

РЕФЕРАТЫ

ЭЛЕКТРОННЫЙ АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР

Изучение всяких структур может вестись как при помощи мягких (примерно до 1000 В), так и при помощи жестких (значительно выше 1000 В) катодных лучей. Применение жестких лучей первое время ограничивалось изучением объемных структур, так как при сравнительно большой глубине проникновения быстрых электронов (порядка $10-8$ см и выше) дифракционная картина от поверхностных слоев теряется рядом со значительно более сильным эффектом от нескольких сотен атомных плоскостей. Изучение же поверхностных структур, в области которого пионерами были Девиссон с Джермером и Руи, велось пока лишь с помощью мягких катодных лучей. Правда, этот последний метод удобнее в том отношении, что для исследований с отраженными электронами не требуется приготовления тонких листочков или порошков, что является неизбежным при работе с проходящими жесткими электронами. Однако, оказывается, что изучение поверхностных структур можно вести и при помощи отраженных же быстрых электронов, для чего требуется заставить их падать под очень малым углом к изучаемой поверхности.

Такие опыты впервые и были проделаны тем же самым Дж. П. Томсоном,² которому мы обязаны открытием электронной интерференции (1928).

Этот новый метод позволяет получать хорошие дифракционные картины со множеством самых разнообразных веществ, например с распыленными металлами или с такими, у которых поверхность претерпела окисление или какое-либо другое химическое изменение. Главное условие успеха заключается в том, чтобы поверхность была достаточно плоской.

Придуманный Томсоном аппарат рассчитан, главным образом, на работу с монокристаллами, в случае которых дифракционная картина должна состоять только из небольшого количества пятен. Так это и получается, например, при отражении электронов от плоскости раскола кристалла каменной соли. Получающиеся на диаграммах кроме этого черные и белые линии объясняются существованием двойного рассеяния электронов (Кикучи). Но некоторые опыты с монокристаллами металлов привели к совершенно неожиданным результатам. В случае отражения электронов от простой кристаллографической грани получается целая система правильно расположенных пятен, каковая должна была бы получаться в случае одноатомного слоя, расположенного нормально к катодному пучку. При этом она должна представлять собой как бы обратное изображение действительного расположения атомов в кристалле, ибо каждое пятно на диаграмме соответствует одному ряду атомов в кристалле, а вся атомная плоскость ведет себя подобно двум пересекающимся оптическим решеткам. В этом отношении согласие между диаграммой и теоретическими выводами простирается до самых малых деталей. Надо полагать, однако, что такая одноатомная плоскость, расположенная под прямым углом к главной поверхности, была бы механически невозможной.

Поэтому Томсон считает, что поверхность кристалла не является идеально плоской, а покрыта ямками и пирамидами подобно тому, как это получается при вытравливании. В таком случае причина появления этой удивительной дифракционной картины могла бы заключаться, например, в том, что, благодаря очень малому наклону луча, он на своем пути должен будет встретить вершины нескольких пирамид, которые разбросаны по разным местам поверхности и которые имеют различную высоту. Иными словами, дифракция происходит от одноатомных слоев, но расположенных в различных плоскостях. Такая картина получается, например, при отражении электронов от кубической грани кристалла серебра.

В случае пленок распыленной платины кроме диаграмм, соответствующих ее нормальной структуре, иногда получаются диаграммы аномальных типов. Например, в одном случае получились прямые линии, которые оказались неусойчивыми и исчезали под действием катодных лучей. Судя по диаграммам, в этом случае приходится иметь дело с присутствием на поверхности малых кусочков какой-то кристаллической структуры, где атомы располагаются слоями, параллельными поверхности пленки, причем каждый отдельный слой построен хаотически. Пока еще не удалось решить вопрос о том, составлены ли эти слои из атомов платины или какого-нибудь газа. На другую аномальную структуру указывает присутствие на диаграммах добавочных колец, заставляющих думать о какой-то связи структуры с катализитической активностью платины.

Когда поверхность металла подвергается полировке, то согласно воззрениям Бейлби металл под влиянием трения течет и затем затвердевает как переохлажденная жидкость, в результате чего поверхность металла получается аморфной. Для исследования этого явления Френч³ и воспользовался структурной трубкой Томсона. Опыт производился с небольшими кусочками меди и серебра, которые сначала исследовались после вытравливания и затем после полировки. В первом случае получились резкие дифракционные кольца, расположенные в точном соответствии с известными атомными расстояниями в решетках меди и серебра. При сравнительно грубой полировке (наждачная бумага до №-0000) с бензоловой смазкой для защиты поверхности металла от втирания в него наждачной пыли получились кольца, соответствующие тем же атомным расстояниям, но уже в размытом виде, подобно тому, как это получается в случае дифракции электронов молекулами газов. Так как поликристаллы с не очень малой величиной зерна дают резкие дифракционные кольца и так как вместе с уменьшением величины зерна уменьшается и резкость колец, то результат указанного выше стирания очень просто объясняется уменьшением начальной величины зерна. При дальнейшей полировке с помощью жженой магнезии и воды в качестве смазки зеркальная поверхность металлов дает только два широких дифракционных кольца и притом расположенных в иных местах, чем прежние кольца. По мнению Френча изменение в поверхностной структуре происходит здесь за счет перетекания атомов металлов и образования случайного их расположения, во всяком случае отличного от их правильного расположения в кубической решетке. А так как атомы могут сблизиться друг с другом, в конце концов, только на определенное расстояние, которое и будет преобладающим, то это полуупорядоченное расположение и будет служить как дифракционная решетка. Вычисление показывает, что вместо тех наименьших расстояний, на которые друг от

