

Г. Г. ЛЕММЛЕЙН

## ОБНАРУЖЕНИЕ СВЕРХТОНКОГО РЕЛЬЕФА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ГРАНИ МЕТОДОМ РОСЫ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 1 IX 1947)

Реальная кристаллическая грань, как правило, не является плоскостью, а обладает иногда весьма сложным ступенчатым рельефом, происхождение которого в простейших случаях довольно удовлетворительно объясняется молекулярно-кинетической теорией роста кристаллов. Только в истинном равновесии с парами или раствором кристалл одет действительно плоскими гранями. В реальных же условиях роста (при пересыщении) грани кристалла всегда приобретают некоторый положительный рельеф (вицинали, фигуры роста). Наоборот, в условиях растворения или испарения (при недосыщении) на гранях кристалла появляются отрицательные формы рельефа (фигуры травления или испарения). В обоих случаях рельеф в деталях имеет ступенчатое, слоистое строение.

На кристаллах металлов (Cd, Zn, Mg), выращенных из паров или же, наоборот, испарявшихся, М. Страуманис<sup>(1)</sup> обнаруживал рельеф, построенный слоями постоянной толщины порядка 0,8  $\mu$ . На поверхностях спайного излома кристаллов также обнаруживается ступенчато-слоистый рельеф, причем высота ступенек, например на слюде, по интерферометрическим наблюдениям С. Толанского<sup>(2)</sup> есть кратное некоторой величины, связанной с постоянной решеткой.

Для изучения аксессуарного рельефа граней особенно удобный объект представляют кристаллы карбида кремния. Высокая твердость кристаллов предохраняет их от повреждений и деформаций, и перед наблюдателем всегда предстает картина поверхности грани такой, какой она была в последние моменты роста в парах дуговой печи. Она не подвергается никаким изменениям ни при перепаривании, ни во время очистки поверхности для наблюдения. Специфический интерес на кристаллах SiC имеет спирально-слоистое строение граней (0001), детальное изучение которого в настоящее время заканчивается автором.

Среди крупных кристаллов SiC достаточно часты экземпляры, у которых грань (0001) широко развита и почти зеркально гладкая. Эти кристаллы обычно расположены осью  $c$  в направлении, перпендикулярном к керну печи, и гладкая грань развивается на стороне кристалла, обращенной к периферии печи, на „подветренной“ стороне, где пересыщение паров было минимальным. Все же на поверхности даже самых гладких на вид граней обнаруживается система ступеней (иногда спиральная). Обычно на одном и том же кристалле имеются ступени разных порядков. Они видны простым глазом и ощутимы острием иглы — высота таких ступеней около 0,5  $\mu$  или немногим менее. Параллельно им нередко идут ступени, заметные только в отра-

женном свете под микроскопом. С помощью интерференционного метода такие тонкие ступени особенно отчетливо обнаруживаются в участках погашенной полуволны (для этого лучше всего отражающее стекло установить строго параллельно изучаемой поверхности). Интерферометрический метод не только показывает тончайшие ступени на грани, но позволяет и измерять их высоту с парадоксальной для оптического метода точностью. По М. Зигбану (3), при простой интерференции без серебрения отражающих поверхностей, можно измерить высоту ступеней с точностью до 5 Å, а при многократной интерференции по методу Фабри и Перо от полупосеребренных поверхностей эту точность, по С. Толанскому (4), можно повысить до 1 Å.

На рис. 1 изображен участок грани (0001) кристалла SiC, снятый в отраженном свете при увеличении в 100 раз. Ломаная черная линия посередине есть ступенька с понижением в сторону верхнего поля снимка.

Эта ступенька заметна простым глазом и ощутима иглой. Приблизительно повторяя ее очертания, в левой части верхнего поля проходит еще одна отчетливо видимая в микроскопе ступенька и, кроме того, еще две-три, едва уловимых на оригинальной фотографии, но еще видимых в микроскопе. Вдоль нижнего края снимка идет также довольно высокая ступенька, окаймленная серией фестончатых более мелких ступеней.

На рис. 2 то же поле снято с наложенной картиной интерференции между чистой поверхностью грани и полупосеребренным плоским стеклом.

Снимок сделан в зеленой линии ртути 5461 Å. При пересечении большой ступени полосы заметно сдвинуты. Благодаря наклонному срезу ступени можно проследить прохождение полосы по поверхности среза — это особенно видно в правой части фотографии. Полоса сдвинута на  $1\frac{3}{4}$  ширины полуволны, откуда следует, что высота ступени равна примерно 0,5 м. Легко видима ступень в левой части снимка уже значительно меньше, ее высота ~ 300 Å. Между нею и большой ступенькой отчетливо различимы еще четыре ступени, высота которых порядка 100—60 Å. В остальных участках поверхности грани интерферометрическим методом не наблюдается никаких ступеней.

