ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ПОМОЩИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Общеизвестно, что ряд важнейших свойств кристаллических тел радикальным образом зависит от состояния поверхности. Так, например, понижение механической прочности кристаллических веществ в значительной мере определяется наличием нарушений на поверхности исходных образцов или возникновением их в ходе пластической деформации. Последнее обстоятельство было подтверждено недавно М. В. Классен-Неклюдовой[1] на примере монокристаллов висмута и цинка.

Весьма вероятно, что при возбуждении пьезоколебаний в пластинках кварца однородность этих колебаний зависит от состояния поверхности кристалла. Многочисленные вопросы, связанные с теорией деформации кристаллических веществ, в свою очередь делают необходимой разработку методов, позволяющих судить о характере строения поверхности кристалла и изменении степени ее совершенства в процессе деформации. С другой стороны, возможность изучать рентгенографически состояние поверхности кристалла открывает некоторые перспективы и в смысле экспериментального обоснования основных теоретических положений современной теории рассеяния рентгеновских лучей реальными кристаллами, развитых в основном в трех последовательных работах Дарвина.

По Дарвину поверхностный слой реального кристалла следует рассматривать как собрание отдельных, малых по размерам, идеально совершенных блоков, слегка повернутых друг по отношению к другу. При этом, если число атомных плоскостей, составляющих каждый из идеальных кристалликов, не превосходит нескольких тысяч, то взаимным влиянием их друг на друга при отражении рентгеновских лучей можно пренебречь. В противном случае следует учитывать так называемую экстинкцию — уменьшение амплитуды волны, падающей на последующие атомные плоскости кристалла вследствие ее отражения от вышележащих. В этом случае в пределах одного идеального блока говорят о так называемой первичной экстинкции, а для всего объема кристалла — о вторичной. По существу как та, так и другая экстинкция зависит от степени экранирования нижележащих слоев атомов кристалла верхними, принимающими на себя часть падающей радиации. В случае первичной экстинкции эти слои принадлежат тому же однородному кристаллику, что и верхние, и поэтому существуют постоянные фазовые соотношения между отражаемыми волнами. В случае же вто-

ричной — эти слои принадлежат различным блокам кристалла, и поэтому постоянных фазовых соотношений между отраженными волнами нет.

С точки зрения этих представлений чрезвычайно важно изучать раздельно эффекты, связанные с наличием вторичной и первичной экстинкций при различного рода воздействиях на кристалл, тем более что существенная роль первичной экстинкции при отражении рентгеновских лучей от деформированных кристаллов оспаривается рядом авторов.

Исследования в белом свете

Влияние состояния поверхности отражающего кристалла на вид и характер отражения наблюдалось неоднократно многими авторами, работавшими по методу Лауэ, и на первых порах не вызывало особого интереса у исследователей. Еще Леонгард [2], пытавшийся решить вопрос о форме пятен лауэграмм в случае расходящегося пучка рентгеновских лучей и широких щелей, указывал на влияние степени однородности кристалла по его толщине на вид и характер рентгенограммы. Позднее Баррет [3] показал, что при отражении рентгеновских лучей кристаллом, поверхностный слой которого нарушен значительно более, чем остальной его объем, наблюдается своеобразное распределение интенсивности вдоль пятен лауэграмм. Он наблюдал радиальное раздвоение пятен лауэграммы кварца, появляющееся вследствие шлифовки его поверхности. Подобное расщепление пятен качественно отличается от хорошо известного [4] расщепления, сопутствующего пластической деформации кристаллов, тем, что расстояние между отдельными участками расщепленного пятна не зависит от их положения относительно оси, по которой производилась съемка.

