

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. К. АНДРУЩЕНКО, В. В. ТЯПКИНА и П. Д. ДАНКОВ

**ОРИЕНТАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ СЕРЕБРА И ИОДИСТОГО КАЛИЯ  
НА СЛЮДЕ**

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 20 XII 1947)

1. В недавно опубликованной работе (1) один из авторов настоящего исследования высказал ряд соображений о типах взаимодействия кристаллической поверхности с чужеродными элементарными частицами. Там было показано, что в зависимости от применимости принципа кристаллохимического соответствия (2) и типа взаимодействия частиц и поверхности возникают различные возможности для проявления ориентирующих сил подкладки. К сожалению, до настоящего времени накоплено мало материала об явлениях ориентации атомных частиц на ненагретых поверхностях. В условиях повышенной температуры подкладки имеются факторы, приводящие к значительным искажениям ориентационного эффекта, обязанного воздействию подкладки, и поэтому исключительно ценным оказывается отыскание примеров его проявления при комнатной или близких к ней температурах.

Такой пример найден нами для случая кристаллизации серебра из пара на свежей поверхности слюды, находившейся при комнатной температуре. Для нагретой подкладки несколько отличающийся ориентационный эффект был получен в микроскопическом исследовании Эссига (3) для нагретой до  $400^{\circ}\text{C}$  пленки серебра на слюде и в электрографической (на „отражение“) работе Рюдигера (4) для пленки серебра, конденсированной на нагретой до  $150^{\circ}$  и выше слюде.

Сопоставление наших данных с хорошо известным случаем ориентации кристаллов иодистого калия на слюде, наблюдаемым Кольшюттером, дает интересный сравнительный материал для развития кристаллохимической теории соответствия.

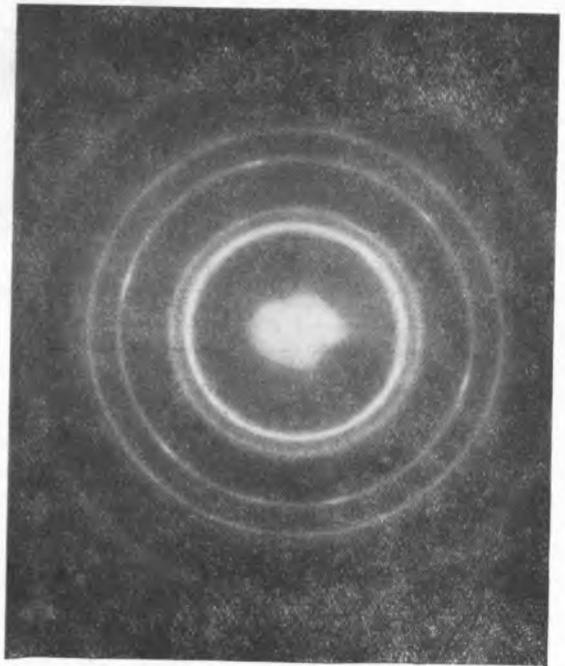


Рис. 1

2. В наших опытах серебро конденсировалось в высоком вакууме на поверхности свежего скола ненагретой слюды в виде тонких пленок от  $\sim 20$  до  $\sim 100$  Å толщиной. Эти пленки отслаивались от слюды путем погружения образца в чистую воду и помещались на алюминиевую рамку с отверстиями. Затем от этого образца получались электронограммы по методу „прохождения“ электронов, для чего применялся вертикальный электронограф <sup>(5)</sup> с длиной дифракционного пространства 55 см.

