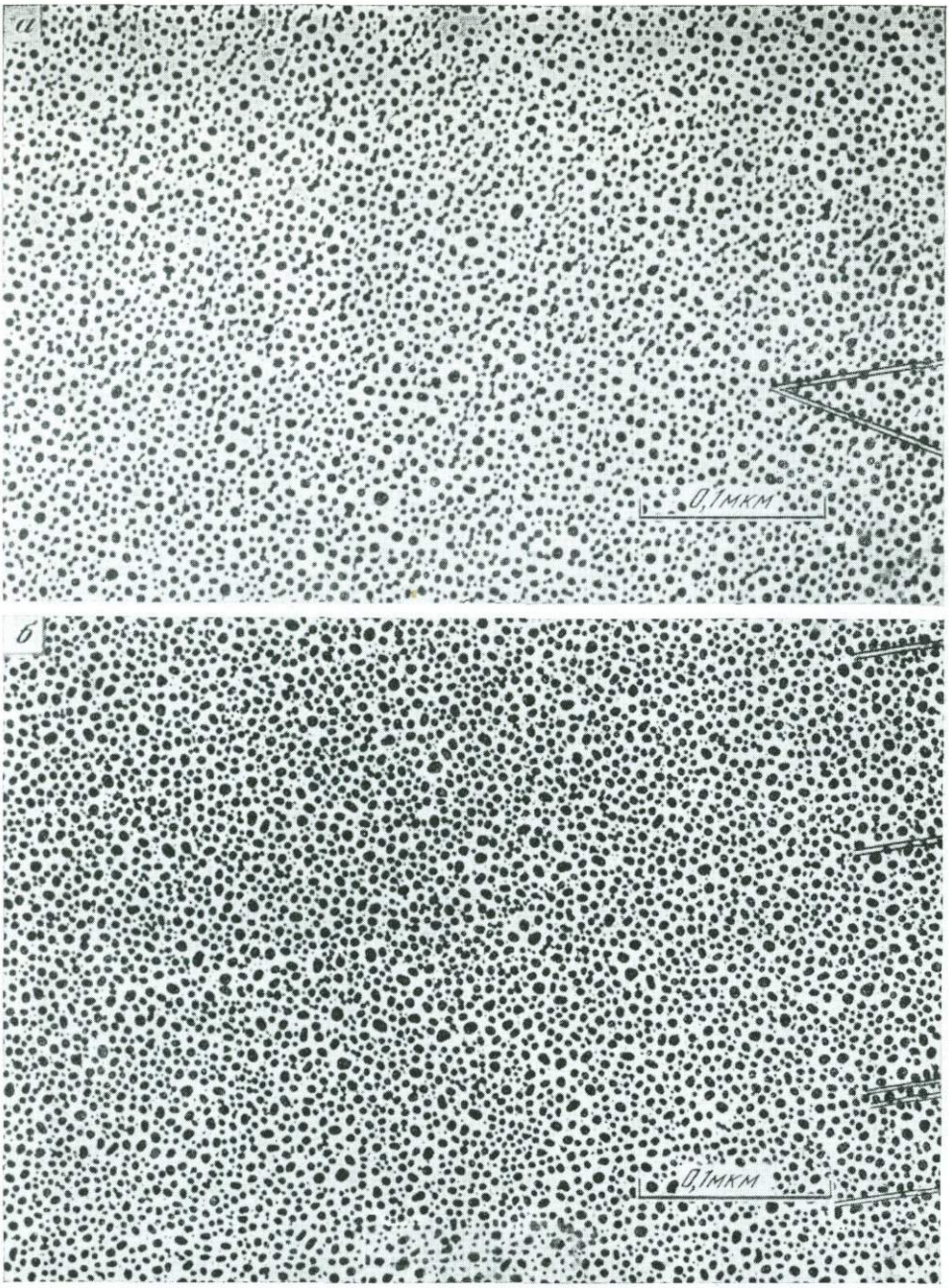


Рис. 63. Декорирование золотом кристалла NaCl через граничный слой углерода толщиной 70 Å

$T_п$=270° С, V=10 Å/сек; выявление на внешней стороне граничного углеродного слоя электрически мало активных ступеней скола и линий скольжения (отмеченных на рисунке), на которых плотность декорирующих частиц золота существенно меньше, чем на гладких участках поверхности: моноатомные ступени (*а*), линии скольжения (*б*)

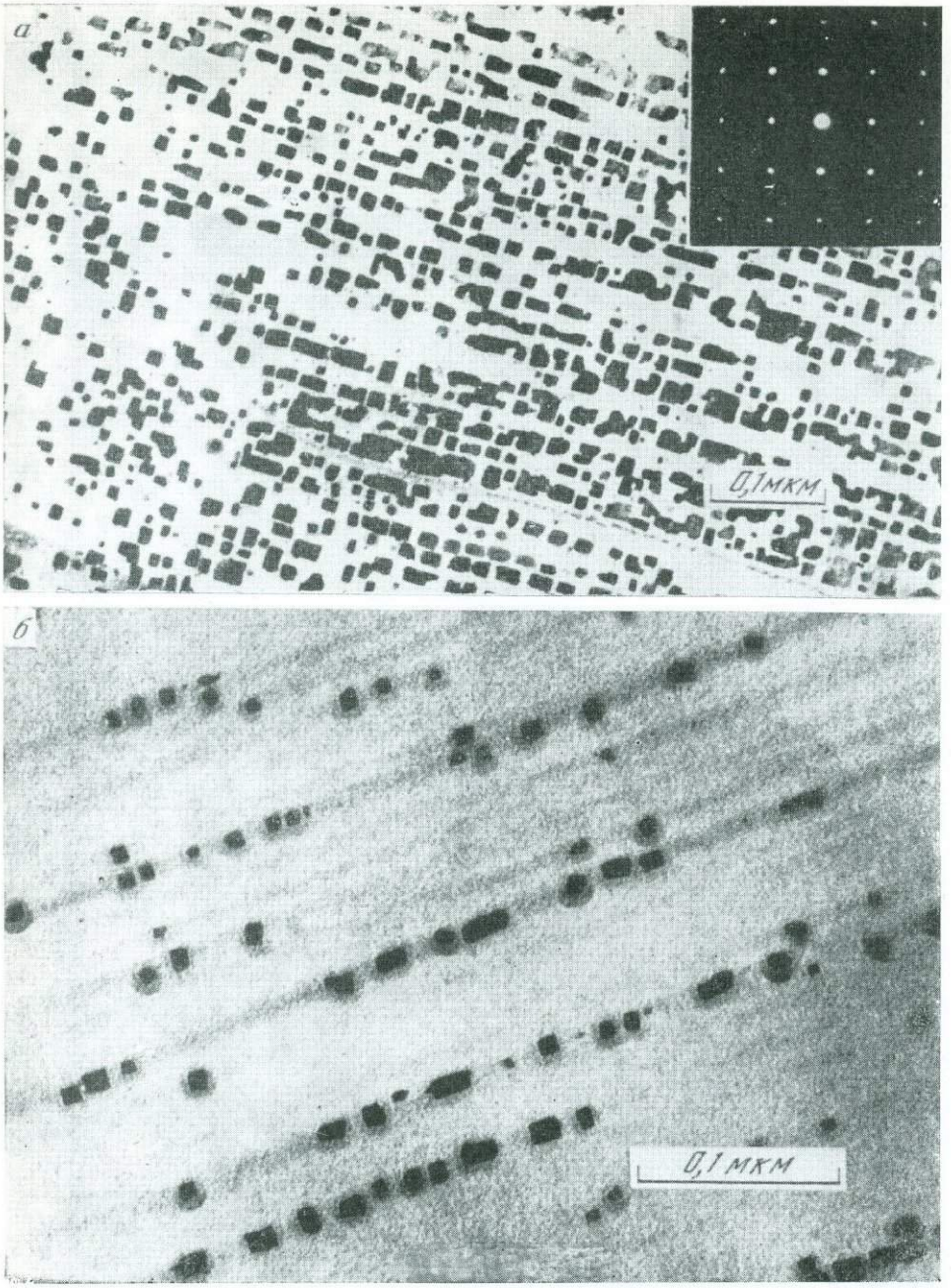


Рис. 64. Декорирование сернистым свинцом кристалла NaCl через граничный слой углерода толщиной 70 Å

$T_п$=350° С, V=5 Å/сек, d=100 Å; *а* — образование кристаллов PbS в одинаковой азимутальной ориентации на ступенях скола и на гладких участках поверхности NaCl; *б* — неравномерное распределение декорирующих кристаллов на ступенях скола, указывающее на электрическую гетерогенность ступеней, проявляющуюся и через углеродный граничный слой [36]