Величина этого расщепления определяется лишь соотношением между толщиной кристалла и шириной щели, ограничивающей падающий на кристалл пучок лучей, и углом Брэгга, под которым совершается отражение. Если полагать падающий пучок рентгеновских лучей параллельным, но имеющим конечную ширину a, и если учесть толщину кристалла d, то чисто геометрические соображения приводят к формуле, оправдывающейся на опыте и связывающей расщепление p с вышеназванными параметрами соотношением

$$p = d \operatorname{tg} 2\theta,$$

где p — величина расщепления, d — толщина кристалла, θ — угол Брэгга. При этом, конечно, необходимо, чтобы ширина пучка рентгеновских лучей была достаточно малой по сравнению с p. Баррет допустил, что вследствие значительной разницы в степени совершенства внутренних и наружных областей шлифованного кварца отражение происходит практически лишь в местах входа и выхода пучка рентгеновских лучей. Каменная же соль вследствие присущей ей большей степени несовершенства вообще не должна была давать расщепления. Однако, позднее Корк [5] на хороших образцах свежеколотой каменной соли получил расщепление, хотя и не столь ярко выраженное.

Сакисака и Сумото [6] впоследствии также занимались выяснением зависимости интенсивности отражения рентгеновских лучей от совершенства кристаллов в их поверхностных слоях. Опыты велись параллельно на кристаллах каменной соли и кальцита, являющегося, как известно, достаточно совершенным. Поверхность полировалась и потом рентгенографировалась. Пятна лауэграммы получались раздвоенными. Налагая далее температурный градиент порядка 160°/*см* вдоль одной из кристаллографических осей, исследователи добивались получения сплошных пятен. По существу то же явление наблюдали Фокс и Карр [7]. Они исследовали влияние пьезоколебаний на интенсивность пятен. Приводя кварц в состояние пьезоэлектрических колебаний, авторы получали размазывание ранее раздвоенных пятен. Дальнейшая работа Баррета и Хоу [8] привела к установлению тонкой структуры лауэпятен на рентгенограммах, полученных от осциллирующего кварца. Колби и Гаррис [9] проводили травление поверхности кварцевых пластин и нашли, в согласии с данными других авторов, увеличение интенсивности лауэпятен. Принимая для объяснения наблюдаемых явлений предположение о том, что

рост интенсивности отражения в этих опытах обязан значительным нарушениям совершенства соответствующих областей кристалла, Баррет и Хоу связывают это с уменьшением первичной экстинкции, в то время как Колби и Гаррис — с вторичной. Берч [10] нашел далее, что интенсивность лауэпятен и брэгговских отражений от осциллирующего кварца зависит от частоты его колебаний, причем, по представлениям автора, областями кристалла, дающими наиболее интенсивные рефлексы, являются те его части, которые совпадают с узлами стоячих волн, устанавливающихся в объеме образца. В этой связи представляет большой интерес ряд работ Джонсея [11] с сотрудниками. Исследователи изучали влияние пьезоэлектрических колебаний на диффузное отражение от кварца. Опыты дали отрицательный результат. Сопоставляя результаты своих работ с известными данными о влиянии пьезоколебаний на интенсивность лауэпятен, авторы склонны думать, что нарушения, происходящие в кристалле, находящемся в состоянии пьезоколебаний, в основном могут быть охарактеризованы уменьшением коэфициента вторичной экстинкции, а не первичной, как это предполагает Баррет.

В последнее время метод исследования совершенства кристаллов по расщеплению пятен лауэграмм был применен Гогоберидзе [12] для определения состояния решетки вдоль плоскости двойникования в полисинтетическом двойнике. Автору удалось наблюдать расщепление на кристаллах NaCl, даже не подвергая их шлифовке. Если кристалл расколот надвое перпендикулярно пучку или если в нем имеется естественная трещина, то пятна лауэграмм утраиваются. При несколько большем удалении расколотых частей друг от друга и создании, таким образом, на пути луча еще одной поверхности с большими нарушениями пятно лауэграмм учетверяется. Если кристалл, имеющий внутреннюю трещину, растворить с поверхности, то на лауэграмме это приведет к ослаблению двух крайних пятнышек рефлекса, внутреннее же, обязанное наличию трещин, останется при этом без изменений. Меняя искусственно величину путей, которые проходят лучи, отраженные у входа и выхода кристалла, можно изменять сравнительную интенсивность пятнышек в раздвоенном лауэпятне. Если пучок рентгеновских лучей проходит сквозь полисинтетический двойник, представляющий собой с нашей точки зрения многослойное образование, степень совершенства которого меняется при переходе от слоя к слою, то пятно на лауэграмме должно иметь мультиплетную структуру. Именно это наблюдал Гогоберидзе. Эта работа показывает, что наблюдение характера расщепления пятен лауэграммы позволяет судить о степени совершенства нормального и деформированных кристаллов, так как наличие плоскостей, на которых имеются значительные искажения решетки, сказывается на мультиплетности пятен получающихся лауэграмм.

