

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

Физ 101

СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ

А. Т. Ащеулов, Ленинград

I. ВВЕДЕНИЕ

Металлическое состояние вещества в широком смысле слова характеризуется высокой проводимостью для электричества и теплоты и сильным поглощением и отражением света¹⁾. Наиболее ярко металлические свойства выражены у истинных металлов, которые по своему поведению резко отличаются от веществ неметаллических.

Следует отметить, что свойства эти характерны для особого агрегатного состояния, в котором металлы находятся при обычных условиях, и которое мы называем металлическим состоянием. При изменении агрегатного состояния металлов их физические свойства резко меняются. Так, электропроводность металлов при переходе в жидкое состояние уменьшается в 1,5—2 раза (за единичными исключениями). В парообразном же состоянии металлы вообще не показывают свойств металлического состояния, как оно определено выше. Опыт и теория согласно привели к двум основным представлениям относительно металлического состояния, а именно, установлено, что: 1) вещества в металлическом состоянии — кристаллические и 2) в решетке металла имеются свободные электроны. Гипотеза свободных электронов, предложенная Рике и Друде и разработанная последним и другими исследователями на началах классической физики, привела к хорошему совпадению теории с опытом только для отдельных явлений в металлах (закон Видемана-Франца, эффект Ричардсона).

Однако теория свободных электронов, в основание которой было положено распределение Максвелла-Больцмана, не могла преодолеть некоторых затруднений, например, по вопросу о теплоемкости металлов. Все попытки усовершенствовать или изменить эту теорию в рамках классической физики потерпели крах, и тео-

¹⁾ Такое определение металлического состояния в смысле отличия его от неметаллического неполно и неточно. Однако для истинных металлов оно, безусловно, верно и для наших целей достаточно.

рия была оставлена. И только с развитием новой физики электронная теория металлов была возрождена и достигла больших успехов. Даже при сохранении физических представлений Друде применение к электронному газу статистики Ферми — Дирака позволило преодолеть затруднения старой теории. Дальнейшее развитие электронной теории металлов связано с учетом взаимодействия электронов в металле с его ионной решеткой. Теория, построенная таким образом, уже достаточно удовлетворительно объясняет основные явления в металлах и дает большие возможности в смысле выяснения материальных процессов, протекающих в металлах по наблюдаемым электрическим свойствам.

Свойства металлического состояния металлы показывают в очень широком интервале температур. Резкое изменение свойств наступает только либо при очень высоких температурах (около температуры плавления), либо при температурах, близких к абсолютному нулю, где наблюдается явление сверхпроводимости. Внутри этого интервала температур физические свойства металлов хотя и меняются в зависимости от температуры, но очень плавно и объяснимым образом. Однако в тонких металлических слоях (при толщине порядка нескольких миллимикрон) установлено резкое, выходящее из рамок металлического состояния изменение свойств металлов в обычных температурных условиях, где массивные металлы ведут себя нормально. Такое аномальное поведение особо ярко наблюдается в электрических, магнитных и оптических свойствах. Возможно, что и другие свойства, например механические, испытывают резкие отклонения; однако исследования их в тонких слоях представляют большие трудности и потому не предпринимаются.

Изменение свойств всегда происходит так, что металлический слой приближается по своему поведению к диэлектрику. В этом смысле очень характерным является изменение электропроводности тонких металлических слоев в зависимости от толщины. В толстых слоях удельная электропроводность от толщины практически не зависит. Но при уменьшении толщины до некоторого предельного значения электропроводность начинает резко падать и достигает значений в сотни тысяч раз меньших электропроводности массивного металла. На рис. 1 представлено изменение сопротивления слоя платины в зависимости от толщины (кривая взята из статьи Погани^{24, 1}).

Изменение электропроводности изучалось для большинства металлов многими авторами. Значения критической толщины даже для одного и того же металла при этом получаются различные. Существенно, однако, то, что все кривые имеют такой же вид, как и кривая, представленная на рисунке.

Подобную же картину мы наблюдаем и для изменения оптических постоянных n и k тонких металлических слоев в зависимости

1) См. также работы^{57, 60, 104}.

от толщины. На рис. 2 представлены соответственные кривые (из той же статьи Погани²⁴ для платины)¹⁾.

Такое anomальное поведение тонких металлических слоев представляет значительный интерес для исследования с разных точек зрения. Изучение этих аномалий может быть очень полезно хотя бы для уточнения наших все еще несовершенных представлений о металлическом состоянии вообще. Целый ряд других важных физических явлений, как, например, механизм конденсации паров металлов на твердые поверхности, влияние структуры на физические свойства слоя, также может получить решение при изучении anomальных свойств тонких слоев.

Кроме того, и с практической точки зрения проблема тонких слоев весьма актуальна. Известно, что тонкие металлические слои нахо-

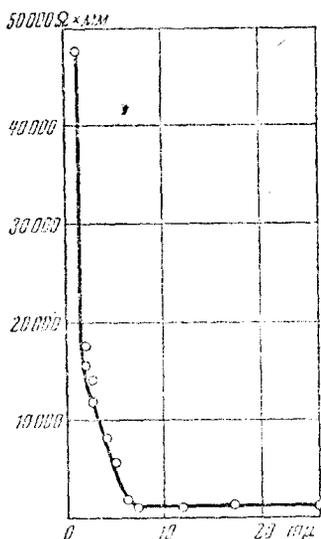


Рис. 1

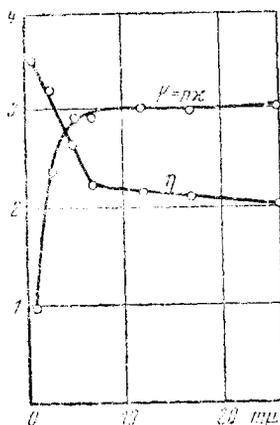


Рис. 2

дят обширное применение в практике, например, в качестве отражающих поверхностей в интерференционной, астрономической и вообще оптической аппаратуре, при изготовлении фотоэлементов и в других областях. По этим причинам тонкие слои являются объектом очень обширных исследований.

При оценке работ по тонким слоям приходится, к сожалению, констатировать, что, несмотря на огромное число исследований, посвященных этому вопросу в течение нескольких десятилетий, достигнутые результаты являются весьма скромными. В самом деле, конечной целью всякого исследования должно быть, во-первых, полное понимание процессов, протекающих в изучаемом объекте, и, во-вторых, такое управление этими процессами, которое позволило бы использовать объект в нашей практической деятельности.

¹⁾ См. также 15, 83, 89, 150, 188.

В действительности мы не только не имеем однозначного объяснения наблюдаемым явлениям, но даже и с фактической стороны встречаемся с противоречивыми данными. Само собой разумеется, что эти обстоятельства значительно ограничивают область применения тонких металлических слоев.

Медленный прогресс в рассматриваемой проблеме объясняется тем, что до последнего десятилетия (а отчасти и теперь) теоретические представления о металлическом состоянии и экспериментальные возможности физиков для исследования тонких слоев были недостаточно совершенными. Тонкие металлические слои — чрезвычайно деликатный объект исследования, результаты здесь зависят от многих побочных, иногда самых неожиданных обстоятельств, которые при незначительности эффектов, вызываемых самими слоями, искажают истинную картину и затрудняют решение проблемы.

Успехи физики последнего времени создали условия, которые резко повысили эффективность исследований тонких слоев. Мы имеем здесь в виду электронографический метод определения структуры веществ. С развитием этого метода появилась возможность изучать связь свойств слоя с его структурой, определенной независимым способом. Влияние структуры на слой, вытекающее хотя бы из общих соображений, наблюдалось, разумеется, и до возникновения электронографии, однако заметные успехи в этом направлении получены только после электронографических исследований. В последние годы появилось несколько работ, которые представляют большой интерес для рассматриваемой области явлений; хотя они и не решают проблемы, но полученные результаты позволяют сделать весьма важные заключения и о характере явлений и о том пути, по которому следует направить дальнейшие изыскания. Изложение этих работ и является целью настоящей статьи.

II. Способы получения тонких металлических слоев

Тонкие металлические слои наносятся на прозрачные (стекло, кварц, кристаллы) или металлические поверхности различными способами: электролитически, химическим осаждением, испарением коллоидных растворов и конденсацией паров металлов. Для тончайших слоев применяется практически только конденсация паров, так как при этом обеспечиваются наилучшие условия получения, сохранения и исследования слоев. Мы ограничиваемся поэтому характеристикой одного этого способа, тем более, что в работах, результаты которых излагаются, другие способы не применялись.

Получение самого металлического пара осуществляется двумя путями: 1) термическим испарением металла в высоком вакууме, 2) катодным распылением металла.

И первый и второй пути не безупречны и имеют свои недостатки. Выбор определяется обычно целями исследования. Термическое испарение производится в высоком вакууме и осуществляется в за-

висимости от индивидуальных свойств металла, по-разному. Тугоплавкие металлы вводятся в вакуумный прибор в виде проволоки или ленты и нагреваются пропускаемым через них током. Другие металлы (золото, серебро и т. п.) предварительно наносятся на проволоку тугоплавкого металла электролитически или даже подвешиваются просто в виде петли. Применяются для испарения металла также высокочастотные печи. Положительными сторонами этого метода являются сравнительно простое осуществление и наиболее чистые условия опыта по сравнению с другими способами. Однако некоторые исследователи (Крамер) считают, что в отдельных случаях предпочтительнее способ катодного распыления, так как при термическом испарении: 1) скорость испарения не поддается более или менее точной дозировке, 2) атомы падают на принимающую поверхность с большими скоростями (могут вызывать местные тепловые эффекты) и 3) имеется тепловое излучение нагреваемого металла. Все эти обстоятельства, по мнению Крамера, могут вызывать иногда искажение результатов.

При катодном распылении исследуемый металл вводится в прибор обычно в виде пластинки и является катодом. Между катодом и анодом помещается подкладка для слоя. Напряжение берется в 1500—2000 V. Распыление производится в присутствии какого-либо газа. При этом способе имеется возможность работать при любых скоростях напыления, так как это достигается просто осуществимым регулированием давления, напряжения и силы тока.

Здесь вполне вероятно предположение, что при малых плотностях тока скоростные и тепловые эффекты практически на результатах не будут сказываться. Однако и в этом случае имеются трудно контролируемые источники ошибок. Распыление производится в присутствии какого-либо газа, который в условиях электрического разряда активируется и может, вообще говоря, тем или иным способом оказывать влияние на образующийся слой. Так, Ингерсолл⁵² наблюдал, что пленки никеля, напыленные методом катодного распыления, содержат больше газа, чем те же пленки, полученные термическим распылением при том же давлении газа.

Помимо этого, при энергичном катодном распылении возможна агрегация паров металла еще в объеме, так что на подкладку будут садиться не атомы металла, а очень мелкие частицы. Заметим, что при всех последних рассуждениях предполагается, что в процессе распыления от катода летят пары, а не частицы металла. Эта точка зрения выдвинута Гиппелем⁵³, который механизм распыления представляет следующим образом: при ударе иона о катод происходит сильное локальное нагревание последнего, сопровождающееся испарением металла. Такой механизм распыления подтверждается исследованиями Зеелигера и Зоммермейера¹³² и, повидимому, сейчас является общепризнанным (хотя существует и другая точка зрения, согласно которой при ударе иона о катод от последнего, вследствие механического разрушения, вылетают не атомы, а частицы металла).