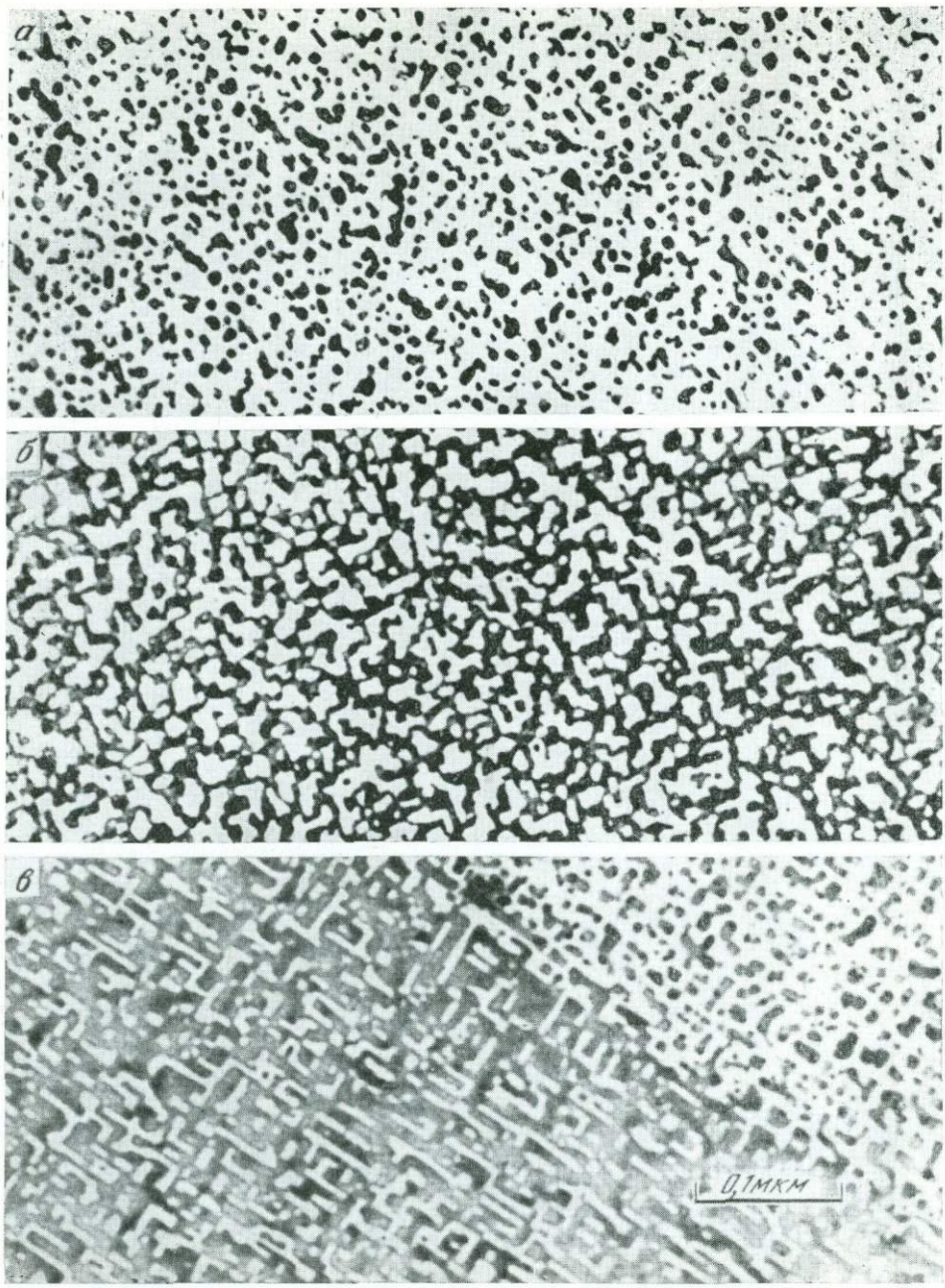


Рис. 65. Декорирование сернистым свинцом кристалла NaCl через углеродную пленку толщиной 70 Å

$T_п = 360°$ С, $V = 2$ Å/сек, $d = 25$ Å (*а*), 40 Å (*б*), 60 Å (*в*). При различной средней толщине пленок сернистого свинца выявление различной электрической гетерогенности поверхности кристалла NaCl, которая программирует кристаллизацию на разных стадиях осаждения [37].

Рис. 66. Образование монокристаллической пленки сернистого свинца на внешней стороне граничного углеродного слоя толщиной 70 Å, приготовленного на поверхности кристалла NaCl

$T_п$=350° С, V=5 Å/сек, d=70 Å [36]

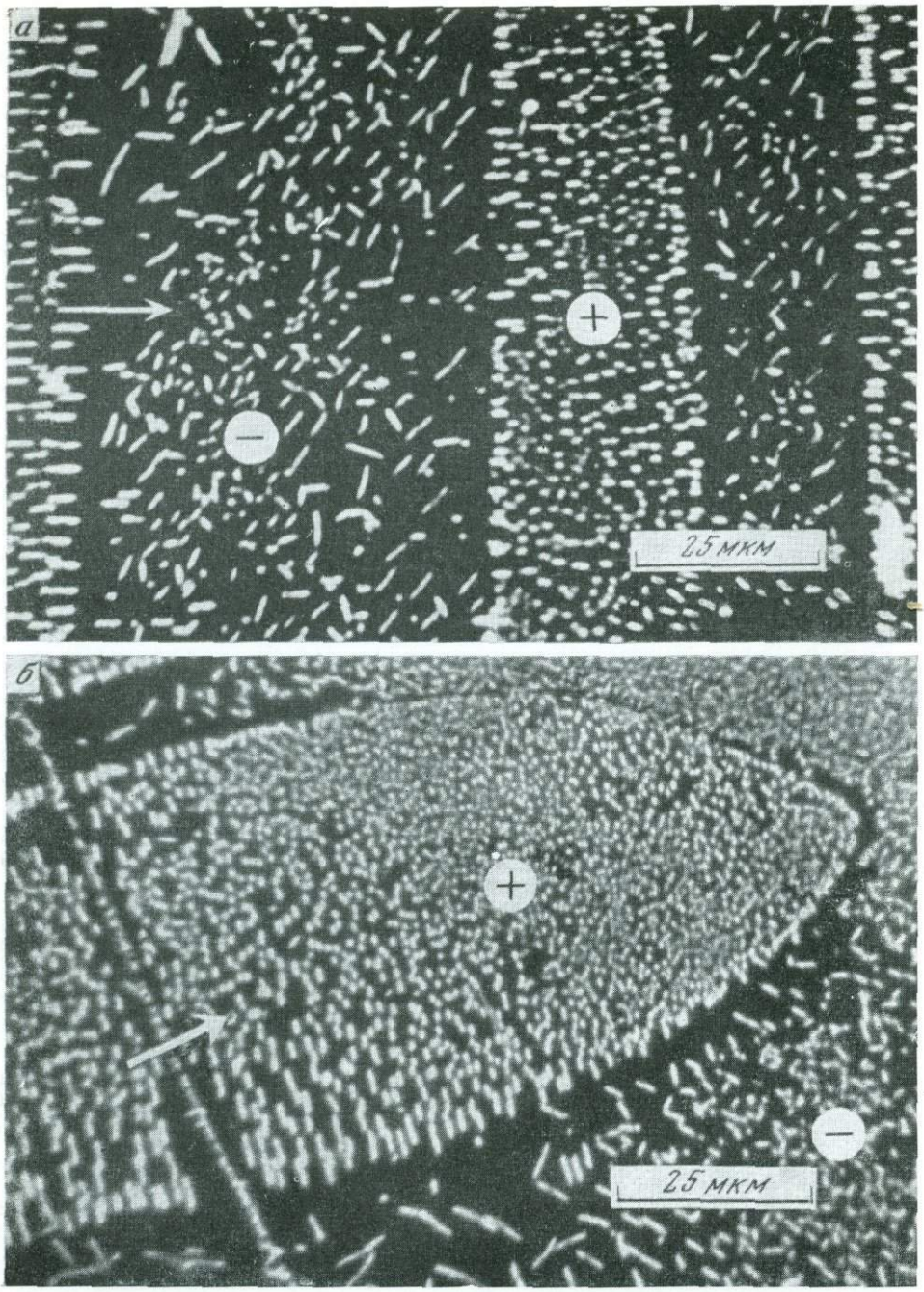


Рис. 67. Декорирование антрахиноном скола по (010) кристалла ТГС, покрытого граничным слоем моноокиси кремния переменной толщины (максимальная толщина 100 Å)

Аморфный граничный слой копирует доменную структуру ТГС и пристенные области с особыми электрическими свойствами, где кристаллы антрахинона образовались с наибольшей плотностью. Стрелкой указано направление увеличения толщины граничного слоя моноокиси кремния [38]

