

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ ДИФФРАКЦИИ ¹⁾

Г. И. Финч и Х. Вильман, Лондон

Содержание. I. Историческое введение. II. Рассеяние быстрых электронов. III. Техника эксперимента. IV. Расшифровка электронограмм. V. Случай аномальной дифракции. VI. Оценка величины кристаллов. VII. Влияние величины кристаллов на параметры решетки. VIII. Структура металлических пленок и поверхностей. IX. Структура полированной поверхности. X. Заключение. XI. Литературный указатель.

I. ИСТОРИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Первые опыты с рассеянием электронного луча металлической поверхностью были произведены, повидимому, Кэмпбеллом Суинтоном¹ в 1899 г. Однако хотя в основном его аппарата обладала всеми существенными чертами, необходимыми для наблюдения направления преимущественного рассеяния, ему удалось получить только диффузное рассеяние, причиной чему был, конечно, неподходящий выбор объекта, каковым в данном случае был поликристаллический платиновый диск. Результаты целого ряда наблюдений над рассеянием электронов веществом, производившихся в последующие 20 лет, все оказались в согласии с классической или квантовой механикой, и только в 1921 г. Дэвиссону и Кунсману² удалось заметить направления преимущественного рассеяния электронного луча, какой эффект, однако, эти авторы пытались объяснить на основе чистой корпускулярной механики. Хотя де-Броглем³ была сформулирована его теория связи ведущих волновых систем с движущимися частицами уже в 1924 г. и хотя Эльзассером⁴ вскоре же было высказано предположение, что взаимодействие между электронным лучем и монокристаллом могло бы быть использовано для проверки этой теории, повидимому, только случайно сделанные наблюдения заставили Дэвиссона и Джермера заняться изучением рассеяния медленных электронов поверхностью монокристалла никеля, и только в марте 1927 г. ими было опубликовано предварительное сообщение⁵ о полученных результатах, за каковым в декабре того же года последовало подробное сообщение⁶, которое и явилось подтверждением теории де-Брогля.

¹⁾ Несколько сокращенный перевод статьи Финча и Вильмана „The Study of Surface Structure by Electron Diffraction“, из *Ergebn. d. Exakt. Naturwis.*, 16, 353, 1937. Перев. Н. А. Шишаква.

Одновременно с этим Томсон и Рийд, не знавшие об опытах Дэвиссона и Джермера, занимались изучением рассеяния быстрых электронов тонкими пленками, причем уже в мае 1927 г. ими было опубликовано сообщение⁷ о диффракции катодных лучей тонкой пленкой целлулоида, иллюстрированное фотографической записью распределения рассеянных электронов. Здесь опять интересно отметить, что хотя Томсон и ранее был знаком с теорией де-Брогля⁸, но не эта теория, а скорее некоторые аномальные результаты работ с рассеянием электронов в гелии по наблюдениям Даймонда⁹ и собственные опыты Томсона¹⁰ с рассеянием положительных лучей в газах послужили поводом к его опытам с диффракцией электронов. Несколько позже Томсоном¹² были опубликованы результаты дальнейших его опытов с диффракцией быстрых электронных лучей тонкими металлическими пленками, которыми уже количественно было подтверждено уравнение де-Брогля.

Осуществить дальнейший прогресс выпало на долю Кикучи и Нишикава¹³, которые пропускали электронные лучи через тонкие кристаллы слюды и наблюдали при этом пятнистые картины и явления вторичного рассеяния („линии Кикучи“), которые по происхождению оказались сходными с линиями, наблюдавшимися Резерфордом и да-Эндрейдом¹⁴ в 1914 г. при рассеянии γ -лучей. Затем последовало получение Нишикава и Кикучи¹⁵ первых картин при отражении быстрых электронов от граней монокристаллов (кальцит, слюда, топаз, цинковая обманка и естественные грани кварца) и опыты Мута и Ямагути¹⁶ с диффракцией электронов кристаллическими порошками, помещавшимися на тонких пленках аморфного вещества. Следующего большого успеха в технике экспериментирования, который можно рассматривать как исходный пункт в области исследования структуры поверхности при помощи диффракции электронов, удалось достигнуть, когда Матукава и Шиохара¹⁷, с одной стороны, и Томсон¹⁸, с другой стороны, независимо друг от друга обнаружили, что поликристаллические поверхности при падении на них электронного луча под очень малым углом дают когерентные диффракционные картины. Этот факт был правильно истолкован Томсоном как эффект прохождения электронов через кристаллические пики над средним уровнем поверхности. Повидимому, Томсон же¹⁸ первый указал на возможности электронной диффракции как средства изучения проблемы структуры поверхности.

Несмотря на интенсивные исследования по диффракции медленных электронов, продолжавшиеся после работы Дэвиссона и Джермера, эта техника в противовес технике работы с быстрыми электронами и главным образом вследствие сложности наблюдающихся явлений до настоящего времени все еще не имеет большого значения для изучения структуры поверхности, а поэтому в дальнейшем больше никаких ссылок на диффракцию медленных электронов не будет.

Другой шаг исторической важности связан с работой Вирля¹⁹, который показал преимущество электронных лучей перед рентге-

новскими лучами в исследовании структуры газовых молекул. Обзоры успехов в этой области применения электронной дифракции, которая в этой статье дальше рассматриваться не будет, даны недавно Броквэем²⁰ и Глэсстоном²¹.

II. РАССЕЯНИЕ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Принимая во внимание сильное рассеяние электронов веществом, наперед можно было бы ожидать особенной пригодности метода электронной дифракции к изучению структур тонких пленок и поверхностей в отличие от объемных структур вещества. Такая интенсивность рассеяния имеет своей причиной главным образом взаимодействие окружающих атомные ядра сильных местных электростатических полей с пучком электронов, которые благодаря наличию у них самих электрических зарядов и претерпевают сильное отклонение. Поэтому кристаллические пленки толщиной всего только в несколько атомов и дают сильные диффрагированные лучи, причем даже те электроны, которые движутся со скоростью, равной половине скорости света, отклоняются и теряют энергию при повторных столкновениях с атомами настолько быстро, что в методе отражения при почти скользющем падении они могут дать когерентные диффракционные эффекты от поверхностных слоев, простирающихся в глубину на расстояние порядка только 20 \AA^2 .

Уравнение де-Брогя $\lambda = \frac{h}{mv}$ дает только длину волны λ , связанной с материальной частицей массы m и скорости v , причем h здесь означает постоянную Планка. Однако в 1926 г. Шредингером²³ было выведено из закона де-Брогя волновое уравнение для движения частицы, выраженное через ее полную и потенциальную энергию и годное для явлений атомных размеров,

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0,$$

где ψ есть функция пространственных координат (x, y, z), причем $|\psi|^2$ означает вероятность нахождения частицы в данной точке пространства, а m , E и V — соответственно масса, полная и потенциальная энергия этой частицы. Таким образом в случае пучка электронов однородной скорости, упруго рассеиваемых агрегатами атомов, E означает постоянную начальную и конечную энергию электронов, определяемую ускоряющим потенциалом, а V — пространственное распределение электростатического потенциала, через который электроны движутся, причем $|\psi|^2$ дает распределение электронов в пространстве, т. е. как в основном, так и в диффрагированных лучах.

Примерно в то же время Гейзенбергом²⁴ была построена новая атомная механика, основанная на принципе применения в качестве базиса для вычисления только наблюдаемых величин причем математическая связь между этими величинами была выбрана таким образом, что основные законы квантовой теории вытекают как

этого последнего экспериментальные данные или различные теоретические данные³⁴. По методу Гартри вычисляют F для атомов с $Z < 40$, а метод Томаса — Ферми дает хорошие результаты для более тяжелых атомов. Мотт и Мэсси²⁷ дали для электронов таблицу значений

$$I(\theta) = \frac{e^4}{4m^2v^4} (Z - F)^2 \operatorname{cosec}^4 \frac{\theta}{2}$$

для элементов от Li до A, вычисленную по методу Гартри, и таблицу значений $\frac{I_0}{Z^3}$ для более тяжелых атомов, вычисленную по методу Томаса — Ферми.

Для большинства элементов значения F даны в виде таблиц Брэггом³⁵.

Интенсивность неупругого, т. е. некогерентного, рассеяния электронов имеет совершенно иной ход, чем в случае рентгеновских лучей, так как она быстро падает с максимальной величины при $\theta = 0$, между тем как неупругое рентгеновское рассеяние медленно

возрастает при увеличении $\frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}$ до максимальной величины, пропорциональной Z . Для атомов от H до Ca интенсивность неупругого рассеяния была вычислена и дана в виде таблиц Комптоном и Аллисоном³⁶. Точно так же Гейзенберг³⁷ дал метод вычисления интенсивности рентгеновского рассеяния, основанный на теории Томаса — Ферми, а Морзе³⁸ показал, что с некоторыми видоизменениями этот метод можно применить и к исследованию неупругого рассеяния атомом электронов. Согласно этому методу интенсивность I на расстоянии R от атома будет

$$I(\theta)_{\text{электр.}} = \left(\frac{0,116}{R}\right)^2 \frac{1}{Z^3} \cdot \frac{G(v)}{v^4}$$

и

$$I(\theta)_{\text{рентг.}} = \left(\frac{2,81 \cdot 10^{-5}}{R}\right)^2 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} ZG(v),$$

где $v = \frac{4\pi}{\lambda} b \sin \frac{\theta}{2}$, причем $b = \frac{0,176}{Z^3} \text{ \AA}$ (R также измеряется в \AA).

Функция $G(v)$ была вычислена Бевилога³⁹ и в виде таблиц приведена в обзоре Дебая⁴⁰. Вследствие произвольного изменения длины волны при неупругих столкновениях, для нахождения общей интенсивности неупругого рассеяния данным веществом интенсивность рассеяния одним атомом следует просто помножить на число атомов N .

Чтобы решить вопрос об интенсивности упругого рассеяния электронов монокристаллом, мы можем рассмотреть сначала соответствующие выражения для рентгеновских лучей. Если в качестве монокристалла взять параллелепипед с числом узлов M_1, M_2, M_3 на рядах, параллельных осям a, b, c , и положить, что падающий луч составляет с этими осями углы $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$, тогда интен-

сивность рассеяния I в направлении, составляющем с осями a, b, c углы α, β, γ , на расстоянии R от кристалла будет

$$I = \frac{S^2 \sin^2 M_1 h \pi}{R^2 \sin^2 h \pi} \cdot \frac{\sin^2 M_2 k \pi}{\sin^2 k \pi} \cdot \frac{\sin^2 M_3 l \pi}{\sin^2 l \pi} = \frac{S^2}{R^2} \cdot f,$$

где f — интерференционная функция Лауэ, а

$$h = \frac{a}{\lambda} (\cos \alpha - \cos \alpha_0), \quad k = \frac{b}{\lambda} (\cos \beta - \cos \beta_0),$$

$$l = \frac{c}{\lambda} (\cos \gamma - \cos \gamma_0).$$

Далее, здесь S^2 означает структурный фактор

$$S^2 = \left[\sum_1^n \Psi_n \cos 2\pi \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \right]^2 + \left[\sum_1^n \Psi_n \sin 2\pi \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \right]^2,$$

причем n -й атом в элементарной ячейке имеет координаты $[[x, y, z]]$ и амплитуду рассеяния Ψ_n . Из этого соотношения следует, что главные максимумы получаются вблизи таких положений, где h, k и l являются одновременно целыми числами.

Для отражения рентгеновских лучей гранью кристалла общая интенсивность дифракционного максимума, возникающего при качании кристалла в небольшом интервале, т. е. „интегральное отражение“ для всей области дифракции с индексами интерференции hkl , будет

$$P_{hkl} = \frac{1}{2\mu} \left\{ (NS)^2 \frac{\lambda^3}{\sin \theta} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right\} = \frac{Q}{2\mu},$$

где μ — линейный коэффициент поглощения рентгеновских лучей в кристалле, N — число элементарных кристаллических ячеек в 1 см^3 , S^2 — структурный фактор, θ — угол отклонения луча и третий множитель в скобках — поляризационный фактор.

При интенсивности рентгеновских лучей, равной I_0 на 1 см^2 , диффракцированного объемом V кристаллического порошка, общее количество радиации P , диффракцированной вдоль конуса с отверстным углом 2θ , будет

$$\frac{P}{I_0} = Q \frac{p \cos \frac{\theta}{2}}{2} V,$$

где p — число эквивалентных плоскостей, дающих дифракционное кольцо. Однако диффракция электронов вследствие очень сильного рассеяния ядром является более сложной, чем диффракция рентгеновских лучей, но, если не возникает никаких аномалий вследствие формы кристаллов, их величины или ориентации, то для сравнения теоретических интенсивностей различных колец на диаграмме порошка как грубое приближение могут служить интен-

сивности, вычисляемые из формул для рентгеновских лучей, в которых поляризационным фактором можно пренебречь. Если же требуется знать лишь относительные интенсивности, то вполне достаточным было бы считать интенсивность в данной точке на кольце пропорциональной $\frac{S^2 p}{\sin^2 \theta}$ или $S^2 p d_{hkl}^2$. Что такое приближение в случае картины от беспорядочного порошка оказывается часто достаточно хорошим, показывает тот факт, что Томсон, а также Марк и Вирль, как было указано выше, получили хорошее согласие между величиной $F_e(\theta)$, вычисленной из формулы Мотта, и величиной, полученной экспериментально из интенсивностей колец. Вероятно, значительное отклонение может получаться в случае беспорядочно расположенных кристаллов тогда, когда картина содержит одно или несколько колец гораздо большей интенсивности, чем остальные, так как в таких случаях эффекты „многократного рассеяния“ могут сильно менять интенсивности, а также когда форма или величина кристаллов дают явления аномальной дифракции или когда возникают запрещенные (или „экстра“) отражения. Под „многократным рассеянием“ подразумевается здесь эффект рассеяния лучей, действующих как новые первичные лучи и рассеиваемых опять теми же или соседними кристаллами⁴¹. Выражение $I = \frac{S^2}{R^2}$ для интенсивности рассеяния монокристаллом, даваемое простой кинематической теорией, применимо только к камере бесконечной длины; оно не является вполне верным для быстрых электронов с энергией около 50 kV вследствие их малой длины волны (около 0,05 Å) при размерах кристалла поперек к лучу более 15 000 Å и при длине камеры в 50 см.

Для более строгого вычисления электронного рассеяния кристаллом следует принять в расчет скорее повторное рассеяние и взаимодействие диффрагированных лучей внутри кристалла, чем исходить из простого рассеяния и связанного с ним усиления вторичного луча, т. е. необходимо рисовать скорее „динамическую“, чем указанную выше „кинематическую“ картину дифракции. Такая динамическая теория была развита для рентгеновских лучей Дарвином⁴² и Эвальдом⁴³ и выражена в геометрической форме Лауэ⁴⁴. Аналогичная динамическая теория для электронного рассеяния была дана Бете⁴⁵, который пользуется для этого волновым уравнением Шредингера и подставляет в него не постоянный потенциал, а периодическую функцию координат $V(\mathbf{r})$, которая может быть представлена в виде тройного ряда Фурье, так что

$$\frac{8\pi^2 m e}{h^2} V(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} v_{\mathbf{g}} e^{2\pi i(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r})},$$

где \mathbf{g} означает вектор положения данной точки, а \mathbf{g} — вектор одного из узлов обратной решетки Эвальда. В этом случае уравнение Шредингера описывает всю стационарную систему плоских

волн в динамическом равновесии внутри кристалла. Для решения полученного уравнения Бете разлагает ψ в ряд Фурье аналогично потенциалу и из пограничных условий находит соотношения между коэффициентами и выражение для падающей волны. Для простоты он принимает, что, кроме первичного луча, в данный момент появляется только один сильный диффрагированный луч. Лауэ⁴⁶ показал, что потенциал на границе кристалла не падает сразу до нуля, как принимает Бете, а убывает более сложным путем. Согласно теории Бете, так же как и согласно динамической теории рассеяния рентгеновских лучей, существует определенная область углов падения, в пределах которой происходит общее отражение („Anregungsfehler“).

Морзе⁴⁷ пользовался разложением для потенциала в точке (x, y, z) в кристалле в следующем виде:

$$V(x, y, z) = \sum_{-\infty}^{+\infty} A_x h_1 e^{2\pi i \frac{h_1 x}{a_1}} + \sum_{-\infty}^{+\infty} A_y h_2 e^{2\pi i \frac{h_2 y}{a_2}} + \sum_{-\infty}^{+\infty} A_z h_3 e^{2\pi i \frac{h_3 z}{a_3}},$$

где h_1, h_2, h_3 — миллеровские индексы плоскости, а a_1, a_2, a_3 — осевые длины координат x, y, z в трех перпендикулярных направлениях. Он показал, что конечные собственные функции как решения уравнения Шредингера существуют только в известных областях уровней энергии, и вычислил формулу распределения интенсивности рассеяния. Вычисления Морзе для случая диффракции медленных электронов гранью (111) монокристалла никеля оказались в согласии с экспериментальными результатами Дэвисона и Джермера⁴⁸, которые работали с медленными электронами и нашли, что положения диффракционных максимумов низших порядков несколько отклоняются от тех положений, которые вытекают из закона Брэгга.

Динамическую теорию Бете Шиохара⁴⁹ применял к определению изменения интенсивности в пределах „линий Кикучи“, получающихся при диффракции от толстых монокристаллов, причем, хотя им принимались несколько произвольные пограничные условия, вычисленное распределение оказалось такого же вида, как и экспериментально наблюдаемое. С другой стороны, Хаяси⁶⁰ получил приближенное решение той же проблемы для случая ромбического кристалла, трактуя ее при этом как явление вторичного рассеяния и предполагая, во-первых, что первичная сферическая волна, рассеиваемая атомом O , имеет в точке Q амплитуду, пропорциональную выражению вида $\frac{e^{ikr_Q}}{r_Q} \cos \theta_Q$, где θ_Q означает угол отклонения от начального луча, а $r_Q = OQ$, и, во-вторых, что атом в Q рассеивает эту волну и посылает вторичную сферическую волну с амплитудой, пропорциональной $\frac{e^{ikr_{PQ}}}{r_{PQ}}$, где

$r_{PQ} = PQ$. Первое выражение для неоднородно рассеиваемой сферической волны было дано Венцелем и Зоммерфельдом⁵¹ для распределения K -фогоэлектронов, испускаемых при взаимодействии поляризованных рентгеновских лучей с атомами. Распределение интенсивности, выведенное Хаяси путем суммирования всех таких вторичных рассеянных волн в кристалле, размеры которого были приняты бесконечными, оказалось такой же формы, каковая наблюдалась на опыте.

Ширина отражений и теория показателя преломления кристаллов для электронов дискутировались Кикучи⁵² для случая кубических кристаллов на основе метода, аналогичного методу Бете. Дифракционные пятна, наблюдавшиеся от плоскости раскола ZnS , оказались примерно в 20 раз шире, чем предсказывается теорией, но вычисленное изменение показателя преломления кристалла с порядком дифракции оказалось сходным с тем, что наблюдалось экспериментально. Бичинг⁵³ сравнивал ширину отражений (111) алмаза с тем, что дает теория Бете, и нашел, что пятно (333) имеет ширину, соответствующую половине интенсивности, равную $30'$, тогда как вычисленное значение составляет лишь около $2'$. Эти и другие расхождения, вероятно, вызваны малым упругим проникновением электронного луча в направлении, нормальном к поверхности кристалла, хотя возможно также, что в данном случае играл роль адсорбированный газ.

Недавно Гардинг⁵⁴ развил динамическое представление дифракции электронов, основанное на теории Дарвина для рассеяния рентгеновских лучей и аналогичное методу Кронига и Пенни⁵⁵ для взаимодействия электронного луча с потенциальным барьером, причем в расчет принимались как газовая адсорбция, так и возможное изменение константы решетки вблизи границы кристалла. Делая количественное сравнение полученных выводов с экспериментальными данными Бичинга, Гардинг пришел к заключению, что указанный общий характер экспериментальных результатов может быть объяснен на основе предположения, что несколько плоскостей вблизи поверхности имеют уменьшенные брэгговские расстояния по сравнению с нормальными и что величина этого эффекта говорит о том, что сокращение расстояний вызывается скорее слоем адсорбированного газа, чем сокращением самого кристалла вблизи поверхности.

III. Техника

Оборудование, применяемое для изучения структуры тонких пленок и поверхностей при помощи дифракции электронов, состоит, во-первых, из камеры, в которой записываются направления и интенсивности лучей, рассеиваемых в результате взаимодействия тонкого пучка электронов, движущихся с однородной скоростью, с образцом, и, во-вторых, из вспомогательной аппаратуры, требующейся для получения электронного луча и поддержания необходимого вакуума.