III. Методы установления структуры тонких металлических слоев

Современная физика располагает различными возможностями для оценки структуры вещества. На первое место в этом смысле следует поставить такие средства анализа, как рентгеновские и электронные лучи, которые являются методами непосредственного определения структуры. Для исследования тонких слоев эти методы также применимы, хотя и в различной степени. Рентгеновские лучи рассеиваются очень слабо, поэтому применение их к тонким слоям невыгодно. Электронные лучи обладают огромной по сравнению с рентгеновскими способностью рассеяния и допускают потому анализ предельно тонких слоев в очень короткое время. По этой причине, после того как электронные лучи, недавно открытые и скоро превратившиеся из объекта в орудие исследования, стали применяться к тонким слоям, они совершенно вытеснили из этой области рентгенографию (хотя последняя и до этого применялась именно для тонких слоев очень мало).

Метод электронных лучей применим к слоям, начиная от предельно тонких; верхняя граница толщины для применения электронных лучей порядка 100 *mμ*. Таким образом весь интересный с точки зрения аномальных свойств диапазон толщин охватывается этим методом. Метод позволяет выяснить очень тонкие подробности строения исследуемого объекта. Он обнаруживает не только кристалличность структуры образца, но дает также указание об ориентации кристалликов, их размере и характере поверхности образца. Исследование можно вести как в отраженных, так и в прошедших лучах. В смысле осуществления наиболее просто (а для некоторых целей, например для определения размера кристалликов, и наиболее выгодно) работать в проходящих электронных лучах. Однако этот способ исследования крайне ограничен следующим обстоятельством. Электронные лучи сильно поглощаются, поэтому в проходящих лучах возможно изучать только слои, нанесенные на очень тонкие целлулоидные или коллоидионные пленки. Между тем для практики наиболее важно исследовать слои на сравнительно толстых стеклянных, кварцевых или кристаллических подкладках. В последнем случае приходится работать исключительно по методу отражения.

К вопросу об оценке структуры тонких металлических слоев можно подойти и с другой стороны. Электрические свойства массивных металлов изучены довольно хорошо. Поэтому, зная зависимость электропроводности массивного металла от его температуры и состояния решетки и считая эти закономерности справедливыми и для тонких слоев, мы можем идти обратным путем, т. е. по направлению изменения электропроводности в зависимости от толщины слоя и от его температуры представлять себе структуру слоя. Этот способ, конечно, косвенный, но по утверждению некоторых исследователей в частных случаях имеет даже преимущества

перед непосредственными методами определения структуры. Достаточных материалов для такого утверждения по нашему мнению сейчас нет, и мы оставляем его на ответственности этих исследователей, но несомненно, что результаты исследования металлических слоев по этому принципу представляют значительный интерес, и мы кратко напомним здесь основания такого подхода к изучению слоев.

Таким основанием является экспериментально установленное и в современной теории обоснованное правило Матиссена. Заключается оно, как известно, в следующем: если к металлу добавить какую угодно примесь, то электропроводность металла понижается (хотя бы добавленная примесь сама по себе обладала большей электропроводностью, чем основной металл). Этот эффект остается и в случае, если нарушение нормальной кристаллической решетки произведено не за счет примеси, а например, деформацией металла. При этом добавочное сопротивление от температуры не зависит, в отличие от сопротивления чистого металла, которое растет с температурой. Тонкие металлические слои получаются в условиях, при которых образование нормальной решетки мало вероятно, поэтому указанное нами свойство электропроводности может быть весьма чувствительным реагентом на структурные изменения в слое.

Наконец, остановимся еще на оптических методах наблюдения. Оптические исследования тонких металлических слоев очень многочисленны. Они могут быть разделены на две группы. К первой группе относятся наблюдения, ставящие целью определение оптических постоянных: показателя преломления n и показателя поглощения k . Следует иметь в виду, что методы определения оптических постоянных тонких металлических слоев основываются на электромагнитной теории света, в которую эти постоянные входят как понятия чисто феноменологические. Поэтому знание n и k дает только возможность различить различные оптические явления, характерные для слоев, свести к некоторой паре чисел, но ничего не говорит о природе слоя. Отсюда, однако, не следует делать вывода о малой эффективности оптических методов. Во-первых, знание оптических постоянных важно само по себе для практических целей. Во-вторых, сопоставление оптических постоянных с данными других методов дает возможность сделать заключение о связи оптических свойств со структурой слоя, а такого рода знание весьма существенно по многим причинам. В частности, эта зависимость может быть использована для суждения о процессах в слоях, когда другие методы исследования неприменимы. Имеется и еще одно обстоятельство, которое требует знания оптических постоянных. Известно, что на поверхности тонких металлических слоев при некоторых условиях возникают посторонние пленки. Факт образования такого рода чужеродных пленок на металлических поверхностях установлен очень давно. Известно также, что эти поверхностные пленки изменяют оптические свойства тонкого металлического слоя. Поэтому возникает необходимость изучения их

свойств и условий образования. Для этой цели в оптике трудами Друде разработан метод, который позволяет определить показатель преломления и толщину прозрачной пленки, образовавшейся на поверхности металла, при условии, что оптические постоянные чистого металла (свободного от поверхностной пленки) известны.

Вторая группа оптических наблюдений по идее имеет самое непосредственное отношение к рассматриваемой проблеме. Здесь речь идет о попытках применения оптических теорий коллоидных растворов металлов к тонким металлическим слоям.

Общая теория оптики коллоидных растворов металлов разрабатывалась многими исследователями. Достижение определенных практических результатов в этом направлении связывается, главным образом, с именами Максвелл-Гарнетта^{8,10} и Ми¹³. Рассматривая коллоидные растворы металлов состоящими из металлических шариков, взвешенных в растворителе, Максвелл-Гарнетт, а позже, для более общего случая, Ми дали рабочие формулы, которые позволяют вычислить оптические свойства таких систем, если известны оптические постоянные диспергированного металла в массивном состоянии, показатель преломления среды, окружающей частицу, и некоторые постоянные, характеризующие структуру системы (у Максвелл-Гарнетта — „фактор заполнения“ — объем металлических шариков в единице объема раствора, у Ми — диаметр частицы). Таким путем в некоторой степени удалось объяснить ряд оптических свойств коллоидных растворов металлов. Мы не будем здесь сравнивать указанные две теории с точки зрения соответствия их реальным явлениям в растворах, так как это не требуется для наших целей. Заметим только, что теория Ми — более совершенная и лучше согласуется с опытными данными в случае растворов. Более подробно, однако, мы остановимся на вопросе о возможности распространения формул Максвелл-Гарнетта и Ми на тонкие металлические слои¹⁾.

Два обстоятельства (помимо указанного в примечании) толкают исследователей итти именно этим путем. Первое заключается в том, что в оптическом смысле коллоидные растворы металлов и тонкие металлические слои показывают аналогичные свойства, а именно: окраска тех и других и ее изменение могут трактоваться с одной точки зрения. Второе обстоятельство заключается в большой эффективности этого способа. В самом деле, формулы связывают оптические постоянные изучаемого объекта с константами, характеризующими его структуру. Таким образом из оптических наблюдений возможно сделать количественные заключения о структуре слоя и ее влиянии на его физические свойства, а это — один из решающих вопросов всей проблемы. Этим и объясняется, что уже

1) Этим самым уже предполагается, что слои имеют мелкокристаллическую структуру. Заранее скажем, что в большинстве случаев именно такая структура и наблюдается. В тех случаях, когда мы имеем дело с иной структурой, эти взгляды, разумеется, не применимы.

сам Максвелл-Гарнетт, а затем и многие другие исследователи применяли представления Максвелл-Гарнетта и Ми к тонким металлическим слоям.

Однако при этом возникает ряд трудностей. Вышеприведенных соображений совершенно не достаточно, чтобы заключить о допустимости отождествления слоев и растворов в смысле указанных теорий. Напротив, из факта, что окружающая среда для частицы металла в растворе и в слое совершенно различна, могут возникнуть сомнения в справедливости такого шага вообще. Более отчетливо это выясняется из рассмотрения основных предпосылок Максвелл-Гарнетта и Ми. Оба автора предполагали, что: а) металл находится в растворе в виде шарообразных частиц, б) частицы окружены одной и той же средой и с) диаметры частиц малы сравнительно с расстояниями между ними¹⁾ (последнее ведет к тому, что интенсивность поглощения или рассеяния каким-либо объемом равна интенсивности для одной частицы, умноженной на число частиц в объеме. Справедливость такого способа расчета теоретически обосновал Тринкс)¹³⁴.

Легко видеть, что эти условия в тонких металлических слоях далеко не выполняются. Отсюда следует, что применение этого аппарата будет вполне обоснованным только в том случае, если будет показано, что отклонение формы частицы от шара, изменение граничных условий и более тесное расположение частиц в слое, сравнительно с раствором, либо не влияют на оптические свойства коллоидной системы, либо влияют, но известным нам образом.

Попытки решения части этих вопросов были сделаны. Так, Тринкс¹³⁴ решал задачу для случая, когда расстояния между частицами соизмеримы с их размерами, Ганс¹⁷ и Моглих^{14, 82a} — для частиц эллипсоидальной формы. Однако результаты у всех авторов для частиц конечных размеров настолько сложны, что практически использовать их невозможно. Вопрос о влиянии замены жидкой среды границей твердое тело — воздух, сколько нам известно, серьезному теоретическому исследованию вообще не подвергался.

Таким образом состояние теоретических исследований (в настоящий момент) не позволяет нам однозначно решить вопрос о границах применимости формулы Максвелл-Гарнетта и Ми для оптических явлений в тонких металлических слоях. Тем не менее такое применение осуществляется, и это — вполне целесообразный шаг. Дело в том, что физическое подобие растворов и слоев в смысле этих теорий, которое вытекает, как уже выше сказано, из их оптического поведения, а также из ультрамикроскопических наблюдений, предполагает, что в известных, пусть весьма ограниченных, пределах формулы Максвелл-Гарнетта и Ми описывают и явления в слоях. А так как более точной теории мы не имеем, то, следовательно,

1) Максвелл-Гарнетт еще более ограничивает задачу предположением, что диаметр частицы мал сравнительно с длиной волны света; однако это ограничение для металлических слоев не очень существенно, так как здесь наиболее интересные явления наблюдаются как раз в тончайших слоях.

в качестве первого приближения мы принуждены пользоваться хотя бы и несовершенной теорией. При этом следует только помнить об ограниченности аналогии и с должной осторожностью подходить к оценке результатов.

IV. Результаты наблюдений

1. Электронографические исследования

Мы ограничимся здесь подробным изложением результатов только тех работ, которые опубликованы в последние годы. Более ранние, очень интересные работы Кирхнера и русских исследователей Гена, Зельманова и Шальникова уже освещались в нашей литературе (см. монографию Ю. Б. Харитона и А. И. Шальникова)¹¹¹, поэтому здесь мы только кратко напомним их основные результаты.

Кирхнер^{73, 191} исследовал тонкие слои Au, Ag, Bi и некоторых соединений металлов и установил, что металлические слои показывают кристаллическую структуру до предельно малых толщин, когда поглощение составляло только 20% упавшего света. Однако в тончайших слоях интерференционные кольца получаются сильно размытыми, что говорит о чрезвычайно малой величине кристалликов, образующих слой. С повышением толщины кольца делаются более резкими, что указывает на увеличение кристалликов. Структура тонких слоев оказывается неустойчивой, и наблюдается рекристаллизация слоя (увеличение кристалликов и иногда их упорядочение). При повышении температуры рекристаллизация ускоряется.