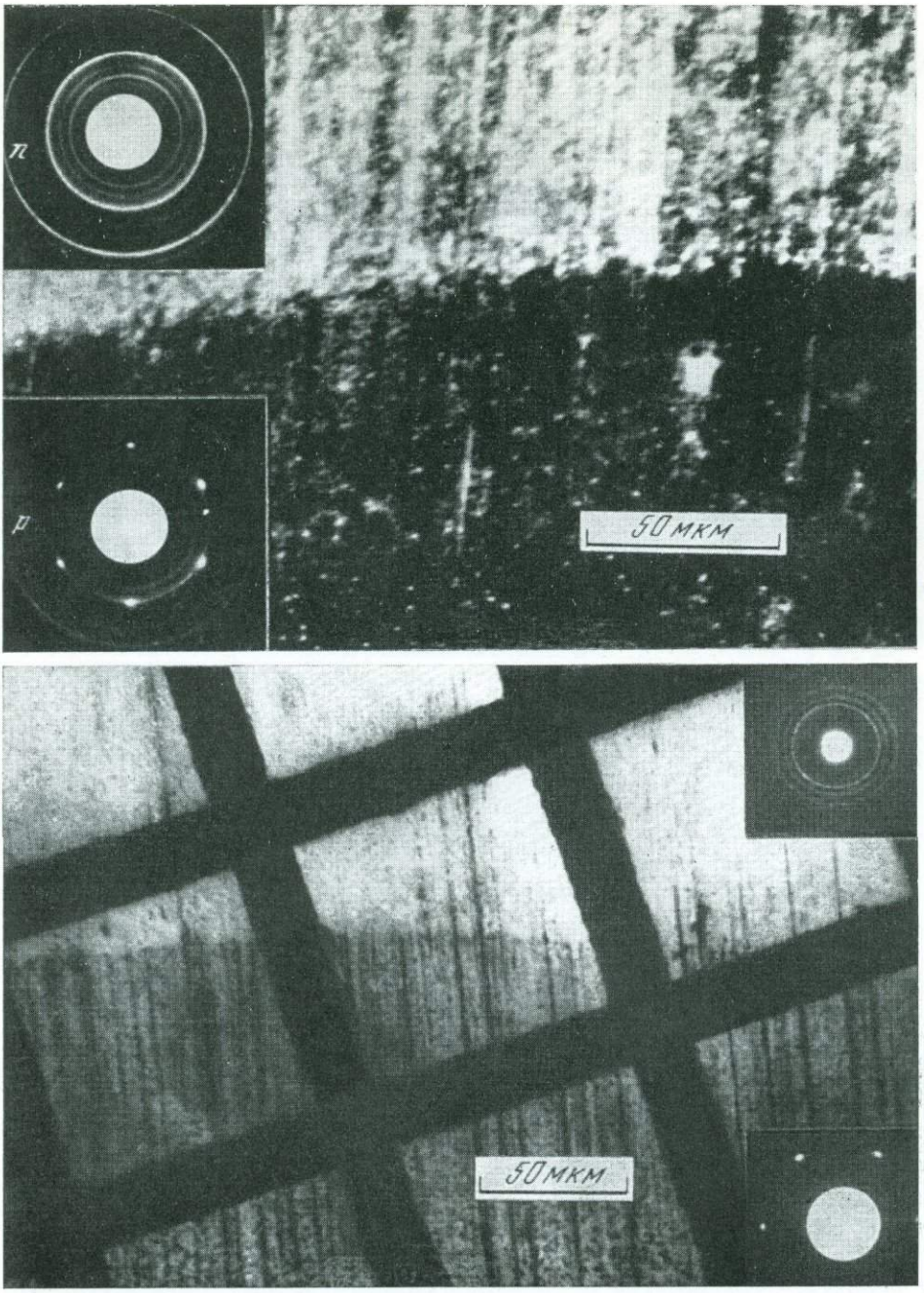


Рис. 68. Декорирование хлористым серебром монокристалла кремния n-типа (срез по (111)) с p — n-переходом, полученным диффузией бора

$T_п$=20° С, V=20 Å/сек, d=100 Å. Образование на p-области сплошной монокристальной пленки AgCl толщиной 700 Å, а на n-области — поликристаллической пленки AgCl толщиной 100 Å [39]

Рис. 69. Декорирование хлористым серебром контактной стороны граничного углеродного слоя, отделенного от поверхности образца кремния, описанного на рис. 68

Картина декорирования углеродной копии повторяет картину декорирования непосредственно поверхности кремния, т. е. аморфная углеродная пленка скопировала электрические свойства поверхности кремния. На снимке имеется изображение электронно-микроскопической сетки [39]

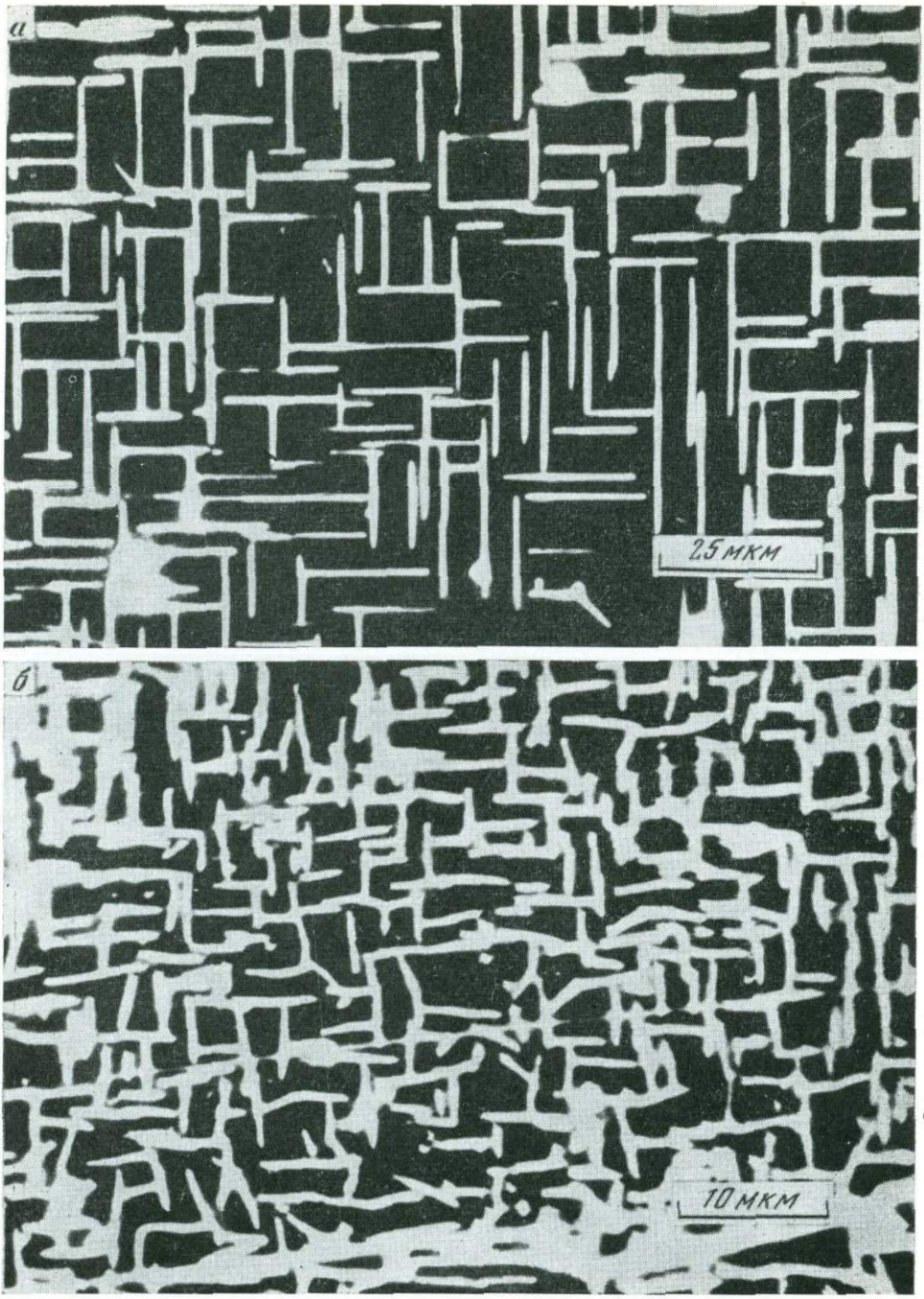


Рис. 70. Декорирование антрахиноном поверхности кристалла NaCl (*а*) и контактной стороны термоэлектретной пленки поливинилхлорида, отделенной от поверхности NaCl (*б*)

Ориентированная кристаллизация антрахинона на контактной стороне пленки ПВХ, аналогичная кристаллизация непосредственно на NaCl, т. е. копирование электрических свойств поверхности NaCl по дальнодействующему механизму [40]