Сами интерференционные полосы не прямые, а слегка изогнуты, что говорит о незначительной кривизне поверхности грани. В конечном счете интерференционная картина, позволяя измерять тончайшие детали рельефа грани, сама по себе добавила этих деталей по отношению к простому снимку очень немного. В частности, правая часть поля на обоих снимках воспринимается как совершенно гладкая поверхность без всяких деталей рельефа.

Несравненно более сложную и богатую деталями картину того же участка грани показывает третий снимок, который сделан со слегка запотевшей поверхности грани, предварительно тщательнейшим образом промытой хлороформом и протертой. Конденсация паров воды на грани осуществлялась незначительным охлаждением кристалла или просто дыханием. Капельки воды по законам капиллярности преимущественно конденсируются в отрицательных элементах рельефа, в данном случае во входящем угле ступенек тончайшей штриховки грани.

Мы видим, кроме уже известных по первым двум снимкам ступеней, на скосе которых происходит оседание капелек росы, еще множество сопряженных с ними рядов капель различной величины и формы, совокупность которых обнаруживает сложнейший рисунок. Так, между большой ступенькой и ступенькой следующего порядка первого снимка, на интерференционной картине различается еще че-

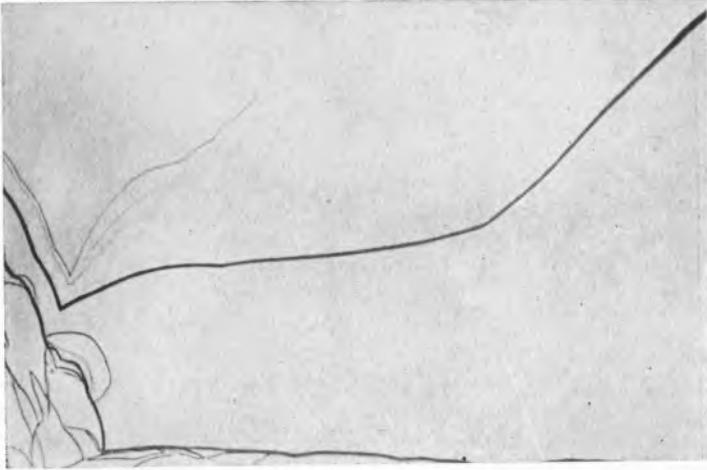


Рис. 1. Участок грани (0001) SiC, снятый в простом отраженном свете при увеличении в 100 раз

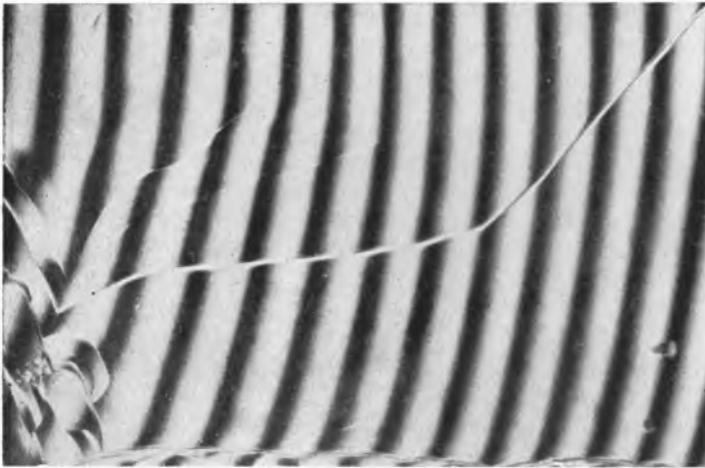


Рис. 2. Интерферограмма того же участка, снятая в свете зеленой линии Hg ( $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ )

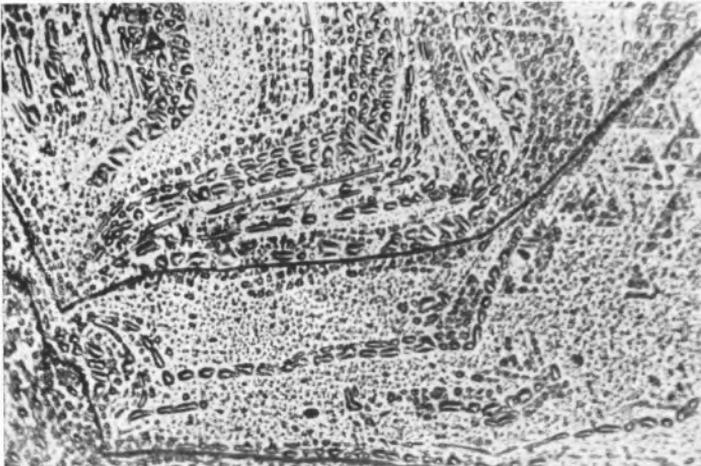


Рис. 3. Картина расположения капель росы на том же участке грани

тыре или пять тончайших ступеней, а на картине конденсации росы в этом же участке видно семнадцать рядов капель. После испарения капель или протирания кристалла при повторении опыта они вновь возникают строго на тех же местах, той же формы и размеров.