Ген, Зельманов и Шальников⁸¹ исследовали зависимость структуры Cd, Hg, Ni и Fe от температуры подкладки. Исследования делались по методу отражения, пленки наносились на стеклянную поверхность при температуре жидкого воздуха. Во всех случаях также было обнаружено кристаллическое строение слоев, причем слои, полученные при низкой температуре, состояли из очень маленьких кристалликов (менее, чем 10^{-7} см), с повышением температуры также наблюдалась рекристаллизация, т. е. увеличение кристалликов. Этот процесс для слоев кадмия идет лучше, чем для слоев никеля. Выяснено также, что увеличение скорости напыления уменьшает дисперсность слоя; для слоев кадмия наблюдалась ориентация кристалликов на подкладке.

Лассен и Брюк¹²² изучали влияние природы подкладки и ее температуры во время напыления на структуру слоя и показали, что оно может быть весьма значительным. Они искали условий, при которых получались бы монокристаллические слои металла. Исследования производились сначала в прошедших, а затем и в отраженных лучах на слоях серебра. Оказалось, что слои, нанесенные на кристалл каменной соли (свежую поверхность скола), подогретой до температуры выше 100°, показывают картину монокристаллических слоев. Более точных указаний о температуре подкладки они

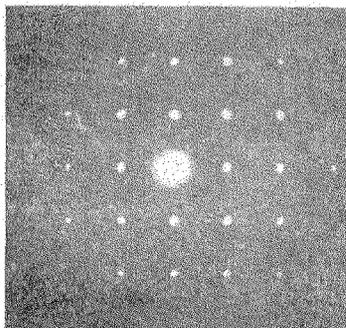


Рис. 3.

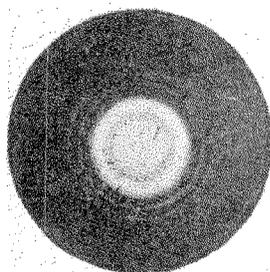


Рис. 4.

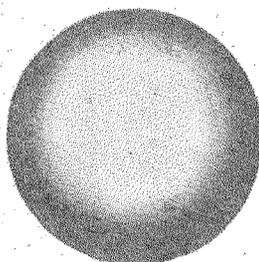


Рис. 5.

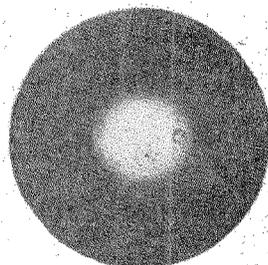


Рис. 6.

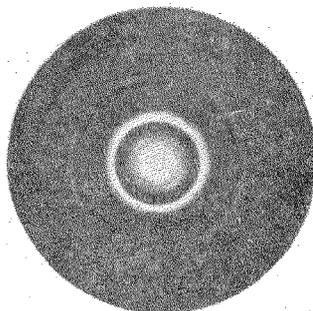


Рис. 7.

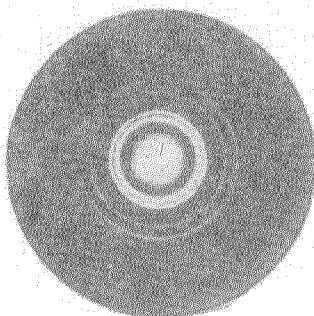


Рис. 8.

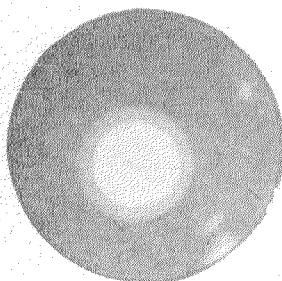


Рис. 9.

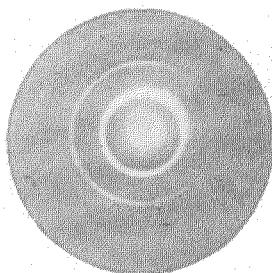


Рис. 10.

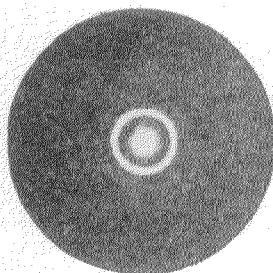


Рис. 11.

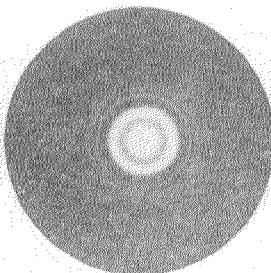


Рис. 12.

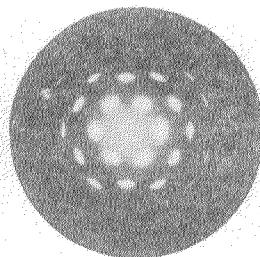


Рис. 13.

не приводят. На рис. 3 представлен снимок одного такого слоя, толщина которого составляет 30 μ .

При этом такое строение наблюдалось на всем протяжении образца, что доказывается тем, что при движении образца в плоскости, перпендикулярной лучу, интерференционная картина не менялась. Ориентирующее влияние подкладки — кристалла каменной соли — авторы наблюдали и при комнатной температуре, однако в меньшей степени. При дальнейшем напылении на такой слой серебра слой рос как монокристаллический и при комнатной температуре. По заключению авторов такие монокристаллические слои можно получать любой толщины. Опыты и в проходящих и в отраженных лучах дали одинаковые результаты (для исследования в прошедших лучах слои снимались водой с подкладки и наносились на металлическую рамку). Слои, полученные при тех же условиях на тонких целлулоидных пленках, такой ориентации не показывают.

Весьма интересными являются результаты работы Г. Гасса²⁰², опубликованной в 1938 г. Автор исследовал пленки серебра и сурьмы. Он поставил себе задачу определения оптических свойств тонких металлических слоев в зависимости от их структуры. С этой целью он сделал предварительные структурные определения в указанных металлах, которые он наносил в высоком вакууме на коллоидные пленки. Опыты производились в проходящих электронных лучах. Наблюдалась структура в зависимости от температуры подкладки. Гасс установил весьма интересное явление. Когда он охлаждал в высоком вакууме полученные слои, до этого дававшие хорошую интерференционную картину кристаллических слоев, то слои покрывались прозрачным посторонним слоем, толщина которого достигала более чем 100 μ . Для устранения этого он сделал следующее приспособление: он окружил слои металлическим кожухом с отверстием, причем всё было сделано так, что это защитное приспособление охлаждалось ранее и до более низкой температуры, чем испытуемый слой, благодаря чему следовало ожидать, что посторонние пары конденсируются не на слое, а на защитном приспособлении. Это устройство действительно устранило конденсацию пленки на слое.

О характере явления можно судить по рис. 4, 5 и 6. На них представлены электрограммы одного и того же серебряного слоя. Снимок рис. 4 сделан со слоя, охлаждавшегося в течение 10 мин. до -180° при наличии защитного приспособления. Снимок соответствует кристаллическому металлу. Снимок рис. 5 сделан с того же слоя, охлаждавшегося в течение 1 мин. до -180° , но без защитного приспособления. Картина заметно изменилась. Снимок рис. 6 соответствует тому же слою, но охлаждавшемуся до -180° в течение 10 мин. без защитного приспособления. Картина кристаллического металла вообще исчезла. Оптическим методом автор установил показатель преломления и толщину этих покровных слоев. Природа этих слоев точно не установлена. При на-

гревании до комнатной температуры они исчезают. Эти опыты чрезвычайно важны и могут внести серьезные поправки в предыдущие исследования.

Затем уже в условиях, обеспечивающих отсутствие покровного постороннего слоя, исследовалась структура металлических слоев. Зависимость от температуры ясно видна из снимков, которые мы приводим. На рис. 7 и 8 показаны электронограммы двух серебряных слоев толщиной примерно 50 μ каждый. Первый нанесен при -175° , второй при $+150^{\circ}$. По характеру интерференционной картины сразу видно, что с увеличением температуры подкладки величина кристалликов увеличивается. Влияние температуры на рекристаллизацию очень наглядно наблюдается для слоев сурьмы.

Рис. 9 и 10 — электронограммы сурьмяных слоев толщиной примерно 50 μ ; первый снимок соответствует слою, напыленному при -175° , а второй — тому же слою, нагретому до комнатной температуры. В первом случае слой — кристаллический, но высокодисперсный. Во втором случае мы имеем уже крупнокристаллическую структуру. Влияние температуры находится в зависимости от толщины слоя. Эта зависимость выясняется из рис. 11, 12 и 13.

Рис. 11 — электронограмма слоя сурьмы толщиной 10 μ , напыленного при -150° и нагретого до комнатной температуры. Сравнимая рис. 11 и 10, мы видим, что в тонких слоях влияние температуры сказывается менее ясно. Для одинакового превращения тонкого и толстого слоев необходимо подогреть первый до более высокой температуры, чем второй.

На рис. 12 — электронограмма того же слоя, нагретого до $+100^{\circ}$. Последний снимок (рис. 13) относится к слою сурьмы толщиной приблизительно 70 μ , напыленному при $+150^{\circ}$. Картина соответствует монокристаллическому слою. Гасс установил также, что чем выше скорость напыления, тем, при прочих равных условиях, крупнее кристаллики, из которых состоит слой.

Зависимость структуры тонких металлических слоев от подогрева подкладки во время напыления исследовал Крауткремер²⁰⁵ в отраженных электронных лучах. Он наносил слои золота и серебра на кварцевые пластинки в высоком вакууме. Температура подкладки во время напыления менялась от 20 до 300° . В результате Крауткремер обнаружил, что для обоих металлов существует некоторый интервал толщин, зависящий от температуры подкладки во время напыления, в котором слои показывают увеличенную субмикроскопическую шероховатость (Rauhigkeit). Таким образом в согласии с предыдущим и в этом случае наблюдается увеличение кристалликов с ростом температуры подкладки.

Приведенные наблюдения всех авторов, сделанные в разное время, очень хорошо согласуются между собой и дают достаточно полное представление о структуре тонких металлических слоев и их зависимости от различных условий. Суммируем кратко результаты этих исследований:

1. Тонкие металлические слои, полученные конденсацией в вакууме, всегда показывают кристаллическую структуру обычного металла.

2. Оставаясь кристаллической, структура их находится в сильной зависимости в смысле упорядочения и величины кристалликов, образующих слой, от индивидуальных свойств металла, температуры подкладки во время напыления, природы подкладки, толщины слоя и скорости напыления.

3. Дисперсность слоя увеличивается: а) с повышением температуры плавления и кипения металла, б) с понижением температуры подкладки во время напыления, с) с уменьшением скорости напыления и д) с уменьшением толщины слоя.

4. Ориентация кристалликов улучшается для кристаллических подкладок и с повышением температуры.

5. Очень часто структура тонких слоев оказывается неустойчивой, и поэтому наблюдается явление рекристаллизации как самопроизвольное, так и вызываемое, например, нагреванием.