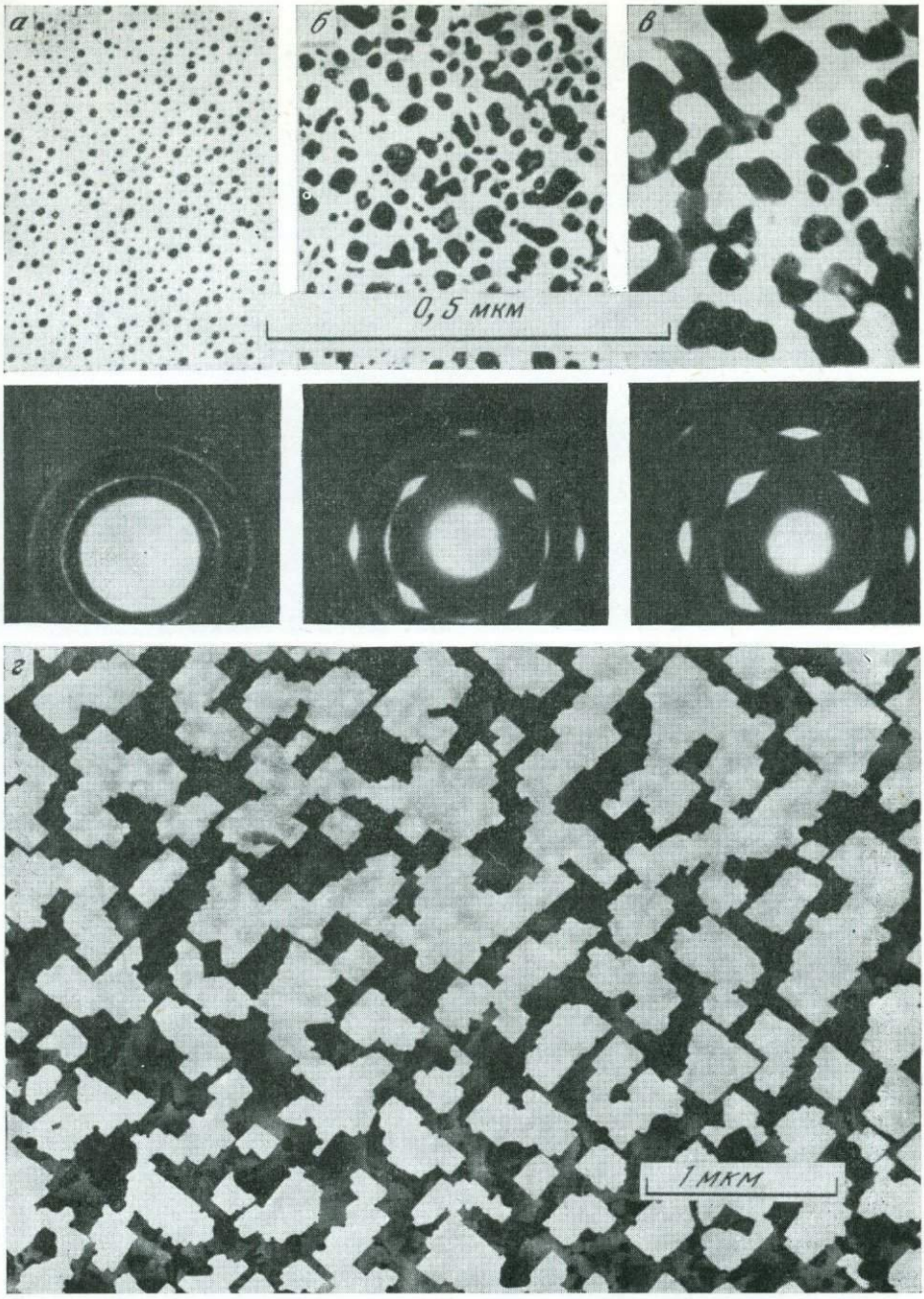


Рис. 71. Последовательные стадии ориентированной кристаллизации хлористого серебра на контактной стороне граничного термоэлектретного слоя из поливинилхлорида (ПВХ), отделенного от кристалла NaCl

$T_п$=20° С, V=1 Å/сек; *а* — d=10 Å, образование неориентированных микрокристаллов AgCl; *б* — d=25 Å, начало ориентации; *в* — d=40 Å, ориентированная коалесценция. Механизм ориентированной кристаллизации хлористого серебра непосредственно на поверхности NaCl аналогичен механизму кристаллизации на поверхности термоэлектретной копии из ПВХ; *г* — сетчатая структура кристалла-подложки NaCl, выявляемая при сублимации монокристаллического слоя AgCl, приготовленного на контактной стороне термоэлектретной пленки ПВХ, скопировавшей электрически активную сетчатую структуру кристалла-подложки [8, 41]

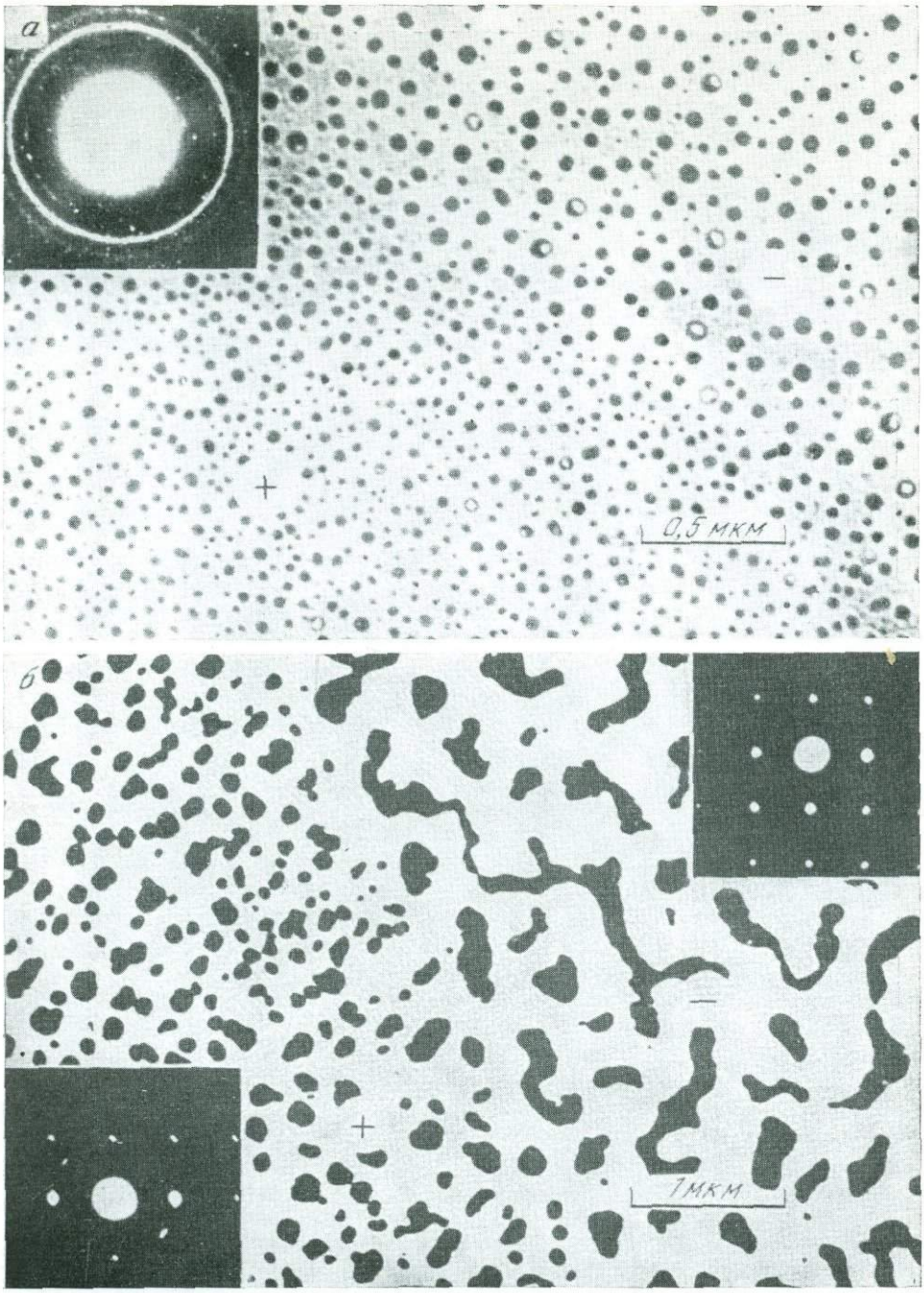


Рис. 72. Кристаллизация AgCl через слой аморфного селена толщиной 55 Å на кристалле ТГС

$T_п$=20° С, V=4 Å/сек; *а* — *d*=10 Å, отсутствие ориентации микрокристаллов AgCl в начальной стадии осаждения; *б* — *d*=50 Å, сетчатая структура на отрицательном домене. На положительном домене кристаллы AgCl расположены в двух азимутальных ориентациях под углом 30°±3°, т. е. имеет место стадия переориентации кристаллов (ср. рис. 22—25) [42]