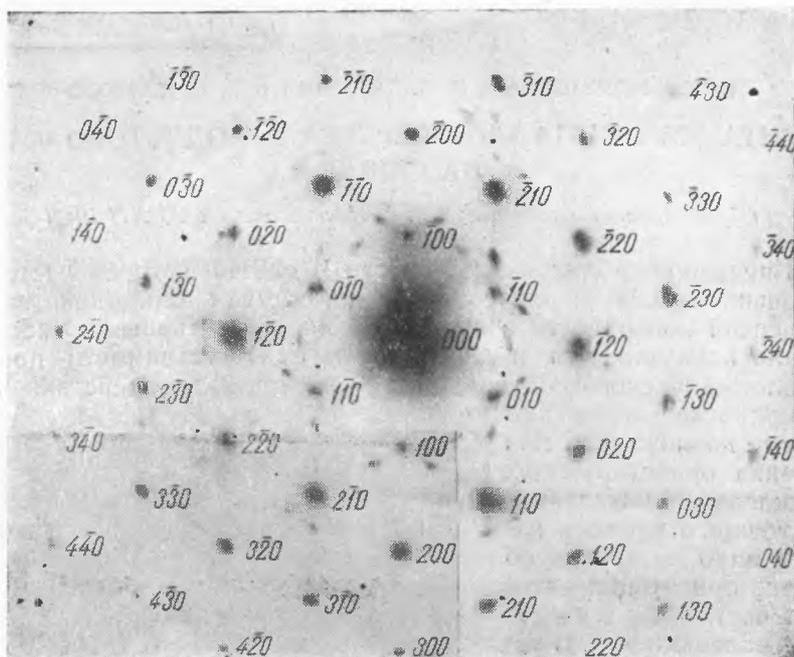


Рис. 2

Электронографирование велось при напряжении 40—45 kV. В результате были получены дифракционные картины двух типов. Электронограммы первого типа (рис. 1) содержат, наряду с кольцами Дебая от гранецентрированного кубического серебра, шесть пятен, лежащих на кольце (220) и свидетельствующих об ориентации металлических кристаллов параллельно оси [111], нормальной к поверхности слюды. В табл. 1 приведены данные расчета электронограммы.

Как видно, пятна усиления появляются на кольце (220) через каждые  $60^\circ$ , что характеризует расположение плоскости (111) кристаллов серебра параллельно плоскости скола (001) слюды. Другой тип электронограмм (рис. 2) соответствовал точечной монокристаллической картине, расшифровка которой обнаружила образование на поверхности слюды монокристаллической пленки серебра, кристаллизованного в решетку гексагональной модификации при сохранении атомного радиуса  $r = 1,44$  Å, т. е. таким же, как и в нормальной гранецентрированной кубической решетке серебра. Это заключение вытекает из того, что точки вычисленной для этого случая грани (001) обратной решетки гексагонального серебра ( $a = 2,88$  Å) совпадают с основными точками электронограммы. На электронограмму нанесены индексы соответствующих точек обратной решетки, совпавших с дифракционными пятнами электронограммы. Из приведенной электронограммы вытекает также заключение, что базисная плоскость (001) гексаго-

Данные электронограммы от тонкой пленки серебра, конденсированного на поверхности скола слюды при комнатной температуре ( $2\lambda L = 64,8$ )

Относит. интенсивность	Диаметр кольца в мμ	Бреггские межсетчатые расстояния в Å	$hki$	$\delta^*$
Очень сильное . . . . .	27,5	2,356	111	60, 120, 180, 240, 300
Сильное . . . . .	31,7	2,044	200	
Сильное (с точками) . . . . .	45,0	1,440	220	
Сильное . . . . .	52,7	1,230	311	
Слабое . . . . .	55,0	1,178	222	
Среднее . . . . .	69,2	0,936	331	
Среднее . . . . .	71,2	0,910	420	
Слабое . . . . .	78,2	0,830	422	

Среднее  $a = 4,077 \text{ Å}$

\*  $\delta$  — угол между радиусом-вектором пятен усиления и диаметром, разделяющим ориентационную картину на две симметричные части.

нального кристалла серебра параллельна плоскости скола (001) слюды.

3. Кристаллохимическая интерпретация обнаруженных нами соотношений может быть дана с помощью схемы (рис. 3), описывающей расположение кислородных ионов (незаштрихованные кружки) в плоскости (001) слюды (мусковит, моноклинная решетка

с постоянными  $a = 5,17 \text{ Å}$ ,  $b = 8,94 \text{ Å}$ ,  $c = 20,12 \text{ Å}$ ,  $\beta = 98,6^\circ$ ) и атомов серебра (заштрихованные малые кружки), накладывающихся на последнюю таким образом, что каждый из них занимает лунку, образуемую 3 или 6 ионами кислорода. Такое расположение будет соответствовать минимуму потенциальной энергии взаимодействия элементов решетки слюды и атомов серебра при развитии связи гомеоплярного типа. Соотношение размеров плоских решеток металла и слюды в этом случае удовлетворяет принципу кристаллохимического соответствия

с точностью до 4,2%. Можно заметить из рис. 3, что ось  $b$  решетки слюды оказывается параллельной одной из сторон треугольной конфигурации, составленной из атомов серебра, тогда как ось  $a$  наклонена к двум другим сторонам под углом в  $30^\circ$ .