2. Электропроводность тонких металлических слоев

Во введении уже говорилось об аномальной электропроводности в тонких слоях. Этот факт установлен неоднократно наблюдениями и является совершенно бесспорным; мы не будем приводить более подробных сведений по этому вопросу. Здесь вопрос об аномальной электропроводности освещается с другой точки зрения. Как мы видели выше, влияние температуры слоя на его структуру весьма значительно. Некоторые исследователи пытались из температурной зависимости электропроводности получить сведения о структуре слоя и объяснить аномальные свойства тонких металлических слоев. В результате такого рода исследований Крамер^{76, 190} пришел к заключению, которое отличается от выводов, сообщенных выше по данным электронографических определений. На наш взгляд опыты Крамера представляют значительный интерес, и мы остановимся на основных из них.

Крамер напылял слои при низких температурах и наблюдал изменение электропроводности слоя при повышении температуры. При этом ему удалось обнаружить, что при некоторой температуре T_u , которую он называет температурой превращения (Umwandlungstemperatur), электропроводность скачкообразно, необратимо увеличивается. Особенно ярко это наблюдается для слоев сурьмы, что видно из рис. 14.

Для других металлов такого резкого излома не наблюдается, но при осторожном повышении температуры и там Крамер нашел точку, соответствующую температуре превращения. Приводим кривую для никеля, полученную Крамером, на рис. 15.

Далее Крамер наблюдал температурную зависимость электропроводности и нашел, что до температуры превращения T_u с ростом

температуры электропроводности возрастает, т. е. температурный коэффициент сопротивления отрицательный; это возрастание обратимо; выше же температуры превращения он положительный, т. е. только количественно отличается от коэффициента для нормальных металлов.

Эти опыты трудно как-либо объяснить, если рассматривать слои как кристаллические до температуры превращения; поэтому Крамер высказал предположение, что до достижения температуры превращения слои были не кристаллическими, а аморфными, и что при температуре превращения T_u аморфная модификация металла переходит в обычную кристаллическую.

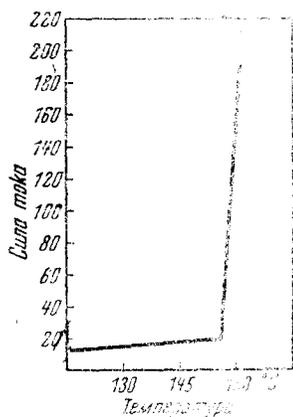


Рис. 14.

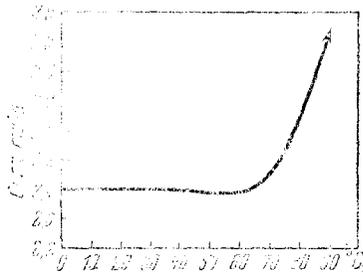


Рис. 15.

В ряде последующих работ Крамер развивает эту точку зрения и приводит некоторые новые доказательства в ее пользу. Очень интересным является его опыт с одновременным определением электрических и магнитных свойств железного слоя. На рис. 16 представлен ход электропроводности и магнитной проницаемости такого слоя.

При температуре превращения электропроводность слоя резко возрастает; в то же время магнитные свойства в этот момент только появляются и затем энергично возрастают. Крамер объясняет опыт так: при конденсации атомов из паров металлов для каждого металла можно получить при некоторой низкой температуре слой металла в аморфном состоянии. В этом состоянии атомы не ионизованы, т. е. свободных электронов нет, и решетка также отсутствует. При температуре превращения происходит внезапная ионизация атомов; появляются свободные электроны, и наступает резкое повышение электропроводности¹⁾; образование решетки начинается также при температуре превращения, но идет медленно, и поэтому магнитные свойства, обусловленные наличием решетки, растут после достижения T_u . В достаточно толстых слоях температура T_u , по Крамеру, является материальной константой и от толщины не зависит.

¹⁾ Электропроводность после этого также еще возрастает за счет улучшения решетки, но медленно.

ТАБЛИЦА 1

| | Fe | Ni | Pt | Zn | Sn | Cd | Sb | Ir | Al | Pb | Hg | Mo |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Т°К | 440 | 336 | 510 | 133 | 180 | 150 | 446 | 275 | 140 | 455 | 160 | 210 |

В табл. 1 даны значения T_u , найденные Крамером.

Но T_u только в толстых слоях не зависит от толщины; в тонких слоях T_u от толщины зависит. Она тем выше, чем тоньше слой, и лежит между T как материальной константой и температурой ионизации атома металлического пара. Поэтому тонкие и тончайшие металлические слои могут быть аморфными даже и тогда, когда они получают при сравнительно высоких температурах.

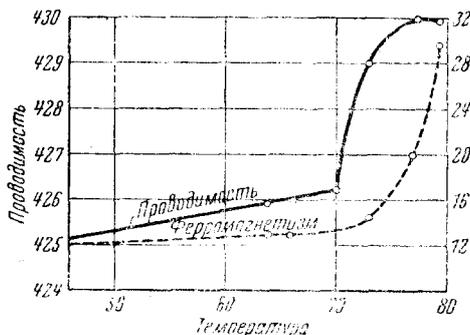


Рис. 16.

Рассматривая условия поверхностных атомов, Крамер считает, что поверхностные слои имеют очень высокую температуру превращения и могут существовать в аморфном состоянии, даже если внутри слой кристаллический; более того, по Крамеру возможно сохранение аморфного металлического слоя на массивном металле, если бы он как-нибудь там образовался. Аморфным строением тонких металлических слоев Крамер и объясняет их аномальные физические свойства.

Аналогичные опыты над изучением электропроводности и оптических свойств тонких металлических слоев были поставлены Зурманом и Бартом¹⁶⁵ для проверки результатов Крамера. Они исследовали слои Cu, Ag, Au, Cd, Pb и Bi, конденсированные в высоком вакууме при низких температурах (при 30 или 80°К). Однако ни по электрическим свойствам, ни по оптическим, эти авторы не могли обнаружить температуры превращения. Электропроводность при этих наблюдениях с повышением температуры до комнатной постепенно возрастала необратимо. Ход изменения электропроводности медного слоя толщиной 115 мμ, конденсированного при 20°К, представлен на рис. 17.

Опыт производился так. Слой конденсировался при 20°K и имел сопротивление при этой температуре 3,96 Ω (точка A). Слой 2 часа оставался при этой температуре, сопротивление его почти не изменялось (A). С повышением температуры началось необратимое падение сопротивления, которое при 78°K равнялось 3,48 Ω (B). Обратное охлаждение слоя до 20°K обратимо уменьшило сопротивление до 3,33 Ω (B¹), а при новом увеличении температуры слоя до 80°K сопротивление составляло 3,39 Ω (B₁). Далее эти опыты повторялись в сторону высоких температур так, как указано на рисунке.

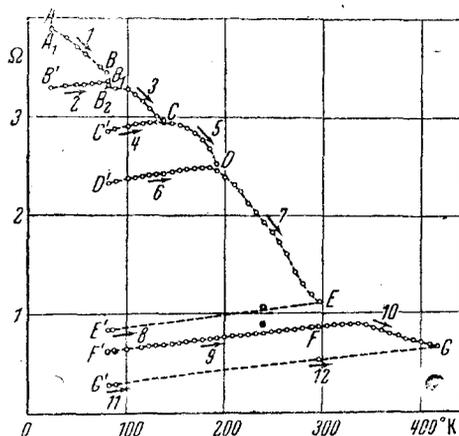


Рис. 17.

Как из этой кривой, так и из кривых для других металлов нельзя заключить о существовании температуры, при которой наступает скачкообразное необратимое увеличение проводимости. Температурный коэффициент сопротивления

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T},$$

вычисленный этими авторами из опытных данных для медного слоя, следующий:

| | |
|-------|----------------------------|
| 78°K | — 0,028 · 10 ⁻² |
| 138°K | — 0,054 · 10 ⁻² |
| 192°K | — 0,061 · 10 ⁻² |
| 297°K | — 0,141 · 10 ⁻² |
| 416°K | — 0,240 · 10 ⁻² |

(для нормальной меди $\alpha = 0,440 \cdot 10^{-2}$).

Ход изменения сопротивления Ag, Au и Cd был подобен тому, который наблюдался в случае меди.

Авторы обработали данные о температурной зависимости сопротивления и получили замечательный результат, что слои, конденсированные при низких температурах, обладают некоторым добавочным сопротивлением, от температуры почти не зависящим. Это добавочное сопротивление при нагревании слоя уменьшается. Принимая во внимание правило Матиссена, авторы этот факт объясняют так: металлы в тонких слоях, конденсированных при низких температурах, находятся в неупорядоченном состоянии, которое с повышением температуры переходит в обычное кристаллическое состояние. Авторы не указывают подробно, что собственно следует понимать под „неупорядоченным состоянием“ тонких слоев. По

правилу Матиссена заключается только, что здесь имеет место нарушение кристаллической решетки. Примером „неупорядоченного состояния“, по авторам, является такое состояние, когда в слое имеются отдельные центры, в которых атомы находятся в более плотной шаровой упаковке, чем в соседних местах. При этом авторы замечают, что такая картина не противоречит электронографическим измерениям, так как она, по их мнению, и без наличия мелкокристаллической структуры дает наблюдающиеся размытые кольца ¹⁾).

Измерения электропроводности, таким образом, дают отчасти несогласные между собой результаты. Крамер в последних статьях (за 1937 г.) снова обсуждает вопрос об аморфном состоянии металлов. Он считает, что аморфное состояние отрицается только потому, что при экспериментах не учитывается то обстоятельство, что это состояние весьма неустойчиво и от самых незначительных причин может перейти в металлическое. В частности, он указывает, что в ходе исследования электронными лучами оно может быть нарушено, так как электронные лучи обладают большой энергией, поэтому для обнаружения его лучше, по его мнению, пользоваться измерениями электропроводности. Как одну из причин, почему T_u не наблюдается во многих опытах, он указывает следующее обстоятельство. Создать условия для получения только аморфной фазы чрезвычайно трудно. Поэтому часто получается смешанная фаза,

когда, например, в аморфной массе вкраплены кристаллические образования. В таком случае обнаружение аморфной фазы чрезвычайно трудно. Для доказательства этого положения он приводит результаты работы Мунифа Гелеби ¹⁸⁶, который исследовал проводимость аморфного углерода. Аморфный углерод, полученный обычно рекомендуемым способом, т. е. в виде копоти газового пламени, при нагревании показывает зависимость электропроводности от температуры так, как это видно из рис. 18.

Кривая идет совершенно плавно, и указать здесь температуру превращения явно невозможно. По Гелеби и Крамеру причина состоит в том, что углерод, получаемый таким способом, на самом деле содержит и некоторую кристаллическую часть, которая и затуманивает истинную картину превращения аморфного углерода в кристаллический.

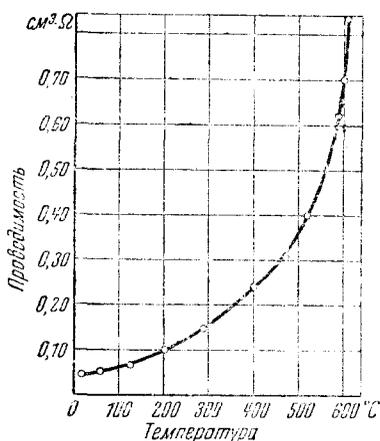


Рис. 18.

¹⁾ Харингхойзен ¹⁸⁹ называет это состояние аморфным.