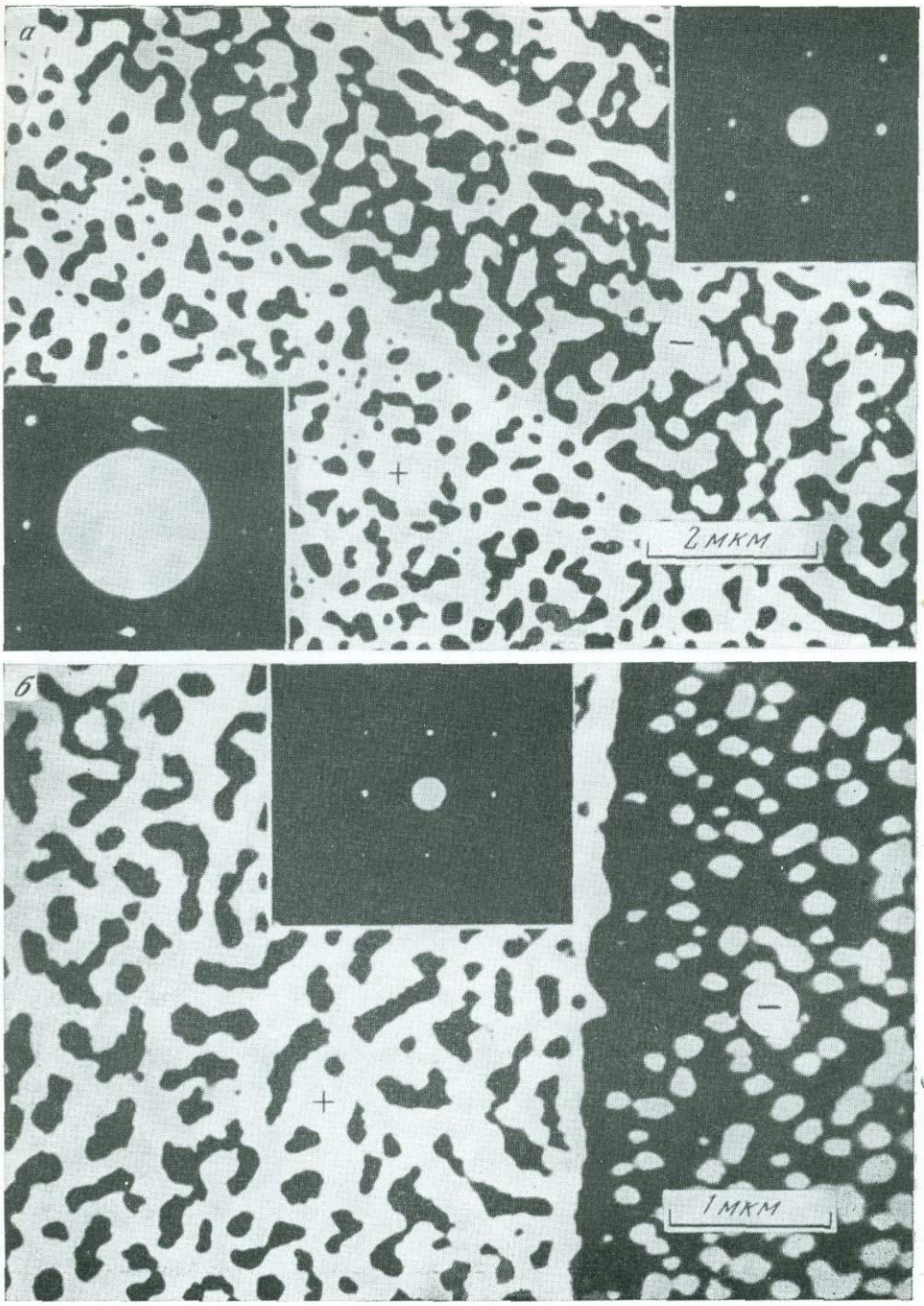


Рис. 73. Кристаллизация AgCl через слой аморфного селена толщиной 55 Å на кристалле ТГС

$T_п = 20°$ С, $V = 4$ Å/сек; *а* — $d = 65$ Å, переориентация кристаллов на положительном домене; *б* — $d = 80$ Å, *образование сетчатой структуры на положительном домене и сплошной пленки* на отрицательном домене. Ориентированная кристаллизация AgCl протекает аналогичным образом на поверхности ТГС и через граничный слой аморфного селена [42]

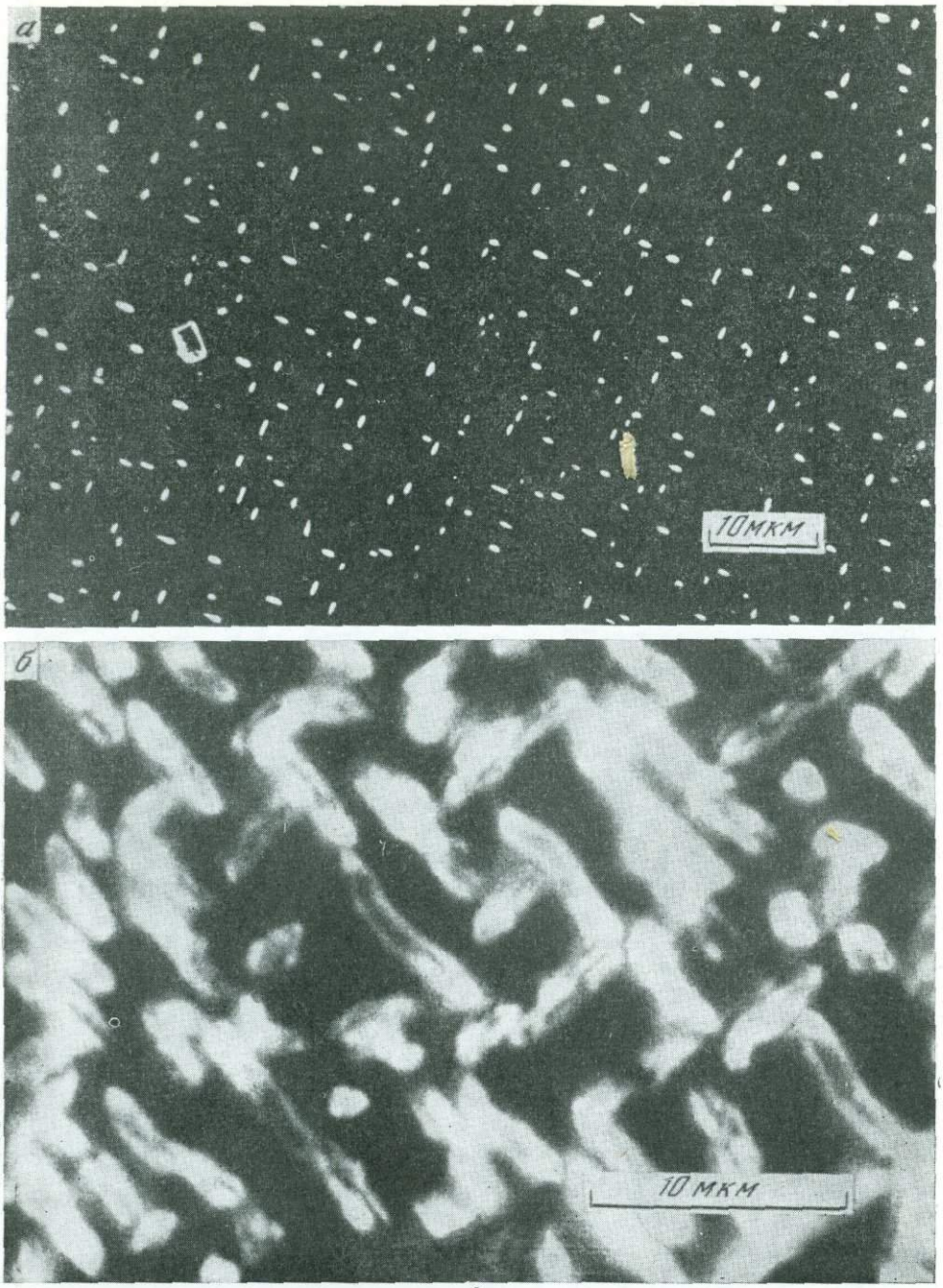


Рис. 74. Ориентированная кристаллизация антрахинона на внешней стороне граничного слоя из аморфного селена, обладающего фотоэлектретными свойствами, толщиной 200 Å, приготовленного на поверхности NaCl (*а*), и на контактной стороне граничного слоя селена, отделенного от кристалла NaCl (*б*) [43]