друга удалены атомы в решетках меди ($2,54 \text{ \AA}$), серебра ($2,88 \text{ \AA}$) и железа ($2,78 \text{ \AA}$), в случае полированной поверхности мы имеем соответственно $2,59 \text{ \AA}$, $2,72 \text{ \AA}$ и $2,67 \text{ \AA}$. Точно такие же кольца железо, серебро и медь дают и в случае их полировки крокусом с водой и последующей промывки в разных случаях абсолютным спиртом, бензolem или водой. Ин-

тересно, что при употреблении крокуса без воды получается диаграмма нормального кристалла вместе с добавочными кольцами, которые дает сам крокус. Как показывают наблюдения с иммерсионным микроскопом, частицы крокуса действительно внедряются в поверхность металла. Таким образом Френч считает, что теория Бейлби подтверждается этими экспериментами.

Точно такие же результаты с полированными металлами были получены и в лаборатории Кирхнера в Германии. Однако Кирхнер⁴ считает, что для объяснения этих результатов нет необходимости принимать, что составляющие поверхность кристаллы так сильно меняют свою величину при полировке. Он дает более простое объяснение. Поверхность поликристаллического металла дает резкие дифракционные кольца благодаря тому, что она состоит из малых кусочков, которые являются достаточно тонкими для того, чтобы пропускать электроны. Значит, в этой части Кирхнер придерживается взглядов Томсона. Самый же процесс полировки, по его мнению, сводится к выравниванию этих кусочков, а значит, и к постепенному уменьшению разрывающей силы решетки в соответствии с уменьшением ее ширины.

Иными словами, степень резкости дифракционных колец ровно ничего не говорит о действительной величине кристаллов, а служит лишь указанием на степень выравнивания поверхности. При наивысшей стадии полировки, когда выступы на поверхности совершенно исчезают, имеет место настоящее отражение от совершенно плоской поверхности поликристалла. Одновременно с этим происходит и преломление катодных лучей, результатом которого и является значительное изменение и расширение интерференционных максимумов, а вместе с этим и исчезновение колец, происходивших ранее от кристаллографических плоскостей (III) и (002).

В связи с этими воззрениями большой интерес представляют новые наблюдения, которые были произведены Томсоном с сотрудниками.⁵ При помощи электронной дифракции рассматривались пленки, полученные путем катодного распыления платины на поверхности стекла. Как указывалось и выше, такие пленки дают самые разнообразные дифракционные картины, одна из которых соответствует платине в ее нормальном состоянии. Но в случае пленки, которая получается распылением металла в кислороде при давлении не менее 0,04 м.м. и при напряжении не свыше 1150 V и которая является хорошим катализатором в реакции между водородом и кислородом, как раз получаются диффузные кольца, весьма сходные с теми, которые были получены для полированных металлов Френчем. Однако после потери платиной ее катализитической активности, что происходит, например, в результате ее длительного использования как катализатора, а также и при простом нагревании в вакууме, эти диффузные кольца сменяются резкими кольцами, свойственными нормальному платине. Едва ли можно считать, что эти диффузные кольца вызываются совершенно плоской платиновой поверхностью, ибо такая поверхность не могла бы быть катализитически активной. Более вероятно, что при этой смене диффузных колец резкими кольцами поверхность становится скорее гладкой, чем грубой, т. е. что здесь происходит улучшение условий для настоящего отражения. Томсон считает, что эти диффузные кольца вызываются каким-то веществом, находящимся в состоянии крайне тонкого раздробления и кроме того, может быть, содержащим газовые молекулы.