Гелеби удалось другим способом получить аморфный углерод, гораздо более однородный (действием серной кислоты на сахар). Для таких образцов аморфного углерода наблюдается совсем другая картина. На рис. 19 представлена зависимость электропроводности такого углерода от температуры. Здесь ясно можно определить температуру, при которой такое превращение наступает. Аналогичные явления по Крамеру должны происходить и в металлических слоях, с той разницей, что там процессов, затушевывающих истинную картину, избежать труднее. Наилучшим способом для получения аморфных слоев Крамер считает катодное распыление (Зурман и Барт получали слои термическим способом).

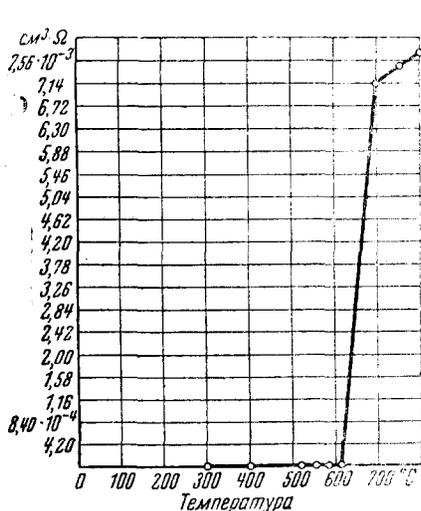


Рис. 19.

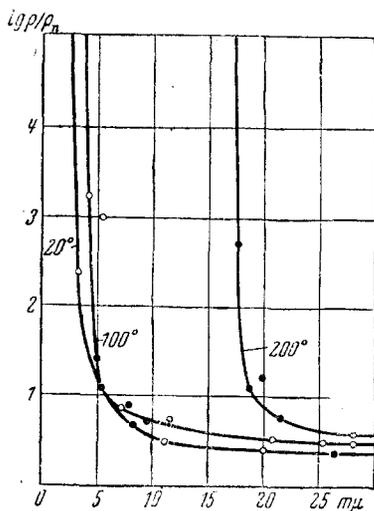


Рис. 20.

В работах, изложенных выше, изучалась электропроводность слоев, полученных при комнатной или более низкой температуре. Ввиду обнаруженных расхождений весьма существенным является изучение электрических свойств слоев, полученных при более высоких температурах. Следует отметить, что этот вопрос до сих пор почти не исследовался, и только в последнее время разобран в статье Крауткремера, который измерял сопротивление золотых и серебряных слоев, нанесенных на подогретую подкладку. На рис. 20 представлен ход сопротивления слоев золота в зависимости от их толщины для разных температур подкладки. Бросается в глаза, что при повышении температуры подкладки происходит смещение аномальных электрических свойств в сторону больших толщин. Такая же картина наблюдается и у слоев серебра. В то время как скачок сопротивления у слоев, полученных при 20°, начинается при толщине в 6—7 μ, слои, полученные при 200°, показывают аномально высокое сопротивление уже при 37—39 μ.

Крауткремер, основываясь на вышеприведенных результатах своих электронографических определений, объясняет эти факты тем, что в слоях, состоящих из большого числа весьма малых кристалликов, контакт между кристалликами наступает при меньших толщинах, чем в слоях, состоящих из меньшего числа крупных кристалликов. Заметим, что такая точка зрения высказывалась ранее и другими исследователями.

3. Оптические наблюдения

Из громадного числа оптических исследований, которые сделаны на тонких металлических слоях, мы приведем очень немногие. По причинам, которые выше уже разобраны, заключения о структуре слоя по результатам оптических наблюдений обычно весьма не убедительны, если параллельно с оптическими свойствами структура не определялась другими методами. Таких работ очень мало, и основные из них здесь излагаются.

В цитированной выше работе Зурмана и Барта одновременно с измерениями электропроводности определялось и отражение света от слоев тех же металлов. На рис. 21 (для E_{\perp}) и 22 (для E_{\parallel}) приводится зависимость отражательной способности мед-

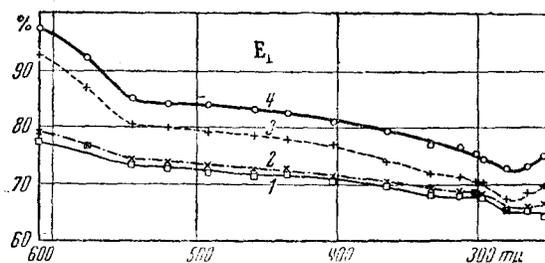


Рис. 21.

ного зеркала от температуры для разных длин волн. Слой имел толщину 115 м μ и был конденсирован при 20° К.

Кривая 1 измерена при 20° К, кривые 2, 3 и 4 — при 80° К после того, как слой был предварительно нагрет соответственно до 192, 296 и 416° К. Ход кривых не обнаруживает резкого скачкообразного изменения отражательной способности, а подтверждает тот же характер изменения слоя, что и ход электропроводности. Для Cu, Au, Ag наблюдался в особенности рост для E_{\parallel} в длинноволновой части.

Гасс также наблюдал оптические свойства. Из его результатов очень интересное является оптическое поведение сурьмы. Слои, полученные при низкой температуре, т. е. высокодисперсные, обнаруживают меньшую отражательную способность сравнительно со слоями, изготовленными при более высокой температуре подкладки. Так, если при напылении слоя подкладка находилась

при $\sim 0^\circ \text{C}$ и скорость напыления была не велика, то коэффициент отражения такого зеркала составлял 46—59%. Слой, полученный на подкладке при комнатной температуре и при большой скорости напыления, отражал 64,5—67,5%. Наконец, для слоев, полученных на подкладке, подогретой во время напыления до 250°C , получаем для отражательной способности 74%. Зависимость совершенно явная и такая, какую и следовало ожидать. Для серебряных и алюминиевых слоев такой резко выраженной зависимости автор не наблюдал.

Результаты этих опытов, имеющие большое практическое значение, — так как качество оптических зеркал расценивается именно по их отражательной способности — приводят к совершенно определенному выводу о влиянии структуры слоя также и на его оптические свойства.

В такой же степени влияние структуры заметно и при изучении поглощательной способности тонких металлических слоев. Известно, что тонкие металлические слои ряда металлов ярко окрашены; цвет их меняется в зависимости от толщины и до некоторого предельного значения последней отличается от цвета

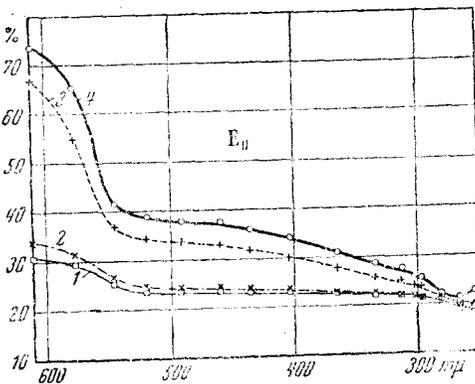


Рис. 22.

массивного металла. Наблюдениями над окрашенными пленками занимались еще Фарадей¹, Бильби⁶, Вуд^{5, 7, 25} и многие другие. Естественно, что вопрос о физической природе окраски не мог не обратиться на себя внимания. Нет надобности приводить все подробные высказывания по этому поводу. Укажем, что объяснение окраски давалось с двух точек зрения: интерференционной (в последнее время ее поддерживал Эдвардс⁶²) и структурной. Интерференционная картина окраски была отвергнута с полным основанием еще Вудом и теперь совершенно оставлена. Сейчас все объясняют окраску особенностями структуры тонких металлических слоев. Именно, Вуд приписывал цвета тонких слоев металлов их гранулярной¹⁾ структуре, Максвелл-Гарнетт — коллоидной структуре.

¹⁾ Терминология для определения структуры тонких металлических слоев у некоторых авторов не совсем удачна. Например, иногда противопоставляют кристаллическую структуру коллоидной, отождествляют коллоидную и аморфную и т. д. В этой статье мы пользуемся общепринятой терминологией. Именно, под аморфной структурой металла понимается такая структура, при которой металл не имеет кристаллической решетки

В последние годы ряд исследователей также пришли к структурной, и именно коллоидной, точке зрения. Укажем, например, работу Дрейша и Рюттена⁵⁶, исследовавших поглощение пленками Ag и Au в близкой инфракрасной области, и ряд работ Смакулы^{88, 108}, измерявшего поглощение света пленками различных металлов в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.

Однако утверждения этих авторов носят скорее качественный характер. В последнее время сделано несколько попыток применения упомянутых теорий Ми и Максвелл-Гарнетта к тонким металлическим слоям с целью получить и количественную зависимость оптических свойств тонких металлических слоев от структуры.

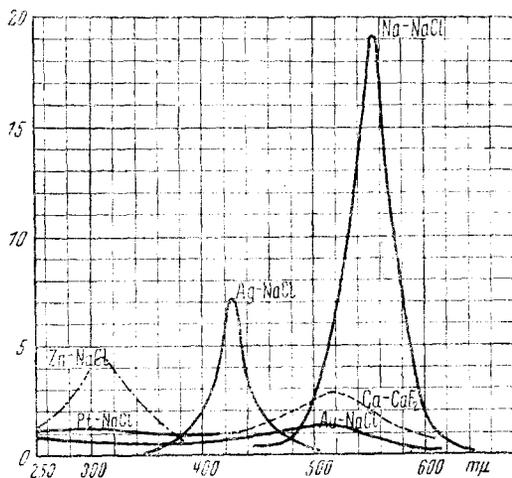


Рис. 23.

При этом, как уже говорилось, приходится пользоваться формулами Рэлея—Ми, построенными для растворов. Эта теория относительно оптических свойств коллоидных растворов дает нам следующие указания:

а) Кривые поглощения (а также рассеяния) коллоидных растворов металлов обнаруживают большое разнообразие в положении и интенсивности максимумов в зависимости от оптических постоянных металла. На рис. 23 представлен ряд кривых поглощения, вычисленных Савостьяновой²⁰⁸ по формулам Рэлея—Ми для мель-

и свободных электронов (высокожатый пар); при наличии этих факторов структура именуется кристаллической. Коллоидная структура — частный случай кристаллической, когда слой состоит из небольших частичек, каждая из которых обладает свойствами кристаллического металла, хотя их совокупность показывает иные свойства. Гранулярная структура — также частный случай кристаллической; этим термином главным образом отмечается, что слой несплошной; однако кристаллики здесь уже крупные. Впрочем, некоторые авторы разницы между терминами „коллоидный“ и „гранулярный“ не делают.

чайших частиц (диаметр $< 5 \text{ м}\mu$) различных металлов, коллоидально распределенных в одной и той же среде (NaCl), при одной и той же концентрации (10^{-6}). Резкий характер максимумов поглощения дает нам возможность заключить, что соответствующий коллоидный раствор должен быть окрашен. Как мы видим, наиболее ярких цветов мы должны ожидать для натрия, серебра, кальция, а также золота, один из максимумов которого, правда, более слабый, тоже расположен в видимой части (525 $\text{м}\mu$). Напротив, Zn, Pt и большинство других металлов дают максимумы поглощения в ультрафиолетовой части и в коллоидном распределении должны давать бурые и серые тона.

в) При увеличении размеров частиц максимум поглощения, вообще говоря, смещается к красному концу спектра. Это смещение также неодинаково у различных металлов; особенно резко оно выражено у Na и Ag, которые, следовательно, должны обнаруживать в коллоидном распределении большое разнообразие оттенков.

Как показала Савостьянова, все эти обстоятельства вполне оправдываются на опыте для коллоидных растворов металлов в жидкой и твердой среде. Справедливость их также и для пленок металлов должна служить доказательством их коллоидной структуры.