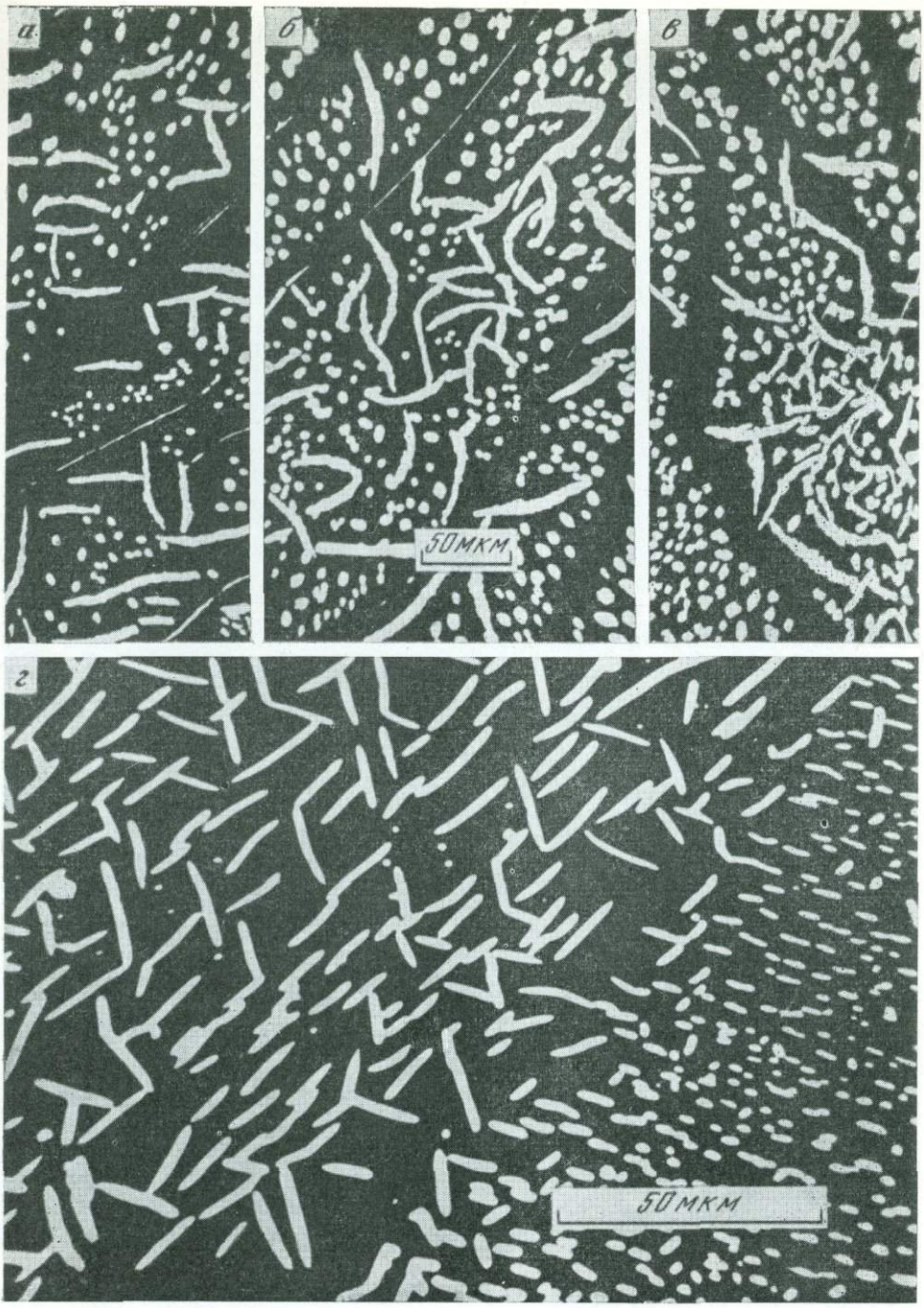


Рис. 75. Уничтожение светом информационной памяти граничных слоев

Кристаллизация антрахинона на аморфных фотоэлектретных граничных слоях селена, отделенных от поверхности NaCl, характеризующаяся потерей ориентации после освещения светом слоев селена. Время освещения: *а* — 10 сек; *б* — 45 сек; *в* — 10 мин [43]; *г* — ориентированная кристаллизация антрахинона в виде одноосной текстуры при освещении образца (правая часть снимка) и в виде трехосной текстуры в темноте (левая часть) на травленой поверхности (111) монокристалла германия [44]

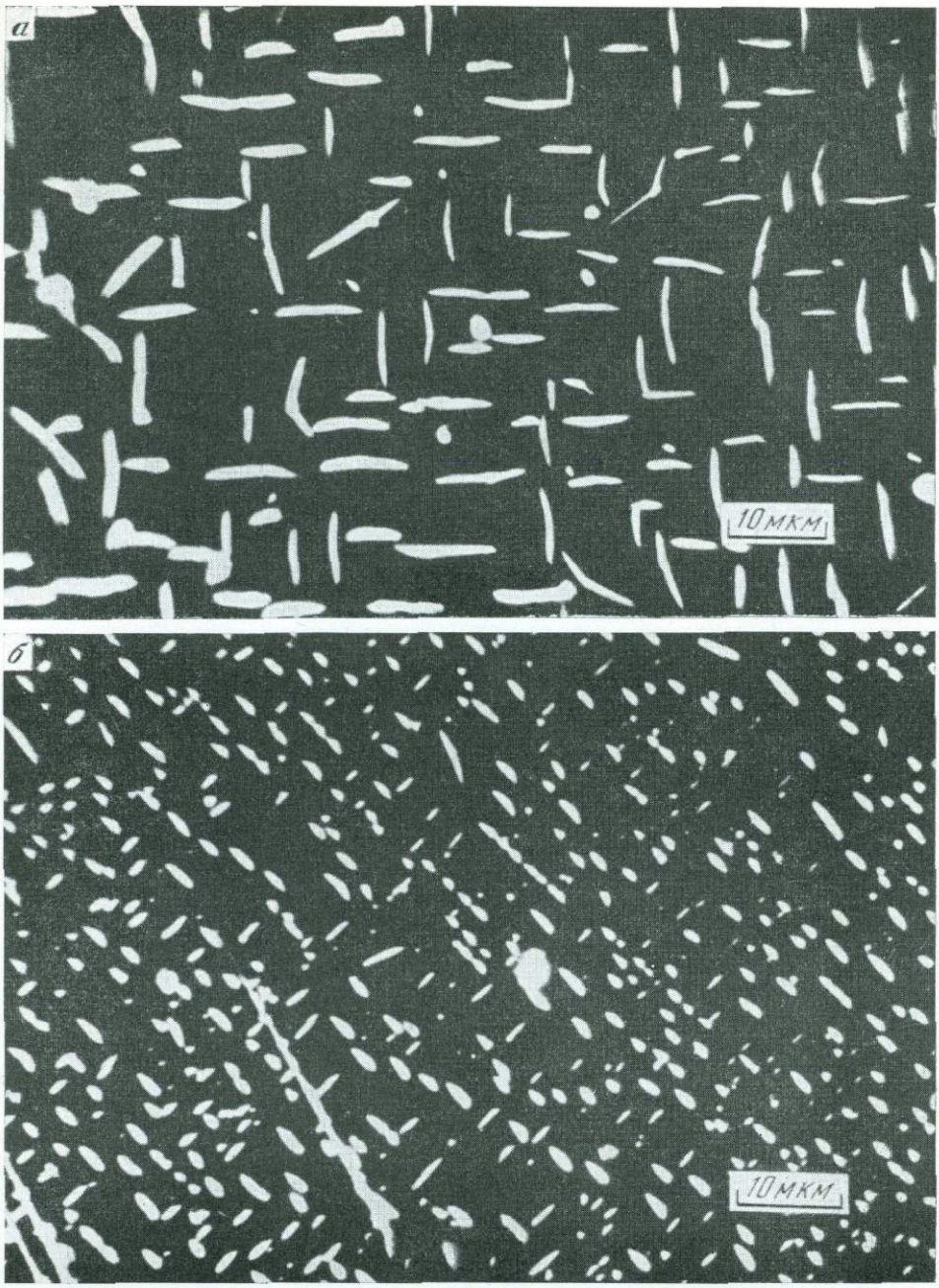


Рис. 76. Ориентированная кристаллизация антрахинона на внешней стороне фотоэлектретных поликристаллических пленок ZnO, приготовленных на поверхности кристалла NaCl

Толщина граничного слоя 130 Å (*а*), 200 Å (*б*). Морфология и плотность декорирующих кристаллов антрахинона (т. е. характер передаваемой информации) зависит от толщины граничных слоев [45]

Рис. 77. Ориентированная кристаллизация антрахинона на внешней стороне граничного поликристаллического слоя золота толщиной 600 Å, приготовленного на поверхности NaCl

Ориентация кристаллов антрахинона на внешней стороне граничного слоя соответствует их ориентации непосредственно на поверхности NaCl (нижняя часть снимка). Электронограмма показывает поликристалличность граничного слоя золота [46]

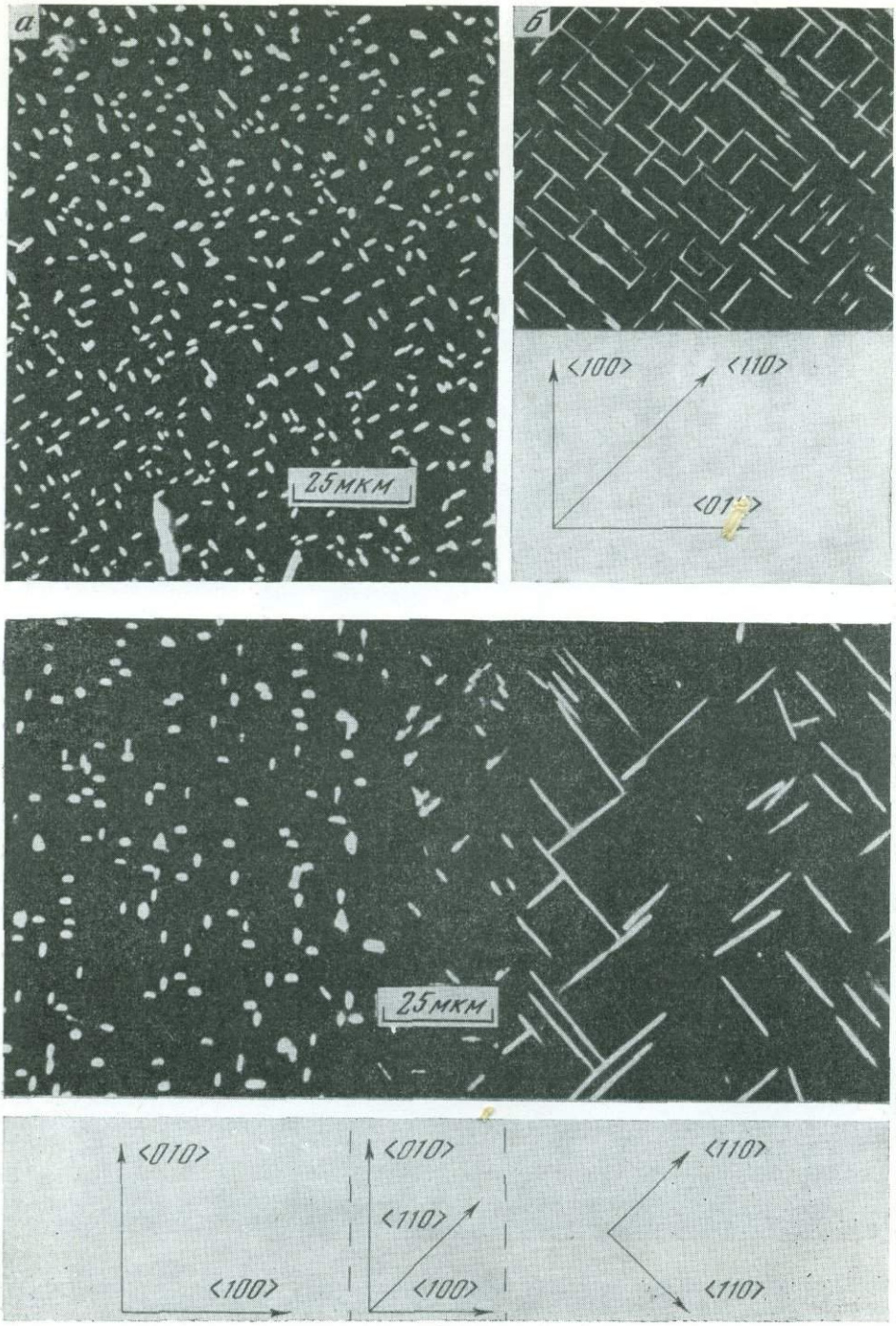


Рис. 78. Ориентированная кристаллизация антрахинона на внешней стороне граничного поликристаллического слоя висмута толщиной 250 Å, приготовленного на поверхности кристалла NaCl: ориентация кристаллов антрахинона на внешней стороне граничного слоя (*а*); непосредственно на поверхности NaCl [47] (*б*)