Камера. Источником электронов может служить либо горячий катод, работающий на термionicной эмиссии, или холодный катод, где электронная эмиссия получается в результате бомбардировки катода положительными ионами, возникающими при прохождении электронов через газ при низком давлении в разрядной камере. В частности, Финч⁵⁶, Кикучи⁵⁷, Шинохара⁵⁸, Томсон⁵⁹ и Тренделенбург⁶⁰ с их сотрудниками пользуются преимущественно холодным катодом, а Аминов⁶¹, Джермер⁶², Кирхнер⁶³, Триия⁶⁴ и Ямагути⁶⁵ предпочитают катод в виде накаленной нити. Относительные преимущества обеих этих систем перечислены в статьях Финча⁶⁶ и Кирхнера⁶⁷. Для иллюстрации современных тенденций в конструировании камер для электронной дифракции достаточно будет кратко описать наиболее современный тип оборудования, применяемого теперь в наших лабораториях. Основным требованием к аппарату является высокая точность одновременно с экономией и скоростью в работе, причем приходится принимать во внимание конструирование таких деталей, изготовление которых доступно мастерским в средней научной лаборатории. Так например, приходится предпочитать вместо конических шлифов плоские шлифы металл к металлу, также работающие на смазке с низкой упругостью паров. Хорошая притирка таких поверхностей не требует особенной ловкости и легко осуществляется на стальной плите при помощи средней карборундовой пасты, причем требуется лишь матовая отделка поверхности. В качестве смазки рекомендуется употреблять свободный от солей нейтральный белый вазелин, сгущенный до требующейся консистенции кипячением в вакууме вместе с добавкой примерно 2% белого каучука.

Общая конструкция камеры (рис. 1) была подробно описана ранее⁶⁸, и поэтому здесь можно ограничиться лишь упоминанием новых усовершенствований. Анодная диафрагма состоит теперь из просверленного никелевого или платинового диска, прикрепленного к массивной трубке с широким отверстием⁶⁹. Маленький магнит из кобальтовой стали на коротком коленчатом рычаге, приспособленный непосредственно под анодом, служит для установки электронного луча по оси аппарата ниже анода. Система диафрагм сделана подвижной при помощи управления извне, как в случае нормальных кристаллодержателей. Верхняя диафрагма, находящаяся непосредственно под фиксированной анодной диафрагмой, состоит из тонкой латунной пластинки с целым рядом отверстий различной величины, каждое из которых, смотря по надобности, и может устанавливаться на луч. Эта установка осуществляется при помощи простого вращения латунной пластинки, устроенной в виде карусели. Под первой диафрагмой располагается достаточно большая протазная диафрагма, также монтированная на нормальном держателе. Назначение ее состоит в том, чтобы затенять всякое рассеяние, вызываемое первой диафрагмой. Третья сравнительно грубая диафрагма, монтированная на держателе непосредственно под фокусирующей катушкой, также иногда употребляется для устранения

случайного рассеяния. Диаметр диафрагм, считая от анодной диафрагмы, приблизительно равен 0,03—0,2, 0,5 и 0,5 мм.

Фокусирующая катушка покоится на трех установочных винтах, опирающихся на поддерживающую пластину, и лежит посредине между анодом и экраном. Установка катушки осуществляется при помощи двух длинных шарниров, что обеспечивает возможность одновременно с перемещением катушки наблюдать и самый экран.

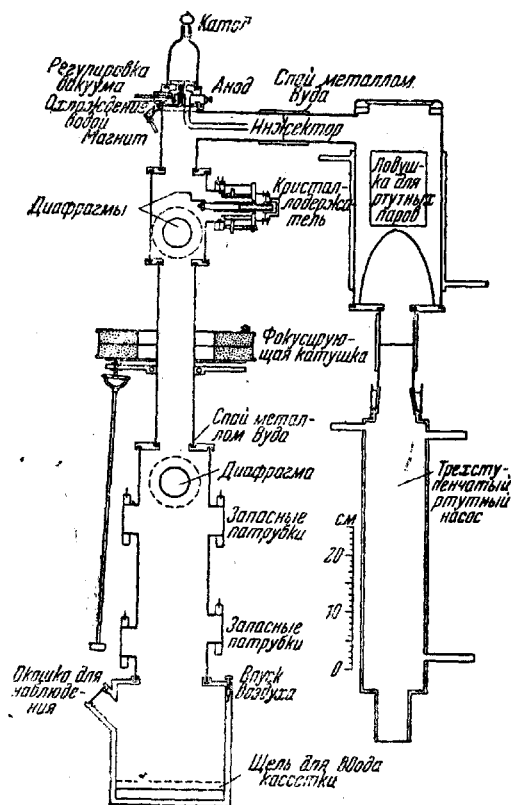


Рис. 1. Электронограф Финча

Держатели для образца в основном не отличаются от описанных ранее⁶⁸. Их конструкция рассчитана на то, чтобы образец мог получить шесть степеней свободы. Для работы с монокристаллами более удобен несколько другой тип держателя, который позволяет осуществлять независимые движения в высоту и по азимуту во время экспозиции¹⁾. Кассетка на одну пластинку сделана таким образом, чтобы ее можно было вынимать из аппарата при дневном свете. Флуоресцирующий экран из сернистого цинка на алюминиевой пластинке привинчен к заслонке наверху кассетки. У других авторов аппараты сконструированы в расчете на несколько фотопластинок.

Камера сконструирована целиком из немагнитных материалов — латуни и бронзы, толщина стенок труб около 1,5 мм. Литые части, вообще говоря, содержат поры, и поэтому внутренние их части прокованы шарообразным молотком. Внутренние стенки секций камеры путем опрыскивания коллоидным графитом зачернены с целью уменьшить отражение света от экрана.

Регулировка вакуума в основном такова же, как и в ранее описанных аппаратах⁶⁸, за исключением того, что стеклянный капилляр заменен медной трубкой с малым отверстием, имеющей

¹⁾ Рисунки держателя и кассетки, а также некоторые подробности о них в переводе опущены. *Ред.*

метровую длину и сплюсненной плоскогубцами настолько, что при давлении в резервуаре с запасом газа в 100 мм Hg скорость перетекания воздуха в разрядную камеру достаточна для поддержания падения потенциала от катода к аноду около 50 кВ при нормальных рабочих условиях, т. е. при разрядном токе около 0,5 мА. Для защиты камеры от попадания в нее ртутных паров над высоковакуумной частью насоса помещается ловушка, охлаждаемая водой и содержащая, кроме того, некоторое количество оловянных листов. Эта ловушка закрыта сверху шлифованной крышкой, в которой имеется прикрепленное при помощи плицина зеркальное стекло для наблюдения. Для откачки употребляется трехступенчатый диффузионный ртутный насос или, в случае крайней необходимости избежать риска загрязнения ртутными парами, диффузионный масляный насос Барча, который во избежание нарушения в нем вакуума может быть изолирован при помощи металлических кранов с большими отверстиями. В некоторых случаях получать последовательные снимки, считая при этом не только нарушение вакуума, смену пластинки и откачку, но также и смену образца, удается через 5—8 мин. при ртутном насосе и 3—5 мин. при масляном (диффузионном) насосе.

Все патрубки в разных местах трубки имеют диаметр 5 см и рассчитаны, с одной стороны, на то, чтобы можно было по желанию делать расстояния объект—пластинка, равными 50, 25 и 20 см, и, с другой стороны, на то, чтобы по мере надобности замещать держатель для образца окошком для наблюдения или вводить в камеру нить накала и т. д.

Так как главным источником ошибок при точной работе является трудность точного измерения ускоряющего напряжения, то можно пользоваться кассеткой с двумя заслонками, позволяющими последовательно друг за другом снимать на одну и ту же фотографическую пластинку две половины дифракционных картин, одна из которых принадлежит стандартному веществу⁷⁰. Таким путем определяется эффективная длина камеры и ошибка исключается подобно тому, как при применении дуговых спектров железа в оптике или каменной соли и кальцита в рентгенографии. В некоторых случаях для исключения этой ошибки пользуются простым наложением двух целых дифракционных картин друг на друга на одной фотопластинке.

Приготовление образцов. Главнейшие данные по технике приготовления образцов уже были приведены в прежних статьях⁶⁸, так что здесь можно добавить лишь немногие детали. Опыт показал, что при исследованиях поверхности массивных монокристаллов плоскости раскола и естественные грани дают плохие результаты. Хорошие поверхности получаются во многих случаях при распиливании кристалла в данном кристаллографическом направлении и при последующей полировке. В некоторых случаях, для устранения образовавшегося на поверхности аморфного слоя, полезно пользоваться осторожным нагреванием, которое вызывает строгую ориентацию рекристаллизованного вещества.

При работе на прохождение электронов структуры, дающие хороший раскол, как, например, слюда, брусит и т. д., могут быть приготовляемы в виде сравнительно больших листов. Автору совместно с Вильманом⁷¹ удавалось получать неиспорченные листы графита и молибдена весьма малой толщины. Кристаллы других типов могут быть при подходящих условиях выращены в виде тонких слоев из растворов, путем электроосаждения, путем конденсации пара на тонкой сетке или на инертной подложке вроде коллоидной, а также на активной подложке вроде каменной соли или других монокристаллических поверхностях.

IV. РАСШИФРОВКА ЭЛЕКТРОНОГРАММ

Просвечивание монокристаллов. Электронограммы, даваемые монокристаллами, являются основными для понимания картин всех других типов. Если сделать приближенный подсчет, как это делают в случае рентгеновских лучей, полагая, что падающая плоская волна рассеивается когерентно каждым атомом сложной трехмерной решетки, то суммирование вторичных сферических волн для всех атомов решетки приводит к следующему выражению для распределения интенсивности рассеянных лучей:

$$I = \frac{S^2}{R^2} \frac{\sin^2 M_1 h \pi}{\sin^2 h \pi} \frac{\sin^2 M_2 k \pi}{\sin^2 k \pi} \frac{\sin^2 M_3 l \pi}{\sin^2 l \pi} = \frac{S^2}{R^2} \cdot f. \quad (1)$$

Интерференционная функция Лауэ показывает, что сильно диффрагированные лучи будут нормально появляться только в направлениях, близких к тем, для которых одновременно удовлетворяются три условия Лауэ с целыми числами h , k , l

$$a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda, \quad (2a)$$

$$b(\cos \beta - \cos \beta_0) = k\lambda, \quad (2b)$$

$$c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = l\lambda. \quad (2c)$$

Эти условия означают, что для усиления разность хода волн, рассеиваемых в рассматриваемом направлении двумя соседними атомами линейной решетки, параллельной оси a , должна быть равна целому числу волн и что такие же условия должны удовлетворяться для осей b и c . Три множителя в выражении f соответствуют тому факту, что функция интенсивности для ряда M_1 атомов с расстоянием между ними a равна

$$I = \frac{\Psi^2 \sin^2 M_1 h \pi}{R^2 \sin^2 h \pi} = \frac{\Psi^2 \sin^2 \frac{M_1 \delta}{2}}{R^2 \sin^2 \frac{\delta}{2}}, \quad (3)$$

где δ есть постоянная разность фаз волн, рассеиваемых двумя последовательными атомами ряда. Поэтому, если каждый атом этого

ряда замещен рядом линейной решетки типа b , то получится плоская сетка, интенсивность рассеяния которой будет

$$I = \frac{\Psi^2 \sin^2 M_1 h \pi}{R^2 \sin^2 h \pi} \cdot \frac{\sin^2 M_2 k \pi}{\sin^2 k \pi} \quad (4)$$

Если же каждый атом этой плоской сетки замещен рядом решетки типа c , то мы имеем простую трехмерную решетку, к которой применима функция f со всеми тремя множителями. Так как определять решетку могут любые три, не лежащие в одной плоскости ряда, то мы можем построить диффракционную картину для любого положения кристалла путем нахождения направлений, которые одновременно лежат на зонах усиления (зонах Лауэ) любых трех удобно расположенных рядов атомов решетки, как на рис. 2, откуда путем сравнения с полученными на опыте диффракционными пятнами последняя и может быть проиндексирована.

Все направления, удовлетворяющие условию (2а), лежат вдоль образующих семейства конусов с телесным углом 2α вокруг линейной решетки a и в результате пересечения экрана или фотографической пластинки дают семейство кривых. Эти кривые являются гиперболами, эллипсами или кругами в зависимости от угла наклона линейной решетки к лучу, направление которого предполагается нормальным к экрану, как это и бывает на практике. Максимум нулевого порядка $h=0$ всегда проходит через неотклоненное пятно, т. е. совпадает с направлением первичного луча. Функция (3) имеет минимум, как показано на рис. 3, там, где h равно поло-

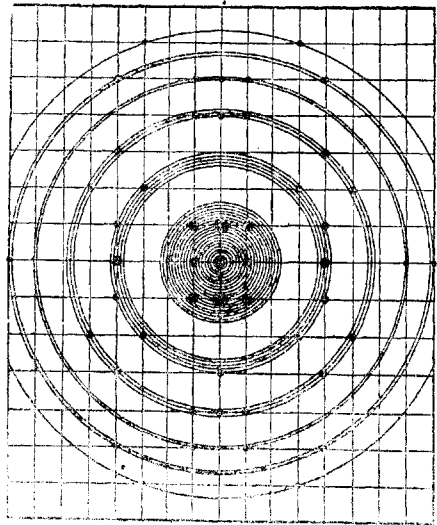


Рис. 2. Построение диффракционной картины при просвечивании

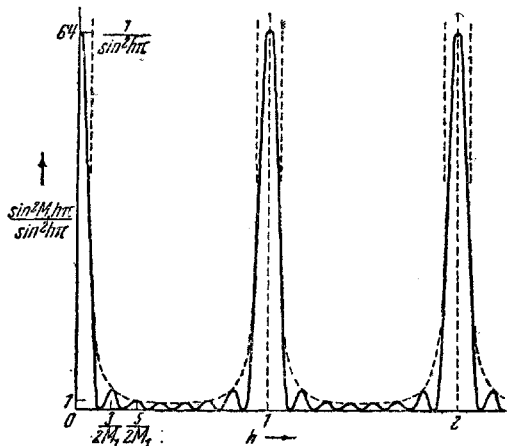


Рис. 3. Кривая $\frac{h \pi \sin^2 M_1}{\sin^2 h \pi}$ для $M_1 = 3$

жительному или отрицательному целому кратному величин $\frac{1}{M}$, главные максимумы при $h = 1, 2, 3$ и т. д. и побочные максимумы при промежуточных значениях h , близких к $\frac{3}{2}M_1, \frac{5}{2}M_1, \frac{7}{2}M_1, \dots$
 $1 - \frac{3}{2}M_1, 1 + \frac{3}{2}M_1, 1 + \frac{5}{2}M_1$, и т. д.

Следует, однако, рассматривать только области главных максимумов. Во всех других направлениях интенсивность рассеянного излучения практически равна нулю. Если середина максимума соответствует h , равному целому числу, то крайние лучи, ограничивающие максимум, соответствуют значениям h , на $\frac{1}{M}$ большему и на $\frac{1}{M}$ меньшему этого целого значения. Легко видеть, что для малых углов отклонения, с каковыми приходится иметь дело в опытах с дифракцией быстрых электронов, в случае если линейная решетка близка к положению, параллельному плоскости экрана, зоны усиления образуют на экране приблизительно прямолинейные полосы, перпендикулярные к проекции линейных решеток на экран с расстоянием между ними $\frac{\lambda L}{a \cos \theta}$ и шириной $\frac{2\lambda L}{M_1 a \cos \theta}$, где L — длина камеры, а θ — угол между линейной решеткой и лежащей в плоскости падения нормалью к лучу. Когда линейная решетка параллельна первичному лучу, зоны усиления образуют концентрические круглые кольца вокруг неотклоненного пятна, причем из

$$\cos \alpha = 1 - \frac{h\lambda}{a} \quad (5)$$

определяются и радиусы этих кругов

$$r = L \left\{ \left(1 - \frac{h\lambda}{a} \right)^{-2} - 1 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

или, ввиду малости длины волны, а значит, и малых углов рассеяния, с достаточной точностью

$$r = L \left(\frac{2h\lambda}{a} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

В таком случае зона нулевого порядка расширяет неотклоненное пятно до круга с радиусом равным приблизительно

$$L \left(\frac{2\lambda}{M_1 a} \right)^{\frac{1}{2}}, \text{ т. е. } L \left\{ \frac{2\lambda (M_1 - 1)}{M_1 T} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (5a)$$

где $T = (M_1 - 1)a$ означает длину линейной решетки, т. е. толщину кристалла в направлении луча. Ширина же зоны h -того порядка будет равна примерно $\frac{1}{(M_1 h)^{\frac{1}{2}}}$ -той части ширины нулевой зоны.

По мере того, как мы будем отклонять линейную решетку из этого положения, центр или, worse, центры круговых полос будут смещаться в сторону, а зоны будут вытягиваться в более или менее

удлиненные эллипсы. Зона нулевого порядка становится эллипсом, проходящим через неотклоненное пятно, а зоны с отрицательными значениями h появляются внутри зоны нулевого порядка. При дальнейшем наклонении линейной решетки эллипсы раскрываются в гиперболы, которые вблизи от неотклоненного пятна принимают вид равноотстоящих прямолинейных полос. При малых наклонах линейной решетки к лучу зоны усиления все еще приблизительно являются кругами, центры которых почти совпадают с точкой пересечения линейной решетки с экраном, причем их радиусы достаточно точно определяются из соотношения

$$R^2 = R_0^2 + L^2 \frac{2h\lambda}{a}, \quad (6)$$

где R_0 — радиус максимума нулевого порядка.

Можно показать, что три условия Лауэ (2а, б, с) являются эквивалентными закону Брэгга $n\lambda = 2d \sin \theta$, согласно которому первичный луч для направления истинного максимума с числами Лауэ $h \ k \ l$ можно рассматривать как луч, отраженный под скользящим углом θ группой параллельных атомных плоскостей с расстоянием d между ними, миллеровские индексы которых будут $h \ k \ l$ или $\frac{h}{n}, \frac{k}{n}, \frac{l}{n}$, причем в последнем случае отражение будет n -ого порядка. Действительно, условия Лауэ (2а, б, с) могут быть выражены следующими тремя векторными уравнениями:

$$\mathbf{a}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = h\lambda, \quad (7a)$$

$$\mathbf{b}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = k\lambda, \quad (7b)$$

$$\mathbf{c}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = l\lambda, \quad (7c)$$

где \mathbf{s}_0 и \mathbf{s} означают единичные векторы, параллельные соответственно падающему и диффрагированному лучам. Но аксиальные векторы обратной решетки $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ обладают таким свойством, что можно написать

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* &= 1, \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* &= \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* = 0, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

так что $\mathbf{a}^* = \frac{[\mathbf{bc}]}{a[\mathbf{bc}]}$ и \mathbf{b}^* и \mathbf{c}^* получаются отсюда путем круговой перестановки, т. е. $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ и \mathbf{c}^* имеют величины $\frac{bc \sin \alpha}{V}, \frac{ca \sin \beta}{V}, \frac{ab \sin \gamma}{V}$ соответственно и лежат вдоль направлений, перпендикулярных (в положительном направлении) к плоскостям, образованным bc, ca и ab . Угол α^* между осями b^* и c^* обратной решетки определяется из соотношения

$$\cos \alpha^* = (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \frac{1}{\sin \beta \sin \gamma}, \quad (9)$$

а другие два угла β^* и γ^* получаются отсюда путем круговой перестановки. Легко показать, что радиус-вектор \mathbf{h} , проведенный из

начала к любой точке с координатами $[[h k l]]$ в обратной решетке и даваемый выражением

$$\mathbf{h} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*, \quad (10)$$

параллелен нормали к атомным плоскостям с миллеровскими индексами $\left(\frac{h}{n}, \frac{k}{n}, \frac{l}{n}\right)$ в кристаллической решетке, а длина его равна $\frac{1}{d}$, где d — расстояние между плоскостями, а n — наиболь-

ший общий множитель для чисел $h k l$. Далее, любой вектор \mathbf{r} может быть представлен посредством выражения

$$\mathbf{r} = (\mathbf{r} \cdot \mathbf{a})\mathbf{a}^* + (\mathbf{r} \cdot \mathbf{b})\mathbf{b}^* + (\mathbf{r} \cdot \mathbf{c})\mathbf{c}^*. \quad (11)$$

Отсюда и из уравнений (7 а, b, c) мы имеем

$$\begin{aligned} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) &= \{(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a}\}\mathbf{a}^* + \{(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{b}\}\mathbf{b}^* + \{(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{c}\}\mathbf{c}^* = \\ &= h\lambda\mathbf{a}^* + k\lambda\mathbf{b}^* + l\lambda\mathbf{c}^* \end{aligned}$$

или просто

$$\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 = \lambda\mathbf{h}. \quad (12)$$

Это уравнение может быть представлено в виде векторного треугольника рис. 4, откуда следует, что для главных максимумов направления падающего и дифрагированного лучей образуют равные углы θ с атомной плоскостью, причем