Рис. 24.

Мы приведем две работы, в которых к тонким металлическим слоям применялась такая точка зрения. Фукурои¹⁴⁸ исследовал пленки ртути, кадмия и цинка, полученные в высоком вакууме при низких температурах и разных скоростях напыления. Он измерял рассеяние света и сопоставлял экспериментальные и вычи-

ТАБЛИЦА 2

| Длина волны λ | Диаметр частицы | Средняя толщина пленки в $\text{м}\mu$ | Отношение |
|--------------------------|-----------------|---|-----------|
| 400 | 125 | 2,4 | 52 |
| 465 | 146 | 2,8 | 52 |
| 560 | 176 | 3,5 | 50 |

сленные по теории Ми данные. При этом было обнаружено соответствие опыта с теорией, что видно из сравнения рис. 24 и 25 и табл. 2. На рис. 24 нанесены кривые рассеяния света в зависимости от толщины пленки ртути, полученной при медленном напылении, на рис. 25 — кривые для слоя ртути, вычисленные по теории Ми (по оси абсцисс отложены диаметры частиц).

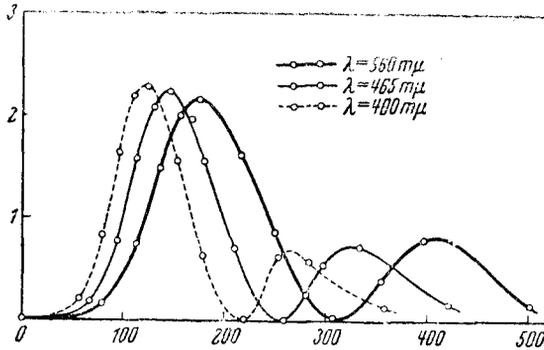


Рис. 25.

Уже из рисунков заметно подобие первых максимумов. Более наглядно соответствие теории и опыта видно из табл. 2.

Диаметры и толщины взяты по первым максимумам приведенных кривых.

Фукурой из приведенных данных подсчитал расстояние между частицами и нашел, что оно более чем в 10 раз превышает средний радиус частиц.

Очень важные же результаты дали и опыты со слоями ртути, быстро напыленными (в первом случае скорость напыления была 1,6 тп./мин.). Экспериментальные кривые для слоя ртути, напыленного со скоростью 20 тп./мин., представлены на рис. 26. Здесь характер кривой значительно отличается от предыдущего. Известно, что такой ход кривых в коллоидных системах наблюдается для частиц сравнительно крупных. И действительно, рас-

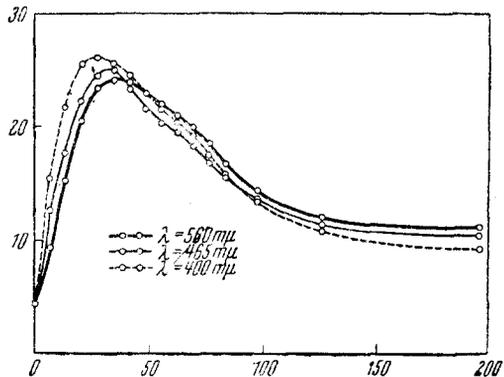


Рис. 26.

четы, произведенные Фукурой по формулам Иобста³⁶ для более крупных частиц, дают кривую (рис. 27), которая весьма подобна

экспериментальной (по оси абсцисс здесь отложена величина $\frac{2\pi\rho}{\lambda}$, где ρ — радиус частицы¹).

Таким образом наблюдения Фукурои показывают, что слои ртути ведут себя как коллоидные системы; оптические явления в них довольно удовлетворительно описываются теорией Ми, так что возможны даже количественные заключения о размере частиц, образующих слой.

Попытку решить вопрос о структуре металлических слоев оптическим методом сделал также Крауткремер. Он исследовал оптические свойства золотых и серебряных слоев; из измерений интенсивности прошедшего и отраженного обоими поверхностями слоя света он определял оптические постоянные слоя и сравнивал их с постоянными, вычисленными по формулам, основанным на теории Максвелл-Гарнетта. При этом Крауткремер наносил слои на подкладку, которая во время напыления подогревалась до равных температур (или была не ниже комнатной). По этому поводу

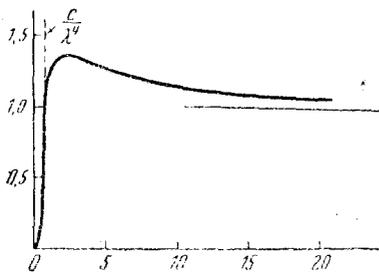


Рис. 27.

заметим, что еще в 1936 г. (работа Крауткремера появилась в середине 1938 г.) А. Ащеулов²) установил любопытные особенности влияния подогрева подкладки на оптические свойства серебряных и золотых слоев. Так, Ащеуловым было обнаружено, что с повышением температуры подкладки во время напыления аномальные оптические свойства смещаются в сторону больших толщин. Этот процесс зависит, кроме того, от скорости напыления, причем скорость напыления действует в обратную сторону; повышением скорости напыления можно добиться того, что эффект подогрева подкладки исчезает. Кроме того, Ащеулов нашел, что полученные таким образом слои серебра после некоторого пребывания в воздухе испытывают изменение, а именно: возвращаются в состояние, в котором они были бы, если бы были получены на подкладке при комнатной температуре. Особенно хорошо это наблюдается у слоев серебра. Наблюдениями Крауткремера также установлено смещение аномалий в сторону больших толщин и изменение тонких слоев со временем. Кроме того, Крауткремер установил, что поверхности таких слоев сильно рассеивают свет.

¹) Расчеты по формулам Ми удобно делать для сравнительно небольших частиц; с увеличением размеров частиц вычисления значительно усложняются и становятся практически невыполнимыми. Иобсту удалось с помощью преобразований Дебая дать такое выражение формулам Ми, с которым можно легко оперировать и в случае крупных частиц.

²) Работа Ащеулова была доложена на конференции по поверхностным свойствам при Ленинградском госуд. оптическом институте в мае 1936 г.

Крауткремер вычислил по теории Максвелл-Гарнетта оптические постоянные слоев и установил, что наибольшее согласие вычисленных и экспериментальных постоянных наблюдается при более высоких температурах. На рис. 28 представлены кривые зависимости постоянных n и k от длины волны для золотых слоев, полученных при температуре 300° [заштрихованные кривые — теоретические для трех значений „фактора заполнения“; сплошные — экспериментальные для слоев с толщиной 5,3 м μ (1) и 8,8 м μ (2)].

И здесь, правда, менее ясно, чем в предыдущем случае, заметно соответствие теоретических предположений с наблюдаемыми фактами.

Результаты Фукурои и Крауткремера, по нашему мнению, показывают, что это направление оптических исследований может оказать существенную помощь при исследовании свойств тонких металлических слоев и поэтому должно разрабатываться интенсивнее, чем до сих пор.

V. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структурные, электрические и оптические наблюдения согласно приводят к представлению, что достаточно толстые металлические слои, конденсированные на неохлажденные подкладки, имеют кристаллическую структуру обычного металла. Зависимость структуры от различных факторов всеми методами также устанавливается однозначно, и именно так, что с уменьшением скорости напыления и толщины слоя и с понижением температуры, подкладки, величина кристалликов, образующих слой, уменьшается. Однако относительно предела для уменьшения кристалликов имеются расхождения. Большинство исследователей считает, что во всех случаях, даже в тончайших слоях и при температуре жидкого воздуха, слои все-таки остаются кристаллическими, хотя и высокодисперсными. При этом электронографическим путем было установлено, что изменение постоянной решетки наблюдается только в отдельных случаях на несколько десятых долей процента¹⁾. Другие пришли к заключению, что возможна и аморфная структура металлов и что в тонких слоях мы имеем дело именно с такой структурой. Соответственно этому и физические свойства тонких металлических слоев выводятся либо из особенностей кристаллической структуры, либо из аморфного строения.

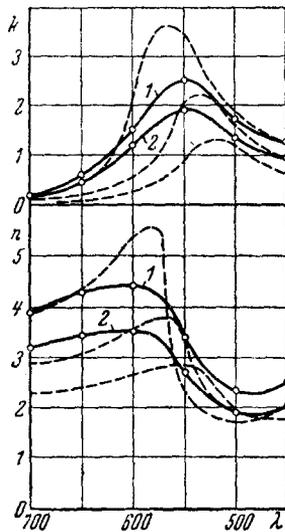


Рис. 28.

¹⁾ Более подробные сведения и литературу по этому вопросу можно найти, например, в статье Финча¹⁸³.

Основными фактами, требующими объяснения, как выше уже было сказано, являются, во-первых, аномально низкая электропроводность и ее аномальная температурная зависимость, во-вторых, необратимое, скачкообразное увеличение электропроводности слоев, полученных при низкой температуре подкладки, и, в-третьих, аномальные цвета тонких металлических слоев.

Мелкокристаллическое строение тонких металлических слоев доказано почти всеми электронографическими исследованиями. Оно находится в хорошем согласии с оптическими наблюдениями потому, что, как мы видели, в основе формул Максвелл-Гарнетта и Ми лежит предположение, что слой состоит из кристалликов с оптическими постоянными массивного металла. Такое предположение позволяет объяснить и оптические аномалии тонких металлических слоев. Во многих случаях такое представление о структуре также не противоречит и наблюдаемым электрическим свойствам. В частности, низкая электропроводность тонких металлических слоев может быть объяснена с достаточной убедительностью плохим контактом между кристалликами. Однако всей совокупности явлений это представление не охватывает. Трудно с этой точки зрения понять аномальную температурную зависимость электропроводности. Представление Таммана¹³³, что соединение и увеличение кристалликов, происходящее при нагревании слоя (бесспорное в этой части), — мало убедительно вообще и противоречит, во-первых, обратимости аномальной электропроводности до температуры превращения и, во-вторых, факту смещения аномально высокой электропроводности в сторону больших толщин в слоях, полученных на подогретых подкладках. Также трудно представить себе, оставаясь только при этом представлении, и механизм скачкообразного, необратимого повышения электропроводности при переходе через определенную температуру.

Гипотеза об аморфном строении тонких металлических слоев опирается, главным образом, на измерении их электрических свойств. Крамер, наиболее последовательный выразитель этой точки зрения, всю совокупность аномальных свойств тонких металлических слоев объясняет наличием полной или частичной аморфности структуры металла. По этому вопросу следует заметить, что ряд наблюдаемых явлений весьма хорошо укладывается в рамки этой гипотезы, однако и здесь возникают большие трудности. Основная слабость этого воззрения — недостаточное экспериментальное обоснование. Дело в том, что решающий факт, говорящий в пользу этой гипотезы, — необратимое, скачкообразное изменение электропроводности, очень мало изучен. По сути дела мы имеем здесь наблюдения одного только Крамера. В других исследованиях, даже специально для этой цели поставленных, явление не обнаружено. Правда, из работы Зурмана и Барта следует, как мы видели, что с понижением температуры подкладки происходит все большее разрушение решетки и рост добавочного, независимого от температуры сопротивления, что в известной степени также может слу-

жить доказательством справедливости аморфной гипотезы. Однако различное поведение этого неупорядоченного состояния у разных авторов вызывает некоторые вполне законные сомнения и требует тщательной экспериментальной проверки, тем более, что заключения других исследователей в пользу аморфного строения, по нашему мнению, мало убедительны, так как явления, на основании которых такие выводы сделаны, допускают и иную трактовку.