Рис. 79. Ориентированная кристаллизация антрахинона на внешней стороне граничного поликристаллического слоя никеля толщиной 50 Å

а — изменение ориентации кристаллов антрахинона на внешней стороне граничного слоя на 45° по сравнению с ориентацией на поверхности NaCl; *б* — наличие двух ориентаций кристаллов антрахинона при толщине граничного слоя менее 50 Å; *в* — чистая поверхность NaCl [47]

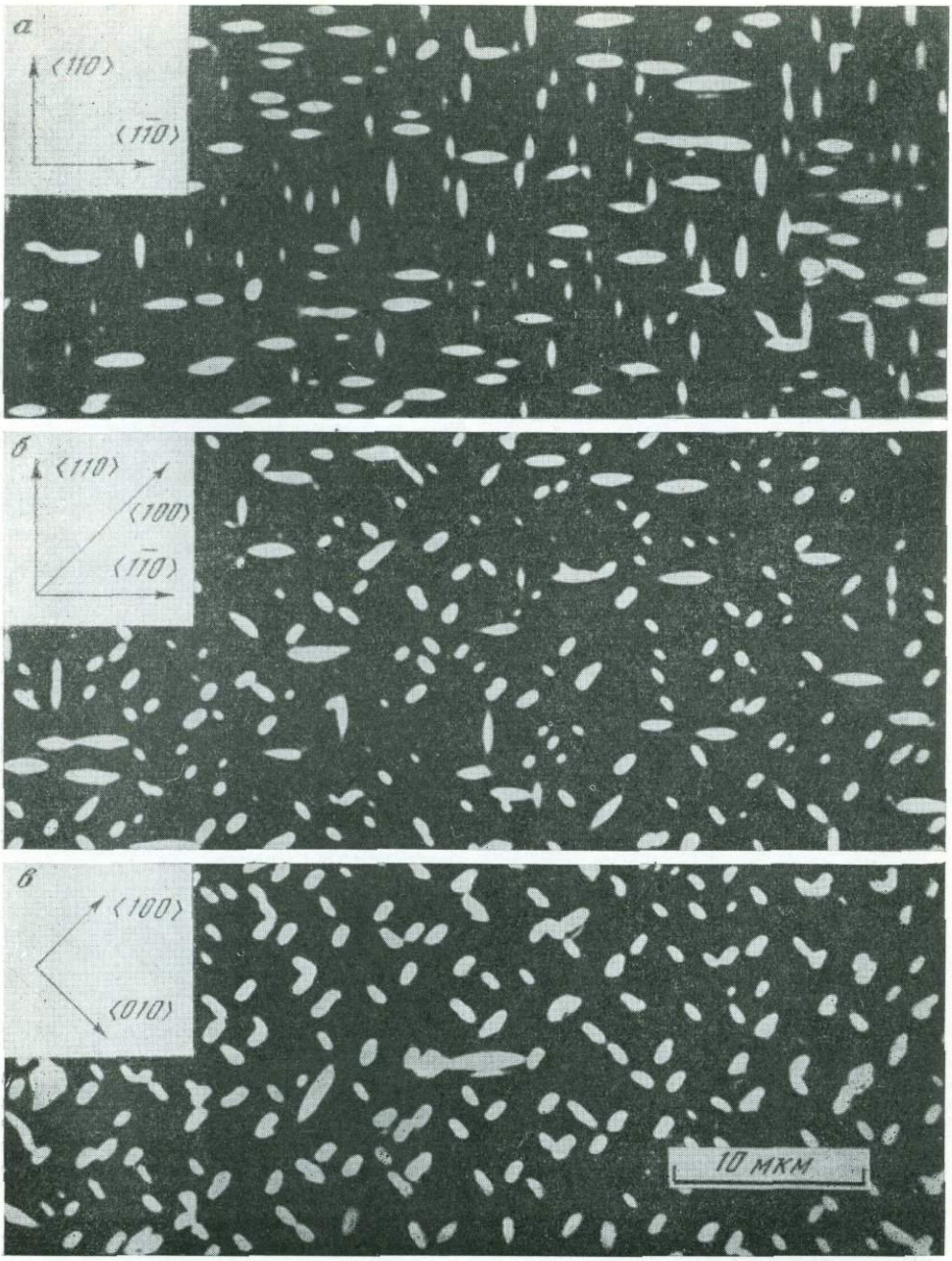


Рис. 80. Изменение ориентации кристаллов антрахинона в зависимости от толщины граничного поликристаллического слоя серебра

Толщина граничного слоя серебра до 100 Å (*а*), 125±25 Å (*б*), более 150 Å (*в*). С увеличением толщины граничных слоев ориентация частиц антрахинона изменяется от ⟨110⟩ и ⟨1$\bar{1}$0⟩ к ⟨100⟩ и ⟨010⟩ NaCl. При толщине граничного слоя 125 Å наблюдаются обе ориентации [48]

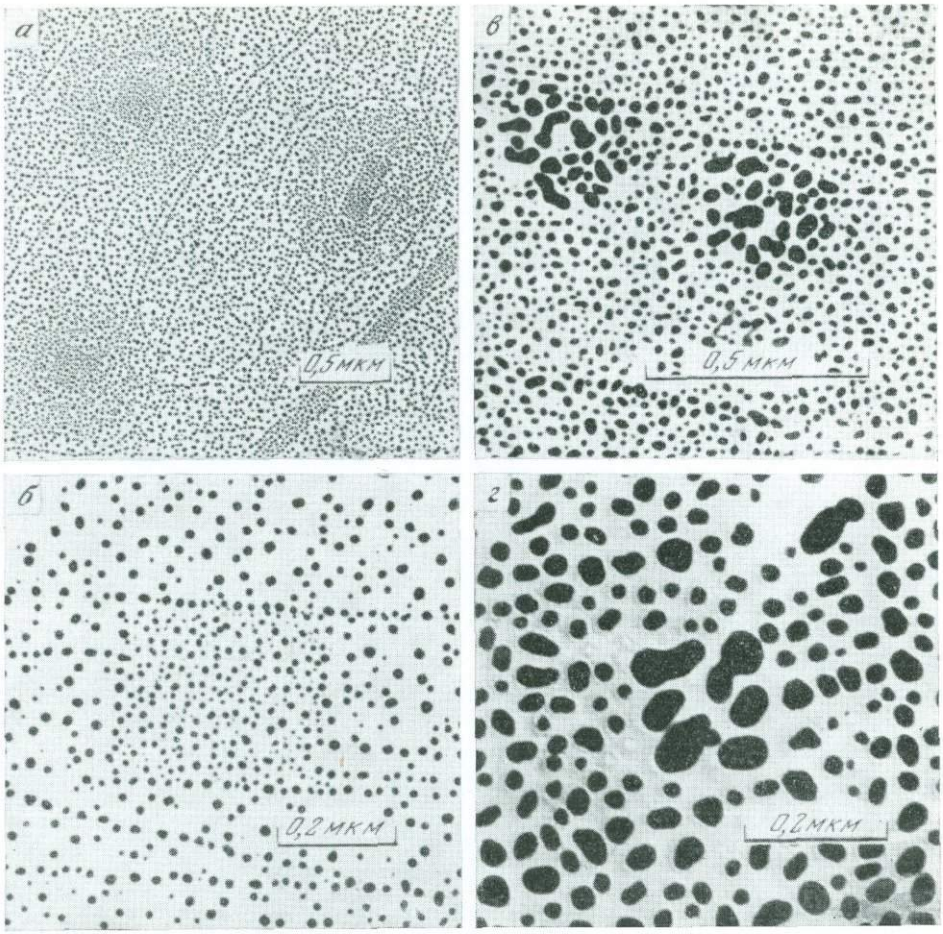


Рис. 81. Декорирование золотом кристалла NaCl, легированного $CdCl_2$ (0,12% вес. в расплаве) (*а, б*) и декорирование серебром (*в, г*)

Скол на воздухе (*а, в*), скол в вакууме (*б, г*). $T_п$=150° С, V=1 Å/сек, d=20 Å (*а, б*) 50 Å (*в, г*); *а* — выявление включений новой фазы, окруженных двойными электрическими слоями; *б* — выявление включений новой фазы без двойных электрических слоев; *в* — коалесценция частиц серебра, происходящая наиболее сильно на включениях новой фазы и окружающих их двойных электрических слоях; *г* — коалесценция частиц серебра, происходящая наиболее сильно на включениях новой фазы.