Быть может, этот метод в дальнейшем позволит преодолеть одну из принципиальных трудностей методики Лауэ в ее классической постановке, заключающихся в невозможности изучать упругие напряжения и локальные нарушения решетки в исследуемом объеме вещества.

Берг [13] первый попытался получить рентгеновскую фотографию поверхности, наблюдая непосредственно отражение белого рентгеновского излучения от поверхности кристалла NaCl, предварительно подвергнувшегося деформации. При этом после 20 час. экспозиции ему удалось получить рефлексограмму, вид которой находился в прямой зависимости от характера изменения поверхности в результате деформации.

Более совершенным, хотя также требующим больших экспозиций, оказался метод, предложенный де-Гаазом [14]. Исследуемый кристалл устанавливается по отношению к источнику рентгеновского излучения в положение, при котором одно из пятен лауэграммы оказывается наиболее интенсивным. Остальные, менее интенсивные рефлексы при этом экранируются. Если теперь синхронно перемещать кассету и кристалл по взаимно перпендикулярным направлениям в плоскости, перпендикулярной пучку рентгеновских лучей, и таким образом заставлять первичный пучок рентгеновских лучей отражаться от различных частей кристалла, то в случае полной однородности его поверхности мы получим на пластинке две параллельные линии, обязанные своим происхождением первичному и отраженному пучкам.

Нарушенные места поверхности кристалла будут отражать пучок в положение, не находящееся на прямой. Таким образом на пленке получится ряд бликов, взаимное расположение которых будет характеризовать топографические особенности поверхности кристалла. Описанный метод нашел себе удачное применение в работе Бриллиантова и Обреимова [15], исследовавших последствия пластической деформации NaCl. Как известно, деформация приводит либо к соскальзыванию одних частей кристалла относительно других по так называемым плоскостям скольжения, либо к поворотам отдельных областей кристалла на дискретные углы, к так называемому двойникованию по «иррациональным плоскостям», выражаясь в терминах авторов. Преобладание того или иного процесса в ходе деформации кристалла должно по-разному сказаться на состоянии его поверхности и может быть проконтролировано вышеописанным методом.

Исследование в монохроматических лучах

В последние годы делалось несколько попыток создать метод для исследования поверхности кристалла, используя монохроматическое излучение. Это уже само по себе позволило бы сильно сократить экспозицию. Оказалось, что при использовании спектрографа Брэгга, в котором расстояние от кристалла до кассеты и щели прибора должно быть строго одинаково, не удается получить рефлексограмм, вид которых отражал бы

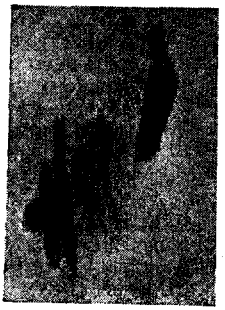

Рис. 1. «Фотография» поверхности NaCl (по Баковскому). Соотношение плеч спектрографа 60:40 *см*

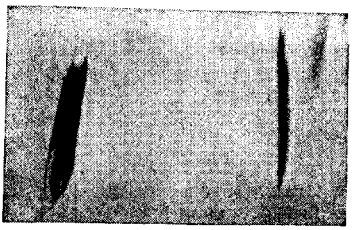

Рис. 2. Фотография той же поверхности NaCl, что и на рис. 1. Соотношение плеч 60:20 *см*