Помимо этих соображений, имеется и ряд других, ограничивающих и даже исключающих аморфное строение металлических слоев. При обсуждении этого вопроса следует помнить, что гипотеза аморфного строения в применении к тонким металлическим слоям состоит, строго говоря, из двух независимых утверждений, а именно: 1) возможности существования металла в аморфной фазе в слоях любой толщины, полученных при низких температурах, и 2) аморфного строения тонких металлических слоев, полученных при обычных температурах (комнатной). Первое вытекает из экспериментальных наблюдений электрических свойств тонких слоев. Оно, однако, противоречит электронографическим наблюдениям, которые показывают кристаллическую структуру даже и в этом случае. Для устранения этого противоречия Крамер выдвинул предположение, что электронные лучи в ходе исследования переводят аморфную структуру в нормальную. До сих пор это предположение не проверено, и, следовательно, вопрос в этой части остается пока открытым. Заметим только, что электронографические исследования все же показывают, что с понижением температуры дисперсность слоя повышается, и с такой точки зрения не исключают возможности существования металла в аморфной фазе. Большие трудности существуют для второго утверждения. Оно, собственно, скорее логическое, нежели фактическое, и уже в этом его слабость. Кроме того, известен опыт, который, повидимому, исключает эту часть аморфной гипотезы. Мы имеем в виду факт смещения аномальных свойств в сторону больших толщин у слоев, полученных на подогретых подкладках. Эти слои ни в каком случае не могут приниматься за аморфные, между тем и в электрическом и в оптическом отношениях они ведут себя аналогично тончайшим слоям, для которых, по Крамеру, как раз характерна аморфная структура. Окончательное решение этого вопроса, впрочем ради осторожности также, следует отложить до момента, когда будет показано, что природа аномалий в этих случаях одинакова.

Таким образом ни с кристаллической точки зрения, ни с аморфной до сих пор не удалось однозначно и с полной убедительностью охватить всю совокупность явлений. В частности, вопрос об аномальных электрических и оптических свойствах тонких металлических слоев остается не решенным. Это затрудняет, конечно, и понимание процессов конденсации паров металла и поведения атомов металла на твердой поверхности. Что здесь имеет место миграция атомов по поверхности, следует из многих наблюдений ¹⁾.

¹⁾ См. работы 28, 47, 112.

Но ряд вопросов — возможность существования металла в виде высокосжатого пара, количественные данные о миграции — остается неясным. Весьма вероятно, что для решения проблемы вообще недостаточно указанных представлений и что при этом следует считаться и с другими факторами. Таким фактором, в частности, является влияние газов¹⁾. Ряд исследователей наблюдали, что при образовании слоев и при их последующем сохранении происходит взаимодействие газов с металлом в слое. В зависимости от условий это взаимодействие носит различный характер (химическое соединение, поглощение) и по-разному сказывается на свойствах слоев.

Поэтому многие пытались объяснить аномалии в тонких слоях именно влиянием газов. Нам представляется, что такое направление исследований не бесплодно и, может быть, многое выяснит. Во всяком случае ряд явлений в слоях, по нашему мнению, мог бы быть истолкован с учетом влияния газов значительно проще, чем теперь.

Для полноты картины напомним здесь еще другие попытки согласовать наблюдаемые явления с теорией. Томсон³⁾, а затем Тисса⁷⁾ пробовали исходить из представления, что длина свободного пробега электронов в слое — функция толщины, и отсюда получали зависимость между электропроводностью и толщиной слоя. Перукка считал, что концентрация свободных электронов в слое уменьшается к поверхности, достигая там нулевого значения, и этим объяснял особенности слоев. Следует указать, что никаких особо ценных выводов отсюда извлечь не удалось.

Остановимся еще на вопросе о методах исследования тонких металлических слоев. По нашему мнению, сейчас ясна необходимость некоторого изменения приемов работы. Дело в том, что любой из применяемых методов исследования в известной степени неудовлетворителен и может в некоторых случаях вызывать сомнения. Между тем, при изучении литературы бросается в глаза, что в большинстве работ на одном и том же образце делались только либо оптические, либо электрические, либо электронографические измерения. Такой слишком дифференцированный подход мало эффективен и вызывает много сомнений по ряду вопросов. Нескольким работ последних лет сделано по иному принципу, и показательно, что как раз эти работы выгодно отличаются от предыдущих. Мы считаем, что в дальнейшем следует отказаться от слишком узких исследований и по возможности исследовать один и тот же образец всесторонне.

¹⁾ По этому вопросу 179, 174.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Faraday, Bakerian Lecture, 1857; Phil. Trans., 1857.
2. A. Oberbeck, Ann. d. Phys., **46**, 265, 1892; **47**, 353, 1892.
3. J. J. Thomson, Proc. Camb. Phil. Soc., **11**, (2), 119, 1901.
4. A. C. Longden, Phys. Rev., **40**, 84, 1900; **14**, 355, 1902.
5. R. W. Wood, Phil. Mag. (6), **3**, 396, 1902; Phil. Mag., **4**, 425, 1902.
6. Beilby, Proc. Roy. Soc., **72**, 226, 1903.
7. R. W. Wood, Phil. Mag., **6**, 259, 1903.
8. J. C. Maxwell-Garnett, Phil. Trans. (A) **203**, 385, 1904.
9. V. Biernacki, Ann. d. Phys., **16**, 943, 1905.
10. J. C. Maxwell-Garnett, Phil. Trans. (A) **76**, 370, 1905.
11. Ch. Fabry et H. Buisson, J. de Phys., **7**, 417, 1908.
12. G. Leithäuser, Z. Instr. k-de, **28**, 113, 1908.
13. G. Mie, Ann. d. Phys., **25**, 377, 1908.
14. M. L. Houllévigüe, Ann. de Chim. et de Phys., **20**, 138, 1910; Ann. de Chim. et de Phys., **21**, 197, 1910.
15. N. Galli u. K. Försterling, Gött. Nachr. 1911, p. 58.
16. C. Schell, Ann. d. Phys., **35**, 695, 1911.
17. Gans, Ann. d. Phys., **37**, 881, 1912.
18. V. Kohlschütter, Koll. Z., **12**, 285, 1913.
19. R. Pohl, u. P. Pringsheim, Verh. deutsch. phys. Gesell., **14**, 506, 1913.
20. W. Planck, Physik. Z., **15**, 663, 1914.
21. A. Riede, Ann. d. Phys., **45**, 881, 1914.
22. Fritze, Ann. d. Phys., **47**, 963, 1915.
23. M. Knudsen, Ann. d. Phys., **50**, 472, 1916.
24. Bela Pogani, Verh. deutsch. phys. Ges., **18**, 298, 1916; Ann. d. Phys., **49**, 531, 1916.
25. R. W. Wood, Phil. Mag. (6), **38**, 98, 1919.
26. F. K. Richtmeyer a. L. F. Curtiss, Phys. Rev., **15**, 465, 1920.
27. H. Kahler, Phys. Rev., **18**, 210, 1921.
28. Estermann u. Volmer, Z. Physik, **7**, 1 1921.
29. G. R. Wait, Phys. Rev., **19**, 615, 1922.
30. J. Estermann, Z. physik. Chem., **106**, 403, 1923.
31. J. Estermann u. O. Stern, Z. physik. Chem., **106**, 399, 1923.
32. F. Kother u. K. Lauch, Physik. Z., **24**, 462, 1923.
33. J. C. Steinberg, Phys. Rev., **21**, 22, 1923.
34. A. Riede, Z. Physik, **28**, 147, 1924.
35. J. Estermann, Z. Physik, **33**, 320, 1925.
36. Jobst, Ann. d. Phys., **76**, 863, 1925.
37. J. Richter, Ann. d. Phys., **77**, 81, 1925.
38. Dember u. Goldschmidt, Z. techn. Physik, **7**, 137, 1926.
39. A. Hippel, Ann. d. Phys., **80**, 672, 1926; *ibid.*, **81**, 1043, 1926.
40. K. Lauch u. W. Kupper, Physik. Z., **27**, 452, 1926.
41. Semenoff u. Schalnikoff, Z. Physik, **38**, 738, 1926.
42. A. Güntherschulze, Z. techn. Physik, **8**, 169, 1927.
43. Horowitz, Phys. Rev., **29**, 352, 1927.
44. Möglich, Ann. d. Phys., **83**, 609, 1927.
45. J. Sawai u. O. Morisawa, Z. angew. Chem., **168**, 49, 1927.
46. R. S. Bartlett, Phil. Mag., **5**, 848, 1928.
47. J. D. Cockcroft, Proc. Roy. Soc., **119**, 293, 1928.
48. Rupp, Ann. d. Phys., **85**, 981, 985, 1928.
49. A. Riede, Z. Physik, **48**, 302, 1923.
50. M. Cau, Ann. d. Phys., **11**, 354, 1929.
51. S. Dembinska, Z. Physik, **54**, 46, 1929.
52. Ingersoll, Phys. Rev., **34**, 972, 1929.
53. H. Murmann, Z. Physik, **54**, 741, 1929.
54. W. Büssem, F. Gross, K. Herrmann, Z. Physik, **64**, 537, 1930.
55. Braunbeck, Z. Physik, **59**, 191, 1930.