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (13)$$

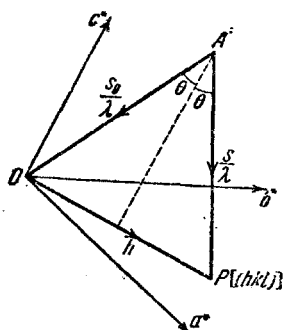


Рис. 4. Построение направления дифрагированного луча

Условия для главных дифрагированных лучей могут быть представлены и иным путем. Из рис. 4 легко видеть, что условия Лауэ (2а, b, c) удовлетворяются одновременно для всех таких дифракций с числами Лауэ $h k l$, что соответствующие точки $[[h k l]]$ обратной решетки лежат на сфере с центром A и радиусом AO , где вектор AO параллелен \mathbf{s}_0 и имеет величину $\frac{1}{\lambda}$. Направления дифрагированных лучей получают отсюда путем соединения точки A со всеми точками $[[h k l]]$ на этой сфере. Таким путем при помощи обратной решетки может быть построена картина дифракции от кристалла. Это построение может быть использовано также и для определения интенсивностей дифрагированных лучей, в соответствии с уравнением (1), если мы будем рассматривать это уравнение как тройную функцию координат $[[h k l]]$ точек в пространстве обратной решетки. Здесь интенсивность дифракции в любом данном направлении определяется величиной этой функции, связанной с концом параллельного радиуса-вектора сферы отражения. В пер-



Рис. 5. Графит



Рис. 6. Тонкая слюда

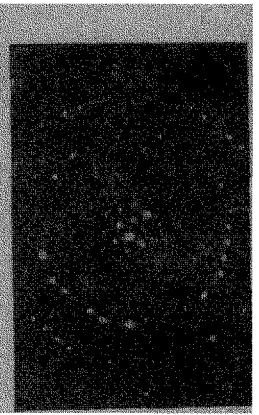


Рис. 7. Сравнительно толстая слюда

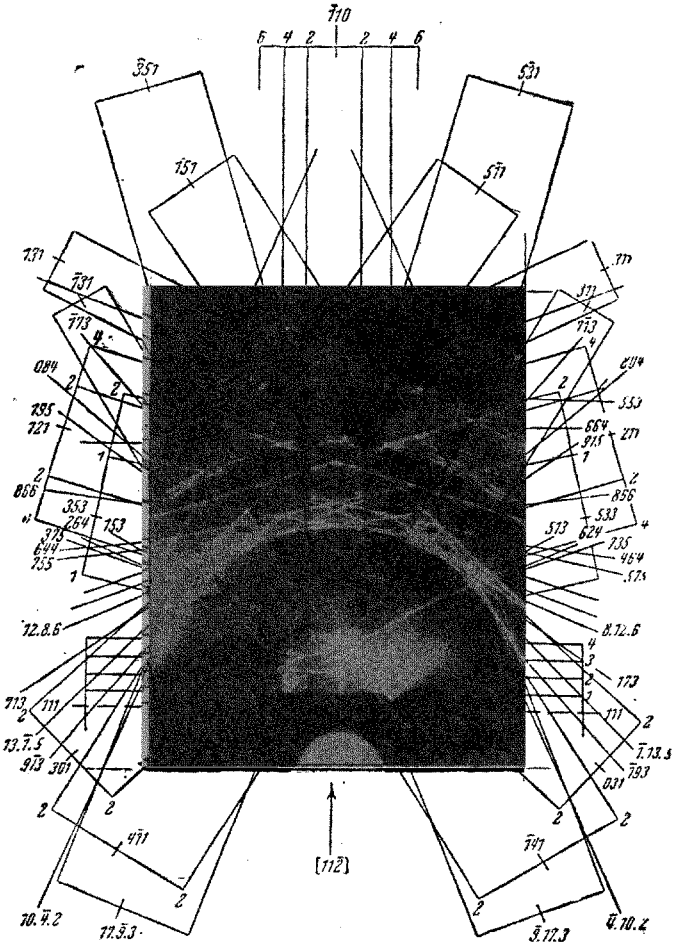


Рис. 11. Отражение от естественной грани алмаза,
 $\varphi = 60^\circ$; $L = 22$ см; $E = 50$ кВ

вом приближении мы можем считать это равноценным признанию, что точки обратной решетки, т. е. точки с целыми числами $h k l$, замещены параллелепipedальными областями со сторонами $\frac{2}{M_1}$, $\frac{2}{M_2}$, $\frac{2}{M_3}$, параллельными соответственно a^* , b^* , c^* , площади пересечения которых со сферой отражения дают величину, форму и интенсивности дифракций, возникающих при любом положении кристалла по отношению к первичному лучу. Форма этих областей интенсивности вокруг точек обратной решетки, как было показано Лауэ⁷², связана больше с внешней формой кристалла, чем с его величиной. Детальное исследование этого вопроса имеет значение для понимания природы происхождения некоторых явлений аномальной дифракции, описываемых ниже. В специальном случае тонкого кристалла точки обратной решетки вытянуты в систему отрезков прямых (rods), нормальных к плоскости пластинки, и приблизительно имеют длину $\frac{2}{T}$, где T — толщина пластинчатого кристалла, равная $(M_1 - 1)a$. В случае настоящей двухмерной решетки с осями a и b обратная решетка представляет собой систему бесконечных прямых линий, проходящих через точки в плоскости ab обратной решетки.

„Сфера отражения“, называемая иначе сферой Эвальда, в случае дифракции быстрых электронов имеет много больший радиус по сравнению с расстояниями между точками в обратной решетке и в первом приближении может приниматься за плоскость, в особенности при рассмотрении положения дифракционных пятен вблизи от неотклоненного луча.

Картина с дифракционными пятнами от монокристалла, непосредственно окружающими неотклоненное пятно, практически эквивалентна сечению обратной решетки, (нормальной к лучу) плоскостью, увеличенному в отношении λL : 1. Это обстоятельство было использовано Бюргерсом⁷³ для построения простой модели, при помощи которой можно оптическим путем демонстрировать геометрические особенности эффектов электронной дифракции.

Начиная с первых опытов Кикучи со слюдой, целый ряд других опытов показал, что картины с пятнами от монокристаллов находятся, вообще говоря, в количественном согласии с приведенными выше соображениями. Так напр. мер, тончайшие листочки монокристаллов, имеющие всего только несколько атомов в толщину ($\ll 10^{-6}$ см), дают резкие электронограммы (рис. 5 и 6), весьма сходные с теми картинами, которые должны были получаться от двухмерных атомных слоев. Однако обычно удается обнаруживать признаки увеличения интенсивностей пятен в зонах Лауэ, которое делается особенно заметным в случае более толстых кристаллов (рис. 7). При дальнейшем увеличении толщины эти зоны становятся все более узкими, а число расположенных в них пятен уменьшается. При некоторой ориентации толстого кристалла эти пятна исчезают совсем. При известной толщине кристаллов, когда треть

условие Лауэ для рядов атомов вдоль направления луча еще не становится резким, возникают эффекты вторичного рассеяния в виде полос или пар белых и черных параллельных линий, так называемых „линий Кикучи“ (рис. 8). При дальнейшем увеличении толщины кристалла наступает общее почернение фотопластики вследствие сильного некогерентного рассеяния. Путем наблюдения диффракции от листовиков слюды известной толщины Кирхнер⁷⁴ и Дэрбишайр⁷⁵ показали, что круглые зоны Лауэ являются все еще сравнительно широкими даже при толщине порядка 10^{-4} см, когда когерентная картина тонет в общем фоне. Они нашли также, что размытие нулевого максимума на опыте получается больше, чем дает простая кинематическая теория рассеяния.

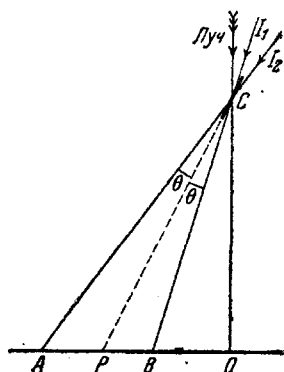


Рис. 9. Объяснение возникновения линий Кикучи

Черные и белые линии на диффракционных картинах, как было показано Кикучи⁷⁶, проще всего можно рассматривать как результат многократного рассеяния, благодаря которому электронный луч, не теряя своей монохроматичности, становится расходящимся и отражается от тех плоскостей в кристалле, которые находятся под брэгговским углом. Такое рассеяние схематически изображено на рис. 9. Интенсивность диффузного рассеяния внутри кристалла убывает с увеличением отклонения луча от первоначального направления. Поэтому интенсивность I_1 -луча, образующего с сетчатой плоскостью брэгговский угол θ и лежащего на той же стороне от CP , где лежит первичный луч, будет больше интенсивности I_2 -луча, образующего с плоскостью тот же угол, но лежащего с противоположной стороны. Эти два луча должны были бы встретиться с экраном соответственно в точках B и A , но после отражения группой параллельных плоскостей CP они встретятся на самом деле в A и B . Поэтому в точке B будет результирующее убывание интенсивности, пропорциональное $(I_1 - I_2)$, а в точке A — равное возрастание интенсивности. Все такие селективно отраженные лучи будут лежать на двух конусах с половинным отверстием углом $(90^\circ - \theta)$ вокруг нормали к сетчатой плоскости, причем результатом их пересечения с экраном будут две практически прямых ветви очень тупой гиперболы, симметрично расположенных на противоположных сторонах линии пересечения сетчатой плоскости с экраном. По направлению к линии, расположенной на той же стороне, где лежит неотклоненное пятно O , будет иметь место вычитание из общей интенсивности, а по направлению к другой, лежащей на противоположной от O стороне, — увеличение интенсивности рассеяния, причем расстояние между этими линиями будет равно $\frac{n\lambda L}{d}$. Общая картина таких пар линий для любой ориентации кристалла по отношению к первичному лучу может слу-

жить характеристой симметрии и структуры кристалла, так как медиана данной пары линий вместе с положением кристалла определяют направление соответствующей атомной плоскости, между тем как расстояние между парными линиями определяет межплоскостное расстояние, а интенсивность каждой линии по отношению к соседней фону является мерой, отражающей силы группы плоскостей, т. е. зависит от структурного фактора.

Индексированные картины от слюды на просвечивание были опубликованы Кикучи ⁷⁶, Шинохара и Матукава ⁷⁷ и Кирхнером ⁷⁸, от графита — Финчем и Вильманом ⁷¹, причем найденные интен-

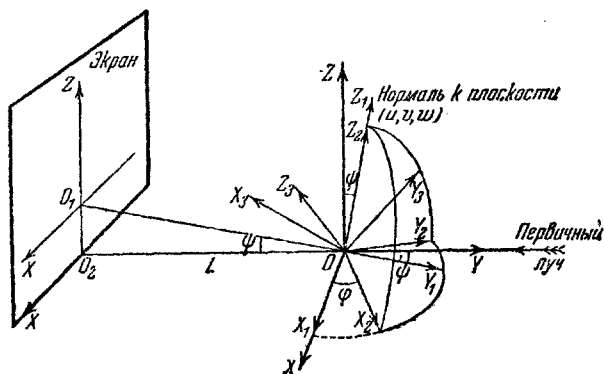


Рис. 10. Данные для индексирования линий Кикучи

сивности оказались примерно такого же порядка, какие можно было ожидать из расчета нормального структурного фактора. Общий метод, применимый для полного индексирования картин с линиями Кикучи, был развит Финчем, Кворрелем и Вильманом ⁷⁹. Пусть положение кристалла таково (рис. 10), что первичный луч, направленный нормально к экрану, образует скользкий угол ψ с плоскостью $(u \ v \ w) — OX_1X_2, Y_1Y_2$. Положим, далее, что направление OY_1 в плоскости $(u \ v \ w)$, имеющее азимут φ по отношению к удобному исходному направлению OY_2 в плоскости $(u \ v \ w)$, лежит вблизи плоскости падения луча на $(u \ v \ w)$. Пусть (UVW) и $(\lambda\mu\nu)$ будут косинусы углов, образуемых нормальными к $(u \ v \ w)$ и любой плоскостью $(h \ k \ l)$ с тремя ортогональными осями OX_3, OY_3, OZ_3 в правой системе координат, удобно выбранной по отношению к осям кристалла, и пусть направление OY_2 с нулевым азимутом в плоскости $(u \ v \ w)$ также будет лежать в плоскости, нормальной к $(u \ v \ w)$ и содержащей ось OY_3 . Если мы примем за начало координат в дифракционной картине точку O_1 , в которой φ — азимутальное направление в плоскости $(u \ v \ w)$ пересекает экран, с координатными осями O_1X , лежащей в плоскости $(u \ v \ w)$ (положительное направление вправо, как на рис. 10), и O_1Z , перпендикулярной к O_1X , тогда уравнение для пары линий Кикучи n -того порядка, возникшей за счет атомной плоскости

с миллеровскими индексами ($h k l$) и расстоянием d , с достаточной точностью может быть написано так:

$$C_2 z = -A_2 x + \left(B_2 L \pm \frac{h\lambda L}{2d} \right), \quad (14)$$

где

$$\left. \begin{aligned} A_2 &= A_3 \cos \varphi - B_3 \sin \varphi, \\ B_2 &= A_3 \sin \varphi + B_3 \cos \varphi, \\ C_2 &= C_3 \end{aligned} \right\} \quad (14a)$$

и

$$\left. \begin{aligned} A_3 &= (\lambda W - \nu U) \frac{1}{(1 - V^2)^{\frac{1}{2}}}, \\ B_3 &= \{ -\lambda UV + \mu(1 - V^2) - \nu VW \} \frac{1}{(1 - V^2)^{\frac{1}{2}}}, \\ C_3 &= \lambda U + \mu V + \nu W, \end{aligned} \right\} \quad (14b)$$

причем для плоскостей, почти нормальных к экрану, в первом приближении $\frac{h\lambda L}{d}$ означает расстояние между парными линиями. Мы можем заметить, что

$$\sum \lambda^2 = \sum U^2 = \sum A_3^2 = \sum A_2^2 = 1. \quad (15)$$

Если положение кристалла и константы решетки известны, то уравнение (14) может быть решено, а индексы линий Кикучи могут быть выведены из их наклона и из отрезков, отсекаемых на оси z , и обратно. Угол φ берется здесь как угол, на который должен быть повернут кристалл в положительном направлении, т. е. по направлению вращения правого винта, вокруг положительного направления нормали к плоскости ($u v w$), чтобы привести кристалл из положения с осью OY_2 в плоскости падения луча на плоскость ($u v w$) в рассматриваемое положение.

Оси $OX_3 Y_3 Z_3$ могут быть удобно выбраны таким образом, что ось b кристалла будет направлена вдоль OY_3 , а ось a будет лежать в плоскости $OX_3 Y_3$ в положительном направлении X_3 , что дает следующие значения для косинусов направления ($\lambda \mu \nu$) нормали к любой атомной плоскости ($h k l$) для триклинного кристалла по отношению к осям $OX_3 Y_3 Z_3$:

$$\lambda = \left(\frac{h}{a} + \frac{k}{b} \cos \gamma \right) \frac{d}{\sin \gamma},$$

$$\mu = \frac{kd}{b}$$

и

$$\nu = \left\{ abl \sin^2 \gamma + bch (\cos \sigma \cos \gamma - \cos \beta) + \right. \\ \left. + ack (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \right\} \frac{d}{V \sin \gamma},$$

где

$$d = \frac{V}{\left\{ \sum a^2 b^2 l^2 \sin^2 \gamma + \sum 2abckl (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \right\}^{\frac{1}{2}}}$$

и

$$V = abc (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{\frac{1}{2}},$$

т. е. d есть межплоскостное расстояние, а V — объем элементарной ячейки. В частности, для кубического кристалла мы имеем

$$\lambda = \frac{hd}{a}, \quad \mu = \frac{kd}{a} \quad \text{и} \quad \nu = \frac{ld}{a},$$

где $d = \frac{a}{\sqrt{\Sigma h^2}}$. Отсюда в уравнении (14) мы будем иметь $d = \frac{a}{\sqrt{\Sigma h^2}}$; далее, A_2 , B_2 и C_2 из уравнения (14а) и

$$\left. \begin{aligned} A_3 &= \frac{hw - lv}{\sqrt{\Sigma h^2} \cdot \sqrt{u^2 + w^2}}, \\ B_3 &= \frac{-huv + k(u^2 + w^2) - lvw}{\sqrt{\Sigma h^2} \cdot \sqrt{\Sigma u^2} \cdot \sqrt{u^2 + w^2}}, \\ C_3 &= \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{\Sigma h^2} \sqrt{\Sigma u^2}}. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Аналогичные линейчатые картины получаются и в случае рентгеновских лучей. Их получали, например, Линник⁸⁰ от кварца, пользуясь для этого расходящимся рентгеновским пучком, и Коссель с сотрудниками⁸¹ от меди. Вопрос об интенсивности линий в последнем случае дискутировался Лауэ⁸².

Высказанное выше представление о происхождении линий Кикучи является только удобным приближением, которое дает нам простую картину при ее индицировании. В действительности же оказывается, что резкость линии уменьшается с их удалением друг от друга, причем когда оно мало, как это получается для плоскостей с большими брэгговскими расстояниями, пары линий принимают форму полосы с диффузными краями, хотя высшие порядки дифракции от тех же плоскостей делаются последовательно все более и более резкими. Интенсивность такой полосы убывает с некоторого высокого значения до нуля и далее приобретает отрицательное значение по отношению к фону. Когда полоса проходит симметрично через неотклоненное пятно, она практически исчезает вблизи этой области, но при известных расстояниях интенсивность ее может оказаться значительной. Кроме упомянутых выше Шинохара⁴⁹ и Хаяси⁵⁰, исследованием линий Кикучи занимались и другие авторы^{79,83}.

Одна из важнейших особенностей картин с линиями Кикучи состоит в том, что соответствующие определенным группам плоскостей линии, каждая из которых определяется как некоторый ряд обратной решетки, образуют отчетливые черные или белые параболические или круговые огибающие. Дискуссия по вопросу об этих огибающих имеется в работах Финча с сотрудниками, Шиохара и Лауэ⁸³. Хорошо очерченные круги впервые наблюдались Эмсли⁸⁴, который рассматривает их как эффект одномерной дифракции от главных атомных рядов решетки, когда они располагаются почти параллельно лучу. Этого же взгляда придерживается и Тильман⁸⁵. Однако Финчем с сотрудниками⁷⁹ было показано, что такие круги и параболы могут быть объяснены как огибающие линий Кикучи и что при известных условиях такие кажущиеся кривые часто могут быть разрешены в настоящие многоугольники, как на рис. 11. К аналогичному заключению пришел и Шиохара⁸³, причем ему удалось показать, что такие огибающие возникают вокруг точек пересечения с экраном рядов решетки и имеют в точности те же положения, как и зоны Лауэ аналогичных рядов решетки при дифракции лучей, первоначально параллельных этим рядам.

Отражение от монокристаллов. Описанный выше механизм возникновения пятен и линий при просвечивании монокристаллов применим также и к отражению от них, но здесь имеются два добавочных фактора, которые оказывают влияние на форму картины, а именно: ограниченное проникновение электронов внутрь кристалла и их преломление при входе в область потенциала кристаллической решетки и выходе из нее при сравнительно малых скользящих углах.

Для расшифровки точечной картины проще всего будет рассматривать точки пересечения зон усиления (зон Лауэ) от двух из наиболее важных линейных решеток, примерно перпендикулярных к лучу, причем одна из них должна быть параллельна поверхности кристалла; третья линейная решетка должна быть приблизительно параллельной направлению первичного луча, как на рис. 12. Так как ширина луча, равная около 0,1 мм, покрывает несколько сотен тысяч атомов, то эффективная длина линейных решеток первого типа будет значительно превосходить 200 Å, так что линии усиления будут, вообще говоря, достаточно резкими. Наоборот, линии, вызываемые линейной решеткой второго типа, нормальной к лучу, всегда будут сильно расширены, так как малый угол при скользящем падении вместе с ограниченной проникаемостью луча позволит получить когерентное рассеяние лишь до глубины порядка 20 Å. Третья линейная решетка, параллельная лучу, также не может дать резкого дифракционного эффекта вследствие того, что длина пути луча для когерентного рассеяния будет только порядка 150 Å; поэтому по крайней мере самая внутренняя круглая зона Лауэ никогда не может быть совершенно резкой. Рис. 12 схематически иллюстрирует эти условия, а рис. 13, полученный

от кристалла карбида кремния, достаточно хорошо показывает картину пятен такого типа.

Характер зон и пятен может изменяться в зависимости от того, является ли поверхность идеальной или содержит субмикроскопические пики. В связи с этим различные картины от ионных и металлических монокристаллов удается получать при обработке поверхности шлифовкой и травлением, каковой вопрос исследовался многими авторами⁸⁶.