состояние поверхности. Последняя начинает играть решающую роль при отражении от кристалла, если воспользоваться так называемым несимметрическим методом, к которому, например, относится метод Зеемана. В этих условиях, создавая резкую асимметрию плеч спектрографа, удавалось получать «фотографии», детально отражающие распределение нарушений вдоль поверхности отражающего кристалла. Пользуясь этим принципом и располагая поэтому щель спектрографа (или окошко трубки в так называемом бесщелевом методе съемки) на расстоянии 3 *м* от кристалла, а фотопластинку в непосредственной близости от него, Баковский [16] получил серию снимков поверхности каменной соли. Как видно из приведенных рисунков (1, 2, 3, 4), четкость рефлексограммы увеличивается по мере увеличения асимметрии метода. Некоторые авторы, пользуясь подобной методикой, «сфотографировали» поверхность многочастотных пьезокварцевых пластин. При этом рефлексограмма приобретала сложную структуру, указывающую, повидимому, на наличие на поверхности исследуемого кристалла кварца дефектов типа мозаичной структуры. Оказалось далее, что подобные рентгеновские фотографии поверхности удается наблюдать и в спектрографах с изогнутым кристаллом при несколько измененных условиях съемки. Нами [17] наблюдалась подобная картина при изучении поверхности изогну-

тых пластинок слюды. Съемка велась непосредственно за кристаллом спектрографа. Укажем здесь на явно недостаточное до сих пор использование возможностей, связанных с применением метода Зеемана, в котором, как известно, щель образуется ребром клина, лежащего на кристалле, и наиболее глубоко лежащим слоем атомов, принимающим участие в отражении рентгеновских лучей. Поэтому всякие изменения в степени совершенства поверхностных слоев кристалла, связанные либо с природными условиями роста кристалла, либо с искусственным воздействием на него, должны существенно сказываться на глубине проникновения лучей в кристалл и, следовательно, на ширине отраженного рефлекса. Передвигая кристалл относительно клина, можно детально изучить особенности поверхности кристалла. Таким образом, излагаемый метод позволяет непосредственными измерениями оценить характер изменения первичной экстинкции в результате воздействия на кристалл. Предварительные опыты автора показывают полную возможность использования этого метода при изучении состояния поверхности ряда естественных кристаллов.

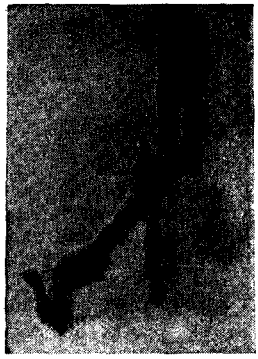

Рис. 3. То же, что и рис. 2. Соотношение плеч 60:10 *см*

Рис. 4. «Фотография» поверхности NaCl. Расстояние от трубки до кристалла 3 *м*, фотопленка у кристалла

Э. Е. Вайнштейн, Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Классен-Неклюдова, ЖЭТФ, **8**, 1207, 1938.
2. Leonhart, Z. Krist., **61**, 100, 1925.
3. Barrett, Phys. Rev., **38**, 832, 1931.
4. Комар, ЖЭТФ, **6**, 92, 1936; Комар и Мочалов, ЖЭТФ, **5**, 330, 1935.
5. Corc, Phys. Rev., **42**, 749, 1932.
6. Sakisaka and Sumoto, Proc. Phys.-math. Soc. Jap., **13**, 211, 1931.
7. G. Fox and P. Carr, Phys. Rev., **37**, 1622, 1931.
8. C. Barrett and E. Howe, Phys. Rev., **39**, 1889, 1932.
9. M. Colby and Harris, Phys. Rev., **43**, 562, 1933.
10. C. Bertsch, Phys. Rev., **49**, 128, 1936.
11. G. Jauncey and W. Bruee, Phys. Rev., **54**, 200, 1938.
12. Д. Гогоберидзе, Механическое двойникование, ГОНТИ, 1938.
13. K. Berg, Naturwiss., **19**, 391, 1931.
14. W. J. de Haas and van Alphen, Leid. Comm., 204, 1930.
15. N. A. Brilliantow and J. Obreimov, Sow. Phys., **6**, 587, 1934.
16. Backowsky, J. d. Physique, **9**, 471, 1938.
17. Э. Е. Вайнштейн, Успехи физич. наук, **23**, 78, 1940.