В дополнение к этой дискуссии интересно привести также и результаты исследования поверхностей шлифованных металлов, полученные в Германии Бозом и Шмидом,⁶ которые для этой цели воспользовались рентгеновским методом. Последний заключался в получении отраженных диаграмм со сравнительно мягкими лучами. Для исследования брались алюминий, медь, цинк, кадмий и сурьма в виде штабиков диаметром около 4 м.м. При этом сначала с этих кристаллов снимались отраженные диаграммы Лауэ и затем, после той или иной степенишли-

фовки и полировки перпендикулярно к направлению лучей, можно было получать диаграммы Дебая-Шеррера. Кроме того, рентгенограммы получались и после различных степеней вытравливания. В результате этих опытов выяснилось следующее. Например, в случае цинка неповрежденный исходный кристалл дает только одно пятно Лауэ. После шлифовки на медленно вращающемся кругу, примерно до глубины 0,5 мм пятна Лауэ издаются и вместо них появляются два отчетливых кольца, принадлежащие плоскостям (10—15) и (12—32). В отдельных местах этих кругов имеются отчетливые максимумы. Следующая затем полировка характера отраженных диаграмм не меняет. Но после вытравливания этого полированного шлифа, примерно на 0,015 мм , кольца исчезают и на местах указанных выше максимумов появляются сильные монохроматические пятна, которые, повидимому, принадлежат к линиям слоев (Schichtlinien). При дальнейшем вытравливании картина сначала меняется очень мало и лишь постепенно начинает вырисовываться прежняя картина Лауэ. Все эти диаграммы Боза и Шмидт понимают следующим образом. На поверхности шлифа находится мелкозернистый слой, в котором, судя по кругам Дебая-Шеррера, произошла рекристаллизация. За этим слоем, толщина которого не превышает 0,015 мм , следует зона, где одновременно содеряется различные положения решетки, откуда приходится заключать о существовании деформации, величина и направление которой по линиям слоев и могут быть определены. Толщина этой второй зоны, находящейся между мелкозернистым слоем и неповрежденным кристаллом, равна, примерно, 0,16 мм . В общем, в противоположность резкому переходу от верхнего слоя к промежуточному, переход к основной структуре идет постепенно.

От этих результатов не особенно отличаются результаты, полученные с другими металлами. Почти во всех случаях толщина деформированного слоя, примерно, в десять раз превышает толщину мелкокристаллического верхнего слоя, которая колеблется от 0,005 до 0,030 мм .

В заключение ко всем этим несколько разноречивым результатам следует указать на работы Гамбургера⁷ в Голландии. На основании полученных им другими способами результатов он считает, что полировка представляет собой очень тонкий процесс стирания, сопровождающийся выравниванием поверхностного рельефа (образование пластинок или мезелл), причем первый шаг в этом направлении делается уже при сравнительно грубой шлифовке, когда также имеет место пластическая деформация поверхностных слоев. Осторожная полировка ведет к волочению вдоль поверхности мельчайших частиц, величина которых в зависимости от твердости металла простирается от 3 до 30 атомов. Как раз в области таких величин свойства агрегатов показывают чрезвычайно большое разнообразие в зависимости от величины частиц. Во всяком случае, мы здесь имеем дело с процессом не молекулярного характера. Но все же некоторые из оторвавшихся вначале частиц попадают в ямки на поверхности и удерживаются там силами сцепления. Естественно, поэтому, что механизм полировки всегда связан с образованием поверхностной пленки, свойства которой весьма отличаются от свойств "керна". Существование пластической деформации подтверждается тем, что даже такое твердое тело, как кварц, при одностороннем трении о кусок ваты, начинает показывать возрастание поверхностной анизотропии, которая простирается на значительно большую глубину, чем молекулярные размеры. Такая анизотропия, естественно, исчезает при нагревании.

Таким образом тщательно отполированные поверхностные пленки кристаллов состоят из пластинок выравненных кристаллов субмикроскопических размеров. Эти пленки обычно имеют переход к керну через промежуточный слой сравнительно большой толщины, где структура показывает непрерывный ход изменения. Кроме того, характер полированных поверхностей может оказаться весьма сложным в силу их физической неустойчивости, адсорбции посторонних веществ, прису-

тствия шлифовального материала (крокуса и т. д.) и существования более или менее искаженных границ соприкосновения между мельчайшими частицами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дэвиссон, Волны ли электроны? „У. Ф. Н.“ **8**, 483, 1928; Марк и Вирль, Новые данные о дифракции электронов, „У. Ф. Н.“, **10**, 737, 1930; Н. А. Шишаков, Катодные лучи и структурный анализ, „Соц. рек. и наука“, вып. I, стр. 131, 1931.
2. G. P. Thomson, „Proc. Roy. Soc.“, ser. A **128**, 550, 1930. „Nature“, **129**, 81, jan. 16, 1932.
3. R. C. French, „Nature“, **129**, 169, jan. 30, 1932.
4. F. Kirchner, „Nature“, **129**, 545, Apr. 9, 1932.
5. G. P. Thomson, C. A. Murison, N. Stuart, „Nature“, **129**, 545, Apr. 9, 1932.
6. W. Boas и E. Schmid, „Naturwiss.“, **20**, 416, 27 mai 1932.
7. L. Hamburger, „Nature“, **130**, 435, Sept. 17, 1932.

Н. Шишаков