Кроме картин от неподвижного кристалла, часто бывает желательно получать на отражение картины от вращающегося кристалла аналогичные рентгенограммам вращения, на каковых можно было бы проводить одновременно измерения положения, формы и распределения интенсивностей значительного числа дифракционных пятен без усложнения картины, которое вызывается эффектом Кикучи, или без них. В этом случае кристалл приходится вращать во время экспозиции пластинки либо по азимуту при постоянном угле падения первичного луча, либо с изменением угла падения при постоянном азимуте. Первый метод дает, вообще говоря

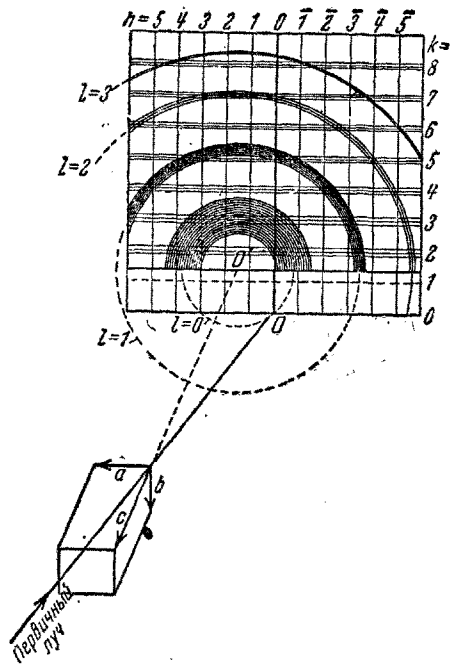


Рис. 12. Построение дифракционной картины при отражении

большое количество отражений в области неотклоненного пятна, что весьма удобно для определения констант кристаллических решеток и исследования структурного фактора, а также для изучения гладкости кристаллической поверхности. Примером может служить рис. 14, свидетельствующий о значительной ширине горизонтальных зон усиления и обнаруживающий, напротив, резкие вертикальные зоны. Вторым методом, разработанный Ямагути⁸⁷, много раз употреблялся для изучения эффекта преломления на положениях пятен, в особенности лежащих в плоскости падения, т. е. на „экваториальной слоевой линии“ картины; впрочем, работа по этому методу связана с затруднениями из-за расширения диффрагированных лучей в направлении, нормальном к оси вращения, а значит, вдоль линий слоев (см. об этом ниже).

Картины с линиями Кикучи, получающиеся при отражении, по форме являются одинаковыми с аналогичными картинами, получаю-

щимися при просвечивании. При этом в обоих случаях характер картины от решетки данного типа (например, кубической) зависит от рассеивающей способности атомов, от атомного расположения и от других факторов.

Практически все опубликованные до настоящего времени картины с линиями Кикучи были получены от естественных граней и плоскостей скола от ионных неорганических монокристаллов. Однако нам удалось обнаружить, что резкие картины сходного характера получаются и от кристаллов со слоистой структурой, например, от графита⁷¹ и иодистого кадмия, от сложных ионных кристаллов вроде хромата калия и, наконец, от органических кристаллов, например, от тростникового сахара, щавелевокислого аммония и бензойной кислоты. Ни в одном из этих случаев не наблюдалось эффектов появления диффузных зон, которые так часто наблюдались нами в диффракции многими тонкими органическими кристаллами. Недавно Сторкс и Джермер⁸⁸ получили при отражении полосы от лярда, стеариновой кислоты и метилстеарата, осаждавшихся из растворов в бензине, но эти полосы, повидимому, ограничиваются рядами пятен. Отчетливые линии Кикучи получаются также и от кристаллов металлов, что наблюдалось, например, Фордгэмом в нашей лаборатории на протравленном монокристалле меди. Трудность получения линий Кикучи от металлов в значительной степени зависит от трудности получения хороших образцов. Легко видеть, что при сравнительно слабом искажении кристалла линии должны размываться и пропадать в общем фоне.

Другой фактор, оказывающий характеристическое влияние на картину отражения от монокристалла, а именно преломление электронов у поверхности кристалла, повидимому, вызывает прежде всего смещение диффракционной картины к теневой стороне, причем величина такого смещения любой точки в картине от ее положения, соответствующего отсутствию преломления, быстро возрастает с расстоянием точки от границы тени. В самом деле, если электрон, получавший вначале ускорение благодаря потенциалу E , движется в электростатическом поле V , то уравнение Шредингера может быть написано так:

$$\Delta^2\psi + \frac{8\pi^2me}{h^2}(E + V)\psi = 0,$$

а его решение

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2me(E + V)}} \quad (17)$$

будет эквивалентно закону де-Брогя. Если положить, что поле вне кристалла равно нулю, а внутри его имеет среднее значение V_0 , тогда длина волны вне кристалла будет

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meE}}, \quad (18)$$

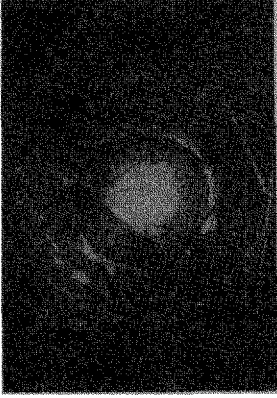


Рис. 8. Слюда толщиной около 10^8 \AA

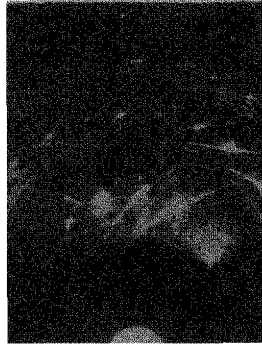


Рис. 13. Карбид кремния, грань (001), азимут (120)

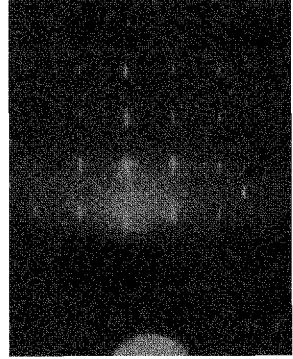


Рис. 14. Картина вращения на отражение от грани (111) алмаза при постоянном угле падения

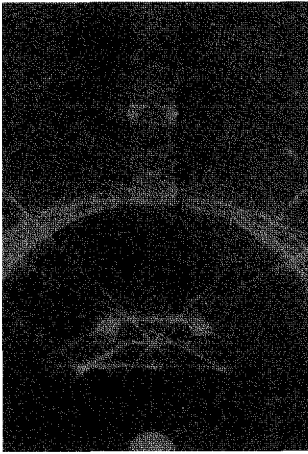


Рис. 16. Полированная грань (110) алмаза, азимут (100). См. искривление линий Кикучи вблизи границы тени

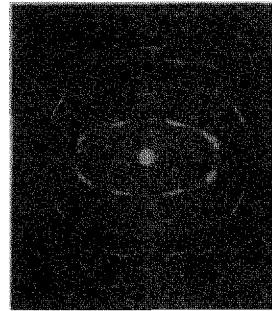


Рис. 20. Иодистый кадмий, ориентация (001), пленка наклонена к лучу

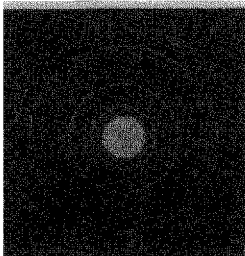


Рис. 17. Хлористый аммоний

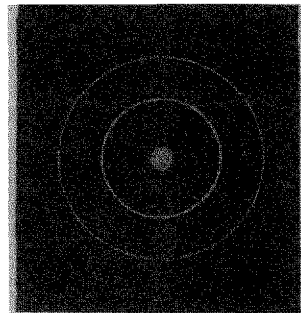


Рис. 21. Иодистый кадмий, ориентация (001), нормальное падение луча

а внутри кристалла

$$\lambda' = \frac{h}{\{2me(E - V_0)\}^{\frac{1}{2}}}, \quad (19)$$

откуда показатель преломления кристалла, как было показано Бете⁸⁹,

$$\mu = \frac{\lambda}{\lambda'} = \left(1 + \frac{V_0}{E}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (20)$$

Величины внутренних потенциалов, полученные до сих пор экспериментальным путем при помощи дифракции быстрых электронов, все являются положительными и имеют порядок 10 V, причем наименьшая величина (4 V) была получена для пирита, а наибольшая (21 V) — для алмаза. Экспериментальное определение потенциала кристаллов представляет интерес не только в связи с эффектами, возникающими при дифракции электронов, но так же и как основа для вычисления работы выхода χ при эмиссии электронов с кристаллической поверхности по уравнению Зоммерфельда.

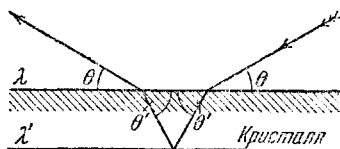


Рис. 15. Преломление электронного луча

Положение дифракционных максимумов определяется из комбинации (20) с условиями Лауэ ($2a, b, c$) или с законом Брэгга (13). В последнем случае, если рассматривается дифракция в плоскости падения от плоскостей, параллельных поверхности, мы должны заменить внешний угол скольжения θ на θ' внутри кристалла (рис. 15), где по закону Снеллиуса будет

$$\frac{\cos \theta}{\cos \theta'} = \mu = \frac{\lambda}{\lambda'}, \quad (21)$$

так что

$$2d \sin \theta' = n\lambda' = \frac{n\lambda}{\mu}. \quad (22)$$

Но так как

$$\lambda = \frac{h}{mv} \approx \left(\frac{150}{E}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (23)$$

то, если пренебречь релятивистским изменением массы m ,

$$\sin \theta' = \frac{n}{2d\mu} \left(\frac{150}{E}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (24)$$

откуда

$$\sin^2 \theta = \frac{n^2 \lambda^2}{4d^2} - (\mu^2 - 1) \quad (25)$$

или

$$\sin^2 \theta = \frac{150n^2}{4Ed^2} - (\mu^2 - 1). \quad (26)$$

Далее, по (20)

$$V_0 = \frac{150n^2}{4d^2} - E^2 \sin^2 \theta, \quad (27)$$

откуда при известных E , θ , d и n может быть вычислено V_0 . Если принять в расчет релятивистскую поправку на m , то

$$\begin{aligned} \lambda &= h \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) \frac{1}{m_0 v} = \\ &= \frac{\left(\frac{150}{E}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + \frac{eE}{600 m_0 c^2}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\left(\frac{150}{E}\right)^{\frac{1}{2}}}{(1 + E \cdot 10^{-6})^{\frac{1}{2}}}, \end{aligned} \quad (28)$$

откуда

$$\sin^2 \theta = \frac{\frac{150}{n^2}}{4d^2 E (1 - E \cdot 10^{-6})} - (\mu^2 - 1). \quad (29)$$

Тильман⁸⁵ дает несколько иное выражение

$$E_r \sin^2 \theta = \frac{150n^2}{4d^2} - \frac{V_0 E_r (1 - \sin^2 \theta)}{E},$$

где

$$E_r = E(1 + E \cdot 10^{-6}).$$

Если θ мало, то приближенно будет

$$E_r \sin^2 \theta = \frac{150}{4d^2} n^2 - V_0',$$

где

$$V_0' = V_0 \frac{E_r}{E}.$$

Вычисляя $E \sin \theta$ как функцию n^2 , мы получаем прямую, пересечение которой с осью $E_r \sin \theta$ дает V_0' , а наклон дает расстояние d между плоскостями.

Согласно (20) μ зависит от скорости электронов, но отношение угла θ к углу Θ , соответствующему отсутствию показателя преломления, дается выражением

$$\sin^2 \theta = \sin^2 \Theta - (\mu^2 - 1) = \sin^2 \Theta - \frac{V_0}{E}. \quad (30)$$

Следовательно,

$$\frac{\sin^2 \Theta - \sin^2 \theta}{\sin^2 \Theta} = \frac{V_0}{E} \left(\frac{2d}{n\lambda} \right)^2 \approx \frac{V_0 \cdot 4d^2}{150 n^2}. \quad (31)$$

Таким образом отношение $\sin \theta : \sin \Theta$ практически не зависит от энергии электронов примерно выше 100 V, так что быстрые электроны так же годятся для экспериментального определения V_0 , как и медленные, так как относительное смещение диффракции является почти одним и тем же.

Из (30), принимая во внимание малость углов θ и Θ , мы можем вывести соотношение, которым пользовался Дженкинс⁹⁰,

$$z^2 = z_0^2 - 4V_0 \frac{L^2}{E}, \quad (32)$$

где z означает расстояние пятна в плоскости падения, измеренное от неотклоненного пятна, а z_0 — расстояние, которое было бы при отсутствии преломления. Порядок величины смещения пятна показан в табл. 1, вычисленной из величин $V_0 = 10$ V, $E = 45$ kV и $L = 28$ см.

ТАБЛИЦА 1

z_0 в см	z в см
7	6,950
6	5,941
5	4,930
4	3,913
3	2,882
2	1,818
1	0,5506

Аналогичное уравнение имеет силу и для смещения линий Кикучи, хотя в этом случае мы должны рассматривать только одно преломление, которое претерпевают электроны по выходе из кристалла. Действительно, если поверхность кристалла приблизительно нормальна к экрану и если мы возьмем оси OX , OZ на картине, где OX совпадает с краем тени, а OZ нормальна к ней и лежит приблизительно в плоскости падения первичного луча, то ордината z_0 любой точки в теоретической картине линий Кикучи уменьшается до z благодаря преломлению в согласии с

$$z_0^2 = \left(1 + \frac{V_0}{E} \right) z^2 + \frac{V_0(x^2 + L^2)}{E},$$

т. е.

$$z^2 = z_0^2 - V_0 \frac{L^2}{E}, \quad (33)$$

когда $x \ll L$ и $V_0 \ll E$. Координата x остается неизменной. Если уравнение линий Кикучи будет $z = mx + C$ для $V_0 = 0$, тогда для конечного значения V_0 вместо этого уравнения мы будем иметь гиперболу

$$z_0 - m^2 x^2 - 2mCx + \frac{V_0 L^2}{E} + C^2 = 0, \quad (34)$$

которая быстро приближается к асимптоте $z = mx + C$. Влияние внутреннего потенциала $V_0 = 10$ В при $E = 45$ кВ и $L = 28$ см показано в табл. 2. Очевидно, что эффект преломления для линий

ТАБЛИЦА 2

z_0 в см	z в см
7	6,988
6	5,985
5	4,983
4	3,979
3	2,971
2	1,956
1	0,909
0,5	0,028
0,30	0,000

Кикучи мал, если они расположены вдали от границы тени, и совершенно незначителен в случае картин на просвечивание, где углы, образуемые внешними гранями кристалла и лучом, велики.

В картинах с пятнами, полученных с хороших граней кристаллов, смещение пятен, предусмотренное уравнением (25), в действительности наблюдалось, причем в согласии с (27) появлялись лишь такие пятна, для которых порядок

$$n > \left(\frac{V_0}{E \cdot \frac{2d}{\lambda}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad \text{С другой сто-}$$

роны, в случае грубых граней кристалла, где электронный луч дифрагирует в результате прохождения через кристаллические пики, получались настоящие картины прохождения, т. е. смещения пятен не было. Однако часто получались и такие картины, на которых имеет место непрерывный ряд расширений пятен в сторону тени от несмещенного положения. Этот эффект, вероятно, вызван промежуточной грубостью поверхности кристалла, а также тем, что потенциал на границе кристалла убывает до нуля скорее постепенно, чем скачком⁹¹.

Эффект преломления обычно не очень заметен на картинах с линиями Кикучи, хотя он также использовался для оценки внутренних потенциалов кристаллов, главным образом, в случае линий, возникающих за счет группы атомных плоскостей, параллельных поверхности. Однако в случае алмаза, для которого $V_0 = 21$ В, кривизна линий вблизи от границы тени является весьма заметной, как, например, на рис. 16.

Первые надежные экспериментальные определения показателей преломления были проделаны Ямагути⁸⁷, который заставлял луч отражаться от цилиндрически изогнутых листочков слюды и молиб-

денита, получая, таким образом, нечто вроде снимка вращения, пятна которого соответствовали разным порядкам диффракции от плоскости скола. С тех пор многими исследователями принималось, что уравнение типа (25) применимо к диффракциям, возникающим одновременно от неподвижного кристалла, и таким путем оценивали внутренние потенциалы многих кристаллов; но другой метод, предложенный Ямагути ⁸⁷, где кристалл вращается с изменением угла падения при постоянном азимуте, что дает огромное количество максимумов на одной картине, оказался более успешным и нашел применение при многих определениях внутреннего потенциала. При измерениях на картинах такого типа от молибденита Ямагути ⁹² первый наблюдал малые кажущиеся значения V_0 , вычисленные из низших порядков диффракции, и нашел, что они асимптотически приближаются к предельной величине при высоких порядках, каковой эффект, повидимому, может быть обусловлен экспоненциальным убыванием среднего потенциала решетки вблизи поверхности. Этот эффект изучался впоследствии целым рядом авторов ⁹³.

Прохождение через поликристаллические пленки. При рассмотрении диффракционных картин поликристаллический образец можно считать эквивалентным монокристаллу, вращаемому в тех же пределах ориентации, какая существует в образце. Если имеется множество кристаллов со случайным распределением на пути первичного луча, то получается картина, состоящая из колец (рис. 17) и аналогичная дебай-шерреровской рентгенограмме от порошка. Томсоном ⁹⁴ и Финчем с сотрудниками ⁷⁹ было показано, что вследствие малой когерентной проникаемости даже быстрых электронов сравнительно свободные от фона картины могут получаться только от образцов, состоящих из весьма тонких кристаллов; поэтому если бы картина типа рис. 11 подвергалась вращению вокруг первичного луча, то возникшие за счет слияния пятен кольца большей частью оказались бы затянутыми густой вуалью. Следовательно, в противовес рентгенограмме от порошка, являющаяся ее прототипом электронограмма обычно возникает за счет кристаллов, каждый из которых дает псевдодвухмерную картину с пятнами, как на рис. 5, характер которой зависит от ориентации кристалла. Однако всякое диффракционное пятно достигает максимума своей интенсивности только при таком положении атомной плоскости, которое соответствует отражению первичного луча под брэгговским углом. Поэтому закон Брэгга дает угловые радиусы (равные 2θ) диффракционных колец на картине точно так же, как и в случае рентгеновских лучей, а так как эти углы в случае быстрых электронов малы, мы с достаточным приближением имеем

$$d_{hkl} = \frac{\lambda L}{R_{hkl}}, \quad (36)$$

где L — длина камеры, а R_{hkl} — радиус диффракционного кольца, соответствующего плоскости hkl . Индексирование диффракционных

максимумов и вычисление констант решеток производится так же, как и при обработке рентгенограмм порошков и притом с теми же ограничениями, каковые налагаются снижением симметрии кристаллов.

При употреблении дебай-шерреровских картин от порошков в связи с определением кристаллической структуры вещества, измерения интенсивностей имеют громадное значение, но истолкование этих интенсивностей на электронограммах осложняется не только псевдо-двухмерной природой картин и эффектами многократного рассеяния или динамического взаимодействия, но также и тем обстоятельством, что кристаллы в тонких пленках обычно имеют по крайней мере одно более или менее хорошо выраженное предпочтительное направление ориентации. Наиболее часто встречающийся тип ориентации соответствует случаю, когда все кристаллы стремятся иметь одну степень ориентации, т. е. стремятся располагать параллельно атомные плоскости некоторого типа при случайном распределении остальных возможных ориентаций. Этот тип ориентации определяется либо установлением индексов тех атомных плоскостей, которые оказываются параллельными, либо установлением индексов линейной решетки, нормальной к этой плоскости. Такую линейную решетку можно называть осью ориентации или осью текстуры. В этом случае образцом является эквивалентным монокристаллу, который является тонким в направлении оси ориентации и который вращается вокруг этой оси на пути луча. Таким образом любой данный диффракционный максимум hkl можно рассматривать как результат отражения первичного луча от соответствующей группы атомных плоскостей, когда они принимают положение, при котором образуют с лучом брэгговский угол θ . Очевидно, что диффракционный максимум hkl должен лежать как раз там, где должно было бы проходить кольцо дебай-шерреровской картины, и притом в точке, обычно определяемой при помощи азимутального угла δ (рис. 18), измеряемого от проекции оси ориентации на фотографическую пластинку

$$\cos \delta = \frac{\pm \cos \beta - \cos \alpha \sin \theta}{\sin \alpha \cos \theta}, \quad (37)$$

где α — угол наклона оси ориентации к лучу, β — угол между нормалью к плоскости (hkl) и линейной решеткой $[uvw]$ или нормалью к эквивалентной плоскости, определяющей ось ориентации, а θ — брэгговский угол. Для быстрых электронов угол θ мал, так что мы имеем

$$\cos \delta = \pm \frac{\cos \beta}{\sin \alpha}, \quad (38)$$

причем это приближение эквивалентно допущению, что диффракция hkl возникает, когда плоскость (hkl) параллельна первичному лучу. Таким образом каждая атомная плоскость дает, вообще говоря, четыре пятна или дуги, лежащих в положении кольца hkl , а если

симметрия кристалла такова, что одно и то же межплоскостное расстояние свойственно нескольким типам плоскостей, то за счет каждой из них возникает такая серия дуг.