Различный характер декорирования поверхности сколов, сделанных на воздухе и в вакууме, связан с избирательным воздействием воды из атмосферы (при сколе на воздухе) и показывает информационные свойства граничных слоев воды [49]

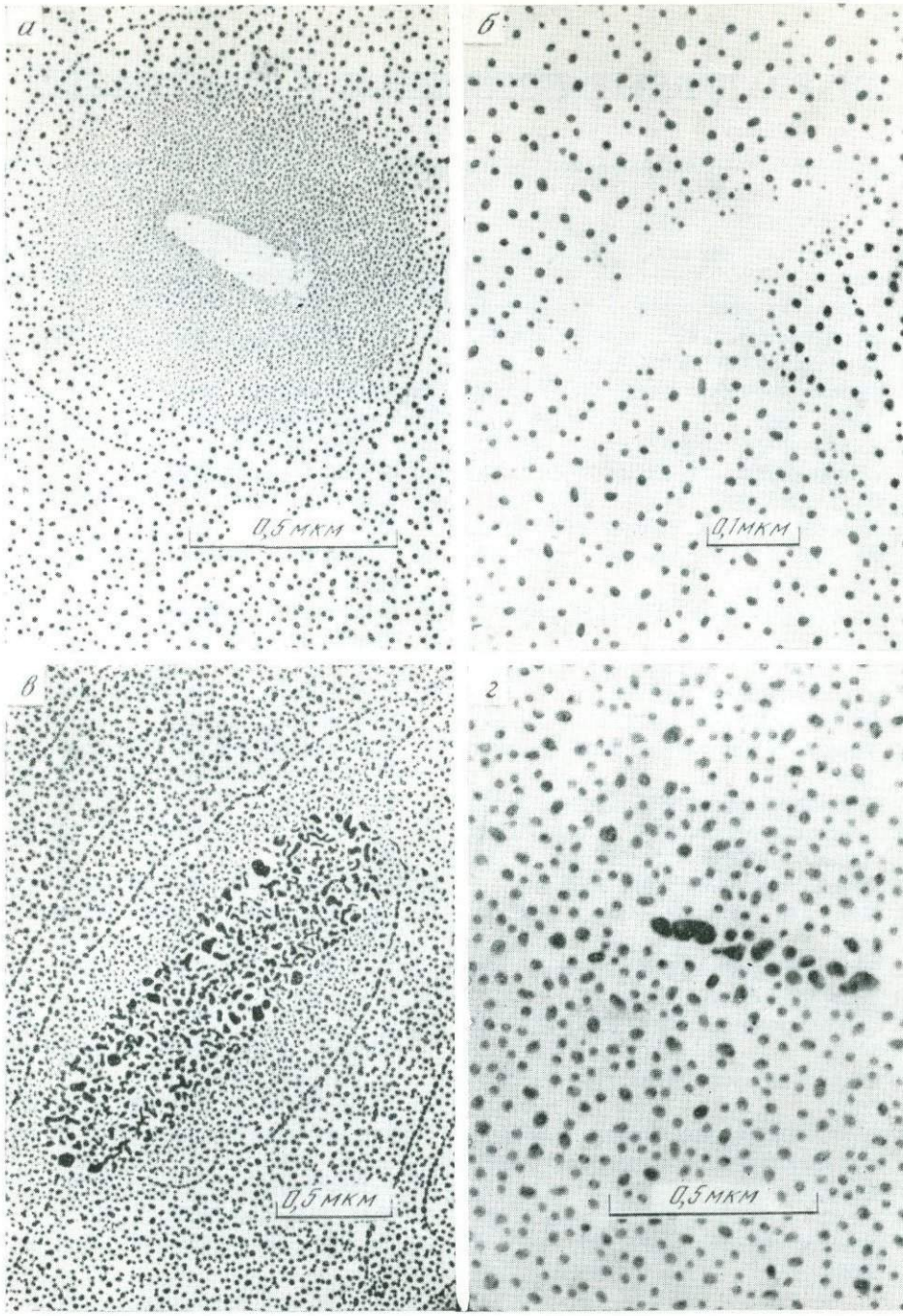


Рис. 82. Декорирование золотом кристалла NaCl, легированного $PbCl_2$ (0,15% вес. в расплаве) (*а, б*), и декорирование серебром (*в, г*)

Скол на воздухе (*а, в*), скол в вакууме (*б, г*), $T_п$=150° С, V=1 Å/сек, d=20 Å (*а, б*), 40 Å (*в, г*). При сколе в вакууме (*б, г*) двойные электрические слои вокруг включений второй фазы не выявляются. Различный характер декорирования поверхности сколов, сделанных на воздухе и в вакууме, связан с избирательным воздействием воды из атмосферы (при сколе на воздухе) и показывает информационные свойства граничных слоев воды

ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИЛЛЮСТРАЦИЙ

1. Физика твердого тела, 1968, **10**, № 11, 3489.
2. В кн.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван, изд. Ереванского Гос. ун-та, 1975, с. 47.
3. Докл. АН СССР, 1964, **154**, вып. 6, 1328.
4. Физика твердого тела, 1965, **7**, № 8, 2450.
5. В кн.: Рост кристаллов, т. 8. М., «Наука», 1968, ч. 2, с. 151.
6. Докл. АН СССР, 1965, **165**, № 2, 392.
7. Кристаллография, 1969, **14**, вып. 4, 664.
8. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1972, **36**, № 9, 1846.
9. Кристаллография, 1970, **15**, вып. 5, 1049.
10. 7 Congr. Intern. Microsc. Electron., v. 2. Grenoble, 1970, p. 361.
11. Вестник АН СССР, 1973, № 4, 25.
12. Физика твердого тела, 1969, 11, № 8, 2226.
13. Кристаллография, 1969, **14**, вып. 5, 872.
14. Кристаллография, 1971, **16**, вып. 3, 663.
15. Письма в ЖЭТФ, 1974, **20**, вып. 8, 551.
16. Иенское обозрение, 1970, № 4, 239.
17. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1974, **38**, 1438.
18. Кристаллография, 1969, **14**, вып. 1, 90.
19. Thin Solid Films, 1969 **3**, 333.
20. Физика твердого тела, 1969, **11**, № 2, 547.
21. Физика твердого тела, 1970, **12**, № 4, 1149.
22. В кн.: Физико-химические проблемы кристаллизации. Алма-Ата, 1971, вып. 2, с. 178.
23. Письма в ЖЭТФ, 1967, **6**, вып. 9, 868.
24. Кристаллография, 1969, **14**, вып. 6, 1055.
25. Журн. физ. химии, 1968, **42**, № 12, 3086.
26. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1968, **32**, № 7, 1247.
27. Физика твердого тела, 1968, **10**, № 10, 3115.
28. Kristall und Technik, 1972, **7**, N 4, 457.
29. Кристаллография, 1970, 15, вып. 3, 510.
30. J. Cryst. Growth, 1971, **10**, N 3, 269.
31. Ferroelectrics, 1975, **9**, 237.
32. Физика твердого тела, 1973, **15**, № 10, 2917.
33. Kristall und Technik, 1973, 8, N 1—3, 67.
34. Kristall und Technik, 1976, **11**, 383.
35. Физика твердого тела, 1976, **18**, № 5, 1451.
36. Proc. 2 Colloq. Thin Films., Budapest, 1967, p. 81.
37. Кристаллография, 1971, **16**, вып. 1, 212.
38. Физика твердого тела, 1971, **13**, № 9, 2817.
39. Физика твердого тела, 1969, **11**, № 2, 488.
40. Докл. АН СССР, 1969, **188**, № 4, 811.
41. Кристаллография, 1972, **17**, вып. 3, 634.
42. Thin Solid Films, 1976, 33, 287.
43. Докл. АН СССР, 1970, **191**, № 3, 584.
44. В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М., «Наука», 1974, с. 273.
45. Докл. АН СССР, 1971, **197**, № 4, 819.
46. Физика твердого тела, 1972, **14**, № 5, 682.
47. Naturwissenschaften, 1971, **58**, N 11, 564.
48. Thin Solid Films, 1972, **10**, 195.
49. Докл. АН СССР, 1971, **201**, № 4, 891.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ *3*

ОСНОВЫ МЕТОДОВ ДЕКОРИРОВАНИЯ *5*

ЛИТЕРАТУРА *30*

КАРТИНЫ ДЕКОРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ *33*

ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИЛЛЮСТРАЦИЙ *110*

ДЕКОРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Утверждено к печати
ордена Трудового Красного Знамени
Институтом кристаллографии
Академии наук СССР
им. А. В. Шубникова

Редактор **В. П. Сироткина**
Художник
Т. К. Самигулин
Художественный редактор
Т. П. Поленова
Технические редакторы
Э. М. Хенох, Л. Н. Золотухина
Корректоры **Т. В. Гурьева, В. А. Шварцер**

Сдано в набор 19/VII 1976 г.
Подписано к печати 4/II 1976 г.
Формат 70×108$^{1}/_{16}$. Бумага для глубокой печати № 1.
Усл. печ. л. 9,8. Уч.-изд. л. 9.
Тираж 3700. Т-17758. Тип. зак. 918.
Цена 68 коп.

Издательство «Наука»
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

20 4

1965

68 коп.