Если очертания рядов капель росы в общем повторяют рисунок видимых ступеней, то на совершенно гладком поле в правой части снимка метод росы обнаруживает новую картину. Здесь на равномерно усеянном мельчайшими каплями поле выделяется несколько правильных треугольников, очерченных по периферии более крупными каплями. Ориентировка всех треугольников однообразная и соответствует симметрии кристалла.

Подобные треугольные образования на гранях (0001) кристаллов SiC нередко наблюдаются и под микроскопом в виде заметных возвышений и, очевидно, являются „двумерными“ зародышами роста грани.

В данном случае высота этих треугольных „плато“ выходит за пределы обнаружимости не только простыми оптическими методами, но также и интерференционным методом.

На гранях (0001) некоторых кристаллов SiC интерференционные полосы идут совершенно прямыми параллельными рядами, без всяких изломов, и только метод конденсации росы обнаруживает сложную картину строения поверхности грани. Особенно характерно спиральное расположение нескольких рядов капель, вполне подобное ранее упомянутому спиральному строению более крупных слоев на гранях (0001). В некоторых случаях на совершенно гладкой грани метод росы проявляет крупные, треугольные зародыши со сторонами до 0,5 мм.

На нескольких образцах карбида кремния наблюдаются вполне аналогичные картины конденсации возгонов кремнезема, которые иногда образуются в печи в результате отклонений от нормального хода технологического процесса получения карбида кремния. Микроскопические капли застывшего кварцевого стекла располагаются также упорядоченно в согласии с тонким и сверхтонким рельефом грани. Методом росы удалось обнаружить тончайший рельеф на гранях (0001) гематита, а также на поверхностях спайности топаза и кальцита.

Метод росы является, как известно, чувствительнейшим методом для качественного обнаружения неоднородности поверхностных свойств.

Достаточно вспомнить классические опыты Мозера с оседанием росы на участках поверхности стекла, с которых стерт конденсированный слой воздуха и паров воды, толщина которого, как известно, около  $13 \cdot 10^{-6}$  см<sup>(5)</sup>.

Можно думать, что и конденсация росы на гранях (0001) SiC происходит на элементах рельефа, имеющих высоту того же порядка. Эти размеры, повидимому, равны или даже менее параметра элементарной ячейки кристалла по оси *c*. Карбид кремния образует политипные слоистые структуры, построенные разнообразным чередованием элементарных слоев из Si и C толщиной в 2,5 Å. Наиболее распространены модификации, построенные 4, 6, 15 слоями, реже встречаются с большим числом слоев, вплоть до 51 и 87 слоев<sup>(6-7)</sup>. Соответственно эти модификации имеют периоды идентичности по оси *c* от 10,004 и до 218,65 Å.

Ступени на грани высотой в 10 Å уже должны были бы сказаться в виде сдвигов на интерференционных полосах, уловимых даже на глаз.

Метод росы обнаруживает как ступени в 10 Å и больше, так и ступенчатый сверхтонкий рельеф высотой ниже 10 Å, т. е. ниже периода идентичности кристаллической решетки модификации карбида кремния с наименьшим параметром по оси *c*. Надо думать, что на

границ (0001) кристаллов всех модификаций SiC эти ступеньки не могут быть менее  $2,5 \text{ \AA}$ . Впрочем, нерешенным остается вопрос, будет ли минимум отвечать  $2,5 \text{ \AA}$ , т. е. „высоте слоя“, или же  $1/4 \cdot 2,5 \text{ \AA} \cong 0,6 \text{ \AA}$ , т. е. наименьшему расстоянию Si — C.

Таким образом, метод росы позволяет в некоторых случаях обнаружить и проявить картину расположения сверхтонкого — по нашим современным представлениям предельно тонкого — рельефа кристаллической грани.

Институт кристаллографии  
Академии Наук СССР

Поступило  
15 VIII 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> M. Straumanis, Z. phys. Chem., B, 13, 316 (1931). <sup>2</sup> S. Tolansky, Proc. Roy. Soc., 184, 51 (1945). <sup>3</sup> M. Siegbahn, Ark. Matem., Astr. och Fysik, 23 A, No. 12 (1932). <sup>4</sup> S. Tolansky, Nature 153, 435 (1944). <sup>5</sup> G. J. Parks, Phil. Mag., (6), 5, 517 (1903). <sup>6</sup> Г. С. Жданов и З. В. Минервина, ДАН, 48, 193 (1945). <sup>7</sup> L. S. Ramsdell, Am. Min., 32, 64 (1947).