Более простой графический метод определения положений дифракционных максимумов состоит в использовании того факта, что каждый максимум hkl должен лежать в точке пересечения кольца hkl линией слоя l -того порядка или „зоной усиления“, обусловленной линейной решеткой, параллельной оси ориентации или „вращения“ $[uvw]$, где

$$l = uh + vk + wl. \quad (39)$$

В общем случае, при электронной диффракции слоевые линии являются практически прямыми с расстоянием между ними $\frac{\lambda L}{c' \cos \theta}$, когда ось $c' = [uvw]$ образует угол θ с нормалью к лучу, лежащей в плоскости падения, где c' — расстояние между точками решетки вдоль $[uvw]$; ширина линий слоев равна приблизительно $\frac{2\lambda L}{M_0 c' \cos \theta}$, если кристаллы имеют среднее число узловых точек решетки в направлении ряда $[uvw]$ равно M_0 . Дифракционные максимумы, положение кото-

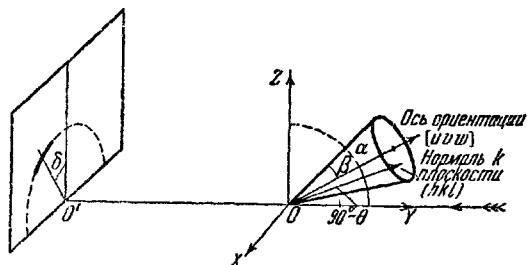


Рис. 18. Возникновение пятен при ориентации

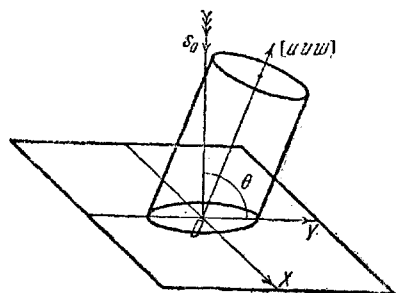


Рис. 19. Объяснение эллипсов при двумерной диффракции

рых определяется вышеуказанным путем, подпадают также и под другие группы с простым соотношением индексов, образующие места, аналогичные „линиям рядов“ на рентгенограммах вращения. Таким образом три условия Лауэ для диффракции могут быть представлены через условия, что максимумы должны лежать в точках пересечения указанных выше линий слоев, обусловленных рядом решетки c' , с местами дифракционных максимумов, соответствующих двум другим осям a' и b' , удобно выбранным в качестве двух главных рядов решетки $[u_1 v_1 w_1]$ и $[u_2 v_2 w_2]$ в плоскости, нормальной к оси ориентации $[uvw]$. Линии $h'k'$ двумерной обратной решетки, обусловленные каким-либо одним кристаллом, образуют ряд прямых, перпендикулярных к плоскости $a'b'$, т. е. параллельных $[uvw]$, а направления усиления определяются пересечением этих линий со сферой отражения. Отсюда места направлений усиления для всех кристаллов в образце могут быть получены путем

вращения этой системы линий обратной решетки вокруг оси, проходящей через начало и параллельной оси ориентации, так что каждая линия $h'k'$ описывает цилиндр, пересечение которого со сферой отражения, представляющей собой приблизительно плоскость, нормальную к лучу, практически является эллипсом, как на рис. 19. Таким образом легко видеть, что места $h'k'$ на фотографической пластинке будут достаточно близкими к семейству эллипсов, большие оси которых параллельны проекции оси ориентации на экран, а малые оси представляют собой нормальные к ним радиусы диффракционных колец с индексами $h'k'l$ (взятыми по отношению к $a'b'c'$), соответствующих плоскостям, параллельным оси ориентации $[uvw]$, причем отношение большой оси и малой для каждого эллипса составляет $\frac{1}{\sin \theta}$. В силу третьего условия Лауэ для оси c' , т. е. $[uvw]$, диффракционные максимумы $h'k'l$ появляются только тогда, когда эти эллиптические места пересекают линии слоев $[uvw]$, причем все диффракционные максимумы с одними и теми же индексами $h'k'$ лежат на одном и том же эллиптическом месте. Соотношения между индексами $h'k'l$ и индексами hkl , соответствующими обычно употребляемым осям, могут быть выражены следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} h' &= u_1 h + v_1 k + w_1 l, \\ k' &= u_2 h + v_2 k + w_2 l, \\ l' &= u_3 h + v_3 k + w_3 l. \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Примером линий слоев и эллиптических мест может служить электронограмма от иодистого кадмия (рис. 20), который ориентируется при конденсации гранью (001) параллельно коллоидной подложке. Здесь линии слоев соответствуют $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, а эллиптические места проходят соответственно через все диффракционные максимумы $10l, 11l, 20l, 12l, 30l$ и т. д., которые могут появиться при данном наклоне θ образца⁷⁸. Отчетливо выраженные картины со слоевыми линиями получались также от органических веществ, причем Мотц и Трийя⁹⁵ показали, что в случае углеводородов с длинными цепями расстояние между слоевыми линиями соответствует не настоящей трансляции кристаллической решетки, а чередующимся расстояниям $C - C$ вдоль цепей.

Картина такого типа, аналогично рентгенограмме вращения, является полезной для разбивания диффракционных максимумов на группы с родственными индексами, что позволяет изучать межплоскостное расстояние и интенсивности удобнее, чем в случае обыкновенных дебай-шерреровских картин. Кроме того факта, что линии слоев на плоской фотографической пластинке, нормальной к лучу, являются почти параллельными, имеется еще одна важная особенность электронограмм, не встречающаяся на рентгенограммах, а именно появление сильных сплошных колец (предельный случай для эллипсов при $\theta = 90^\circ$), когда ось ориентации является параллельной электронному лучу; при этом все кольца с индексами $h'k'l$ 0,



Рис. 22. Платина, полученная катодным распылением

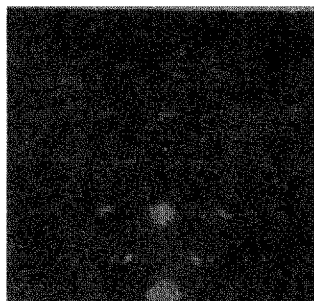


Рис. 23. Никель, ориентация $h^*k^*l^*$ (110)

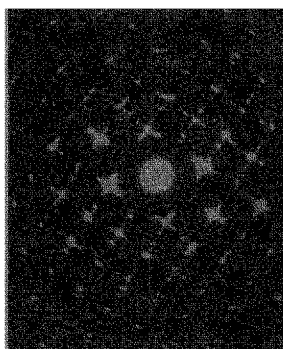


Рис. 25. Прохождение через монокристалл серебра, выращенный на каменной соли

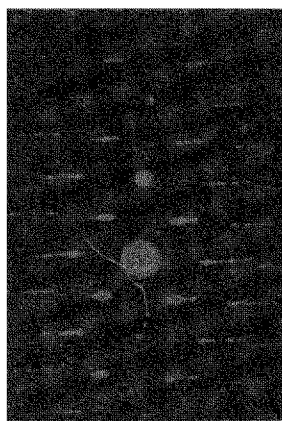


Рис. 26. Изогнутый кристалл молибденита; ось кривизны нормальна к лучу

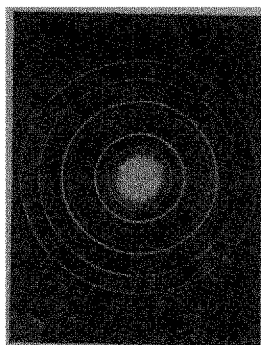


Рис. 27. Порошок слюды

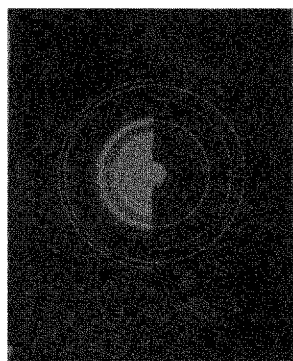


Рис. 28. Комбинированная картина от графита (слева) и золота (справа)

соответствующие плоскостям, параллельным лучу, имеют большую интенсивность, а все остальные являются слабыми или отсутствуют совсем. В этом заключается другой пример встречающейся в электронной диффракции картины псевдо-двухмерного типа, комбинации с обычным большим или меньшим несовершенством ориентации, причем здесь образование колец легко можно понимать как эквивалент вращению картины указанного на рис. 5 типа вокруг неотклоненного пятна. Такое anomальное распределение интенсивностей служило иногда причиной ошибочных суждений о структурах, на что было обращено внимание Финчем и Кворрелом⁹⁶. Ориентация может быть обнаружена при помощи наклона образца к лучу (рис. 20 и 21), в результате чего получается возникновение дуг на картине.

Картины на просвечивание часто употреблялись для изучения роста и ориентации в поликристаллических образцах с одной степенью ориентации целым рядом авторов^{79, 95, 97}. Оказывается, что большинство веществ как неорганических, так и органических при конденсации их из паров, кристаллизации из растворов, электроосаждении, кагдном распылении или осаждении из коллоидных растворов или иным путем на различные твердые или жидкие поверхности очень часто обнаруживает предпочтительные ориентации вышеупомянутого типа.

Ограничение второй степени свободы ориентации в поликристаллическом образце эквивалентно тенденции к образованию мозаичного кристалла, причем, если эта ориентация выражена отчетливо, то образец дает картину из пятен, каковая практически неотличима от картины для монокристалла. Чаше же по наличию диффракции, принадлежащей к иным осям зон, чем параллельные к лучу⁹⁸, или по размыванию пятен в дуги⁹⁶ такие картины позволяют установить, что образцы в действительности поликристаллические. Наиболее известными примерами такого типа ориентации являются картины с дугами, даваемые кованными металлическими пленками из Au, Ag, Al, Cu, Pd, Pt, W и т. д. Другие интересные случаи представляют картины, получаемые при электроосаждении различных металлов на протравленные фольги, причем оказывается, что ориентация осажденного металла приспособляется к ориентации кристаллов подложки⁹⁹, а также картины от металлических пленок на плоскости спайности каменной соли, где обнаруживается поликристалличность или одна степень ориентации в случае холодной подложки и тенденция к образованию толстого монокристалла, дающего линии Кикучи, при соответствующем увеличении температуры этой подложки.

Отражение от поликристаллических поверхностей. Картины, получающиеся от поликристаллических поверхностей при падении луча под очень малым углом, как было показано еще Томсоном в 1930 г., возникают за счет проникновения электронного луча через кристаллические пики на поверхности, через которые он может проходить без заметной потери энергии. Подтверждается это

тем фактом, что в положении колец обычно не обнаруживается заметного смещения вследствие преломления. Однако, если кристаллы имеют сравнительно гладкие поверхности малой кривизны, то луч может проходить через части поверхности, наклоненной лишь под малым к нему углом, так что вследствие малой глубины проникновения дифракционные максимумы должны сильно размываться, а преломление должно вызывать смещение и дальнейшее расширение колец вблизи от тени в сторону меньших углов. Такая картина от беспорядочно расположенных больших кристаллов примерно должна соответствовать вращению вокруг неотклоненного луча (как на рис. 14). На опыте с такими картинами встречаться не приходилось, хотя по Кирхнеру¹⁰⁰ и Джермеру¹⁰¹ именно таким эффектом объясняется размытость картин на отражение от некоторых тонких слоев конденсированных металлов и сульфида цинка. Иллюстрацией этого эффекта может служить картина от ориентированных кристаллов конденсированной плагин (рис. 22), где дуги смещены в сторону тени из их нормального положения.

Естественную ненарушенную ориентацию, получающуюся в тонких слоях многих кристаллов при осаждении их на инертные подложки, лучше всего изучать по методу отражения, беря в качестве подложки стекло, плавленый кварц, полированные металлы, шпинель и другие кристаллы, дающие аморфные полированные слои. Получающаяся ориентация почти всегда бывает такой, что кристаллы располагаются плоскостями одного типа параллельно поверхности подложки, сохраняя в остальном беспорядочное расположение¹⁾.

Расшифровка картин с линиями слоев от образцов с одной степенью ориентации сходна с расшифровкой описанных выше картин на просвечивание, за исключением того, что в первом случае приходится иметь дело лишь с половиной картины. Если ориентация такова, что плоскость (uvw) всегда параллельна поверхности подложки, то линии слоев параллельны границе тени и порядки дифракции от uvw лежат в плоскости падения; поэтому индексы ориентации в общем случае определяются очень легко. Примером линий слоев может служить рис. 23 от поверхности никеля, которая вначале давала картину со сплошными кольцами, соответствующую беспорядочному распределению кристаллов, и которая стала обнаруживать ориентацию после действия никеля в качестве электрода в двухнормальном растворе H_2SO_4 при переменном напряжении в 12 В между этим и угольным электродом. Линии слоев $l' = 0, 1, 2, 3, \dots$, где $l' = h + k$, соответствуют здесь межплоскостному расстоянию

$$\frac{\lambda L}{T_{[110]}} = \frac{\lambda L}{a \sqrt{2}} = \frac{2 \sqrt{2} \lambda L}{4a} = \frac{R_{220}}{4},$$

¹⁾ Н. А. Шишакову и В. И. Касаточкину (ЖЭТФ, 8, № 10, 1938) удалось наблюдать на односторонне шлифованной латуни случай, когда параллельно подложке располагается не какая-либо плоскость, а ось [011], т. е. плоскость [011] лежит нормально к подложке и нормально к направлению шлифовки. *Ред.*

где R_{220} означает радиус кольца 220. Диффракционное пятно или дуга образуется в точке пересечения данной линии слоя l' с положением дебай-шерреровского кольца, если индексы одного или более отражений hkl , дающих кольцо, удовлетворяют соотношению $h + k = l'$ (рис. 24).

Кроме обнаружения общей тенденции кристаллов к ориентации в случае образцов, полученных путем конденсации, катодного распыления, электроосаждения, испарения раствора или химической реакции на массивной подложке, метод отражения показывает, что сильная ориентация происходит часто и при затвердевании поверхностей из жидкого состояния, возникающего на момент поли-

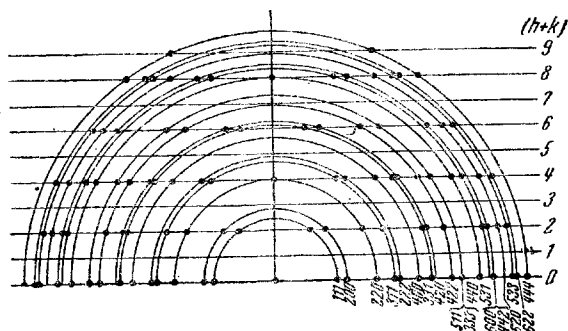


Рис. 24. Гранецентрированная кубическая решетка; (110) параллельна поверхности

ровке¹⁰². Особый интерес могут представлять следующие наблюдения: а) в одном и том же образце может существовать несколько предпочтительных ориентаций^{99,103}; б) усовершенствованию ориентации часто помогает нагревание подложки^{103,104,105}; в) направление оси ориентации в конденсированных слоях зависит от направления падающего потока пара¹⁰⁵; г) наряду с ориентацией могут происходить эффекты псевдоморфизма¹⁰⁵; д) окисные пленки на поверхности являются весьма сильно ориентированными^{96,106}; е) молекулы углеводов с длинными цепями становятся торчком к поверхности, на которую они намазаны или осаждены из раствора или из пара, и дают поэтому горизонтальные слоевые линии с налагающимися пятнами, причем межплоскостное расстояние, дающее линии слоев, соответствует чередуемому расстоянию $C-C$ вдоль цепей, а распределение пятен позволяет определить расстояние между смежными углеводородными цепями¹⁰⁷.

V. Аномальные диффракционные явления

Успехи в экспериментальной технике электронной диффракции за последние пять лет привели к открытию ряда случаев аномальной диффракции, когда наблюдаемые картины не удается связать

с известной рассматриваемой структурой. Однако большинство из этих аномалий удалось все же объяснить и классифицировать по группам в соответствии с природой их происхождения.

Одним из первых наблюдавшихся аномальных эффектов является наличие некоторых излишних колец, так называемых „экстра“-колец, на картинах от поликристаллических материалов, которые раньше считались дифракцией с дробными индексами, аналогично тому, что наблюдалось в случае медленных электронов, хотя уже Томсоном¹⁰⁸ указывалось, что некоторые из этих отражений могут вызываться линиями Кикучи. Однако многие из отражений в ранних картинах такого типа, полученных с быстрыми электронами, оказалось возможным приписать и известного рода загрязнениям. Так например, самое внутреннее кольцо, иногда наблюдавшееся на картинах от пленок окиси цинка на просвечивание, приписывается теперь загрязнению, возможно силикату цинка, которым обычно бывает богата поверхностная пленка окиси на расплавленном металле¹⁰⁹.

Картины с резкими пятнами или кольцами, которые различными авторами¹¹⁰ приписывались раньше кристаллической структуре целлюлозы и ее производных, как оказалось впоследствии¹¹¹, принадлежат загрязнениям углеводородами и жирами, на счет которых часто удаётся отнести также и „экстра“-кольца на картинах от тонких металлических пленок. Эта система колец является весьма характерной и лишь очень мало меняется с длиной цепи углеводородов или их производных, как, например, кислоты, алкоголи и эфиры. Таким путем картину от „жиров“ всегда легко узнать, а также всегда можно исключить, стараясь промывать образец подходящим растворителем. Другая группа „экстра“-колец, появляющихся на картинах от металлов¹¹² и особенно чувствительных к нагреванию, приписывается теперь¹¹² амальгамам, которые, как оказывается, имеют самое разнообразное и сложное строение.

Другая группа „экстра“-колец, связанная с характерной, системной полос, как показали Финч, Кворрель и Вильман¹¹⁰, является преимущественно на картинах от гранецентрированных кубических металлов и связана с нормальными кольцами, характеристичными для металла. Кворрель¹¹³ приписывает эти кольца гексагональной с плотной упаковкой модификации металла, возникающей на первых стадиях осаждения, как электролитического, так и из пара, вслед за чем вместе с ростом толщины пленки происходит постепенное изменение через промежуточные ромбоэдрические структуры в нормальную кубическую форму, причем за счет перехода из одной структуры в другую и происходит появление системы полос. Между прочим, Кворрелю удалось получить электроосаждением тонкую пленку серебра, которая обнаружила картину, характерную для гексагонального с плотной упаковкой металла с размерами решетки, согласными с атомным диаметром серебра. В случае золота, никеля и кобальта такие картины получились лишь вместе с картиной от нормальной кубической формы. В связи

с этим мы можем отметить, что аналогично описанной раньше при помощи рентгеновских лучей гексагональной форме кобальта была обнаружена на тонких пленках никеля, полученных катодным распылением, гексагональная его модификация с плотной упаковкой.

Очень важным классом „экстра“-диффракции является диффракция „запрещенного“ типа, которая, согласно кинематической теории, нормально должна была бы погашаться вследствие ограничений, связанных со структурным фактором, и которая все же появляется благодаря сильному динамическому взаимодействию электронных волн внутри кристалла. Образование этих „запрещенных“ отражений можно себе нарисовать на основе предположения, что каждый луч, соответствующий пятну на картине от монокристалла, как на рис. 5, действует как новый первичный луч и вновь претерпевает диффракцию в кристалле. Если первый диффрагированный луч имеет индексы Лауэ hkl , то точка $[[hkl]]$ обратной решетки будет лежать на эвальдовской сфере отражения; последняя будет также сферой отражения и для вторичной диффракции этого луча hkl . Поэтому, если кристалл не является исключительно малым, то вновь диффрагированный луч будет давать начало только тем дальнейшим диффрагированным лучам, которые соответствуют точкам, лежащим на этой сфере, т. е. в этом процессе могут появляться диффрагированные лучи только с целыми индексами, хотя некоторые из них могут по своему положению соответствовать диффрагированным лучам, запрещенным в силу структурного фактора. Если диффрагированный луч hkl , т. е. луч, „отраженный“ от плоскости (hkl) , вновь отражается плоскостью $(h_1k_1l_1)$, то результирующий луч будет, очевидно, иметь индексы $h+h_1$, $k+k_1$, $l+l_1$. Такой эффект наблюдался Рэтером¹¹⁴ при отражении от кристалла пирита. Кроме создания „запрещенных“ отражений, многократное рассеяние стремится сглаживать интенсивность пятен на картине, а ширина круглых зон Лауэ становится больше, чем вычисленная при допущении простого рассеяния кристаллом известной толщины, что было экспериментальным путем показано Кирхнером¹¹⁰ и Дэрбишайром¹¹⁵. Отчетливые „запрещенные“ отражения получались также Финчем и Вильманом¹¹⁶ на точечных снимках от графита, молибденита и слюды.