56. Th. Dreisch u. E. Rütten, Z. Physik, **60**, 49, 1930.
57. E. Perucca, Ann. d. Phys., **4**, 252, 1930.
58. E. Rütten, Z. Physik, **60**, 1930.
59. H. v. Steinwehr u. A. Simlitz, Z. Physik, **63**, 815, 1930.
60. G. Braunsfurth, Ann. d. Phys., **9**, 385, 1931.
61. R. Barnes a. M. Czerny, Phys. Rev., **38**, 338, 1931.
62. Edwards, Phys. Rev., **33**, 166, 1931.
63. L. Hamburger, Ann. d. Phys., (5) **11**, 40, 1931.
64. L. Hamburger, Ann. d. Phys., **10**, 649, 802, 905, 1931.
65. A. Jagersberger u. F. Schmidt, Z. Physik, **88**, 265, 1931.
67. R. Ritsche, Z. Physik, **69**, 578, 1931.
68. S. Rama Swamy, Proc. Roy. Soc., **131**, 307, 1931.
69. W. Reinders u. L. Hamburger, Rev. trav. chim. Pays-Bas, **50**, 351, 1931.
70. Tisza, Naturwiss., **19**, 87, 1931.
71. H. Cartwright, Rev. Sci. Instr., **3**, 298, 1932.
72. A. de Gramont, Rev. Opt., **11**, 105, 1932.
73. F. Kirchner, Z. Physik, **76**, 576, 1932; Naturwiss., **20**, 123, 1932.
74. H. Kersten, Physics, **2**, 276, 1932.
75. P. Rouard, C. R., **195**, 869, 1932.
76. H. Zahn u. J. Kramer, Naturwiss., **20**, 792, 1932.
77. K. R. Dixit, Phil. Mag., **16**, 1049, 1933.
78. R. W. Ditchburn, Proc. Cambr. Phil. Soc., **29**, 131, 1933.
79. R. C. Evans, Proc. Cambr. Phil. Soc., **29**, 161, 1933.
80. G. J. Finch a. A. G. Quarrell, Proc. Roy. Soc., **141**, 398, 1933.
81. M. Gen, J. Zelmanoff u. A. Schalnikoff, Sow. Phys., **4**, 825, 1933.
82. G. O. Langstroth, Proc. Roy. Soc., **140**, 159, 1933.
- 82a. Möglich, Ann. d. Phys., **17**, 825, 1933.
83. H. Mürmann, Z. Physik, **80**, 161, 1933.
84. A. H. Pfund, J. O. S. A., **23**, 375, 1933.
85. J. Prins, Nature, **131**, 760, 1933.
86. R. Schulze, Physik. Z., **24**, 1933.
87. C. Sbrachan, Proc. Cambr. Phil. Soc., **29**, 116, 1933.
88. Smakula, Physik. Z., **34**, 788, 1933; Z. Physik, **86**, 185, 1933.
89. C. F. Veenemans, Arch. Néerl. (III A), XIV, 84, 1933.
90. H. Zahn u. J. Kramer, Z. Physik, **86**, 413, 1933.
91. Transtad, Trans. Farad. Soc., **29**, 502, 1933.
92. C. Andrade et J. Martindale, Nature, **134**, 321, 1934.
93. M. Blackman, Phil. Mag., **18**, 262, 1934.
94. J. Bauer, Ann. d. Phys., **20**, 481, 1934.
95. R. Deaglio, Z. Chem., **91**, 657, 1934.
96. A. Deubner, Ann. d. Phys., **20**, 449, 1934.
97. G. J. Finch u. A. G. Quarrell, Proc. Phys. Soc., **46**, 148, 1934.
98. A. Jagersberger, Z. Physik, **87**, 513, 1934.
99. A. Jagersberger u. F. Schmidt, Z. Physik, **89**, 557, 1934.
100. M. C. Johnson a. T. V. Starkey, Proc. Roy. Soc., **140**, 136, 1934.
101. L. R. Ingersoll a. J. D. Hanawalt, Proc. Roy. Soc., **141**, 972, 1934.
102. J. Kramer, Ann. d. Phys., **19**, 37, 1834.
103. H. Murmann, Physik. Z., **34**, 237, 1934; Z. Physik, **89**, 426, 1934.
104. E. Perucca, Z. Physik, **91**, 600, 1934.
105. P. Rouard, Rev. Opt. **13**, 73, 1934.
106. R. Riedmüller, Ann. d. Phys., **20**, 377, 1934.
107. R. Suhrmann u. G. Barth, Physik. Z., **35**, 971, 1934; Z. techn. Physik, **15**, 547, 1934.
108. A. Smakula, Z. Physik, **88**, 114, 1934.
109. T. V. Starkey, Phil. Mag., **18**, 241, 1934.
110. W. Woltersdorff, Z. Physik, **91**, 230, 1934.
111. Ю. Б. Харитон и А. И. Шальников, ГТТИ 1934.

112. E. N. C. Andrade a. J. G. Martinale, *Phil. Trans. Roy. Soc., A* **235**, 69, 1935.
113. E. N. C. Andrade, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 1137, 1935.
114. C. C. Coffin, *Proc. Roy. Soc., London, A* **152**, 47, 1935.
115. A. Deubner, *Naturwiss.*, **23**, 557, 1925.
116. F. Duran u. A. Horn, *Z. Physik*, **98**, 198, 1935.
117. G. J. Finch, A. G. Quarell a. H. Wil, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 1051, 1935.
118. Goetz a. L. E. Dodd, *Phys. Rev.*, **48**, 165, 1935.
119. G. L. Henshaw, *J. Sci. Instr.*, **6**, 287, 1935.
120. S. Kirchner u. H. Lassen, *Ann. d. Phys.*, **24**, 113, 1935.
121. C. T. Lane, *Phys. Rev.*, **48**, 193, 1935.
122. H. Lassen u. L. Brück, *Ann. d. Phys.*, **22**, 65, 1935; *ibid.*, **23**, 18, 1935.
123. E. Liebreich, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 1188, 1935.
124. A. D. Misener, H. G. Smith a. J. O. Wilhelm, *Trans. Roy. Soc. Can.* (3), **29**, sect. III, 13—21, 1935.
125. A. D. Misener u. J. O. Wilhelm, *Trans. Roy. Soc., Canada*, **29**, sect. III, 5—11, 1935.
126. Q. Majorana, *Cim. (N. S.)*, **12**, 409, 1935.
127. G. Natta, *Naturwiss.*, **23**, 527, 1935.
128. L. S. Ornstein, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 1158, 1935.
129. J. A. Prins, *Nature*, **136**, 299, 1935.
130. A. Reininger, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 1268, 1935.
131. L. Royer, *Ann. d. Phys.* **23**, 16, 1935.
132. R. Seeliger u. K. Sommermeyer, *Z. Physik*, **93**, 692, 1935.
133. G. Tammán, *Ann. d. Phys.*, **22**, 73, 1935.
134. Trinks, *Ann. d. Phys.*, **22**, 561, 1935.
135. L. Tronstad, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 1151, 1935.
136. A. I. Bojinescu, *Bull. Soc. Roum. Phys.*, **37**, 3, 1936; *P. Ber.*, **18**, 709, 1937.
137. R. C. L. Bosworth, *Proc. Roy. Soc., London, A* **154**, 112, 1936.
138. L. Brück, *Ann. d. Phys.*, **26**, 233, 1936.
139. R. Beeching, *Phil. Mag.*, **22**, 938, 1936.
140. M. Blackman, *Phil. Mag.*, **18**, 262, 1936.
141. C. C. Coffin, *Canada J. Res., A* **13**, 120, 1936.
142. R. Deaglio, S. A. Atti di Torino, **71**, 1; *Dispensa Ia*, 131, 1936.
143. R. Deaglio, *C. R.*, **202**, 831, 1936.
144. L. Dunoyer, *C. R.*, **202**, 474, 1936.
145. H. W. Edwards a. R. P. Petersen, *Phys. Rev.*, **50**, 871, 1936.
146. G. Finch a. C. H. Sun, *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 852, 1936.
147. L. Frank, *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 1403, 1936.
148. Tadao Fukuroi, *Honda anniversary volume*, 1936, p. 80.
149. H. Gierok, *Diss., Hamburg*, 1936.
150. F. Goos, *Z. Physik*, **100**, 95, 1936.
151. J. H. Howey, *Phys. Rev.*, **49**, 200, 1936 (abstract).
152. E. G. Jones a. E. W. Foster, *J. Sci. Instr.*, **13**, 216, 1936.
153. R. V. Jones, *J. Sci. Instr.* **13**, 282, 1936.
154. V. Vaud, *Z. Physik*, **104**, 48, 1936.
155. A. C. B. Lovell, *Nature*, **137**, 493, 1936.
156. *Proc. Roy. Soc., A* **157**, 311, 1936.
157. J. E. Lennard-Jones a. A. F. Devonshire, *Nature*, **137**, 1069, 1936.
158. H. Meyer u. H. Gierok, *Verh. deutsch. physik. Ges.*, **17**, 1936.
159. A. D. Misener, *Can. J. Res., (A)* **14**, 25, 1936.
160. H. Murmann, *Z. Physik*, **101**, 643, 1936.
161. H. H. Meyer, *Verh. Physik. Ges.*, **17**, 7, 1936.
162. J. C. Ruedy a. G. B. Sabine, *Phys. Rev.*, **49**, 887, 1936.
163. R. Riedmiller, *Z. Physik*, **102**, 408, 1936.
164. R. Suhrmann u. W. Berndt, *Physik. Z.*, **37**, 146, 1936.

165. R. Suhrmann u. G. Barth, Z. Physik, **103**, 133, 1936.
166. Milo B. Sampson a. P. Anderson, Phys. Rev., **50**, 385, 1936 (abstract).
167. J. Strong, Am. J., **83**, 401, 1936.
168. R. Smoluchowski, Phys. Rev., **49**, 649, 1936.
169. G. B. Sabine, Phys. Rev., **50**, 396, 1936.
170. F. C. Tompkins, Trans. Farad. Soc., **32**, 643, 1936.
171. М. М. Уманский и В. А. Крылов, ЖЭТФ, **6**, 684, 1936; **6**, 691, 1936.
172. S. Volansky a. E. Lee, J. Sci. Instr., **13**, 261, 1936.
173. E. T. S. Appleyard a. A. C. Lovell, Proc. Roy. Soc., A **158**, 718, 1937.
174. E. T. S. Appleyard, Proc. Phys. Soc., **49**, 118, 1937.
175. A. Baxter, J. Sci. Instr., **14**, 303, 1937.
176. J. Bernamont, Proc. Phys. Soc., **49**, 138, 1937.
177. J. H. Boer u. H. H. Kraak, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **55**, 941, 1936.
178. J. Cayrel, C. R., **205**, 488, 1937.
179. V. E. Cosslett, Proc. Phys. Soc., **43**, 121, 1937.
180. E. David, Verh. deutsch. physik. Ges., **18**, 72, 1937.
181. H. W. Edwards a. R. Petersen, J. O. S. A., **27**, 87, 1937.
182. G. Essers-Rheindorf, Ann. d. Phys., **28**, 297, 1937.
183. G. J. Finch, Proc. Phys. Soc., **49**, 113, 1937.
184. A. Fery, Proc. Phys. Soc., **49**, 136, 1937.
185. K. Försterling, Ann. d. Phys., **30**, 745, 1937.
186. Munif Gelebi, Z. Physik, **106**, 702, 1937.
187. Ch. S. Gibson, Nature, **140**, 279, 1937.
188. F. Goos, Z. Physik, **106**, 606, 1937.
189. P. Haringhuizen, D. Was a. A. Kruithof, Physica, **4**, 695, 1937.
190. J. Kramer, Z. Physik, **106**, 675, 1937; Z. Physik, **106**, 692, 1937.
191. F. Kirchner, Ann. d. Phys., **28**, 21, 1937.
192. A. C. B. Lovell, Proc. Phys. Soc., **49**, 89, 1937.
193. J. E. Lennard-Jones, Proc. Phys. Soc., **49**, 140, 1937.
194. Siro Ogawa, Sc. Rep. Tohoku Univ., **26**, 93, 1937.
195. O. Rüdiger, Ann. d. Phys., **30**, 505, 1937; Verh. phys. Ges., **18**, 26, 1937; Phys. Ber., **18**, 2195, 1937.
196. P. Rouard, Ann. d. Phys., **7**, 291, 1937.
197. R. Suhrmann u. W. Berndt, Naturwiss., **25**, 457, 1937.
198. G. Timochenko, Nature, **140**, 67, 1937.
199. H. Wolter, Z. Physik, **105**, 269, 1937; **106**, 540, 1937.
200. D. Wright, Nature, **140**, 107, 1937.
201. R. W. Ditchburn, Proc. Roy. Soc., **191**, 169, 1938.
202. G. Hass, Ann. d. Phys., **31**, 245, 1938.
203. J. Krautkrämer, Ann. d. Phys., **32**, 537, 1938.
204. Shunji Shirai, Proc. Phys. Math. Soc. Japan, **19**, 937, 1937; P. Ber., **19**, 534, 1938.
205. P. Rouard, Rev. Opt., **2**, 61, 1938; **3**, 89, 1938.
206. K. Fuchs, Proc. Camb. Phil. Soc., **34**, 100, 1938.
207. Mitchell, Phys. Rev., **53**, 250, 1938.
208. М. В. Савостьянова, диссертация, 1938.