Другие отношения получаются для известного случая ориентации кристаллов КJ на поверхности скола слюды. Уточняя расположение кристаллов КJ на слюде, мы предварительно определили (оптико-по-

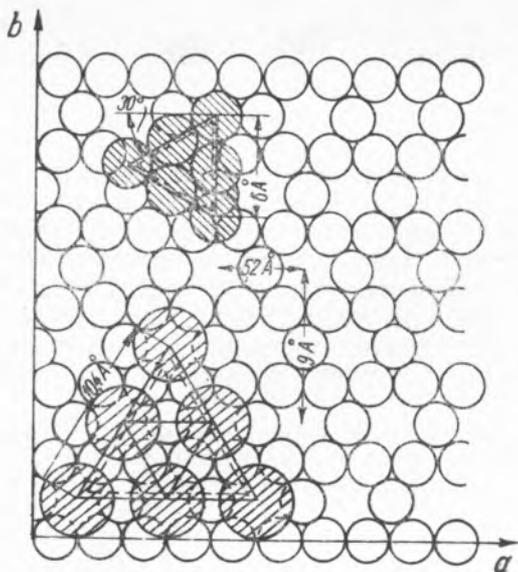


Рис. 3

ляризационным методом) положение кристаллографических осей  $a$  и  $b$  в листочке слюды и выкристаллизовали на нем иодистый калий из 0,1  $N$  водного раствора КJ. Треугольные кристаллы КJ (рис. 4) расположились таким образом на слюде, что одно из их ребер оказалось параллельным прочерченной на слюде оси  $a$ , два других ребра наклонены к оси  $b$  под углом в  $30^\circ$ .

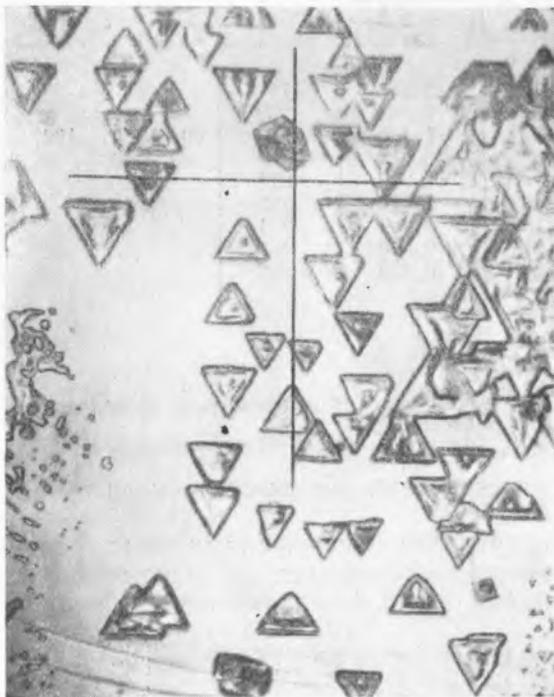


Рис. 4

саны <sup>(6)</sup> для поликристаллических пленок. То, что пленки получались в поликристаллическом виде, говорит в этом случае об отсутствии какого-либо специфического действия подкладки. В наших опытах получения весьма тонкой монокристалльной пленки гексагональной решетки, очевидно, возникает под воздействием поверхностных сил слюды. Этот эффект, повидимому, исчезает при увеличении толщины пленки, как видно из электронограммы рис. 1, не содержащей лишних колец по сравнению с картиной от кубической решетки.

Лаборатория структуры поверхностных слоев  
Института физической химии  
Академии Наук СССР

Поступило  
20 XII 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. Д. Данков, ЖФХ, **20**, в. 8 (1946). <sup>2</sup> П. Д. Данков, Тр. 2-й конфер. по коррозии металлов, **2**, 121 (1943). <sup>3</sup> S. Essig, Phys. Rev., **55**, 229 (1939). <sup>4</sup> O. Rüdiger, Ann. d. Phys., **30**, 505 (1937). <sup>5</sup> П. Д. Данков и Д. В. Игнатов, ДАН, **54**, № 3 (1946). <sup>6</sup> A. G. Quarrell, Proc. Phys. Soc., **49**, 279 (1937).