Большой интерес представляют картины на просвечивание, полученные Лассеном и Бриком¹¹⁷ от серебряных пленок, выращенных на плоскостях раскола нагретых кристаллов каменной соли. Картины эти содержат отражения, которым нельзя приписать целые индексы, хотя они, очевидно, и принадлежат нормальной структуре серебра. При помощи картин на отражение эти авторы нашли, что своей ориентацией серебро приспособляется к ориентации каменной соли, несмотря на различие между константами их решеток (4,08 и 5,63 Å) и на различное расположение атомов в плоскостях соприкосновения. Нам удалось наблюдать недавно аналогичную ориентацию и сходный тип картины не только на нагретой каменной соли, но также и плоскостях раскола бромистого

калия (рис. 25), хотя в этом последнем случае различия в размерах решеток были даже больше, чем между каменной солью и серебром. Полосы, лежащие вдоль двух главных рядов пятен и проходящие через дифракционные пятна 200, дают заметную область широких полос в случае поликристаллического образца, как это удалось наблюдать нам ранее у различных электроосажденных металлов, особенно на картинах от пленок серебра, электроосажденных на кадмии. Нами уже давно было замечено, что при большой величине кристаллов, когда на пути луча их находится ограниченное количество, полосы обнаруживают крестообразное линейчатое строение, причем сильные пятна получаются там, где линии пересекаются с нормальным положением колец. Это обстоятельство, а также появление аналогичных, хотя и более тонких, полос на картинах от кобальта, электроосажденного на тонкой медной фольге, заставляет думать, что образование сильных полос в этих случаях, по крайней мере отчасти, идет за счет дифракционных полос, связанных с картиной аномального типа, полученной Лассеном и теоретически разбиравшейся Лауэ¹¹⁸.

Кирхнер и Лассен¹¹⁹ показали, что аномальные дифракционные пятна появляются на картинах, получающихся при отражении от слоев серебра, осажденных на плоскость раскола каменной соли и имеющих толщину около 300 Å, в то время как в случае пленок толщиной около 1000 Å получается картина с пятнами нормального типа вместе с диффузными линиями Кикучи. Положение пятен на картинах оказалось в согласии с представлением, что кристаллы серебра связаны плоскостями октаэдров, из-за чего и возникает дифракционная картина двумерного типа, выражающаяся в обратной решетке линиями решетки, параллельными диагоналям телесноцентрированной кубической ячейки обратной решетки. Картины, аналогичные лассеновской картине от серебра, наблюдал также Брик¹¹⁷ при просвечивании конденсированных на нагретых плоскостях раскола каменной соли Ag, Al, Au, Cu, Co, Ni, Pd, Cr и Fe.

Лауэ¹¹⁸ занимался исследованием формы „областей интенсивности“ вокруг точек обратной решетки, когда интенсивность дифракции в любом направлении с индексами hkl представлена как функция координат точки $[[hkl]]$ в обратной решетке. Он нашел, что эти точки окружены одинаковыми „областями интенсивности“, в которых функция интенсивности больше нуля, и что формы этих областей почти вполне определяются внешней формой кристалла и являются центрально-симметричными по отношению к точкам решетки, причем увеличение кристалла в p раз в направлении нормали к плоскости (hkl) уменьшает величину области интенсивности в обратной решетке в $\frac{1}{p}$ раз в направлении $[hkl]$ обратной решетки. Следовательно, если кристалл представляет собой плоский диск, то область интенсивности расширяется в направлении, перпендикулярном диску. Согласно Лауэ, предположение Кирхнера и Лассена об октаэдрической форме кристаллов серебра в их пленках

и их построение пятен при помощи обратной решетки являются правильными, причем нет необходимости принимать, что октаэдрические плоскости оказывают двухмерное действие. Форма областей интенсивности в обратной решетке для октаэдрического кристалла вычислялась Лауэ и Риве¹¹⁸. Картины от никеля и кобальта, полученные Кохрэйном¹²⁰ и обнаруживающие расщепление пятен на „спутники“, также были сведены Лауэ к развитию пограничной плоскости (111).

В частном случае, когда кристалл имеет форму очень тонкого слоя большой площади, диффракционная картина приближается к картине от чистой двухмерной решетки. Последняя должна при любой ориентации давать диффракционные лучи hk с непрерывно меняющимися с наклоном луча положениями, как это следует из пересечения сферы Эвальда со сплошными линиями обратной решетки. Естественно, что положения диффракционных лучей от такой решетки должны соответствовать совершенно неограниченному ряду значений индекса l . И действительно, Финчу и Вильману¹¹⁶ удалось получить картины такого типа от графита, молибдена, слюды и иодистого кадмия, которые все дают сплошные диффракционные полосы в случае изогнутого или вращающегося во время экспозиции пластинки кристалла (рис. 26). Такие двухмерные полосы наблюдались нами также и на картинах от очень тонких органических кристаллов.

Кристаллы, легко раскалываемые на тончайшие слои, как, например, слюда, если они взяты в виде порошка, дают картину (рис. 27), состоящую из круговых полос, размытых вследствие указанного двухмерного эффекта в сторону возрастания углов и имеющих резкие внутренние границы, соответствующие отражениям $hk0$ ¹²¹. Поэтому значительная часть кристаллических листочков у таких образцов должна быть крайне тонкой. Аналогичные полосы получались Бюргерсом¹²² от сильно протравленных тонких слоев сплава железа с никелем, Кирхнером¹¹⁰ — от иодистого кадмия, а Финчем и Вильманом¹¹⁶ было показано, что такие картины от порошков псевдодвухмерных кристаллов могут получаться в случае их толщины менее 50 Å.

По вычислениям Лауэ¹¹⁸ интенсивность волн, рассеиваемых порошком, состоящим из беспорядочно расположенных двухмерных решеток, может быть выражена так:

$$I_{hk} = \frac{C}{\sin \frac{\chi}{2} \left(\sin^2 \frac{\chi}{2} - \sin^2 \frac{\chi_0}{2} \right)^{\frac{1}{2}}}, \quad (1)$$

где C — постоянная, χ — угол отклонения от направления первичного луча, а χ_0 — угол, определяемый уравнением

$$2 \sin \frac{\chi_0}{2} = \lambda |ha^* + kb^*|, \quad (2)$$

где a^* и b^* — оси обратной решетки, получающиеся из осей a и b двумерной решетки с любой другой произвольной, но для удобства обычно перпендикулярной, осью. Для малых углов рассеивания вместо (1) имеем

$$I_{hk} = \frac{C}{R^2 (R^2 - R_0^2)^{\frac{1}{2}}}, \quad (3)$$

где I_{hk} — интенсивность дифракционной полосы в конце радиуса R , а R_0 — радиус кольца $hk0$, соответствующего трехмерной решетке. И действительно, радиальное распределение интенсивностей в картине с кольцами от гексагональных двумерных решеток оказывается здесь сходным с распределением интенсивностей, наблюдавшимся Штейнхейлем¹²¹, причем резкие края полос оказались в соответствии с положением отражений $hk0$ в случае нормальной трехмерной решетки. Тренделенбург с сотрудниками¹²² нашли, что на картинах от порошков кристаллов с единственным хорошо развитым направлением спайности, как, например, от графита, каолина и т. д., диффракция от этой плоскости обычно бывает слабой или отсутствует совсем, хотя в случае кальцита соответствующая диффракция имеет почти ожидаемую интенсивность. Очевидно, что листочки слоистых кристаллов имеют настолько большие размеры в направлениях, параллельных плоскости спайности, что когерентная диффракция вряд ли возможна, за исключением диффракции при взаимодействии с этими гранями при их расположении почти параллельно лучу, когда, однако, даже низшие порядки стремятся исчезнуть вследствие преломления.

Финчем и Вильманом¹¹⁶ было замечено, что на картинах от поликристаллических образцов графита полоса и система колец за кольцом 100 может быть разрешена в группу из четырех хорошо заметных колец, из которых самое внутреннее и третье соответствуют нормальной диффракции от 100 и 101. Оказалось, что эти четыре кольца являются свойственными картинам от всех порошков графита, независимо от их происхождения, и что загрязнения здесь поэтому не при чем. Поскольку радиусы этих колец и распределение дуг в случае ориентированных образцов близко соответствуют диффракции от плоскостей с дробными индексами $10\frac{1}{2}$ и $10\frac{4}{3}$, то пришлось провести исследование картин, полученных на отражение и на просвечивание от монокристаллов графита, причем было получено полное согласие со структурными исследованиями графита при помощи рентгеновских лучей. Разгадке способствовало открытие сплошных дифракционных полос в сложной картине с пятнами, полученной от тонких искривленных листочков, а также промежуточных точек, радиальные расстояния которых от неотклоненного пятна соответствуют дробным индексам или целым индексам, запрещенным структурным фактором. Финчем и Вильманом было показано, что это явление ограничивается крайне

тонкими листочками (меньше 50 \AA), и эффект этот они приписали ограничению решетки в направлении оси c , в результате чего в группах параллельных сетчатых плоскостей число содержащихся атомов становится неодинаковым, из-за чего эффективная периодичность, или период повторяемости, этих плоскостей становится кратной по отношению к соответствующей величине в бесконечной решетке; отсюда и возникают диффракции „дробных порядков“. Аналогичные картины с запрещенными отражениями удалось получить также и от листочков молибденита. Недавно Томсоном¹²⁴ было предложено другое объяснение наблюдающемуся явлению, причиной которого могут считаться вспомогательные максимумы интерференционной функции, причем применительно к случаю графита и молибденита оно дает удовлетворительное согласие с опытом как в смысле положения, так и в смысле интенсивности наблюдающихся аномальных диффракционных явлений.

VI. Оценка величины кристаллов

Резкость электронограмм обычно не зависит от толщины кристалла. Действительно, для линейной решетки длины T , параллельной лучу, половинная ширина B определяется как угловое расстояние между двумя точками на диффракционном максимуме с интенсивностями, равными половине интенсивности между ними, и для очень малых значений T дается уравнением

$$B = \left(\frac{2,8\lambda}{\pi T} \right)^{\frac{1}{2}} = 0,944 \left(\frac{\lambda}{T} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (1)$$

Так как T ограничено глубиной когерентного проникновения электронов, примерно 150 \AA , то B имеет минимум $1,7 \cdot 10^2$ радианов ($\lambda = 0,05 \text{ \AA}$), что соответствует ширине $8,5 \text{ мм}$ при длине камеры 50 см . Такая разрешающая сила является незначительной по сравнению с разрешающей силой даже гораздо более короткой решетки, расположенной нормально к лучу. Следовательно, при рассмотрении влияния величины кристаллов на размывание электронограмм от порошков мы можем ограничиться рассмотрением атомных рядов с очень крутым наклоном к лучу.

Для линейной решетки длины T , нормальной к лучу, интенсивность I в точке, расположенной на угловом расстоянии ε от максимума интенсивности I_{\max} , для малых углов диффракции будет приблизительно

$$\frac{I}{I_{\max}} = \frac{\sin^2 \varphi}{\varphi^2},$$

где $\varphi = \pi T \varepsilon \frac{1}{\lambda}$. Если $\frac{I}{I_{\max}} = \frac{1}{2}$, то $\varphi = 1,40$ радиан, а $\varepsilon = 0,445 \frac{\lambda}{T}$. Отсюда для половинной ширины $B = 2\varepsilon$ мы получаем

$$B = 0,89 \frac{\lambda}{T} \text{ радианов.} \quad (2)$$

Это уравнение действительно также и для ряда линейных решеток¹²⁵ и поэтому может применяться для вычисления из половинной ширины дифракционных максимумов hkl длины кристалла в направлении, нормальном к плоскостям (hkl) , если только нормальное к электронному лучу сечение кристалла представляет собой прямоугольник с одной стороной в плоскости (hkl) или, в общем случае, параллелограмм, одна сторона которого нормальна к плоскостям (hkl) .

Аналогичным методом можно пользоваться и для получения приближенного решения в случае дифракционного кольца, соответствующего беспорядочному расположению двумерных кристаллов. Полагая, что каждая двумерная решетка представляет собой параллелограмм со сторонами T_a и T_b и с углом α между ними и принимая за трансляции решетки длины a и b вдоль сторон параллелограмма, имеем приближенно

$$\frac{T_a \cos^2 \omega_a + T_b \cos^2 \omega_b}{\cos^2 (\omega_a - \psi_a)} = 1,59 \frac{\lambda^2}{B^2}, \quad (3)$$

где

$$\operatorname{tg} \omega_a = T_a \left(\frac{1}{T_b \sin \alpha} - \frac{1}{T_a \sin \alpha} \right),$$

а

$$\operatorname{tg} \psi_a = \left(\frac{ak}{bh} - \cos \alpha \right) \frac{1}{\sin \alpha},$$

и аналогичное выражение для ω_b .

Для прямоугольной двумерной решетки отсюда имеем

$$\frac{bh}{T_a} + \frac{ak}{T_b} = \frac{1,12B}{\lambda} (a^2 k^2 + b^2 \lambda^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

каковое уравнение эквивалентно (2) при $k=0$.

Для гексагональной двумерной решетки при $a=b$ и $T_a = T_b = T$

$$T = \frac{1,54\lambda}{B} \frac{h+k}{(h^2 + hk + k^2)^{\frac{1}{2}}}. \quad (5)$$

Если h дифракционных максимумов с одинаковой интенсивностью и с половинной шириной B_1, B_2, \dots, B_n совпадают, то

$$B = \frac{\frac{1}{n^{\frac{1}{2}}}}{\left(\frac{1}{B_1^2} + \frac{1}{B_2^2} + \dots + \frac{1}{B_n^2} \right)^{\frac{1}{2}}}. \quad (6)$$

Шерреровское вычисление разрывающей силы для кристалла кубической системы и формы дает

$$B = 2 \left(\ln \frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\lambda}{T} \cdot \frac{1}{\cos 2\theta} = \frac{0,94 \lambda}{T \cos 2\theta}. \quad (7)$$

Общее решение, требующее интегрирования интерференционных функций, которые заменяют точки обратной решетки для конечных кристаллов, было выведено Лауэ для параллелепipedальных кристаллов. Если оси кристалла принять параллельными ребрам параллелепипеда, то

$$B = \frac{3,6\pi}{\cos 2\theta} \frac{1}{2k} \left\{ \sum \left(\frac{\mathbf{a}^* \mathbf{G}}{M_1} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

где

$$\mathbf{G} = \frac{\sum h\mathbf{a}^*}{|\sum h\mathbf{a}^*|} \quad \text{и} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda},$$

а M_1 — число точек решетки вдоль оси a . Для орторомбической решетки имеем

$$B = \frac{0,9 \lambda}{\cos 2\theta} \left\{ \frac{\sum \left(\frac{h}{M_1 a} \right)^2}{\sum \left(\frac{h}{a} \right)^2} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

что в случае прямоугольной двумерной решетки дает

$$\frac{h^2}{T a^2} + \frac{k^2}{T b^2} = \frac{1,23 E^2}{\lambda^2} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \right). \quad (10)$$

Бриль¹²⁶ применил метод Лауэ к случаю электронной дифракции и получил при этом уравнение

$$B = \frac{0,525}{\omega} \cdot \lambda \cdot \left\{ \sum \left(\frac{\mathbf{a}^* \mathbf{G}}{M_1} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Так как, однако, константа ω должна быть принята равной 0,55, как и для рентгеновских лучей, уравнение Брилля не представляет никаких преимуществ перед уравнением Лауэ.

Опыт показывает, что даже при бесконечной величине кристаллов дифракция имеет конечную угловую ширину b , т. е. является константой аппарата. Поэтому, если наблюдаемая половинная ши-

рина диффракционного максимума от данного кристалла равна B' , то обычно принимают, что

$$B = B' - b, \quad (11)$$

Однако, Томсон, Стюарт и Мюрисон¹²⁷ предложили соотношение

$$B^2 = (B')^2 - b^2, \quad (12)$$

которое приходится теоретически предпочитать, если края диффракционного максимума являются нерезкими.

Кроме ограниченной разрешающей способности, на расширении кольца могут сказаться и другие факторы. Поэтому приходится считаться, например, с односторонним расширением, пропорциональным диаметру кольца. Согласно Инфельду и Шобицу¹²⁸ ширина кольца убывает с возрастанием ускоряющего напряжения, хотя Кирхнеру не удалось подтвердить этого. Кроме этого, возможно, что полихроматизм луча также может вызывать расширение кольца, пропорциональное диаметру кольца.

В нижеследующей табл. 3 приведены некоторые величины T , вычисленные по уравнению (2), из половинной ширины диффракционного кольца для линейной решетки, в предположении длины камеры 50 см и длины волны

0,05 Å. Такая таблица вполне годится для многих целей. Полезно при этом помнить, что отношение диаметра кольца к общей его ширине равно числу плоскостей в каждом кристалле, принимающих участие в диффракции. Главная экспериментальная трудность лежит в измерении константы аппарата b , так как она может быть различной в зависимости от того, какая часть электронного луча выпадает из-за толстых частей образца или проходит че-

ТАБЛИЦА 3

Половинная ширина в мм	T в Å
0,05	440
0,1	220
0,15	150
0,2	110
0,3	75
0,4	55
0,5	44
0,7	31
1,0	22
2,0	11
5,0	4

рез промежутки между кристаллами без диффракции.

Значение ширины колец в случае картин на отражение заслуживает специального рассмотрения. Случай протравленных монокристаллов мы здесь рассматривать не будем и сошлемся лишь на соответствующую литературу¹²⁹. Что касается поликристаллических образцов, то укажем, что ширина кольца дает длину той части выступов поверхности, которые имеют толщину менее 150 Å. Поэтому в случае конических выступов разрешающая способность зависит от угла конуса и не может дать никакого указания на истинную

величину зерна. Так например, большие вытянутые кристаллы могут дать широкие отражения, если поверхностные пики являются тупыми. Кроме того, когда угол конуса приближается к 180° , могут происходить эффекты преломления, которые вызывают расширение внутренних колец, как это видно, например, на рис. 22. Несмотря на значительную ширину таких отражений, истинная величина кристаллов может быть большой.

Приходится, таким образом, признать, что в случае картин на отражение при определениях величин частиц можно получить лишь минимальное их значение и что даже в случае образцов на просвечивание результаты связаны с разнообразными ошибками и могут рассматриваться лишь как весьма приближенные и то лишь для достаточно тонких кристаллов, чтобы они могли пропускать электроны. Следует также помнить, что в случае чистых картин, свободных от фона и не обнаруживающих никакой ориентации, размеры диффрагирующих кристаллов не могут быть больше 150 \AA в направлении луча и что наличие очень резких колец указывает только на то, что кристаллы по своей форме являются пластинчатыми или игольчатыми. Следовательно, указанные методы можно применять для получения приближенных значений величин кристаллов; об абсолютных же величинах приходится говорить лишь с крайней осторожностью, в особенности в случае кристаллов размерами больше 100 \AA .

VII. Влияние величины кристаллов на размеры решетки

В своем методе измерения констант решеток методом последовательной съемки двух различных картин на одной фотопластинке Финч и Кворрель¹³⁰ предлагали в качестве стандартного вещества брать окись цинка. Однако, определяя по ней константу решетки золота, Финч и Вильман¹³¹ нашли серьезное разногласие между электронографическими и рентгенографическими величинами, а Косслетт¹³² наблюдал, что эти различия не являются постоянными, а зависят от возраста образца. Целым рядом других авторов¹³³ сообщалось о наличии таких аномалий и в случае других веществ. Финч¹³⁴ полагает, что такие аномальные размеры решеток могут получаться за счет величины кристаллов в согласии с теорией Леннард-Джонса¹³⁵, которая предсказывает сжатие или расширение решетки в случае очень малых кристаллов ионных или гомополярных соединений с уменьшением величины кристаллов.

В связи с этим Финч и Фордгэм¹³⁶ сообщают об определении методом электронной диффракции констант решеток малых кристаллов золота, галоидных солей лития, натрия и калия по отношению к расстоянию $C-C$ в гексагональном графитовом слое (рис. 28). Константы решетки графита по отношению к $a_{Au} = 4,070 \text{ \AA}$ оказались $a = 2,458 \text{ \AA}$; $c = 6,701 \text{ \AA}$, а $\frac{c}{a} = 2,726$ ¹³⁷.

Исходя из природы кристаллической формы и межуатомной связи в гексагональных слоях, расстояние С—С может быть принято независимым от величины кристалла, что и подтверждается современными рентгенографическими определениями^{1,8} константы решетки графита $a = 2,456_3 \text{ \AA}$; $c = 6,695_6 \text{ \AA}$; $\frac{c}{a} = 2,726$, находящиеся в согласии с вышеприведенными данными. Отсюда следует, что электронографическая константа решетки золота также находится в согласии с рентгенографическим ее значением. Таким образом золото, так же как и графит, может применяться как стандартное вещество в электронной дифракции. Однако в случае галоидных солей щелочных металлов были обнаружены иногда значительные различия между электронографическими и рентгенографическими данными (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Вещество	a по электронной дифракции	Избыток по отношению к рентгенографическим величинам
LiF	4,024	(0,004)
LiCl	5,132	—0,011
LiBr	5,491	(0,002)
LiI	6,014	0,014
NaF	4,437	0,018
NaCl	5,664	0,036
NaBr	5,978	(0,004)
N·J	6,464	(0,002)
KF	5,352	—
KCl	6,314	0,037
KBr	6,625	0,039
KJ	7,072	0,020
Au	4,067	(—0,003)
ZnO	$a = 3,258$	0,015
	$c = 5,239$	0,044

Разницу в скобках приходится считать незначительной. Таким образом, если не считать одного возможного исключения с LiCl, во всех этих случаях константы решеток, полученные электронным и рентгеновским методами, не сходятся друг с другом, причем в противоположность предсказанию Леннарда-Джонса разница указывает на расширение решетки в случае малых кристаллов. Такое расширение наблюдается у шести галоидных солей щелочных

металлов и достигает в некоторых случаях величины 0,6%, что теоретически объяснить пока не удалось.

VIII. Структура металлических пленок и поверхностей

Способ приготовления металлических пленок может оказывать глубокое влияние как на величину, так и на расположение кристаллов. В кованных или прокатанных пленках кристаллы, вообще говоря, более или менее сильно ориентированы, причем в случае кубических гранцентрированных металлов плоскость (100) располагается параллельно поверхности, и, кроме того, существует второе направление ориентации, назначение которого состоит в создании сопротивления разрыву отдельных кристаллов. В частности прокатанный вольфрам¹³⁹ ориентируется плоскостями (100) парал-

тельно поверхности, а плоскости (110) ориентируются вдоль направления проеяжки.

Для объяснения необыкновенно широких рентгеновских отражений в случае холоднообработанных металлов иногда считают причиной искажение решетки, но в случае кованных листочков такого эффекта при помощи дифракции электронов не наблюдалось; в этом отношении заслуживает внимания постоянство размеров решетки золота в тонких пленках, полученных как путем электроосаждения, так и путем конденсации иликовки¹³⁶.

В случае металлических пленок, полученных путем конденсации, из пара, природа и температура подложки, как правило, оказывают сильнейшее влияние как на величину кристаллов, так и на их ориентацию. На холодной неактивной подложке, вроде целлюлозы полированного плавленного кварца или стекла, величина кристаллов, вообще говоря, бывает мала, а ориентация слабо выражена или отсутствует совсем. Но если во время конденсации подложка сохраняет подходящую температуру, то могут иметь место самые разнообразные случаи ориентации, несомненно, вследствие повышенной подвижности конденсирующихся атомов и свежее образованных кристаллов на поверхности. Направление оси ориентации в этих конденсированных пленках, вообще говоря, указывает на местонахождение источника паров, если, конечно, испарение производилось в хорошем вакууме¹⁴⁰. Если подходящим образом нагреваемая подложка является активной, вроде, например, плоскости раскола кристалла каменной соли, то получаются металлические пленки, дающие типичные двухмерные картины¹¹⁷. Представляется невероятным, чтобы такие пленки были настоящими монокристаллами, поскольку металлические пленки в своей ориентации приспособляются к структуре каменной соли, и поскольку обе они имеют весьма различные размеры решетки, кажется более вероятным, что пленка является мозаичной. Правда, Кирхнеру и Лассену¹¹⁹ удалось получить линии Кикучи при отражении от пленок серебра, полученных таким способом; этот факт скорее указывает на точность выравнивания мозаичных кристаллов.

Металл, конденсированный из пара, в очень тонких слоях может не только приспособляться к величине и ориентации кристаллов подложки, но может также образовывать и псевдоморфные кристаллы. Например, конденсированный на платине алюминий кристаллизуется в тетрагональной системе с размерами, свойственными платине, но ось *c* остается такой же, как и в случае обычного алюминия¹⁴¹. Аналогичное явление наблюдалось также и в случае никеля, электроосажденного на монокристалле меди¹²⁰.

Металлические пленки, полученные путем катодного распыления, аналогично пленкам, конденсированным из паров, так же всегда оказываются кристаллическими. Если подложка специально охлаждается, то кристаллы, вообще говоря, располагаются беспорядочным образом. В случае платины оказывается, что ее пленки, полученные при таком охлаждении, обладают высокой каталитической активностью, между тем как пленки, полученные при высокой тем-

пературе подложки, являются инертными. Пленки, полученные катодным распылением от золотой и платиновой проволок, скрученных вместе, состоят из смеси кристаллов обоих этих металлов, и никаких признаков сплавов не обнаруживается¹⁴². Это свидетельствует о том, что при таком образовании пленок атомы данного металла стремятся сильнее притягиваться ядрами того же металла. Газ в разрядном пространстве оказывает глубокое влияние на природу образующихся при катодном распылении пленок. Финч с сотрудниками^{103, 142} нашли, что платина, палладий, золото, серебро, медь и никель, распыленные в очищенном аргоне, все обнаруживают нормальную структуру с ориентацией или без нее в зависимости от температуры принимающей поверхности, причем ни в одном случае не удавалось наблюдать никаких признаков образования соединений. Однако, когда платиновая пленка нагревалась затем в дифракционной камере излучением от раскаленной платиновой нити, дифракционная картина сначала становилась поблеклой, но потом, если температура нити была достаточно высока, снова становилась видимой. Получавшаяся пленка бывала иногда настолько толста, что обнаруживала интерференционные цвета, даже если начальная пленка была очень тонкой. Поэтому вторичное появление дифракционной картины можно приписать платине, конденсированной благодаря испарению нити. Представляется, что ухудшение дифракционной картины происходило благодаря оседанию кристаллических пиков на поверхности, вероятно, вследствие выделения абсорбированного газа. Подтверждается это тем фактом, что такие осевшие пленки после удаления их с подложки при помощи слабой соляной кислоты, при съемке их на просвечивание, давали резкие кристаллические картины.

Трий и Гирш¹⁴⁴ показали, что ориентация кристаллов в золотом листочке сильно возмущается при нагревании в вакууме между 350 и 500°, причем возникает гексагональная модификация, исчезающая опять при 600°. С другой стороны, Престон и Беркумшау¹⁴⁵ не получили никакого возрастания в величине кристаллов при нагревании золота в вакууме или инертных газах, а Финч и Фордгэм¹⁴² подтвердили это для палладия и платины. Но пленки золота, содержащие следы ртути, всегда давали картину, свойственную амальгаме золота, при нагревании выше 550°. Эйлер, Финч и Фордгэм¹⁴⁶ нашли, что пленки золота, серебра, меди и платины, находившиеся под действием ртути, имеют структуры, сильно меняющиеся со степенью амальгамирования. Тепловая обработка неизменно приводит к одной и той же кристаллической амальгаме. Аналогичные картины от амальгам были получены Престоном и Беркумшау¹⁴⁵.

Томсоном¹⁴⁷ было показано, что серебро, электроосажденное на протравленный монокристалл меди, сильно приспособляется в своей ориентации к этому кристаллу. Далее, Финч и Сан¹⁴⁸ нашли, что состав ванны, а также температура и плотность тока являются главными факторами, определяющими природу ориентации в случае металлов, электроосаждаемых на инертную подложку, вроде полированной поверхности металла, но что и кристаллическая под-

ложка во многих случаях оказывает глубокое влияние как на величину кристаллов, так и на их ориентацию в начальных стадиях осаждения, хотя в дальнейшем этот эффект ослабляется с увеличением толщины осадка, пока, наконец, ориентация и величина кристаллов не станут типичными для данного состава ванны и концентрации электролита. Для хорошего качества приставания способность осажденных кристаллов приспособляться к величине и ориентации кристаллов подложки, по крайней мере в начальных стадиях осаждения, является условиями *sine qua non*. Финч и Сан нашли также, что железо, электроосажденное на золото, обнаруживает исключительно хорошую приставаемость и приписывают это особенностям ориентации телесно-центрированной структуры, какой обладает железо, на гранецентрированном кубическом металле, золоте. Они нашли, что хотя кристаллы подложки и кристаллы осадка продолжают обладать в общем одной свободой ориентации, обнаруживая контакт между одними гранями куба, другие грани куба, нормальные к поверхности образца, не параллельны, а наклонены друг к другу на 45° , так что параллельными друг другу являются соответственно плоскости (110) и (100) подложки и осадка. Это влияние подложки на приспособляемость к ней осадка, повидимому, связано со стремлением к максимально возможному свободному от напряжений расположению на границе подложка — осадок. Судя по диффракционной картине на просвечивание от такой сложной пленки, где кольцо 123 железа получается свободным от кольца золота, приходится заключить, что грани куба кристаллов железа тесно совпадают с гранями кристаллов золота, когда атомы по вершинам кубов железа делят пополам ребра кубов золота. Очевидно, что когда одно общее направление ориентации, а именно (100), уже дано, то никакое другое расположение не может позволить обеим структурам приспособиться друг к другу более тесно без искажения. Можно, следовательно, считать, что в данном случае расположение субстрата и осадка является наиболее свободным от натяжений.

Финчу и Сану¹⁴⁸ не удалось наблюдать никаких признаков образования сплавов при электроосаждении даже в нескольких первых слоях атомов. С другой стороны, они нашли, что химическое вытеснение в растворе одного металла другим всегда приводило к возникновению сплавов. Так например, платина, замещенная медью или серебром, дает пленки сплавов, структура которых, хотя и остается гранецентрированной кубической, имеет размеры решетки, промежуточные для обоих чистых металлов.

В недавней своей микрофотографической и электронографической работе Финч и Вильямс¹⁴⁹ указали на ненадежность микроскопических данных относительно структуры таких осадков. Так например, согласно микроскопическим данным выходит, что никель, осажденный на большие кристаллы меди, также состоит из больших кристаллов, вырастающих столбиками на медной подложке, а метод электронной диффракции показал, что в действительности никель образуется в виде малых кристаллов, заключенных в сетку

из границ псевдомонокристалла, причем ориентация их зависит только от условий осаждения.

IX. СТРУКТУРА ПОЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Одной из областей, где электронография применяется с большим успехом, является область изучения природы и структурных изменений, происходящих при механической обработке поверхностей. На основании микрофотографических данных Бейлби¹⁵⁰ пришел к заключению, что полированная поверхность получается в результате настоящего перетекания вещества, благодаря чему поверхность с течением времени становится покрытой аморфным слоем, а не в результате обламывания и сглаживания поверхностных выступов. Впервые электронографическим изучением полированной поверхности стал заниматься Томсон¹⁵¹. Однако только Френчу¹⁵² удалось показать, что при отражении электронного луча от полированной поверхности получается картина, состоящая из размытых колец и аналогичная картине от жидких металлов, каковой факт и пришлось считать подтверждением предположения об аморфности этой поверхности. Против такого объяснения были сделаны возражения Кирхнером¹⁵³, который нашел, что тонкие пленки металлов, полученные с таким расчетом, чтобы высота кристаллических пиков на их поверхности была сильно уменьшена, дают диффузные картины, неотличимые от картин полированного слоя, хотя испытание таких пленок на просвечивание и показывает, что они в действительности являются кристаллическими. Поэтому Кирхнер считает, что диффузные картины при полировке получаются за счет малой разрешающей силы поверхностных кристаллов, у которых процессом полировки стертые выступавшие на поверхности пики, и для электронного луча доступна только небольшая глубина слоя. Сама же полированная поверхность остается, таким образом, кристаллической. Трудность решения этого вопроса заключается в том, что вследствие гладкости поверхности и простирающейся отсюда размытости колец не представляется возможным установить влияние внутреннего потенциала и преломления луча. К таким же неопределенным результатам привели и опыты с измерением толщины полированного слоя путем постепенного его стравливания¹⁵⁴.

В настоящее время можно считать твердо установленными еще следующие данные: а) аморфные поверхности веществ, вроде стекла, кремнезема и ртути, б) полированные металлические поверхности и с) некоторые кристаллические металлические поверхности, — все они дают упомянутые диффузные картины. Последний факт противоречит томсоновскому объяснению, но первый факт противоречит объяснению Кирхнера. Поэтому приходится считать, что природа полированной поверхности металлов остается пока неразгаданной.

Нельзя, однако, не упомянуть здесь о тех новых фактах, которые проливают свет на этот вопрос. Финч с сотрудниками¹⁵⁵

показали, что полированная поверхность металлов обнаруживает свойство, характерное для жидкости, растворять до насыщения кристаллы другого металла при комнатной температуре, чего не наблюдается в случае кристаллических поверхностей. Этот факт приходится считать новым доказательством того, что полированная поверхность металлов является аморфной, т. е. стеклообразной. Другое доказательство, что материал при полировке становится аморфным, было дано Бауденом и Ридлером¹⁵⁶, показавшими, что средняя температура полированного слоя во время его образования быстро возрастает до точки плавления металла и не зависит от дальнейшего возрастания нажима при полировочном действии. Если этот результат рассматривать в сочетании с обнаруженным Бейлби поверхностным перетеканием, в особенности с появлением вновь после протравливания тех царапин, которые исчезали при полировке, то он говорит о том, что перетекание, имеющее место при полировке, должно быть связано скорее с ожигением материала, т. е. с переходом его в аморфное состояние, чем с переносом кристаллических обломков.

Финчем, Кворрелом и Вильманом⁷⁹ было показано, что полированная от-руки поверхность стали после легкого проведения по ней тонкой наждачной бумагой, дает картину α -железа с резкими кольцами и что для получения такого же эффекта в случае поверхности такой же стали в цилиндре двигателя внутреннего сгорания, сильно отполированной вследствие продолжительной работы машины, требуется продолжительная шлифовка. Этот факт говорит о том, что толщина слоя Бейлби возрастает с возрастанием силы и продолжительности полировки и находится в противоречии с кирхнеровской точкой зрения, согласно которой для получения резкой картины от кристаллов легкой шлифовкой можно было бы ограничиться в обоих случаях.

В свете этих фактов и рассуждений можно сделать заключение, что металлический слой Бейлби является аморфным и образуется путем поверхностного перетекания аморфного, вязкого или жидкого материала, получающегося под действием полировки. Кроме того, доказательством аморфности этого слоя приходится считать и наличие на электронограммах размытых колец от поверхностей механически отработанных, т. е. полированных различными способами и кованных, металлов¹⁵⁷.

Теперь хорошо известно, что естественные грани и плоскости раскола монокристаллов дают при отражении характерные картины с линиями Кикучи, хотя такие поверхности и являются, вообще говоря, сравнительно грубыми, редко бывая даже микроскопически гладкими. Когда Джермер¹⁵⁸ нашел, что исключительно гладкие и прекрасно развитые базисные плоскости монокристаллов карбида кремния дают только диффузные кольца, он приписал эту картину крайней гладкости поверхности карбида и высказал, далее, взгляд, что также и адсорбированный газовый слой, возможно, играет известную роль на такой поверхности. Однако Финчу и Вильману¹⁵⁹ удалось дать совсем другое объяснение этому результату. Они,

так же как и Джермер, неизменно получали указанную диффузионную картину от неиспорченного кристалла карбида кремния; но оказалось, далее, что после легкой шлифовки такой поверхности тонким порошком (влажный крокус или глинозем), более мягким, чем карбид, но более твердым, чем кремнезем, а также после травления (соляной кислотой или раствором каустической соды), способного воздействовать на кремнезем, но не на карбид, кристаллы, совершенно не изменившиеся по внешнему виду своей поверхности, дали замечательно ясную и яркую картину с линиями Кикучи, свойственную отражению от поверхности монокристаллов (рис. 13). Дальше, постепенное окисление поверхности кристалла такого карбида привело к образованию сложной картины, содержавшей диффузное кольцо и картину монокристалла, на которой линии Кикучи сделались более слабыми из-за наличия фона от общего рассеяния, который всегда имеется на картине с диффузным кольцом. При дальнейшем окислении остались только одни диффузные кольца. Эти результаты показывают, что последняя картина, свойственная и необработанному карбиду кремния, возникает за счет какой-то аморфной пленки, вероятно, пленки кремнезема, получающейся при окислении кристаллов во время их охлаждения после выращивания.

Следует напомнить, что Бейлби во многих своих опытах наблюдал явления поверхностного перетекания и неметаллов, как, например, кальцита, и свое заключение об аморфности полированного слоя переносил и на неметаллы. И действительно, явление поверхностного перетекания в случае кальцита легко может быть продемонстрировано на опыте. В связи с этим вызывает большое удивление тот факт, наблюдаемый Рэтером¹⁵⁷ и Гопкинсом¹⁶⁰, что полированный слой на плоскости раскола кальцита оказывается по структуре совершенно сходным с находящимся под ним монокристаллом. Так как факт существования перетекания на кальците указывает, что его полировка представляет собой не просто процесс стирания, то остается теперь открытым вопрос, вызывается ли эта кристаллическая поверхностная структура рекристаллизацией образовавшегося на поверхности аморфного материала с такой же ориентацией, как на самом кристалле, или это правильное расположение возникает за счет перемещения на поверхности и попадания в правильное положение кристаллических обломков или слоев. Однако Финч¹⁶¹ находит, что хотя полированный слой и является кристаллическим на плоскости раскола кальцита, он становится постепенно все менее и менее кристаллическим по мере того, как поверхность полировки все более и более наклоняется к плоскости раскола, пока, наконец, на поверхности, не совпадающей ни с какими плоскостями раскола, этот полированный слой не становится совершенно аморфным. Таким образом эти результаты показывают, что поверхностное перетекание свойственно аморфному материалу, который по прекращении полировки рекристаллизуется, если полированная поверхность совпадает с плоскостью раскола, но стремится сохранить свое аморфное состояние на поверхностях, круто наклоненных к любой такой плоскости.

Дальнейшими опытами было показано, что способность слоя Бейлби к рекристаллизации зависит от тех сил, которые оказывает на него поверхность кристалла. Так например, указанный аморфный слой на кальците при нагревании рекристаллизуется, причем по изменению дифракционных картин приходится заключать, что эта рекристаллизация идет от внутренних частей слоя Бейлби к наружным.

Недавно Финчем и Вильманом¹⁶² исследовалось большое количество полированных неметаллических поверхностей, причем полученные результаты оказывается возможным классифицировать по признаку самопроизвольной рекристаллизации полированного слоя после прекращения полировки или сохранения аморфного состояния. В частности было найдено, что в то время как вырезанные в совершенно произвольных направлениях полированные поверхности многих типов монокристаллов [кварц, алмаз (рис. 16), естественный и искусственный сапфиры, альмандин, топаз, хризоберилл, эпидот, оливин, андалузит и др.] дают электронограммы с пятнами и линиями и неопровержимо свидетельствуют о кристаллической структуре полированного слоя на таких поверхностях, другие кристаллы, как белый берилл, циркон, турмалин и касситерит, дают картины с диффузными кольцами. От других полированных кристаллов (бурый берилл, лунный камень, ортоклаз и кордмирит) получились сложные картины, на которых диффракция от монокристалла выглядела слабо по сравнению с диффракцией от аморфного слоя. Шпинели, как синтетические, так и естественные, в зависимости от степени полировки дали либо одни диффузные кольца, либо вместе с ними также и слабо различимые на общем фоне пятна. В некоторых случаях, как, например, у кальцита, структура полированного слоя определяется природой рассматриваемой грани. Так например, одна грань синего кианита дала картину с диффузными кольцами, через которую слабо можно было различить монокристаллические пятна, в то время как другие грани того же образца дали ясную картину монокристалла. Никакого поверхностного перетекания не удалось заметить в случае алмаза, хотя во всех других случаях оно, несомненно, имело место. Поэтому алмаз приходится отнести к самостоятельному классу, где полировка состоит в простом выравнивании выступающих на поверхности пик, которые просто стираются с поверхности. Во всех других случаях, очевидно, образование полированного слоя происходит в согласии со взглядами Бейлби и является результатом поверхностного перетекания. Что этот слой, однако, оказывается часто кристаллическим, вполне возможно приписать легкому и самопроизвольному перераспределению молекул, приведенных в беспорядочное состояние при процессе полировки, и более или менее строгой ориентации образующихся кристаллов в соответствии со структурой подложки, в то время как аморфная природа полированной поверхности в других случаях является свидетельством трудности жидкому слою кристаллизоваться; эта трудность в некоторых случаях определяется, повидимому, природой материала, в других — кристаллографическими направлениями полированной грани.

Весьма важным результатом этих опытов является то, что для изучения дифракции электронов монокристаллами уже не требуется ограничиваться часто несовершенными естественными гранями или плоскостями раскола. Для этой цели путем простой шлифовки и полировки, а в случае образования аморфного слоя также и путем осторожного протравливания, может быть сделана пригодной грань любого типа. Хорошие картины монокристаллов получаются также и от кривой выпуклой поверхности короткофокусной кварцевой линзы и от винтового раскола кварца, шпинели, корунда и других кристаллов ¹⁶³.

Применением этих результатов и вопросом об износе внутренних частей двигателя внутреннего сгорания занимался в последнее время Финч ¹⁶³.

Х. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За недостатком места невозможно более подробно изложить вопрос применения быстрых электронов к изучению поверхностных структур. Можно лишь указать, что за 10 лет, истекшие со времени первого опыта Томсона в 1927 г., эта новая техника эксперимента с успехом применялась в самых разнообразных областях поверхностных явлений, например для изучения термоионной и фотоэлектрической эмиссии, электропроводности тонких пленок, поверхностного катализа, электроосаждения, роста кристаллов, коллоидного состояния, коррозии, смазки и т. д. Своими успехами она обязана тому, что впервые позволила подвергнуть непосредственному рассмотрению ранее недоступную для этого структуру и свойства поверхностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Campbell a. Swinton A. C., Proc. Roy. Soc., A **64**, 377, 1899.
2. C. J. Davisson a. C. H. Kunsman, Science, **64**, 522, 1921; Phys. Rev., **22**, 242, 1923.
3. L. de Broglie, Diss., Paris, 1924; Phil. Mag., **47**, 446, 1925; Ann. de Phys., **3**, 22, 1925.
4. W. Elsässer, Naturwiss., **13**, 711, 1925.
5. C. J. Davisson a. L. H. Germer, Nature, **119**, 558, 1927.
6. C. J. Davisson a. L. H. Germer, Phys. Rev., **30**, 705, 1927.
7. G. P. Thomson a. A. Reid, Nature, **119**, 890, 1927.
8. G. P. Thomson, Phil. Mag., **50**, 163, 1925.
9. E. G. Dymond, Nature, **118**, 336, 1926.
10. G. P. Thomson, Proc. Camb. Phil. Soc., **23**, 419, 1926.
11. G. P. Thomson, Частное сообщение.
12. G. P. Thomson, Nature, **120**, 802, 1927; **122**, 279, 1928; Proc. Roy. Soc., A **117**, 600, 1928; **119**, 651, 1928.
13. Kikuchi S., Proc. Imp. Jap. Acad., **4**, 271, 275, 754, 471, 1928; Jap. J. Phys., **5**, 83, 1928; Nishikawa a. Kikuchi, Nature, **121**, 1019, 1928.
14. E. Rutherford a. E. N. da C. Andrade, Phil. Mag., **28**, 263, 1914.
15. S. Nishikawa a. S. Kikuchi, Proc. Imp. Jap. Acad., **4**, 475, 1928; Nature, **122**, 726, 1928.
16. T. Muto a. T. Jamaguti, Proc. Imp. Jap. Acad., **5**, 122, 1929.

17. K. Matukawa a. K. Shinohara, Proc. Jap. Phys. Math. Soc., 12, 171, 1930.
18. G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc., A 128, 649, 1930.
19. R. Wierl, Ann. d. Phys., 8, 521, 1931.
20. L. O. Brockway, Rev. Mod. Phys., 8, 231, 1936.
21. S. Glasstone, Ann. Rep. Chem. Soc., 33, 65, 1936.
22. G. P. Thomson, Phil. Mag., 18, 640, 1934; G. I. Finch a. H. Wilman, Trans. Farad. Soc., 33, 335, 1937.
23. E. Schrödinger, Phys. Rev., 28, 1049, 1926; Ann. d. Phys., 78, 361, 1926.
24. W. Heisenberg, Z. Physik, 33, 879, 1925.
25. M. Born, W. Heisenberg u. P. Jordan, Z. Physik, 35, 557, 1926.
26. M. F. Mott, Proc. Camb. Phil. Soc., 25, 306, 1929; Proc. Roy. Soc., A 124, 425, 1929; 127, 658, 1930.
27. M. Born, Nachr. Ges. Wis. Gött., Math.-Phys. Kl., 1926, 146; Z. Physik, 38, 803, 1926; N. F. Mott a. N. S. W. Massey, Theory of Atomic Collisions, Oxford, Clarendon Press, 1933.
28. E. Rutherford, Phil. Mag., 21, 669, 1911.
29. N. F. Mott, Nature, 124, 986, 1929.
30. G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc., A 125, 352, 1929.
31. N. F. Mott, Proc. Camb. Phil. Soc., 25, 306, 1929.
32. H. Mark a. R. Wierl, Z. Physik, 60, 731, 1930.
33. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc., A 135, 429, 1932.
34. D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc., 24, 89, 111, 426, 1927; L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc., 23, 542, 1926; Fermi, Z. Physik, 48, 73, 1928; 49, 550, 1928.
35. W. L. Bragg, The Crystalline State, V. I, p. 238, London, Bell, 1933 (есть русский перевод); R. W. James u. G. W. Brindley, Z. Krist., 78, 470, 1931; L. Pauling u. J. Sherman, Z. Krist., 81, 28, 1932.
36. A. H. Compton a. S. K. Allison, X-Rays in Theory and Experiment, p. 780, London, Macmillan, 1935.
37. W. Heisenberg, Physik. Z., 32, 737, 1931.
38. P. A. M. Morse, Physik. Z., 33, 443, 1932.
39. L. Bewilogua, Physik. Z., 32, 740, 1931; 33, 688, 1932.
40. P. Debye, Erg. techn. Röntgenkde, 3, 11, 1933.
41. F. Kirchner, Z. Physik, 76, 576, 1932; H. Raether, Z. Physik, 78, 527, 1932; R. Beeching, Phil. Mag., 20, 841, 1935; G. I. Finch a. C. H. Sun, Trans. Farad. Soc., 32, 852, 1936.
42. C. G. Darwin, Phil. Mag., 27, 315, 675, 1914; 43, 800, 1922.
43. P. P. Ewald, Ann. d. Phys., 49, 1, 117, 1916; 54, 519, 1917; Physik, Z., 21, 617, 1920; 26, 29, 1925; Z. Physik, 2, 232, 1920; 30, 1, 1924.
44. M. v. Laue, Erg. exakt. Naturwiss., 10, 133, 1931.
45. H. Bethe, Ann. d. Phys., 87, 55, 1928.
46. M. v. Laue, Ann. d. Phys., 4, 1121, 1930; Ber. Berl. Akad., 1930, 26.
47. P. M. Morse, Phys. Rev., 35, 1310, 1930.
48. C. J. Davisson a. L. H. Germer, Proc. Nat. Acad. Washingt., 14, 317, 619, 1928.
49. K. Shinohara, Sci. Pap. Inst. Phys.-Chem. Res. Tokyo, 18, 223, 1932.
50. T. Hayasi, Sci. Rep. Tohoku, 23, 491, 1934.
51. G. Wentzel, Z. Physik, 40, 574, 1926; 41, 828, 1927; A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Wellenmechanik, Erg.-Bd., p. 210—213, 1929.
52. S. Kikuchi, Sci. Pap. Inst. Phys.-Chem. Res. Tokyo, 24, 225, 1935.
53. R. Beeching, Phil. Mag., 20, 841, 1935.
54. J. W. Harding, Phil. Mag., 23, 271, 1937.
55. R. de L. Kronig a. W. G. Penney, Proc. Roy. Soc., A 130, 499, 1931.
56. G. I. Finch a. A. G. Quarrel, Proc. Roy. Soc., A 141, 399, 1933; Proc. Phys. Soc., 46, 148, 1934; G. I. Finch, A. G. Quarrel a. H. Wilman, Trans. Farad. Soc., 31, 1050, 1935.
57. S. Kikuchi, Jap. J. Phys., 5, 83, 1928.

58. K. Matukawa a. K. Shinohara, Proc. Imp. Jap. Acad., 5, 122, 1929; Sci. Pap. Inst. Phys.-Chem. Res. Tokyo, 424, 21, 1933.
59. G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc., A 117, 600, 1928; Trans. Farad. Soc., 31, 1049, 1935; G. P. Thomson a. C. G. Fraser, Proc. Roy. Soc., A 128, 611, 1930.
60. F. Trendelenburg u. O. Wieland, Wiss. Veröff. Siemens-Konz., 13, 41, 1934.
61. G. Aminoff u. B. Broomé, Z. Krist., 91, 77, 1935.
62. L. H. Germer, Rev. Sci. Instr., 6, 138, 1935; Bell. Lab. Rec., 14, 210 1936.
63. F. Kirchner, Ann. d. Phys., 11, 741, 1931.
64. J. J. Trillat, Koll. Z., 69, 378, 1934.
65. T. Yamaguti, Proc. Phys. Math. Soc. Jap., 16, 95, 1934.
66. G. I. Finch, Phys. Soc. Rep. Progr. Phys., 3, 258, 1935.
67. F. Kirchner, Intern. Ass. Test. Mat. Congr., Rep. A 74, 1937.
68. G. I. Finch a. A. G. Quarrel, Proc. Roy. Soc., A 141, 399, 1933; Proc. Phys. Soc., 46, 148, 1934; G. I. Finch, A. G. Quarrel a. H. Wilman, Trans. Farad. Soc., 31, 1051, 1935.
69. G. I. Finch a. H. Wilman, Trans. Farad. Soc., 32, 1539, 1936.
70. G. I. Finch a. S. Fordham, Proc. Phys. Soc., 48, 85, 1936; A. E. Aylmer, G. I. Finch a. S. Fordham, Trans. Farad. Soc., 32, 864, 1936.
71. G. I. Finch a. H. Wilman, Proc. Roy. Soc., A 155, 345, 1936; Trans. Farad. Soc., 32, 1539, 1936.
72. M. v. Laue, Ann. d. Phys., 26, 55, 1936.
73. W. G. Burgers a. Amstel J. J. van Ploos, Z. Krist., 95, 54, 1936.
74. F. Kirchner, Ann. d. Phys., 11, 741, 1931; 13, 38, 1932.
75. J. A. Darbyshire, Z. Krist., 86, 313, 1933.
76. S. Kikuchi, Proc. Imp. Acad. Tokyo, 4, 354, 1928; Jap. J. Phys., 5, 83, 1928.
77. K. Shinohara a. K. Matukawa, Sci. Pap. Inst. Phys.-Chem. Res. Tokyo, 21, 21, 1933.
78. F. Kirchner, Erg. exakt. Naturwiss., 11, 64, 1932.
79. G. I. Finch, A. G. Quarrel a. H. Wilman, Trans. Farad. Soc., 31, 1051, 1935.
80. W. Linnik, Nature, 124, 946, 1929.
81. W. Kossel, V. Loeck u. H. Vosges, Z. Physik, 94, 139, 1935.
82. M. v. Laue, Ann. d. Phys., 23, 705, 1935; 28, 528, 1937.
83. K. Shinohara, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 18, 39, 1932; Phys. Rev., 47, 730, 1935; Kikuchi a. Nakagawa, Sci. Pap. Inst. Phys.-Chem. Res. Tokyo, 21, 256, 1933; R. Beeching, Phil. Mag., 20, 84, 1935; M. v. Laue, Phys. Z., 37, 544, 1936.
84. A. G. Emslie, Phys. Rev., 45, 43, 1934.
85. J. R. Tillman, Phil. Mag., 19, 485, 1935.
86. G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc., A 133, 1, 1931; F. Kirchner u. H. Raether, Physik. Z., 33, 510, 1932; H. Raether, Z. Physik, 78, 527, 1932; J. R. Tillman, Phil. Mag., 18, 656, 1934; L. H. Germer, Phys. Rev., 44, 1012, 1933; 50, 659, 1936.
87. T. Yamaguti, Proc. Phys. Math. Soc. Jap., 12, 203, 1930; 14, 57, 1932.
88. K. H. Storks a. L. H. Germer, J. chem. phys., 5, 131, 1937.
89. H. Bethe, Naturwiss., 15, 737, 1927; 16, 333, 1927.
90. R. O. Jenkins, Phil. Mag., 17, 457, 1934.
91. M. v. Laue, Ann. d. Phys., 4, 1121, 1930.
92. T. Yamaguti, Proc. Phys. Math. Soc. Jap., 16, 95, 1934.
93. S. Kikuchi a. S. Nakagawa, Z. Physik, 88, 757, 1934; T. Yamaguti, Proc. Phys. Math. Soc. Jap., 17, 58, 1935; 18, 372, 1936; S. Miyake, Sci. Pap. Phys.-Chem. Res. Tokyo, 26, 216, 1935; S. Kikuchi, ebenda, 26, 225, 1935.
94. G. P. Thomson, Phil. Mag., 18, 640, 1934.
95. H. Matz u. J. J. Trillat, Z. Krist., 91, 248, 1935.
96. G. I. Finch a. A. G. Quarrel, Proc. Phys. Soc. London, 46, 148, 1934.

97. G. P. Thomson, *Phil. Mag.*, **18**, 640, 1934; *Proc. Roy. Soc.*, A **119**, 651, 1928; *Kirchner, Z. Physik*, **76**, 576, 1932; *J. A. Prins, Z. Krist.*, **86**, 301, 1933; *J. J. Trillat Trans. Farad. Soc.*, **29**, 905, 1933.
98. J. A. Darbyshire a. E. R. Cooper, *Proc. Roy. Soc.*, A **152**, 104 1935.
99. G. I. Finch a. C. H. Sun, *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 852, 1936.
100. F. Kirchner, *Ann. d. Phys.*, **28**, 21, 1937.
101. L. H. Germer, *Phys. Rev.*, **49**, 163, 1936.
102. G. I. Finch, *Sci. Progr.*, **31**, 609, 1937.
103. G. I. Finch, C. A. Murison, N. Stuart a. G. P. Thomson, *Proc. Roy. Soc.*, A **141**, 414, 1933; *Proc. Phys. Soc.*, **45**, 381, 1933; G. I. Finch a. A. W. Ikin, *Proc. Roy. Soc.*, A **145**, 551, 1934.
104. H. Lassen u. L. Brück, *Physik. Z.*, **35**, 172, 1934; *Ann. d. Phys.*, **22**, 65, 1935; **26**, 233, 1936.
105. G. I. Finch a. A. G. Quarrel, *Proc. Roy. Soc.*, A **141**, 398, 1933; K. R. Dixit, *Phil. Mag.*, **16**, 1049, 1933; W. G. Bueggers a. C. J. Dippel, *Physica*, **1**, 549, 1934; R. Beeching, *Phil. Mag.*, **22**, 938, 1936.
106. R. O. Jenkins, *Proc. Phys. Soc.*, **47**, 109, 1935; J. A. Darbyshire, *Trans. Farad. Soc.*, **27**, 675, 1931; J. A. Darbyshire a. E. R. Cooper, *Trans. Farad. Soc.*, **30**, 1038, 1934.
107. G. P. Thomson a. C. A. Murison, *Nature*, **131**, 237, 1933; H. R. Nelson, *Phys. Rev.*, **44**, 717, 1933; C. A. Murison, *Phil. Mag.*, **17**, 201, 1934; L. Andrew, *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 607, 1936.
108. G. P. Thomson, *Nature*, **126**, 6, 1930.
109. G. I. Finch, *Proc. Phys. Soc.*, **47**, 123, 1935.
110. J. J. Trillat, C. R., **198**, 1025, 1934; F. Kirchner, *Erg. exakt. Naturwiss.*, **11**, 64, 1932; Taylor-Jones, *Phil. Mag.*, **16**, 793, 953, 1933; **18**, 291, 1934; G. I. Finch, A. G. Quarrel a. H. Wilman, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 1051, 1935.
111. H. Mark, H. Motz u. J. J. Trillat, *Naturwiss.*, **20**, 319, 1935.
112. A. E. Aylmer, G. I. Finch a. S. Fordham, *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 864, 1936.
113. A. G. Quarrel, *Proc. Phys. Soc.*, **49**, 279, 1937.
114. H. Raether, *Z. Physik*, **78**, 527, 1932.
115. J. A. Darbyshire, *Z. Krist.*, **86**, 313, 1933.
116. G. I. Finch a. H. Wilman, *Proc. Roy. Soc.*, A **155**, 345, 1936; *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 1539, 1936.
117. H. Lassen, *Physik. Z.*, **35**, 172, 1934; H. Lassen u. L. Brück, *Ann. d. Phys.*, **22**, 65, 1935; L. Brück, *Ann. d. Phys.*, **26**, 233, 1936.
118. M. v. Laue, *Ann. d. Phys.*, **26**, 55, 1936; **29**, 211, 1937; M. v. Laue u. K. H. Riewe, *Z. Krist.*, **95**, 408, 1936.
119. F. Kirchner u. H. Lassen, *Ann. d. Phys.*, **24**, 173, 1935.
120. W. Cochrane, *Proc. Phys. Soc.*, **48**, 723, 1936.
121. A. Steinheil, *Z. Physik*, **89**, 50, 1934; G. I. Finch, A. G. Quarrel a. H. Wilman, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 1051, 1935.
122. W. G. Bueggers, *Z. Krist.*, **94**, 301, 1936.
123. F. Trendelenburg, E. Franz u. O. Wieland, *Naturwiss.*, **20**, 655, 1932; **21**, 173, 1933; *Z. techn. Phys.*, **14**, 489, 1933; *Wiss. Veröff. Sten.-Konz.*, **13**, 31, 41, 1934.
124. G. P. Thomson, Частное сообщение.
125. J. T. Randall, H. P. Rooksby a. B. S. Cooper, *Z. Krist.*, **75**, 234, 1931.
126. R. Brill, *Z. Krist.*, **87**, 275, 1934.
127. G. P. Thomson, N. Stuart a. C. A. Murison, *Proc. Phys. Soc.*, **45**, 381, 1933.
128. L. Infeld, *Bull. intern. Acad. Polon.*, 1931, 201; E. Schobitz, *Physik. Z.*, **32**, 37, 1931.
129. G. P. Thomson, *Proc. Roy. Soc.*, A **133**, 1, 1930; M. v. Laue, *Z. Krist.*, **83**, 1, 1933.
130. G. I. Finch a. A. G. Quarrel, *Proc. Phys. Soc.*, **46**, 148, 1934.

131. G. I. Finch a. H. Wilman, J. Chem. Soc., 1934, 751.
 132. V. E. Cosslett, Nature, 136, 988, 1935.
 133. J. Gnan, Ann. d. Phys., 20, 361, 1934; E. Pickup, Nature, 137, 1072, 1936; R. Riedmiller, Z. Physik, 102, 408, 1936; V. E. Cosslett, Proc. Phys. Soc., 49, 121, 1937.
 134. G. I. Finch, Intern. Conf. of Phys., 2, 123, 1934.
 135. J. E. Lennard-Jones, Z. Krist., 75, 215, 1930.
 136. G. I. Finch a. S. Fordham, Proc. Phys. Soc., 48, 85, 1936.
 137. G. I. Finch a. H. Wilman, Proc. Roy. Soc., A 155, 345, 1936.
 138. W. Trzebiatowski, Roczn. Chem. (Polon), 17, 73, 1937.
 139. W. G. Burgers a. Amstel J. J. van Ploos, Physica, 3, 1064, 1936.
 140. W. G. Burgers a. C. J. Dippel, Physica, 1, 549, 1934; R. Beeching, Phil. Mag., 22, 938, 1936; H. R. Nelson, J. Chem. Phys., 5, 252, 1937.
 141. G. I. Finch a. A. G. Quarrel, Proc. Roy. Soc., A 141, 398, 1935.
 142. G. I. Finch a. S. Fordham, J. Soc. Chem. Ind., 56, 632, 1937.
 143. G. I. Finch, Proc. Phys. Soc., 49, 1937.
 144. J. J. Trillat u. T. v. Hirsch, Z. Physik, 75, 784, 1932.
 145. G. D. Preston a. L. L. Bircumshaw, Phil. Mag., 21, 713, 1936.
 146. A. E. Aylmer, G. I. Finch a. S. Fordham, Trans. Farad. Soc., 32, 864, 1936.
 147. G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc., A 113, 1, 1931.
 148. G. I. Finch a. C. H. Sun, Trans. Farad. Soc., 32, 852, 1936.
 149. G. I. Finch a. A. L. Williams, Trans. Farad. Soc., 33, 564, 1937.
 150. G. Bellby, Aggregation and Flow of Solids, London, Macmillan, 1921.
 151. G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc., A 128, 649, 1930.
 152. R. C. French, Proc. Roy. Soc., A 140, 637, 1933.
 153. F. Kirchner, Trans. Farad. Soc., 31, 1114, 1935.
 154. H. G. Hopkins, Trans. Farad. Soc., 31, 1095, 1935; C. S. Lees, ibidem, 31, 1102, 1935.
 155. G. I. Finch, A. G. Quarrel a. J. S. Roebuck, Proc. Roy. Soc., A 145, 676, 1934.
 156. F. P. Bowden a. K. E. W. Ridler, Proc. Roy. Soc., A 154, 640, 1936.
 157. H. Raether, Z. Physik, 86, 82, 1933.
 158. L. H. Germer, Phys. Rev., 49, 163, 1936.
 159. G. I. Finch a. H. Wilman, Trans. Farad. Soc., 33, 337, 1937.
 160. H. G. Hopkins, Phil. Mag., 21, 820, 1936.
 161. G. I. Finch, Trans. Farad. Soc., 33, 425, 1937.
 162. G. I. Finch, Nature, 138, 1010, 1936.
 163. G. I. Finch, Sci. Progr., 31, 609, 1937.
-